



Université de Constantine 3  
Faculté de Génie des Procédés  
Département de Génie Chimique

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA GAZEIFICATION A L'EAU  
SUPERCRIQUE. APPLICATION A LA DEGRADATION DU GLYCEROL.

THESE

Présentée pour l'Obtention du Diplôme de Doctorat troisième cycle  
en Génie des Procédés. Option : Génie chimique

Par

Ibtissem HOUCINAT

Epouse BOUDJAADA

Année Universitaire 2019-2020





Université de Constantine 3  
Faculté de Génie des Procédés  
Département de Génie Chimique

N° de Série :

N° d'Ordre :

ÉTUDE EXPERIMENTALE DE LA GAZÉIFICATION A L'EAU  
SUPERCRITIQUE. APPLICATION A LA DÉGRADATION DU GLYCÉROL.

THESE

Présentée pour l'Obtention du Diplôme de Doctorat  
troisième cycle en Génie des Procédés. Option : Génie chimique

Par

Ibtissem HOUCINAT

Epouse BOUDJAADA

Devant le jury composé de :

Abdeslam Hassen Meniai	Président Professeur	Université Constantine 3
Nawel Outili	Directeur MCA	Université Constantine 3
Mustapha CHIKHI	Examineur Professeur	Université Constantine 3
Raouf ZEHIOUA	Examineur MCA	Université Constantine 3
Hakim MADANI	Examineur Professeur	Université de Batna
Ahmed ZERMANE	Examineur MCA	Université de Oum El Bouaghi

Année Universitaire 2019-2020





## REMERCIEMENTS

Tout d'abord je remercie mon Dieu le tout puissant de m'avoir accordé la chance de finaliser ce travail et de devenir Docteur en Génie des procédés.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma directrice de thèse, Madame Nawel OUTILI. Je la remercie pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils qui m'ont aidé à réaliser ce travail, je ne vous remercierais jamais assez pour vos encouragements.

J'aimerais exprimer ma gratitude à Monsieur Abdeslam Hassen MENIAI pour ses conseils fructueux durant la réalisation de cette thèse et je le remercie de m'avoir honoré en acceptant de présider le jury.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de jury : Messieurs Mustapha CHIKHI, Raouf ZEHIOUA, Hakim MADANI et Ahmed ZERMANE.

Merci à Madame Elsa WEISS HORTALA d'avoir accepté de me recevoir dans son laboratoire de recherche et d'avoir mis tous les moyens à ma disposition, ainsi que les techniciens : Jean Marie, Michael et Séverine pour leur aide et expertise. Je remercie également tous les membres du laboratoire : Augustina, Meriem, Lina, Chaima, Rababe, Razak et Elyas qui m'ont beaucoup aidé durant mon stage à RAPSODEE.

Mes derniers remerciements vont à mes parents, mon époux, mon frère et mes sœurs.

## **DEDICACES**

Je dédie mon plus grand succès aux personnes les plus chers à mon cœur, ceux qui m'ont soutenu, encouragé et ont toujours été là pour moi.

Pour mes chers parents ;

Mon mari ;

Mon frère ;

Mes sœurs ;

Et mon petit ange ADAM.

## TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES .....	vi
LISTE DES TABLEAUX .....	xi
LISTE DES ABREVIATIONS .....	xiv
RESUME .....	xv
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I	
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
1.1.Introduction.....	4
1.2.Biomasse et énergie renouvelable.....	4
1.3.Procédés de conversion de la biomasse.....	8
1.3.1. Procédés biologique et biochimique.....	8
1.3.2. Procédés thermochimiques.....	8
1.4. Gazéification en eau supercritique.....	10
1.4.1. L'eau supercritique.....	11
1.4.2. Les réactions de gazéification dans l'eau supercritique.....	13
1.4.3. Importance des gaz produits.....	14
1.5. Technologie de la gazéification en eau supercritique.....	15
1.5.1. Procédé discontinu.....	17
1.5.2. Procédé continu .....	19
1.5.3. Procédé à l'échelle pilote.....	21
1.6. Mécanismes réactionnels de la gazéification en eau supercritique du glycérol.....	22
1.7. Revue bibliographique gazéification en eau supercritique du Glycérol.....	26
1.8.Conclusion.....	34
CHAPITRE II	
EFFET DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LE PROCEDE DE GAZEIFICATION HYDROTHERMAL.....	35
2.1. Introduction.....	35
2.2. Etude des paramètres opératoires.....	35
2.2.1. Effet de la température.....	35
2.2.2. Effet de la concentration initiale en biomasse.....	38
2.2.3. Effet du temps de séjour.....	41
2.2.4. Effet de la pression.....	44
2.2.5. Effet des catalyseurs.....	46
2.3. Optimisation des conditions opératoires.....	54
2.4.Conclusion.....	57
CHAPITRE III	
MATERIELS ET METHODES.....	58
3.1. Introduction.....	58
3.2. Produits chimiques utilisés.....	58
3.2.1.Caractéristiques physico-chimiques du Glycérol.....	58
3.2.2.Production du glycérol brut.....	59
3.2.3.Catalyseurs.....	60

3.3.La méthodologie des plans d'expériences.....	61
3.3.1. Le plan factoriel .....	62
3.3.2. Les plans d'optimisation ou de surface de réponse.....	63
3.3.3. Les plans d'expériences utilisés au cours de la thèse.....	64
3.3.4. Tests statistiques de signification et de validation des modèles.....	74
3.4.Calcul des quantités de solution introduite.....	74
3.5. Le Réacteur.....	75
3.6.Protocole expérimental.....	76
3.7.Méthodes d'analyses.....	77
3.7.1.Phase gazeuse.....	77
3.7.2.Phase liquide.....	78
3.8.Conclusion.....	80

## CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS. ....	81
4.1. Introduction.....	81
4.2. Modélisation de la gazéification hydrothermale en réacteur tubulaire.....	82
4.2.1. Modélisation cinétique de la gazéification hydrothermale du glycérol.....	82
4.2.2. Résultats et validation du programme.....	84
4.2.3. Utilisation du programme pour une étude par plan Box Behnken.....	84
4.3. Etude expérimentale de la gazéification en eau supercritique du glycérol par plan factoriel.....	90
4.3.1. Résultats du plan factoriel .....	91
4.3.2. Classement des facteurs étudiés.....	113
4.4.Optimisation des réponses par plan central composite.....	115
4.4.1. Comparaison des résultats obtenus avec des travaux antérieurs.....	123
4.5.Plan de mélange pour la formulation du catalyseur.....	127
4.5.1. Classification de l'effet des catalyseurs.....	135
4.5.2. Formulation optimale d'un mélange de catalyseur.....	136
4.6.Conclusion.....	139

CONCLUSION GENERALE.....142

BIBLIOGRAPHIE.....145

LISTE DES ANNEXES.....

ANNEXE A : MODELE CINETIQUE POUR LA GAZEIFICATION HYDROTHERMALE DE LA CELLULOSE, LIGNINE ET INDOLE.....

ANNEXE B OPTIMISATION DES HYDROCARBURES PRODUITS PAR GAZEIFICATION EN EAU SUPERCRITIQUE DU GLYCEROL.....

ANNEXE C GAZEIFICATION EN EAU SUPERCRITIQUE DU GLYCEROL BRUT.....

ANNEXE D Article 1: OPTIMIZATION OF GAS PRODUCTION AND EFFICIENCY OF SUPERCRITICAL GLYCEROL GASIFICATION USING RESPONSE SURFACE METHODOLOGY.....

ANNEXE E Article 2: PARAMETRIC STUDY VIA FULL FACTORIAL DESIGN FOR GLYCEROL SUPERCRITICAL GASIFICATION.....



## LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1. Cellobiose (dimère de glucose) motif de la cellulose [5].....	5
1.2. Structure de l'hémicellulose avec un squelette glucidique et des ramifications composées de résidus pentose et hexose [8]. ....	5
1.3. Structure des principaux composants de la lignine [13].....	6
1.4. Réaction de transtérification des triglycérides et de l'alcool [15].....	7
1.5. Réaction de saponification pour produire du glycérol [19] .....	7
1.6. Diagramme de phase de l'eau [41].....	11
1.7. Schéma du premier réacteur utilisé en gazéification hydrothermale par Modell [36].....	16
1.8. Schéma bloc du procédé de gazéification hydrothermale [37].....	17
1.9. Réacteur batch de 500mL pour la gazéification hydrothermale, du centre RAPSODEE à l'école des mines d'Albi.....	18
1.10. Schéma du réacteur capillaire en quartz en gazéification hydrothermale [62].....	18
1.11. Schéma d'une cellule à enclume de diamant en gazéification hydrothermale[66].....	19
1.12. Schéma représentatif d'un réacteur tubulaire en continu en gazéification hydrothermale [69].....	20
1.13. Schéma représentatif d'un réacteur agité en continu (CSTR) en gazéification hydrothermale [70].....	20
1.14. Schéma d'un réacteur à lit fluidisé pour la gazéification hydrothermale [72].....	21
1.15. Schéma du pilote VERENA [73].....	22
1.16. Schéma simplifié du pilote de la gazéification de la biomasse en eau supercritique, construit par BTG pour l'Université de Twente [71].....	22
1.17. Schéma du réacteur numéro 2 en Hasteloy [82].....	27
1.18. Modèle et résultats expérimentaux décrivant la variation des rendements en gaz en fonction du temps de séjour à 567°C, pour une solution de glycérol de 10wt% [74].....	28

1.19.	Variation du pouvoir calorifique inférieur (PCI) des gaz produits par gazéification du glycérol pure (5wt) et brut (3.5wt%), 25MPa, 1h, et 1.5wt% de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [84].....	30
1.20.	Acroléine produit à différentes température[60].....	31
1.21.	Schéma simplifié de l'installation à petite échelle utilisé par Tapah[55].....	32
2.1.	Effet de la température sur l'efficacité de gazéification d'une microalgue[85].....	36
2.2.	Effet de la température sur la gazéification hydrothermale (a) cellulose : 9wt%, 0.08 g/cm <sup>3</sup> , 5min, (b) : lignine : 9wt%, 0.08 g/cm <sup>3</sup> , 45min[78].....	37
2.3.	Effet de la température sur la gazéification en eau supercritique du glycérol (10 wt%, 23.5MPa) [96].....	38
2.4.	Effet de concentration initiale sur la gazéification en eau supercritique du lactose 22.5 MPa, 5 g /min(a) 550°C et (b) 700°C [94].....	39
2.5.	Effet de la concentration initiale sur la gazéification en eau supercritique du charbon brun victorien (a) 12.7wt% et (b) 6.8wt% [102].....	39
2.6.	Effet de concentration initiale sur la gazéification en eau supercritique du glucose (a) Y.J.Lu [95] (b) Q.Yan [103].....	40
2.7.	Effet de la concentration initiale du glycérol sur le procédé de gazéification hydrothermale (500°C, 23.5MPa) [96].....	41
2.8.	Variation de l'efficacité de la gazéification du carbone en fonction du temps de séjour (T=400°C, P=25MPa, 9wt% bagasse de canne à sucre)[106].....	42
2.9.	Effet du temps de séjour sur la gazéification en eau supercritique du glucose à 600 et 700°C (28MPa, 0.6M)[53].....	42
2.10.	Gaz issus de la gazéification supercritique du glucose à différents temps de séjour (500°C, 5wt%, 0.11g/cm <sup>3</sup> ) [107].....	43
2.11.	Effet du temps de séjour sur la gazéification en eau supercritique du glycérol (a) 487°C(b) 567°C [74].....	43
2.12.	Effet de la pression sur les gaz produits (700°C, 10wt%, 0.5mL/min) [110].....	45
2.13.	Hydrogène produits de différentes biomasses à différentes pression [111]..	45
2.14.	Influence de la pression sur le taux de conversion du carbone en gaz (X <sub>i</sub> ) et le taux de conversion de l'hydrogène(X <sub>H2</sub> ) (525°C,	

	5wt% glycérol+1.5wt% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [52].....	46
2.15.	Effet du KOH sur la gazéification en eau supercritique de (a) le lignite [115] et du (b) pyrocatéchol[112].....	48
2.16.	Effet des catalyseurs homogène sur les gaz produits de la gazéification en eau supercritique des déchets alimentaires (400°C, 24MPa, 38.75g et 10min)[119].....	50
2.17.	Effet d'un fil de Ni sur la composition du gaz provenant du SCWG de guaiacol à 500 ° C pendant 5 min [122].....	51
2.18.	Effet des métaux sur les gaz produits par gazéification hydrothermale (a) cellulose (500°C, 5wt%, 10min, 0.08g/cm <sup>3</sup> ) [123], (b) lignine (600°C, 5wt%, 15 min, 0.08g/cm <sup>3</sup> ) [124].....	52
3.1.	Réaction de transestérification [142].....	60
3.2.	Production du glycérol brut .....	60
3.3.	Domaine d'étude pour un plan factoriel complet à deux facteurs [147].....	62
3.4.	Plan Box-Behnken avec trois facteurs.....	63
3.5.	Plan Central composite.....	64
3.6.	Types de plan de mélange.....	72
3.7.	Tracé du plan de mélange centré augmenté pour trios composants.....	73
3.8.	Réacteur batch de 5ml (mini autoclave).....	75
3.9.	Système d'ouverture/fermeture et clé dynamométrique.....	76
3.10.	Protocole de récupération de gaz produits par gazéification en eau supercritique du glycérol.....	77
3.11.	Appareil d'analyse liquide GC-MS.....	79
3.12.	Appareil d'analyse liquide du carbone organique total (COT).....	80
4.1.	Organigramme du programme de résolution du modèle cinétique pour la gazéification en eau supercritique du glycérol.....	83
4.2.	Comparaison entre les rendements des gaz expérimentaux et calculés à 525°C et 25 MPa pour une concentration initiale en glycérol de 10% en poids.....	84
4.3.	Tracés de contours de réponses pour (a) la production d'hydrogène, (b) l'efficacité de la gazéification, (c) le pouvoir calorifique inférieur à une	



	concentration en glycérol de 5wt% .....	88
4.4.	Résultats de l'analyse GCMS de la gazéification en eau supercritique à 200°C.....	91
4.5.	Composition du gaz produit pour les 32 expériences du plan factoriel.....	95
4.6.	Effet des paramètres opératoires sur la production d'hydrogène (a) Tracé des effets principaux, (b) Tracé des interactions.....	100
4.7.	Effet des paramètres de fonctionnement sur la production de dioxyde de carbone (a) Tracé des effets principaux, (b) Tracé des interactions.....	101
4.8.	Effet des paramètres de fonctionnement sur la production de monoxyde de carbone (a) Tracé des effets principaux, (b) Tracé des interactions.....	103
4.9.	Effet des paramètres de fonctionnement sur la production de méthane (a)effets principaux, (b) tracé d'interaction.....	104
4.10.	Effet des paramètres opératoires sur l'efficacité de gazéification(a) effets principaux, (b) tracé des interactions.....	105
4.11.	Effet des paramètres opératoires sur le pouvoir calorifique inférieurs du mélange gazeux produits (a) effets principaux, (b) tracé des interactions.	107
4.12.	Pouvoir calorifique inférieur des gaz issus de toutes les expériences du plan factoriel.....	108
4.13.	Carbone organique totale et carbone inorganique de toutes les expériences du plan factoriel.....	108
4.14.	Moyenne des effets pour le carbone organique totale et le carbone inorganique.....	110
4.15.	Liquides issues de toutes les expériences du plan factoriel.....	110
4.16.	Hydro pyrolyse du glycérol au 1,2 Propan Di Ol.....	111
4.17.	Mécanismes ioniques et radicalaires pour produire l'aldéhyde et l'acroléine.....	112
4.18.	Chemins réactionnels pour la production de H <sub>2</sub> par reformage à la vapeur du glycérol.....	113
4.19.	Diagramme de Pareto des effets standards pour (a) la production d'hydrogène, (b) l'efficacité de gazéification, (c) le pouvoir calorifique inférieur, (d) le carbone organique totale.....	114
4.20.	Monoxyde de carbone produit par gazéification hydrothermale	

	Droite de régression (courbe de tendance).....	118
4.21.	Graphiques des contours pour (a) l'hydrogène, (b) efficacité de gazéification et (c) pouvoir calorifique inférieur.....	120
4.22.	Résultats de l'optimisation à un seul objectif pour a)un maximum d'hydrogène et b) un maximum d'efficacité de gazéification seule.....	121
4.23.	Résultats de l'optimiseur de Minitab pour un maximum d'hydrogène et d'efficacité de gazéification.....	122
4.24.	Résultats de l'optimiseur de Minitab pour un maximum de gaz produits et d'efficacité de gazéification.....	122
4.25.	Contour de mélange pour la production d'hydrogène.....	130
4.26.	Contour de mélange pour la production du dioxyde de carbone.....	131
4.27.	Contour de mélange pour la production du monoxyde de carbone.....	132
4.28.	Contour de mélange pour la production du méthane.....	133
4.29.	Contour de mélange pour la production des hydrocarbures légers.....	134
4.30.	Contour de mélange pour l'efficacité de la gazéification.....	135
4.31.	Contour de mélange pour le pouvoir calorifique inférieur.....	135
4.32.	Classification des effets selon le graphique de Pareto.....	136
4.33.	Résultats de l'optimiseur de Minitab pour l'efficacité de la gazéification et les gaz produits comme objectifs d'optimisation.....	137
4.34.	Résultats de l'optimiseur de Minitab pour une production maximale d'hydrogène, l'efficacité de gazéification et un pouvoir calorifique inférieur.....	139

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
1.1.	Propriétés de l'eau à différentes conditions [53].....	13
1.2.	Mécanisme de décomposition du glycérol par réaction ionique [75].....	23
1.3.	Mécanisme de décomposition du glycérol par réaction radicalaire [75]...	24
1.4.	Matrice du plan d'expérience (centrale composite) et résultats obtenus par F.Yan et al.[83].....	29
1.5.	Travaux réalisés en gazéification hydrothermale du glycérol.....	33
2.1.	Travaux réalisés en gazéification hydrothermal catalytique.....	52
2.2.	Travaux réalisés en gazéification hydrothermale en utilisant les plans d'expériences.....	56
3.1.	Caractéristiques du glycérol pur et brut.....	59
3.2.	Caractéristiques physico-chimiques du glycérol.....	59
3.3.	Caractéristiques physico-chimique des catalyseurs utilisés.....	61
3.4.	Nomenclatures des variables des équations différentielles développées pour la gazéification hydrothermale du glycérol.....	65
3.5.	Energies d'activation et constantes de vitesses apparentes pour toutes les réactions de gazéification en eau supercritique du glycérol.....	65
3.6.	Intervalles et valeurs codées et réelles étudiés.....	66
3.7.	Matrice du Plan Box Behnken selon les intervalles étudiés.....	66
3.8.	Pouvoir calorifique inférieur des gaz [152].....	67
3.9.	Niveaux et intervalles des facteurs du plan factoriel.....	68
3.10.	Matrice du plan factoriel complet.....	68
3.11.	Niveaux et intervalles des facteurs du plan central composite.....	70
3.12.	Matrice expérimentale du Plan central composite.....	70
3.13.	Matrice du plan de mélange centré augmenté.....	73
4.1.	Nomenclature de l'organigramme décrivant le programme de résolution du modèle cinétique du glycérol.....	83

4.2.	Résultats obtenus par plan Box Behnken.....	85
4.3.	Coefficients et facteur de corrélation de toutes les réponses.....	86
4.4.	Valeurs du test de signification de probabilité (P-values) pour toutes les réponses étudiées.....	87
4.5.	Résultats de l'Optimizer de Minitab pour l'optimisation de l'efficacité de la gazéification, H <sub>2</sub> et CO produits et de la valeur calorifique inférieure. ....	89
4.6.	Rapport H <sub>2</sub> /CO pour toutes les expériences du plan Box Behnken.....	90
4.7.	Résultats expérimentaux obtenus selon le plan central composite.....	93
4.8.	Coefficients du modèle et coefficients de détermination pour tous les modèles obtenus par plan Factoriel. ....	96
4.9.	Tests de signification pour toutes les réponses étudiées en utilisant les valeurs de probabilité (P-Values). ....	97
4.10.	Coefficients des modèles et coefficients de détermination pour tous les modèles obtenus par plan central composite. ....	116
4.11.	Tests de signification (p-value) pour toutes les réponses étudiées.....	118
4.12.	Conditions optimales et réponses optimales correspondantes pour toutes les optimisations étudiées. ....	123
4.13.	Comparaison des gaz produits par gazéification hydrothermale de biomasse modèle du glycérol, indole et cellulose.....	124
4.14.	Comparaison du gaz de synthèse produit par gazéification hydrothermale de glycérol avec différentes biomasses (Laminaria Hyperbora et Suggarcane Baggase). ....	125
4.15.	Comparaison du gaz de synthèse produit par gazéification hydrothermale de glycérol avec deux catalyseurs différents KOH et K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> pour les mêmes conditions opératoires 25 MPa, 60 min, [Glycérol] = 5% en poids, [Catalyseur] = 0.5% en poids) à différentes température (450, 500 et 600°C). ....	126
4.16.	Gaz produits par gazéification supercritique non catalytique du glycérol (500 ° C, 25 MPa, [Glycérol] = 15% en poids, temps de réaction de 27 secondes). ....	126
4.17.	Gaz produits par gazéification supercritique à l'eau de glycérol sans catalyseur ajouté (600 ° C, 25 MPa, [Glycérol] = 10% en poids, temps de réaction 5 s). ....	127
4.18.	Résultats du plan de mélange de catalyseurs centré augmenté.....	128

4.19.	Coefficients de corrélations et de détermination. ....	129
4.20.	Tests de signification (p-value) pour toutes les réponses étudiées.....	129
4.21.	Conditions optimales pour obtenir une efficacité de gazéification maximale, un gaz produit et un pouvoir calorifique inférieur.....	138
4.22.	Conditions optimales en valeurs codées et réelles pour obtenir une production maximale d'hydrogène, l'efficacité de la gazéification, un pouvoir calorifique inférieur. ....	139

## LISTE DES ABREVIATIONS

SCWG :	<i>Supercritical Water Gasification</i>	
CCD :	<i>Central Composite Design</i>	
WGS :	<i>Water Gas Shift</i>	
Exp :	Expérience	
GE :	<i>Gasification Efficiency</i>	%
COT :	Carbone organique totale	mg/L
PCI :	Pouvoir calorifique inférieur	kJ/mol
T :	Température	°C
Ci :	Concentration initiale en glycérol	wt%
ts :	Temps de séjour	minutes
P :	Pression	MPa
Cat :	Concentration en catalyseur	Wt%
TGP :	Total Gaz Produit	% vol.
TGR :	Total Gaz dans le Réacteur	% vol
X <sub>i</sub> :	Gaz produit	Mol de gaz/ mol de biomasse
V <sub>solution</sub> :	Volume de la solution	mL
$\rho_{eau}$ :	Densité de l'eau	g/cm <sup>3</sup>
m <sub>solution</sub> :	Masse de la solution	g
m <sub>gly</sub> :	Masse du glycérol	g
M :	Masse molaire	g/mol
V <sub>réacteur</sub> :	Volume du réacteur	5mL

## RÉSUMÉ

La production de gaz énergétique à partir de biomasse humide est une alternative attrayante pour la production d'une énergie renouvelable et la valorisation énergétique d'un déchet. Cette thèse s'intéresse à l'utilisation de l'eau supercritique pour la dégradation d'un polluant organique et sa transformation en énergie, elle étudie le procédé de gazéification en eau supercritique ( $T > 374^{\circ}\text{C}$  et  $P > 22.1\text{MPa}$ ) d'une biomasse humide «glycérol» pour l'obtention d'un gaz valorisable ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et les hydrocarbures légers  $\text{C}_x\text{H}_y$ ). Les propriétés de l'eau et le mécanisme réactionnel du procédé dépendent des paramètres opératoires (température, temps de séjour, pression, concentration en catalyseur et en glycérol).

D'après la littérature, plusieurs paramètres opératoires du procédé ont prouvé leur influence sur le procédé séparément. L'objectif de cette thèse est de prendre en considération tous ces paramètres dans une même étude pour une meilleure compréhension du procédé en utilisant différents types de plans d'expériences avec plus de dix réponses pour chaque plan. En effet, en premier lieu, l'étude paramétrique par plan factoriel du procédé dans un réacteur batch avait montré que la température, le temps de séjour et la présence de catalyseur avaient un effet significatif positif sur les rendements en  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et les hydrocarbures légers  $\text{C}_x\text{H}_y$ . En revanche, pour l'efficacité de la gazéification et le pouvoir calorifique inférieur, l'effet de la concentration initiale en glycérol était négatif sur ces mêmes réponses. D'autre part, la pression n'avait pas eu un effet important. L'optimisation par plan central composite a permis d'obtenir des modèles du second degré et de déterminer les conditions optimales pour un maximum de réponse souhaitée. L'optimisation étant multiobjective, les modèles développés permettent de générer des conditions optimales pour chaque objectif visant une quelconque quantité ou qualité de gaz produit. Le modèle Mathcad développé pour la cinétique de gazéification du glycérol dans un réacteur tubulaire montrait que pour ce type de réacteur, un meilleur rendement en gaz est obtenu à faible temps de séjour.

Pour améliorer la quantité et la qualité du gaz produit, la gazéification supercritique a été réalisée en présence d'un mélange de trois catalyseurs ( $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en utilisant un plan de mélange centré augmenté. Des modèles quadratiques du second degré en fonction des trois catalyseurs ont été obtenus. La sélectivité des catalyseurs diffère d'un gaz à un autre, leurs mélanges ont montré un effet important sur les réponses étudiées. Les résultats du plan permettent de générer une formulation optimale de catalyseurs en fonction de l'objectif de l'optimisation.

Les résultats de l'étude ont été validés et sont très encourageant pour une application industrielle de la gazéification en eau supercritique afin de valoriser différents types de biomasse humide.

Mots clés : Gazéification en eau supercritique, glycérol, gaz de synthèse, plans d'expériences, formulation de catalyseurs.

## ABSTRACT

The production of energy gas from wet biomass is an attractive alternative for the production of renewable energy and energy recovery of a waste. This thesis focuses on the use of supercritical water for the degradation of an organic pollutant and its transformation into energy, it was interested in the study of gasification process in supercritical water ( $T > 374\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $P > 22.1\text{ MPa}$ ) of a moist "glycerol" biomass to obtain a mixture of recoverable gas ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{C}_x\text{H}_y$  light hydrocarbons). The properties of the water and the reaction mechanism of the process depend on the operating parameters (temperature, residence time, pressure, catalyst concentration and glycerol).

According to the literature, several operating parameters of the process have proved their influence on the process separately. The aim of this thesis is to take into account all these parameters in the same study for a better understanding of the process by using different types of experimental designs with more than ten answers for each plan. Indeed, in the first place, the parametric study by factorial design of the process in a batch reactor had shown that the temperature, the residence time and the presence of catalyst had a significant positive effect on the yields of  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and light hydrocarbons  $\text{C}_x\text{H}_y$ . On the other hand, for the gasification efficiency and the lower heating value, the effect of the initial glycerol concentration was negative on these same responses. Moreover, the pressure had not a significant effect. The central composite design optimization allowed to obtain quadratic models of the second degree and to determine the optimal conditions for a maximum of the desired response. Since optimization was multi-objective, the developed models made it possible to generate optimal conditions for each objective aiming at any quantity or quality of the gas produced. The Mathcad model developed for the gasification kinetics of glycerol in a tubular reactor showed that for this type of reactor, a better gas yield is obtained at low residence time.

To improve the quantity and quality of the gas produced, the supercritical gasification was carried out in the presence of a mixture of three catalysts ( $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) using a mixture design simplex centroid augmented. Quadratic models according to the three catalysts were obtained. The selectivity of the catalysts differed from one gas to another; their mixtures have shown a significant effect on the responses studied. The results of the design made it possible to generate an optimal formulation of catalysts according to the objective of the optimization.

The results of the study have been validated and are very encouraging for an industrial application of gasification in supercritical water in order to valorize different types of wet biomass.

**Key words:** supercritical water gasification, glycerol, synthesis gas, experimental designs, catalyst formulation.



## ملخص

يعد إنتاج الغاز من الكتلة الحيوية الرطبة بديلاً مغرباً لإنتاج الطاقة المتجددة واستخراج الطاقة من النفايات. تتناول هذه الأطروحة استخدام المياه فوق الحرجة لعلاج الملوثات العضوية وتحولها إلى طاقة ، وتهتم بدراسة عملية التغويز في المياه فوق الحرجة (درجة حرارة < 374 درجة مئوية وضغط < 22.1 ميجا باسكال) من الكتلة الحيوية "الجلسرين" الرطبة للحصول على مزيج من الغاز القابل للاسترداد (  $H_2$  ،  $CO$  ،  $CO_2$  ،  $CH_4$  و  $C_xH_y$  الهيدروكربونات الخفيفة). تعتمد خصائص الماء وآلية تفاعل العملية على معايير التشغيل (درجة الحرارة ، مدة الإقامة ، الضغط ، تركيز المحفز والجلسرين).

أثبتت المراجع العلمية تأثير العديد من معايير التشغيل على العملية بشكل منفصل. الهدف من هذه الأطروحة هو مراعاة جميع هذه المعلمات في نفس الدراسة لفهم أفضل للعملية من خلال استخدام أنواع مختلفة من الخطط التجريبية وأكثر من عشر إجابات لكل خطة. في المقام الأول ، أظهرت الدراسة الحدية باستعمال المخطط العملي في مفاعل دفعي أن درجة الحرارة و مدة الإقامة ووجود المحفز كان لهم تأثير إيجابي كبير على مردود إنتاج الغازات  $H_2$  و  $CO_2$  و  $CH_4$  و الهيدروكربونات الخفيفة. من ناحية أخرى ، بالنسبة لفعالية التغويز القيمة الحرارية للغاز المنتج ، كان تأثير تركيز الجلسرين الأولي سلبياً على هذه الاستجابات. إضافة إلى ذلك، لم يكن لعامل الضغط تأثير كبير. سمحت عملية إيجاد الامثل باستعمال مخطط من نوع المركب المركزي بالحصول على نماذج تربيعية من الدرجة الثانية وتحديد المعاملات المثلى لأحسن إجابة مطلوبة. و بما إن عملية التحسين متعددة الأهداف، فإن النماذج التي تم الحصول عليها تجعل من الممكن إيجاد معاملات مثالية تناسب أيتحديد لكمية أو نوعية ما من الغاز المنتج. أظهر نموذج Mathcad المطور لحركية تغويز الجلسرين في مفاعل أنبوبي أنه بالنسبة لهذا النوع من المفاعل ، يتم الحصول على مردود أفضل للغاز في مدة إقامة أقل.

لتحسين كمية ونوعية الغاز المنتج ، تم إجراء تغويز فوق الحرج في وجود مزيج من ثلاثة محفزات (  $Ca$  ،  $KOH$  ،  $Fe_2O_3$  ،  $(OH)_2$  ) باستخدام مخطط خلط مركزي متزايد. تم الحصول على نماذج من الدرجة الثانية وفقاً لمحفزات الثلاثة. تختلف انتقائية المحفزات من غاز لآخر ، وقد أظهرت المحفزات المختلطة تأثيراً كبيراً على الاستجابات المدروسة. تتيح نتائج الخطة إنشاء صيغة مثالية لمزيج من المحفزات وفقاً لهدف التحسين. تم التحقق من صحة نتائج الدراسة وهي مشجعة للغاية للتطبيق الصناعي للتغويز في المياه فوق الحرجة من أجل تجميع أنواع مختلفة من النفايات الحيوية الرطبة.

الكلمات المفتاحية: تغويز في الماء فوق الحرج ، الجلسرين ، غاز التوليف ، التصاميم التجريبية ، صياغة المحفز.

## INTRODUCTION GENERALE

Suite à l'augmentation accrue de la population mondiale (passant de 7.7 milliards actuellement à 9.7 milliards en 2050) [1], la demande en énergie et en produits chimiques augmente annuellement. Parallèlement les combustibles fossiles s'épuisent et les déchets générés par les activités humaines, animales et l'activité agricole augmentent, ce qui causerait davantage de problèmes de pollution pour l'environnement. Cela a poussé la recherche à trouver un substitut aux fossiles pour produire une énergie propre et renouvelable. Dans ce contexte, la biomasse comme source d'énergie renouvelable a eu une attention particulière, plusieurs stratégies de traitement ont été testées entre autres : la combustion, la digestion anaérobie, la pyrolyse, la gazéification conventionnelle, les procédés de traitement biologique et biochimique...etc.

Le procédé de traitement adéquat est choisi selon l'humidité de la biomasse. Cependant l'étape de séchage est très coûteuse, ce qui a rendu l'exploitation de l'eau comme solvant et réactif intéressante à étudier. En effet, porter une biomasse humide aux conditions supercritique de l'eau (au-delà du point critique:  $T=374^{\circ}\text{C}$  et  $P=22.1\text{ MPa}$ ) conduit à la dégradation de celle-ci et à la production d'un mélange gazeux énergétique contenant l'hydrogène, le méthane, le monoxyde et dioxyde de carbone et des hydrocarbures légers, ce procédé est appelé « gazéification de la biomasse en eau supercritique ».

L'eau à l'état supercritique acquiert des propriétés physiques intermédiaires entre celles de l'état liquide et l'état gazeux, son pouvoir solvant devient modulable et plus intéressant ouvrant le champ à de nouvelles applications : synthèses, extraction, traitement de la pollution,...etc.

La qualité et la quantité du gaz produit sont fortement influencées par le choix des paramètres opératoires étudiés, à savoir, la température, la concentration en biomasse, la présence et le type de catalyseur, la pression et le temps de séjour.

D'après la littérature, jusqu'au jour d'aujourd'hui aucun travail n'avait étudié l'effet de tous ces paramètres au même temps, sur les gaz produits, leur pouvoir calorifique ainsi que l'efficacité du procédé. De ce fait, l'objectif de ce travail est consacré à la dégradation du glycérol (choisi en raison de son abondance et faible coût) par gazéification en eau supercritique dans un réacteur discontinu en considérant les cinq paramètres cités ci-dessus

et plus de dix réponses dans une même étude. Tout d'abord, l'étude du procédé a été réalisée par simulation en utilisant un modèle cinétique de gazéification supercritique dans un réacteur tubulaire et en développant un programme Mathcad pour sa résolution. Pour l'étude expérimentale, elle a été réalisée dans le laboratoire RAPSODEE à l'école des Mines d'Albi sur des réacteurs discontinu et en utilisant différents plans d'expériences en fonction de l'objectif fixé. Pour l'étude paramétrique du procédé de gazéification supercritique du glycérol, le plan factoriel complet a été utilisé. Ensuite, l'étude d'optimisation par plan central composite a été réalisée dans le but de déterminer les conditions opératoires optimales pour un maximum de gaz produits.

Afin d'étudier l'effet d'un mélange de catalyseurs sur la qualité et les quantités des gaz produits, un plan de mélange a été utilisé dans l'objectif de déterminer la meilleure formulation de catalyseurs pour atteindre une production optimale, en considérant trois catalyseurs (KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Après cette introduction générale, la présente thèse est organisée en quatre chapitres comme suit :

**Le premier chapitre** a été consacré à la présentation de certaines notions de base sur la gazéification en eau supercritique, son historique ainsi que les propriétés physico-chimiques de l'eau supercritique. Une description détaillée des mécanismes réactionnels, type de réacteurs, et certains travaux antérieurs sur la gazéification en eau supercritique du glycérol a aussi été présentée.

**Le deuxième chapitre** a été réservé à la synthèse bibliographique des travaux de recherches réalisés pour l'étude de l'effet des paramètres opératoires sur la gazéification en eau supercritique : température, temps de séjour, pression, concentration en biomasse et catalyseur. Aussi, des études d'optimisation réalisées sur différentes biomasses sont présentées dans ce chapitre.

**Le troisième chapitre** intitulé matériels et méthodes, présente le matériel, la procédure expérimentale, les techniques analytiques ainsi que tous les plans d'expériences utilisés dans cette étude.

Les résultats obtenus ainsi que leurs discussions ont été regroupés et interprétés dans **le quatrième chapitre** qui a été divisé en quatre parties. La première concerne la simulation par un modèle cinétique de gazéification hydrothermale du glycérol. La deuxième, la présentation des résultats du travail expérimental réalisé au centre RAPSODEE,

comportant l'étude de l'effet des facteurs ou paramètres opératoires sur les réponses choisies; rendements en gaz produits, efficacité de gazéification et pouvoir calorifique inférieur en utilisant un plan factoriel complet. Ensuite, les résultats de la détermination des conditions optimales pour un objectif fixe par plan central composite. Ainsi que les résultats du plan de mélange de catalyseurs centré augmenté et la formulation de mélange de catalyseur optimale pour une ou plusieurs réponses souhaitées.

Dans la conclusion générale, sont résumés les principaux résultats de l'étude ainsi que les perspectives et travaux futurs.

## CHAPITRE I

### REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

#### 1.1. Introduction

Du point de vue environnemental et économique, les nouvelles manières de produire de l'énergie en utilisant une source renouvelable et non polluante ont été étudiées au cours des dernières années [2], d'où l'augmentation de l'intérêt d'utiliser la biomasse. Cette énergie issue du traitement de la biomasse limite l'augmentation du dioxyde de carbone dans l'atmosphère et aiderait à réduire son impact sur le changement environnemental et climatique. Plusieurs méthodes de traitement de la biomasse ont été appliquées par voie biologique, biochimique et thermochimique. Chaque méthode a ses avantages et inconvénients par rapport à la biomasse étudiée, mais lorsqu'il s'agit de déchets provenant de l'agriculture ou de l'alimentation, qui représentent généralement des biomasses humides contenant jusqu'à 95% d'eau, l'étape de séchage augmente le coût de ces procédés. Ceci peut être avantageusement évité en utilisant la gazéification en eau supercritique ou gazéification hydrothermale [3].

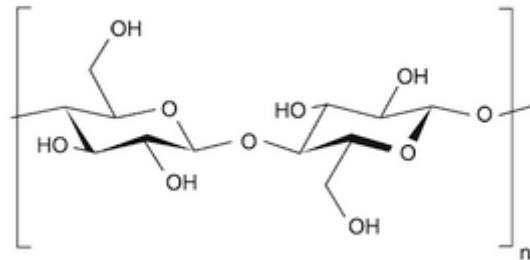
Dans cette revue bibliographique seront présentées des notions et généralités sur la gazéification en eau supercritique, son historique ainsi que les mécanismes réactionnels, types de réacteurs utilisés, et modèles. Les mécanismes réactionnels et certains travaux antérieurs sur la gazéification en eau supercritique du glycérol utilisé comme biomasse modèle, seront aussi présentés.

#### 1.2. Biomasse et énergie renouvelable

Le terme "biomasse" désigne dans son sens large, toute matière vivante, qu'elle soit végétale, animale, fongique ou bactérienne, présente sur Terre. Elle suscite de plus en plus d'intérêt notamment dans le domaine de la production d'énergie, de par les quantités importantes de déchets de biomasse qui peuvent être valorisés, tels que les déchets

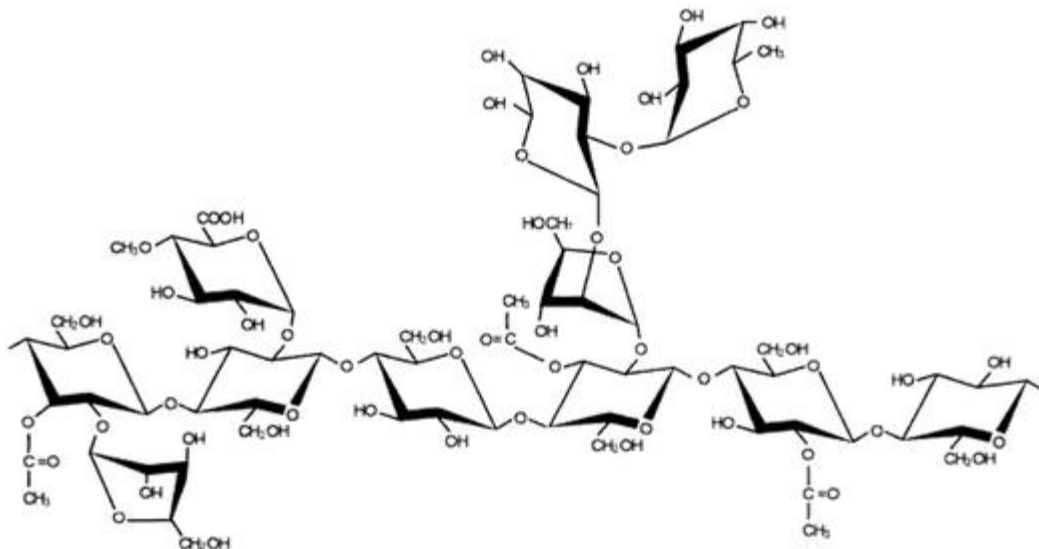
municipaux, déchets agricoles, bois, végétaux et déchets d'animaux (engrais) [4]. La biomasse contient généralement de la cellulose, de l'hémicellulose, de la lignine et de faibles pourcentages d'autres substances telles les minéraux et les molécules organiques [5].

La cellulose est une macromolécule linéaire constituée quasi exclusivement de molécules de glucose reliées entre elles par des liaisons  $\beta$ 1-4. La cellulose est le constituant principal des parois cellulaires des plantes, le degré de polymérisation de la cellulose varie selon les plantes, il est de l'ordre de 9000 pour le chanvre, 10 000 pour le coton et peut dépasser 25 000 pour certaines algues [6]. La figure 1.1 représente un motif de la cellulose.



**Figure 1.1.** Cellobiose (dimère de glucose) motif de la cellulose [6].

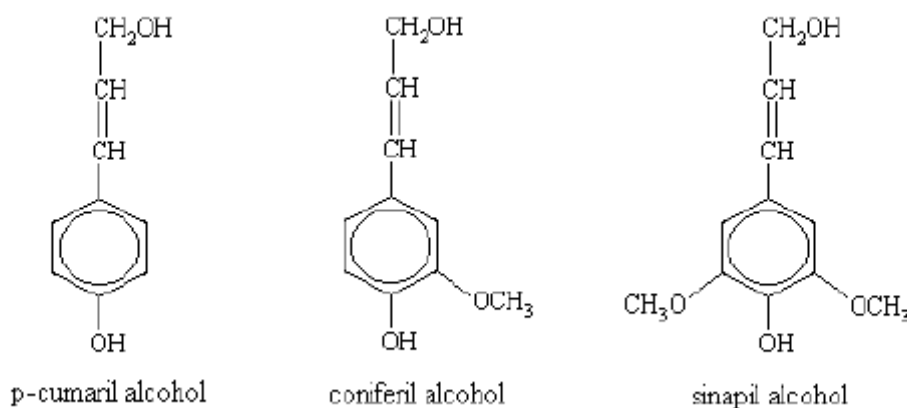
Le terme hémicelluloses désigne un groupe d'homopolymères et d'hétéro polymères[7]. Les hémicelluloses constituent en moyenne 26% des feuillus, 22% des résineux et 30% des divers résidus agricoles[8], la figure 1.2 représente la structure de l'hémicellulose.



**Figure 1.2.** Structure de l'hémicellulose avec un squelette glucidique et des ramifications composées de résidus pentose et hexose[9].

Les lignines sont des polymères naturels phénoliques, précisément des biopolymères consistant en unités phénylpropanoïdes avec un atome d'oxygène en position para (ex: -OH ou -O-C) et avec aucun groupes méthoxyle en position para de cet atome d'oxygène[10].

La lignine est une biomolécule complexe composée de trois espèces phénoliques : p-cumaril, coniferyl et sinapil alcool [11] comme illustré sur la figure 1.3. La lignine est présente principalement dans les plantes vasculaires (plantes qui possèdent un tissu vasculaire pour transporter l'eau et les éléments nutritifs depuis les racines jusqu'aux feuilles) et dans quelques algues [12]. La lignine, la cellulose et l'hémicellulose sont les constituants structuraux essentiels du bois [13].

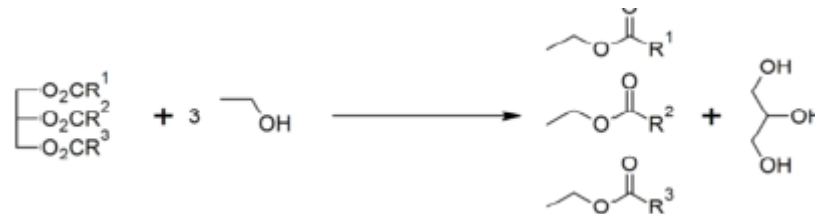


**Figure 1.3.** Structure des principaux composants de la lignine[14].

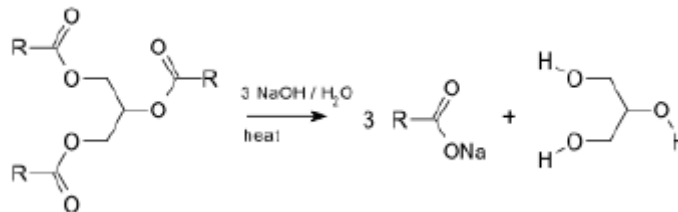
D'autres types de biomasse contenant des minéraux tels que l'azote, le phosphore ou le potassium existent, ce qui les rend intéressantes à traiter, en raison de leur valeur commerciale et environnementale une fois que ces minéraux sont récupérés pour diverses utilisations[15].

Ces molécules sont considérées comme biomasse modèle, leur structure moléculaire est plutôt simple. Cependant, il existe des biomasses appelées biomasses réelles ayant une structure complexe et contenant différents produits et/ou minéraux tels que la sciure de bois, la canne à sucre, le sorgho sucrier, le tournesol, la tige de maïs, le résidu de raisin, le déchet de pomme de terre, la paille, les résidus de la taille des vignes et des arbres fruitiers, les boues d'épuration, les algues et d'autres déchets marins. L'étude du mécanisme de conversion de ce type de biomasse est généralement difficile à réaliser, à ce titre, l'utilisation de biomasse modèle contenant le même groupe fonctionnel que la biomasse réelle constitue une alternative intéressante pour les travaux de recherche.

Le glycérol, objet de notre étude, est parmi les molécules modèles les plus utilisées dans les travaux de recherche. Le glycérol ou la glycérine (appelée aussi propane triol) de formule chimique  $C_3H_8O_3$  est un liquide visqueux, incolore, inodore, miscible à l'eau et à l'alcool, on le trouve dans toutes les huiles et graisses végétales ou animales[15]. C'est également un coproduit de la transestérification des huiles végétales pour produire du biodiesel (Figure 1.4) [16], et des réactions de saponification (Figure 1.5) [17]. Environ 100 kg d'huile réagissent avec 10 kg de méthanol pour produire 100 kg de biodiesel et 10 kg de glycérol [18]. Le glycérol purifié est utilisé comme matière première dans de nombreux secteurs des industries chimiques tels que les cosmétiques, les produits pharmaceutiques, tabac et nourriture. De nombreux produits chimiques peuvent être obtenus à partir de glycérol brut: acide glycérique, alcanes, acétaldéhyde, méthanol, esters d'acide formique, éthylène glycol, lactate...etc [19].



**Figure1.4.** Réaction de transestérification des triglycérides et de l'alcool [16].



**Figure 1.5.** Réaction de saponification pour produire du glycérol [20].

L'énergie produite par la biomasse est relativement renouvelable, moins chère, plus fiable et génère une pollution moins importante par rapport aux fossiles. La biomasse est parmi les sources d'énergie renouvelables les plus utilisées dans le monde, elle représente 10% de l'énergie mondiale consommée[21].

Grâce au processus de photosynthèse de la biomasse végétale, les plantes captent l'énergie du soleil et quand elles sont brûlées, elles libèrent l'énergie du soleil qu'elles contiennent. De cette façon, la biomasse fonctionne comme une sorte de stock naturel de l'énergie solaire. Tant que la biomasse est produite de manière durable et que l'utilisation n'excède pas l'exploitation, le stock est inépuisable [22].



### **1.3. Procédés de conversion de la biomasse**

Les procédés de conversion de la biomasse en énergie peuvent être biologiques, biochimiques ou thermochimiques.

#### **1.3.1. Procédés biologique et biochimique**

On retrouve dans cette catégorie le procédé de digestion anaérobie appelé aussi la méthanisation et la fermentation.

##### **1. La digestion anaérobie ou méthanisation**

La digestion anaérobie ou méthanisation est un procédé biologique qui exploite la capacité de certains microorganismes à dégrader la matière organique en l'absence d'oxygène pour produire un biogaz riche contenant 2/3 de méthane et 1/3 de dioxyde de carbone, utilisable comme source d'énergie. Celle-ci permet de valoriser énergétiquement la matière organique des déchets et de recycler la matière organique résiduelle et les éléments minéraux associés présents dans le digestat par un retour au sol [23].

Le glycérol brut a été utilisé en co-digestion anaérobie avec de la farine de viande et d'os et du fumier laitier. Les résultats de la mono-digestion anaérobie ont montré que le glycérol brut produisait le rendement en méthane le plus élevé [24].

##### **2. La fermentation**

C'est la transformation de matières organiques n'impliquant pas obligatoirement un dégagement gazeux et produisant : éthanol, acide lactique, acide propénoïque, etc. Pasteur démontra que toutes ces transformations sont dues à des micro-organismes divers (levures, bactéries, moisissures) qui utilisent pour leur développement la matière et l'énergie produites par la dégradation des substances organiques en absence d'oxygène [25]. Le glycérol a été converti principalement en éthanol et en hydrogène par fermentation en utilisant les microorganismes anaérobium acetethylicum [26].

#### **1.3.2. Procédés thermochimiques**

Ces procédés utilisent l'effet de la température pour convertir la biomasse en énergie, il existe quatre procédés thermochimiques :

##### **1. La combustion**

La combustion est un processus de conversion de l'énergie chimique contenue dans les combustibles à base d'hydrocarbures en chaleur par réaction avec de l'oxygène (oxydation

thermique)[27], libérant une énergie sous forme d'une flamme et de lumière. Lorsque le carburant brûle efficacement avec suffisamment d'air, il produit principalement du CO<sub>2</sub> et de la vapeur d'eau. La température de réaction y atteint 1 200 à 1 500 °C [28].

Cependant, en raison de sa faible densité d'énergie, de sa haute viscosité et de sa haute température d'auto-inflammation, le glycérol est difficile à brûler [29].

## **2. La liquéfaction**

Le principe de la liquéfaction consiste à mettre en solution la biomasse sous forme divisée dans un solvant aqueux ou organique, elle conduit à un mélange de produits réactionnels dont les proportions respectives dépendent des conditions opératoires : composés organiques liquides, gaz légers (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), et résidus solides (résidus minéraux, carbone). La température optimale se situe entre 250°C et 450°C, et généralement sous une pression totale de 150 à 200bar [30]. Ce procédé fait intervenir deux réactions principales : la solvolysse ou décomposition par dissolution, et l'hydrogénolysse ou décomposition par hydrogénation[31].

Le glycérol a été utilisé comme solvant de liquéfaction pour produire du bio polyol à partir des résidus de saccharification de tiges de tournesol [32].

## **3. La pyrolyse**

Sous l'action de la chaleur, les constituants principaux de la biomasse sont convertis en trois phases valorisables sous forme de solide (charbon végétal), de composés organiques condensables (huiles) et de gaz (constitué principalement de CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>). Le contrôle des paramètres opératoires permet d'orienter les réactions vers la production préférentielle d'une de ces trois phases et de maximiser les rendements[30].

Le glycérol brut a été utilisé au moyen d'une co-pyrolyse avec de la paille de maïs pour produire des gaz, de la bio-huile et du charbon[33]. La co-pyrolyse de lignite avec du glycérol brut a été réalisée en réacteur discontinu, ce qui a donné un rendement élevé en hydrogène[34].

#### 4. La gazéification

Il existe deux types de gazéification: la gazéification conventionnelle et la gazéification en eau supercritique.

La gazéification conventionnelle est un processus dans lequel la biomasse est chauffée à une température élevée produisant des gaz susceptibles de subir des réactions chimiques pour former un gaz de synthèse contenant principalement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone et qui peut ensuite être utilisé pour produire de l'énergie ou pour produire une gamme de produits chimiques, y compris les carburants de transport liquides et gazeux[35].

La gazéification conventionnelle s'effectue en trois étapes :

Les combustibles de biomasse contiennent généralement de 10% à 35% d'humidité, quand la biomasse est chauffée à environ 100 ° C, l'humidité est convertie en vapeur, à mesure que le chauffage continue, la biomasse subit une pyrolyse conduisant à une partie solide contenant du charbon, le goudron est la partie liquide et les gaz de combustion constituent la partie gazeuse. A environ 700-1 400 ° C de l'air est introduit dans le gazéificateur et la partie solide réagit avec l'oxygène de l'air pour produire du dioxyde de carbone et de la chaleur.

Le glycérol brut a été gazéifié entre 950 et 1500 ° C en utilisant de l'air pour la production de gaz de synthèse, donnant une conversion de carbone de 92% [36].

L'étape de séchage rend le procédé encore plus coûteux dans le cas des biomasses humides, de ce fait, l'idée d'utiliser l'eau comme milieu réactionnel est apparue, le passage aux conditions supercritiques change les propriétés physico-chimiques de l'eau, ceci influe sur la dégradation thermique des biomasses et c'est donc « une gazéification dans l'eau supercritique ».

##### 1.4. Gazéification en eau supercritique

La première gazéification en eau supercritique a été menée par M.Modell en 1985, qui a incorporé la sciure de bois d'érable comme biomasse dans l'eau supercritique, en utilisant un autoclave en acier inoxydable de type 316L agité magnétiquement. Les résultats avaient montré une décomposition rapide sans formation de charbon et les gaz produits étaient l'hydrogène, le monoxyde et dioxyde de carbone, et quelques traces de méthane des C<sub>2+</sub> [37].

La gazéification de biomasses en eau supercritique, consiste donc à porter une biomasse humide, aux température et pression critiques (températures supérieures à 374°C et pressions supérieures à 22.1 MPa) permettant la production d'un mélange de gaz valorisable et énergétique (CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ...)[38], éliminant la résistance au transfert de masse déterminant la vitesse [39]. La gazéification en eau supercritique s'adresse plus particulièrement à des biomasses très humides (plus de 70 % d'humidité) qu'il n'est donc pas nécessaire de sécher au préalable. Les températures de la réaction sont relativement basses (maximum de 700 °C), comparées aux procédés de gazéification en voie classique ou sèche (typiquement 900 °C). Les gaz visés sont l'hydrogène principalement, mais également un « syngas », mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone (pour la synthèse Fisher Tropsch) ou la production de méthane [38].

#### 1.4.1. L'eau supercritique

L'eau est dite « supercritique » lorsque sa température et pression sont supérieures au point critique (température et pression critiques; T<sub>c</sub>=374°C et P<sub>c</sub>= 22.1MPa) [40]. Comme montré sur la figure 1.6, en phase supercritique, l'eau n'est plus totalement liquide et pas non plus gazeuse, mais dans un état intermédiaire d'où des propriétés physiques entre celles d'un gaz et d'un liquide[41].

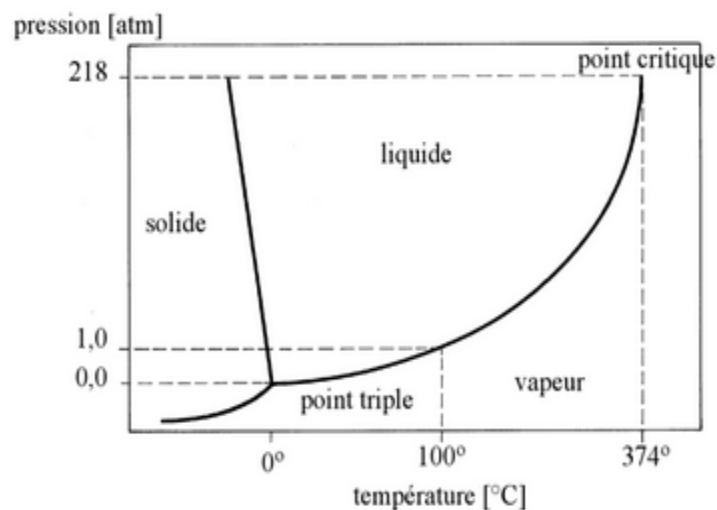


Figure 1.6. Diagramme de phase de l'eau[42].

Dans son état supercritique, l'eau a une faible viscosité semblable à celle d'un gaz et légèrement supérieure à celle de la vapeur. La faible viscosité reflète des mobilités moléculaires élevées car le coefficient de diffusion (D) est inversement proportionnel à la viscosité  $\eta$ , comme le montre la relation Stokes-Einstein[43 , 44] :

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta r} \quad (1.5)$$

Où,  $k_b$  (J/°K)= constante de Boltzmann ( $1.3806503 \cdot 10^{-23}$  J / °K), T (°K) est la température absolue,  $\eta$  est la viscosité dynamique du solvant, et r (m) le rayon de la molécule.

La densité de l'eau au point critique est semblable à celle d'un liquide, sa variation est possible, des densités analogues aux liquides aux densités analogues aux gaz en ajustant la température et la pression sans modifier la phase[45]. Cependant, l'augmentation de la température ( au-delà de la température critique) entraîne la diminution de la densité, du nombre de liaisons d'hydrogène[46, 47], du produit ionique de l'eau [48][4] , et de la constante diélectrique [49] ; l'eau devient un solvant non ionique[49], faiblement polaire, capable de dissoudre des substances organiques non polaires, favorisant les réactions radicalaires nécessaires à la formation de gaz ce qui donne une seule phase homogène, possédant une faible solubilité pour les sels inorganiques ioniques[41].

D'autre part, l'augmentation de la pression et la température augmente la solubilité des gaz dans l'eau et les gaz deviennent complètement miscibles à l'eau[51]. La réactivité de l'eau supercritique augmente en raison de sa capacité de dissolution, ce qui en fait un milieu de réaction idéal pour la conversion des composés[52].

Aussi, l'eau supercritique présente une capacité calorifique remarquablement élevée qui peut varier continuellement sur une large plage de pression et de température, ce qui permet un bon transfert de chaleur [52]. Quand à la conductivité thermique, elle est inférieure à celle de l'eau liquide, mais augmente proportionnellement avec la pression [53].

L'avantage de l'eau supercritique est que tous ces intermédiaires réactionnels sont solubilisés, formant une phase homogène sans limitation au transfert de matière et favorisant ainsi des cinétiques de dégradation sans formation de solides[38].

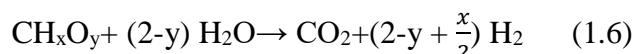
Le tableau 1.1 donne une idée sur quelques propriétés physiques de l'eau dans les conditions normales, subcritiques, et supercritiques.

**Tableau 1.1.** Propriétés de l'eau à différentes conditions [54].

Propriétés Physico-chimique de l'eau		Conditions Normales	Milieu Subcritique	Milieu Supercritique		
T (°C)		25	350	400	400	450
P(MPa)		0.1	25	25	50	25
Densité (kg/m <sup>3</sup> )		997.45	625.45	166.54	577.79	108.98
Viscosité dynamique (Pa.s.10 <sup>-6</sup> )		890.45	72.81	2918	68.02	28.96
Propriétés de polarité	Constante diélectrique	78.5	14.865	3.8	12.16	1.745
	Produit ionique	14	11.551	16.556	11.557	18.135
Propriétés énergétique	Conductivité thermique (W/m.K. 10 <sup>-3</sup> )	607.2	481.1	168	451	108.8
	Capacité calorifique (kJ/kg. °K)	4.179	6.994	13.27	6.789	5.043

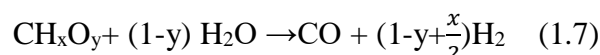
#### 1.4.2. Les réactions de gazéification dans l'eau supercritique

La réaction globale pour la gazéification en eau supercritique de la biomasse peut être représentée par le schéma réactionnel simplifié suivant [54]:

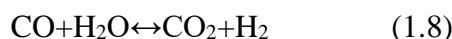


Où x et y sont les rapports molaires élémentaires de H / C et O / C respectivement. La qualité du gaz de synthèse produit dépend de x et y. La réaction (1.6) est une réaction endothermique. Le mécanisme détaillé de la gazéification est constitué de plusieurs étapes conduisant à des composés intermédiaires :

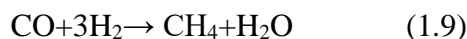
- Reformage à la vapeur : produit de l'hydrogène et du monoxyde de carbone :



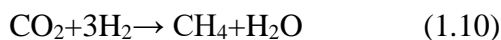
Réaction du gaz à l'eau « Water Gas Shift » : une réaction réversible, ayant une enthalpie égale à (- 41.2 kJ/mol) pour produire de l'hydrogène et du dioxyde de carbone, elle est fortement influencée par l'effet de la température, ainsi que la présence de catalyseurs alcalins qui l'accélèrent [55,56]:



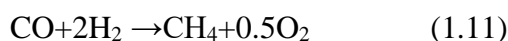
- Réaction de méthanation du CO :



- Réaction de méthanation du CO<sub>2</sub> :

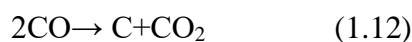


- Réaction d'hydrogénation :



Les réactions de méthanation et d'hydrogénation produisent du méthane et sont perçues comme des réactions secondaires nécessitant un temps de séjour plus long, la présence de catalyseurs hétérogènes tels que le Nickel et le Raney favorisent ces réactions[57]. Elles sont en compétitions avec la réaction Water Gas Shift, la dominance de l'une des réactions est en dépit de l'autre, et dépend du paramètre opératoire la favorisant[58].

- Réaction de Boudouard : produit du charbon à partir du mono ou dioxyde de carbone, cette réaction est une réaction endothermique ayant une enthalpie de 172.5 kJ/mol [38, 47] :



### 1.4.3. Importance des gaz produits

Les conditions de fonctionnement de la gazéification en eau supercritique limitent la production de gaz polluants tels que les dioxine et le NO<sub>x</sub>[38], et permettent la production d'une énergie propre, avec un mélange gazeux contenant principalement de l'hydrogène, le mono et dioxyde de carbone, le méthane et des hydrocarbures légers C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>.

Etant donné l'importance de l'hydrogène comme combustible futur, plusieurs chercheurs s'intéressent à la production d'hydrogène [20, 53, 54] à partir de la gazéification en eau supercritique, l'hydrogène peut remplacer l'essence dans les automobiles ou dans d'autres moyens de transport, son mélange avec l'oxygène crée une explosion produisant une grande énergie, l'utilisation de l'hydrogène la plus prometteuse est la pile à combustible [59]. Le mélange hydrogène - monoxyde de carbone est généralement destiné à la synthèse de Fisher tropsh afin de produire des hydrocarbures. Le méthane et les

hydrocarbures forment la base de l'essence, du diesel, du carburacteur et des produits chimiques tels que les oléfines et les cires [60]. Le dioxyde de carbone peut être utilisé dans divers procédés supercritiques telle que l'extraction par CO<sub>2</sub> supercritique.

La composition du mélange gazeux produit par gazéification hydrothermale varie, ce mélange peut être riche en hydrogène ou en méthane et hydrocarbures, cette variation est fortement influencée par les différents paramètres opératoires : température, pression, temps de séjour, concentration en biomasse, type de biomasse et de réacteur, présence et type de catalyseur. L'effet des paramètres opératoires sur la gazéification en eau supercritique sera présenté dans le chapitre 2.

### **1.5. Technologie de la gazéification en eau supercritique**

Le réacteur utilisé par Modell est le premier réacteur en procédé de gazéification hydrothermale, le schéma de l'appareil est représenté sur la figure 1.5.

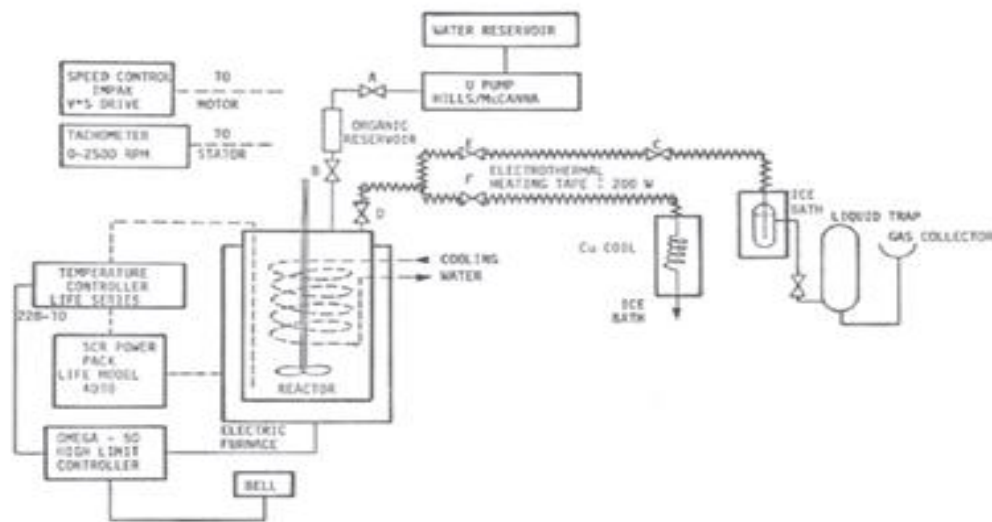
Un autoclave à agitation magnétique modèle AB-1005 de 1 litre en acier inoxydable a été utilisé comme réacteur. Un thermocouple en fer situé dans le puits thermométrique installé sur la tête de l'autoclave, a été utilisé pour surveiller la température du réacteur et actionner un contrôleur proportionnel qui actionnait un four chauffé électriquement. Au cours d'une opération typique d'une heure, la température a varié de  $\pm 3$  ° C par rapport au point de consigne. L'autoclave a été chargé avec de l'eau distillée de 250 à 300 cm<sup>3</sup> et le réacteur a été soumis à un essai de fuite avec de l'hélium à 600 atm. La réaction a ensuite été chauffée à 150 ° C et ventilée pour éliminer l'hélium et l'air résiduels. Moins de 1 cm<sup>3</sup> d'eau ont été purgés pendant la ventilation. Le réacteur a ensuite été chauffé à environ 10 ° C au-dessus de la température de fonctionnement souhaitée. La charge organique, maintenue dans un réservoir entre les vannes A et B, a été rincée dans le réacteur avec de l'eau.

Lors du fonctionnement dans des conditions critiques ou supercritiques, une quantité d'eau suffisante a été ajoutée pour que la quantité totale d'eau dans le réacteur soit de 310 cm<sup>3</sup>. Ainsi, le contenu a été porté à la densité critique d'eau (0.31 g / cm<sup>3</sup>). Comme l'addition d'alimentation froide tend à refroidir le contenu du réacteur, le réacteur a été chauffé au-dessus de la température de fonctionnement souhaitée avant l'addition d'alimentation, de manière à garantir que la température ne chute pas de manière significative en dessous de la température critique pendant l'addition.

À la fin d'un essai, un échantillon du contenu du réacteur a été obtenu par le craquage des vannes E et C. L'échantillon a été passé à travers des conduites chauffées électriquement



jusqu'à un piège à liquide immergé dans un bain de glace. Les gaz non condensables ont été recueillis dans un réservoir de gaz en aval du piège à liquide. Les échantillons de liquide et de gaz étaient typiquement de 20 et 100 cm<sup>3</sup>, respectivement. Le réacteur a ensuite été désactivé en faisant passer de l'eau à travers les serpentins de refroidissement internes. Le réacteur a été inspecté pour la formation de charbon ou de goudron. Les échantillons de gaz ont été immédiatement analysés pour H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et C<sub>2+</sub> en utilisant un chromatographe en phase gazeuse [37].



**Figure 1.7.** Schéma du premier réacteur utilisé en gazéification hydrothermal par Modell[37].

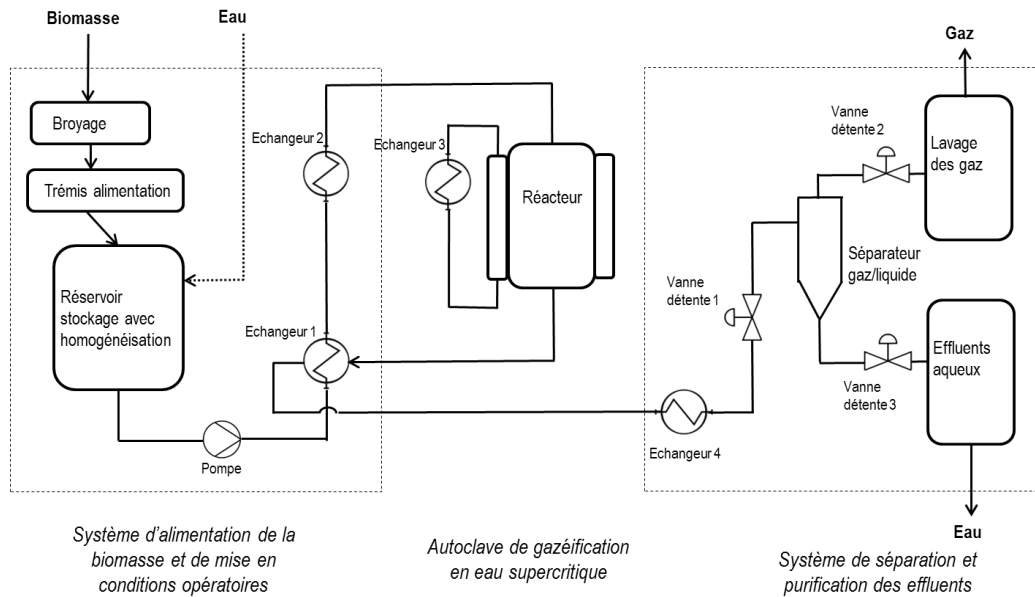
Depuis, plusieurs types de réacteur ont été conçus dans les laboratoires de recherche dans le but de réaliser des études approfondies afin d'améliorer l'état des connaissances ainsi que les performances du procédé que ce soit en discontinu ou en continu.

En plus du réacteur, le procédé de gazéification hydrothermale comprend généralement :

Un système d'alimentation de la biomasse et de mise en conditions opératoires qui contient une pompe et un échangeur permettant de porter la biomasse humide à la pression et température de la réaction.

Un échangeur ou un four afin de maintenir le réacteur à la température souhaitée (en contenant un thermocouple).

Un système de séparation et récupération d'effluents (liquides, gazeux et solide), se compose d'un refroidisseur ou d'une hotte permettant de refroidir le mélange dans le réacteur avant la détente; un filtre et des vanne de détente permettant de collecter les gaz produits et la phase aqueuse [38]. Certains chercheurs utilisent de l'argon[61] ou de l'azote [62] pour éliminer l'air à l'intérieur du réacteur et pressuriser le réacteur. Le procédé peut être schématisé comme montré sur la figure 1.8.



**Figure 1.8.** Schéma bloc du procédé de gazéification hydrothermale [38].

### 1.5.1. Procédé discontinu

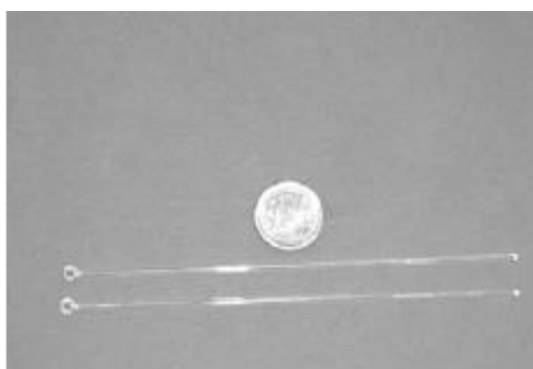
Le procédé discontinu comprend des réacteurs discontinus, se sont des autoclaves qui ont été très utilisés pour étudier l'effet des paramètres opératoires sur les indicateurs de performances de la gazéification hydrothermale [53, 61].

Avec une conception métallique simple, et de différentes tailles (du mini réacteur d'une capacité de quelques millilitres au réacteur à quelques litres), certains réacteurs discontinus sont contrôlés par un coffret de commande permettant de régler la vitesse d'agitation [53]. Son inconvénient est surtout des phases de montée en température critique et de refroidissement très lentes, ce qui augmente le risque des réactions parasites qui peuvent se produire durant ces deux phases. Toutefois, ce type de réacteur est utilisé avec succès pour l'étude de différents types de biomasse en conditions sub et supercritiques. Un exemple de réacteur discontinu avec un volume de 500mL est illustré sur la figure 1.9.



**Figure 1.9.** Réacteur discontinu de 500mL pour la gazéification hydrothermale, du centre RAPSODEE à l'école des mines d'Albi.

Afin d'avoir un chauffage rapide et de visualiser ce qui se passe à l'intérieur du réacteur, des essais ont été réalisés dans des capillaires en quartz, de 1mm de diamètre interne et 150 mm de longueur, une fois la solution à l'intérieur du capillaire, celui-ci est placé et chauffé dans un lit de sable fluidisé, à la fin de la réaction et après refroidissement, le capillaire en quartz (Figure 1.10) doit être cassé pour récupérer les gaz produits[63].



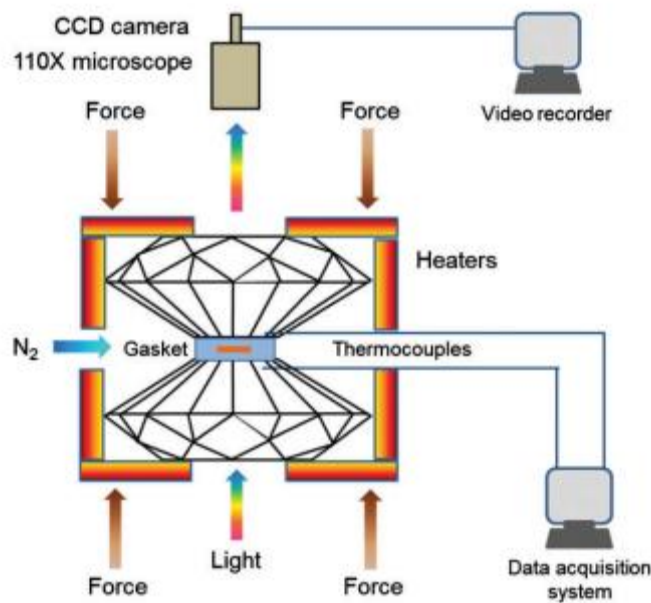
**Figure 1.10.** Schéma du réacteur capillaire en quartz en gazéification hydrothermale [63].

Un autre type de réacteur discontinu est la cellule à enclume de diamant (Hydrothermal Diamond Anvil Cell (HDAC)), développé par Basset et Chou [64] de la fondation National Science en 1993. Ce système d'enclume est composé de deux diamants opposés, qui génèrent de la pression à l'intérieur d'une chambre de réaction placée dans un joint en acier. Un échantillon de quelques gouttelettes est placé dans le trou de joint avec une

micro seringue. Les échantillons sont examinés par un stéréo microscope pour vérifier le chargement.

L'échantillon est chauffé par deux micro-échangeurs de chaleurs individuelles pour les diamants. Un courant d'azote empêche accélère le refroidissement à la fin de l'expérience. La température est mesurée par deux thermocouples attachés à chaque diamant par un ciment en céramique [65, 66].

Y.Graz et al. [65] avaient utilisé ce type de réacteur avec des conditions expérimentales entre 400 et 550 °C à environ 25 MPa pour l'étude de la gazéification hydrothermale des macro algues (*Ulva armoricana* et *Ulva rotundata*) et avaient obtenu des rendements élevés en gaz avec l'augmentation de la température, la présence de substances solides (charbon et sels) avait atteints un maximum de 20%. La figure (1.11) représente le schéma d'une cellule à enclume de diamant.



**Figure 1.11.** Schéma d'une cellule à enclume de diamant en gazéification hydrothermale [67].

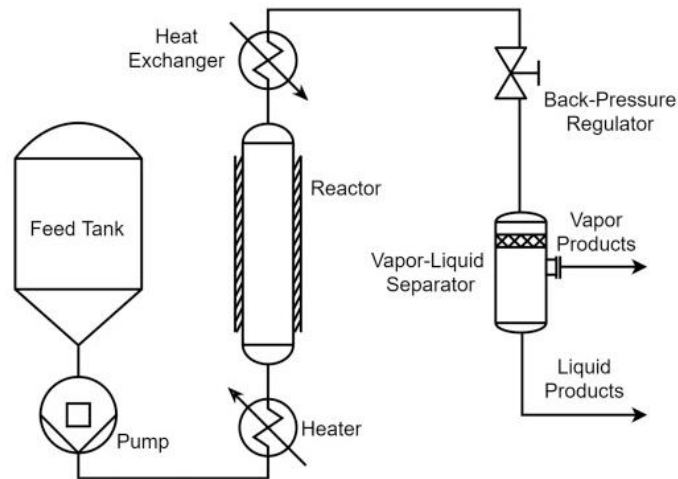
### 1.5.2. Procédé continu

Il s'agit essentiellement de réacteurs tubulaires simples (Figure 1.12) consistant en:

Les sections de préchauffage, de réaction et de refroidissement sont utilisées.

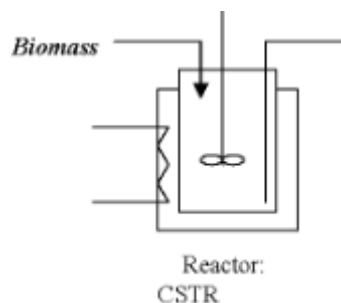
En procédé réacteur tubulaire continu, la réaction s'effectue en un court temps de séjour, en raison du chauffage rapide du réacteur, ce qui convient mieux à l'analyse de la réaction, le réacteur tubulaire est facilement accessible, économique et pratique pour les laboratoires compte tenu du coût énorme des autres types de réacteurs. Bien que ce réacteur présente

plusieurs avantages, il ne contient pas d'agitateur, donc le colmatage est le problème majeur dans l'utilisation des réacteurs tubulaires[68, 69] et cela pourrait constituer un obstacle à l'application de la biomasse en gazéification supercritique en unité commerciale[51].



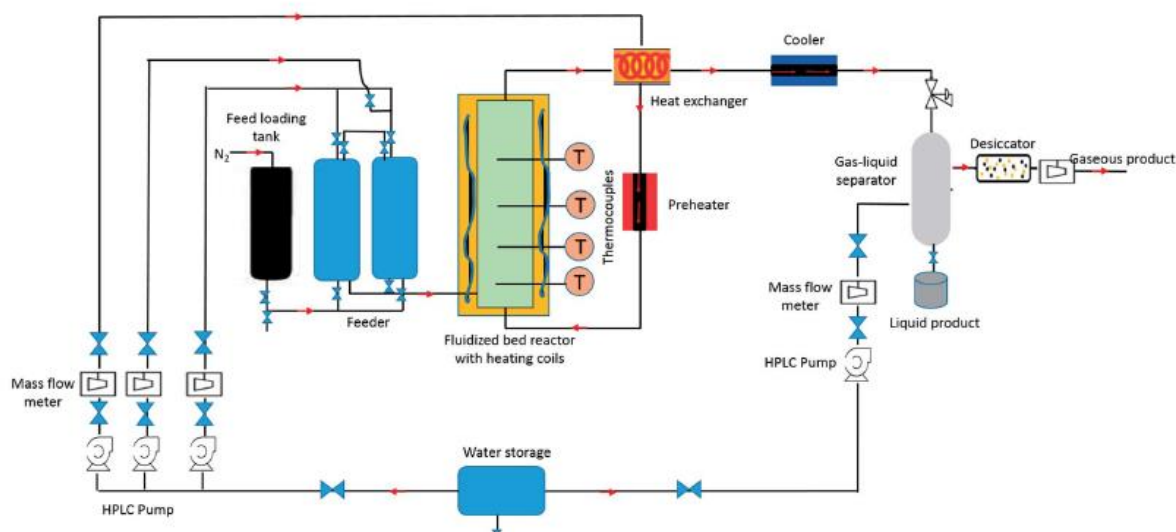
**Figure 1.12.** Schéma représentatif d'un réacteur tubulaire en continu en gazéification hydrothermale[70].

La combinaison entre le réacteur discontinu et le réacteur tubulaire en continu crée une conception innovante appelée réacteur agité en continu (CSTR). Ce type de réacteur (Figure 1.13) permet un mélange uniforme de la solution, une distribution de chaleur et la limitation de transfert de chaleur et de masse. L'inconvénient de ce réacteur est sa conception complexe, en plus de son coût élevé pour couvrir ces besoins en énergie dépensé pour l'agitation [71].



**Figure 1.13.** Schéma représentatif d'un réacteur agité en continu (CSTR) en gazéification hydrothermale [71].

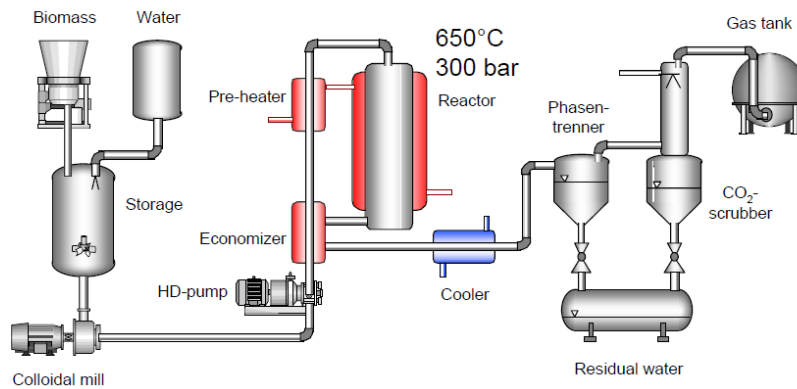
Les expériences réalisées avec les réacteurs capillaires en quartz ont révélé la formation de charbon, pour résoudre ce problème le réacteur à lit fluidisé pourrait être une bonne alternative. L'Université de Twente construit donc un réacteur à lit fluidisé utilisant un tube de quartz d'un diamètre intérieur de 1 mm et un diamètre extérieur de 3 mm. Une boule de quartz dans la partie inférieure était utilisée comme distributeur de gaz. Les particules de sable de quartz de diamètre moyen de 100  $\mu$ m ont été utilisées comme matériau en lit fluidisé [72].



**Figure 1.14.** Schéma d'un réacteur à lit fluidisé pour la gazéification hydrothermale [73].

### 1.5.3. Procédé à l'échelle pilote

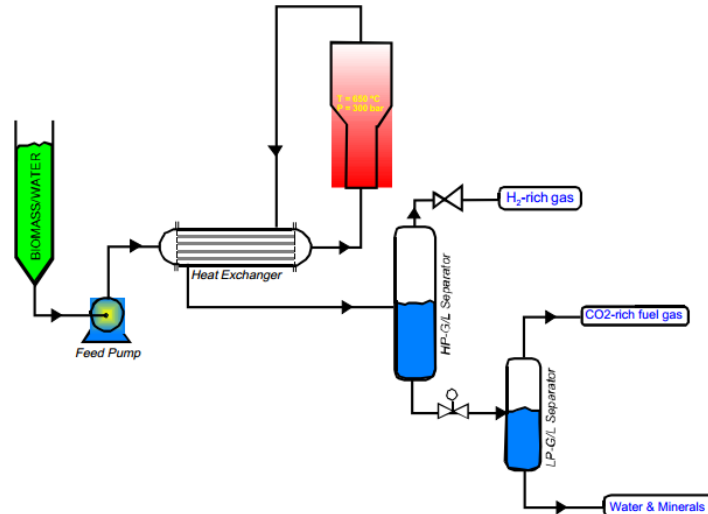
Le premier réacteur de gazéification hydrothermale à l'échelle pilote appelé VERENA (Figure 1.15), il a été créé en 2003, par N.Boukis et al. [74] à l'Université de Karlsruhe (Allemagne), peut atteindre une température de 700°C et une pression de 35MPa, capable de traiter 100l/h de biomasse.



VERENA pilot plant

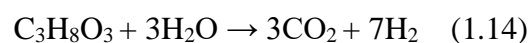
**Figure1.15.** Schéma du pilote VERENA [74].

Les recherches de Matsumura et al.[72] nommés l'équipe BTG (BiomassTechnology Group) à l'université de Twente aux Pays-Bas en 2004, ont permis la conception d'un pilote (Figure 1.16) capable d'atteindre des températures et pressions de 650°C et 30MPa, respectivement. Avec une capacité de traitement de 30l/h de biomasse.

**Figure1.16.** Schéma simplifié du pilote de la gazéification de la biomasse en eau supercritique, construit par BTG pour l'Université de Twente [72].

## 1.6. Mécanismes réactionnels de la gazéification en eau supercritique du glycérol

La réaction globale de la gazéification en eau supercritique du glycérol est comme suit[75]:



Le premier mécanisme détaillé basé sur des réactions radicalaires et ionique de la gazéification en eau supercritique du glycérol pour produire de l'hydrogène, a été développé par W.Buhler et al[76], dans les conditions proches du point critique, le produit ionique de l'eau a encore une valeur assez élevée et les processus de type catalyse acide sont prépondérants [38].

**Tableau 1.2.** Mécanisme de décomposition du glycérol par réaction ionique[76].

Reaction type	Example
1. Initiation reaction	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \cdot\text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$
2. $\beta$ -Scission	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{O}\cdot \end{array} \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{O} + \begin{array}{c} \cdot\text{C}-\text{CH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
3. Hydrogen transfer	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}\cdot \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\dot{\text{C}}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}_2$
4. Radical isomerization	$\cdot\text{C}\text{H}_2-\text{OH} \longrightarrow \text{C}\text{H}_3-\text{O}\cdot$
5. Radical addition	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \cdot\text{C}\text{H}_2-\text{OH} \longrightarrow \begin{array}{c} \cdot\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
6. Radical dehydration	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\dot{\text{C}}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\   \quad / \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \backslash \quad   \\ \quad \quad \text{CH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
7. Radical substitution	$\text{CH}_3-\text{OH} + \text{H}\cdot \longrightarrow \text{H}_3\text{C}\cdot + \text{H}_2\text{O}$
8. Radical termination reaction	$\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \longrightarrow \text{H}_2$



**Tableau 1.3.** Mécanisme de décomposition du glycérol par réaction radicalaire[76].

Reaction type	Example
1. Autoprotolysis	$2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
2. Protonation	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH}_2^+ \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
3. Deprotonation by OH <sup>-</sup> -ion	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{HO}^- \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{O}^- \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
4. Dehydration	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH}_2^+ \quad \text{OH} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
5. Keto-enol-tautomerization	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\    \\ \text{O} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{OH} \end{array}$
6. Acetalization	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H} \\    \\ \text{O} \end{array} \xrightleftharpoons{\text{H}_3\text{O}^+} \begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{HO}-\text{C} \quad \text{C}-\text{O} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
7. Aldol condensation	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\    \\ \text{O} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H} \\    \\ \text{O} \end{array} \xrightleftharpoons{\text{HO}^-} \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-\text{H} \\    \\ \text{O} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$

Les réactions radicalaires se déroulent généralement à des températures plus élevées et des densités plus faibles, alors que les réactions ioniques se passent à plus basse température et des densités plus élevées [76].

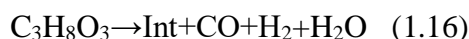
Un deuxième mécanisme réactionnel de la gazéification en eau supercritique du glycérol a été développé par Guo et al.[77] qui ont trouvé que la production de gaz de synthèse se fait en trois étapes.

La première étape comprend les deux premières réactions de pyrolyse du glycérol, celles-ci s'effectue une fois que le glycérol et l'eau préchauffée sont mélangés et chauffé dans le réacteur, des composés C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> sont générés, la rupture de la liaison C-C conduit à la production de faibles quantités de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>.

- Reaction1 : Pyrolyse du Glycérol I



- Reaction2 : Pyrolyse du Glycérol II



L'oxyde d'éthylène  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  étant défini comme l'espèce intermédiaire et est facilement reformée à la vapeur comme montrée sur les réactions 3 et 4.

- Reaction3: Reformage à la vapeur des intermédiaires I

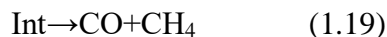


- Reaction4: Reformage à la vapeur des intermédiaires II

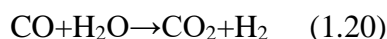


La pyrolyse de l'espèce intermédiaire s'effectue pour produire du monoxyde de carbone et du méthane; une fois tous les gaz produits, les réactions de « Water Gas Shift » et de méthanation, se produisent.

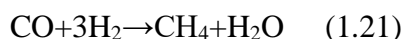
- Reaction5: Pyrolyse des produits intermédiaires



- Reaction6: Réaction "Water-Gas Shift (WGS)"



- Reaction7: Méthanation



Vu l'importance de la cinétique et de ses paramètres pour la prévision de la composition et du rendement des gaz produits à partir de la gazéification en eau supercritique, ainsi que pour l'optimisation du mélange gazeux, et l'étude technico économique du procédé. Le premier modèle de cinétique décrivant les produits gazeux ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ ) issues de la gazéification en eau supercritique du glycérol a ensuite été développé par Guo et al[76], ce modèle cinétique sera présenté en chapitre 3. D'autres modèles pour la cellulose, lignine [78, 79] et indole [80, 81] ont été développés et sont présentés en annexe A.

### 1.7. Revue bibliographique gazéification en eau supercritique du Glycérol

Le glycérol est un sous produit de la réaction de transe estérification [16], celui-ci est produit en grande quantité et devient une ressource abondante, ce qui affaiblie sa valeur commerciale, d'où sa valorisation en produits gazeux par gazéification hydrothermale devient intéressante. En raison de la complexité de la solution de glycérol brut produite, plusieurs chercheurs ont utilisé le glycérol pure comme biomasse modèle à fin de comprendre le comportement de la biomasse réelle en gazéification hydrothermale.

Xu et al. [82] ont étudié la gazéification en eau supercritique du glycérol avec et sans Noix de Coco, charbon actif comme catalyseur, en utilisant un réacteur tubulaire en inconel 625. La gazéification était presque complète en l'absence de catalyseurs à 600 ° C, 34.5 MPa, 44s et 18.4% en poids, le rendement en gaz d'hydrogène était de 3.51 mol / mol de glycérol. La présence de catalyseur a eu peu d'effet sur la composition du gaz. Dans les deux expériences, le rendement en CO était très faible alors que le rendement en H<sub>2</sub> était le plus élevé.

Antal et al.[83]ont étudié le rôle catalytique de la paroi du réacteur sur la gazéification hydrothermale du glycérol, en utilisant un réacteur tubulaire en Hastelloy C-276 (composé de Ni, ainsi que de Mo, Cr, Co et d'autres métaux) montré sur la figure 1.17, qui peut exercer une influence catalytique sur le procédé. À des concentrations élevées de glycérol (18.71% en poids), un rendement d'hydrogène compris entre 45 - 52% a été obtenu à 28 MPa et entre 748 -758 ° C, en absence de l'effet catalytique de la paroi du réacteur. L'effet catalytique de la paroi réduit la réaction de reformage à la vapeur, conduit à la diminution de l'hydrogène et l'augmentation du méthane dans le gaz issu du glycérol. L'accumulation de carbone sur la paroi du réacteur, réduit l'effet catalytique de la paroi métallique, en raison de l'utilisation d'autres biomasses, pourrait diminuer la teneur en hydrogène de 45 à 39%.

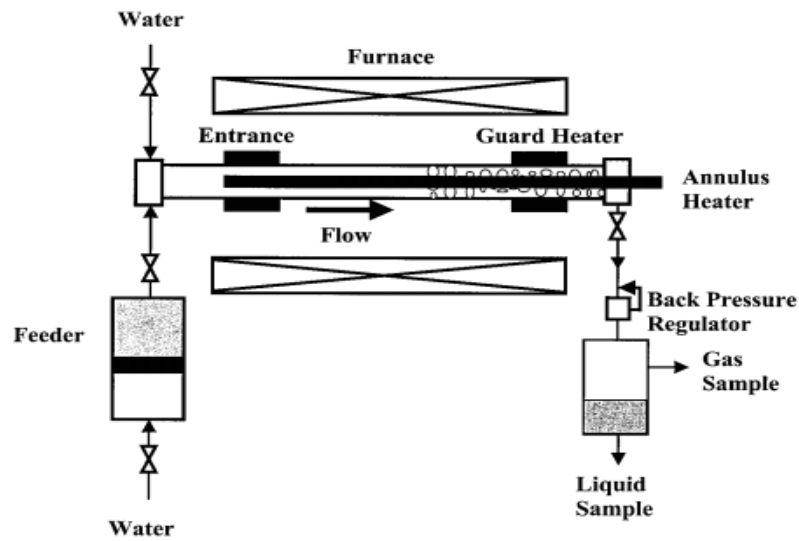
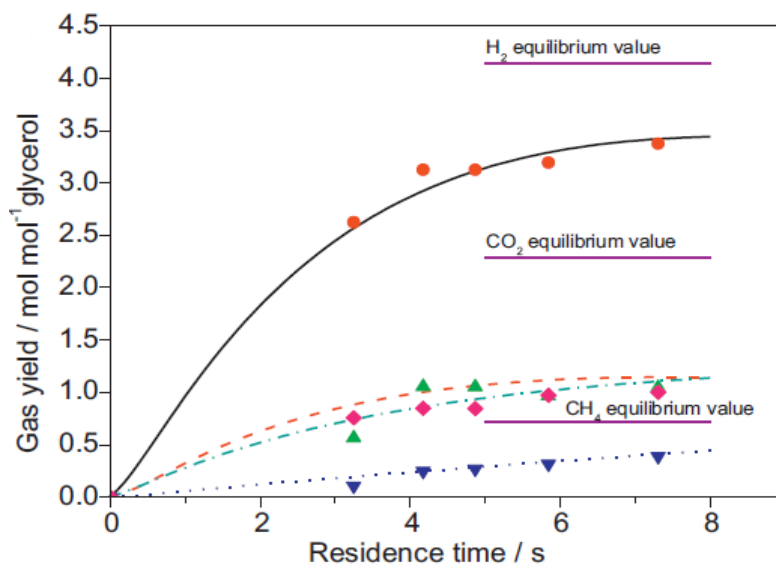


Figure 1.17. Schéma du réacteur numéro 2 en Hasteloy [83].

Guo et al. [75] ont utilisé le glycérol pour la production d'hydrogène par gazéification en eau supercritique dans un réacteur tubulaire à flux continu avec des intervalles de température, temps de séjour et concentration initiale en glycérol de 445-600° C, 3.9-9.0 s, 10-50wt%, respectivement. En maintenant la pression constante et égale à 25 MPa, l'effet de ces paramètres sur l'efficacité de la gazéification et la production de gaz a été étudié. Les résultats ont montré qu'au-dessus de 487 ° C l'efficacité de la gazéification augmentait fortement avec l'augmentation de la température. A 567 °C, un temps de séjour de 7 secondes était suffisant pour une gazéification de glycérol à 10wt%. Le rendement en hydrogène qui avait atteint une valeur de 4.93 mol / mol à 526 ° C avec 0.1wt% de NaOH. Aucun charbon ou goudron n'a été observé dans toutes les expériences, l'énergie d'activation apparente et le facteur pré-exponentiel apparent pour la gazéification du glycérol ont été obtenus en supposant une cinétique de pseudo-premier ordre. Puis, le premier modèle de cinétique quantitative permettant de décrire les produits gazeux (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) de SCWG de glycérol a été développé, les résultats sont représentés sur la figure 1.18. Cette étude a montré que la pyrolyse du glycérol et le reformage à la vapeur d'intermédiaires était la principale source d'hydrogène [75].



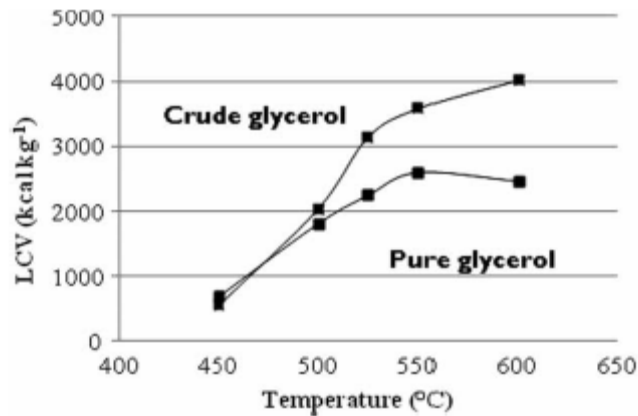
**Figure 1.18.** Modèle et résultats expérimentaux décrivant la variation des rendements en gaz en fonction du temps de séjour à 567°C, pour une solution de glycérol de 10wt% [75].

F. Yang et al. [84] ont réalisé une série d'expériences selon un plan central composite représenté sur le tableau 1.4 pour étudier la gazéification en eau supercritique du glycérol brut pour produire un gaz riche en H<sub>2</sub> dans un réacteur tubulaire en acier. Un modèle mathématique définissant l'effet de la concentration en glycérol, la température et la concentration en KOH ont été développées avec la méthodologie de surface de réponse et ont été utilisées pour améliorer le rendement en H<sub>2</sub>. L'étude a révélé que les conditions de réaction optimales pour la production de H<sub>2</sub> étaient de 500 °C, une concentration en glycérol de 7 wt%, et une concentration de 2.39 mol/L de KOH, sous une pression de 45 MPa, permettant d'obtenir une fraction molaire en H<sub>2</sub> de 27.9 % en moles.

**Tableau 1.4.** Matrice du plan d'expérience (centrale composite) et résultats obtenus par F.Yan et al. [84]

Run	Level of variables [actual (coded)]			H <sub>2</sub> mole fraction, mol %		Mole fractions of other gas products		
	Glycerol concentration, x <sub>1</sub> (wt.%)	Reaction temperature, x <sub>2</sub> (°C)	KOH concentration, x <sub>3</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	Experimental	Predicted	CO, mol %	CH <sub>4</sub> , mol %	CO <sub>2</sub> , mol%
1	1.81(-1)	361(-1)	0.61	11.4	10.6	0.16	0.11	0.18
2	4.19(+1)	361(-1)	0.61	12.1	11.6	0.18	0.09	0.73
3	1.81(-1)	539(+1)	0.61	15.4	15.3	1.9	-	2.6
4	4.19(+1)	539(+1)	0.61	19.9	18.9	2.1	0.11	5.7
5	1.81(-1)	361(-1)	2.39	12.9	12.3	0.16	0.10	0.19
6	4.19(+1)	361(-1)	2.39	19.7	18.2	0.19	0.10	-
7	1.81(-1)	539(+1)	2.39	19.4	18.3	3.3	-	-
8	4.19(+1)	539(+1)	2.39	27.5	26.7	5.8	-	1.0
9	1(-1.682)	450(0)	1.5	11.9	12.6	1.1	-	-
10	5(+1.682)	450(0)	1.5	19.0	20.5	2.3	-	1.7
11	3(0)	300(-1.682)	1.5	9.56	10.8	0.15	0.10	0.10
12	3(0)	600(+1.682)	1.5	21.0	22.0	5.8	0.12	2.8
13	3(0)	450(0)	0(-1.682)	12.1	12.7	0.20	0.26	4.8
14	3(0)	450(0)	3(+1.682)	19.2	20.7	2.6	-	-
15	3(0)	450(0)	1.5(0)	19.2	18.2	1.5	-	0.22
16	3(0)	450(0)	1.5(0)	16.7	18.2	2.0	-	0.30
17	3(0)	450(0)	1.5(0)	17.6	18.2	1.8	-	0.32
18	3(0)	450(0)	1.5(0)	19.1	18.2	2.0	-	0.37
19	3(0)	450(0)	1.5(0)	17.1	18.2	1.7	-	0.27
20	3(0)	450(0)	1.5(0)	19.6	18.2	2.0	-	0.22

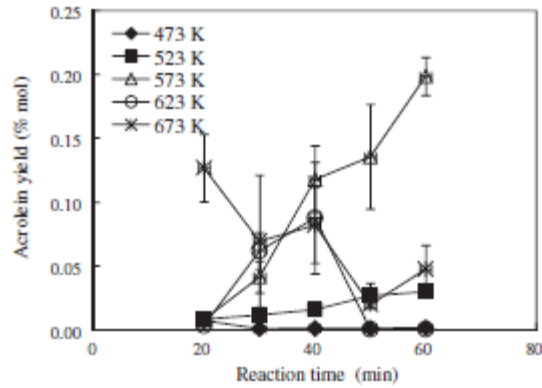
Q.Wu et al.[85] ont étudié la gazéification en eau supercritique du bioglycérol et du glycérol pur dans des autoclaves discontinus (5 ml et 500 ml agités). Des solutions de glycérol pur (5 ou 10% en poids) et brut (3.5% en poids) ont été traitées avec ou sans catalyseur (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 1.5% en poids), dans la gamme de température de 450-600 ° C. Le glycérol pur était partiellement décomposé au cours du chauffage (42% avant d'atteindre 420 ° C) avec la production d'espèces intermédiaires (propanediol, éthylène glycol ...). L'acroléine, a été principalement produite en l'absence de catalyseur. Aucune phase solide n'a été récupérée à la fin du procédé pour les deux biomasses. Les paramètres optimaux pour la gazéification étaient 600 ° C, 25 MPa pour le bioglycérol et 525 ° C, 25 MPa, pour le glycérol pur. Dans ces conditions de fonctionnement, 1 kg de pur et bioglycérol ont conduit à 15 et 10 mol d'hydrogène, respectivement. La gazéification à l'eau supercritique du glycérol brut a favorisé la production d'hydrocarbures légers, tandis que le glycérol pur favorise la production de H<sub>2</sub>, le mélange gazeux produit par glycérol brut est plus énergétique que celui produit par glycérol pure, ces résultats sont représenté sur la figure 1.19.



**Figure 1.19.** Variation du pouvoir calorifique inférieur (PCI) des gaz produits par gazéification du glycérol pure (5wt) et brut (3.5wt%), 25MPa, 1h, et 1.5wt% de  $K_2CO_3$  [85].

Anand G. Chakinala et al. [86] ont étudié la gazéification en eau supercritique du glycérol, en utilisant un réacteur à écoulement continu en présence d'acides aminés (L-alanine, glycine et L-proline) et sels alcalins ( $K_2CO_3$ ), pour des conditions opératoires variables telles que la température (400-700 °C), le temps de réaction (1-15 min). Les acides aminés la L-alanine et la glycine sont inertes, excepté la L-proline affaiblie l'efficacité de la gazéification éventuellement par le piégeage des radicaux libres. Le carbonate de potassium améliore la gazéification du glycérol et favorise la formation de  $H_2$ .

La dégradation du glycérol a été étudiée par un procédé hydrothermal à 30 MPa, une plage de température de 200-400°C, et un temps de réaction de 20-60 min, dans un réacteur discontinu. L'acétaldéhyde s'est formé uniquement en eau sous-critique, l'alcool allylique seulement dans l'eau supercritique, alors que l'acroléine s'est formée dans les deux cas, la production de l'acroléine est représentée sur la figure 1.20. En conditions sous critique le produit ionique de l'eau est plus élevé, favorisant la réaction ionique permettant de produire de l'acroléine ( $C_3H_4O$ ), avec un long temps de séjour, la réaction de l'aldol inverse de l'acroléine se produit pour obtenir de l'acétaldéhyde par clivage homolytique. L'acétaldéhyde augmente avec la température jusqu'à 400°C où celui-ci disparaît pour produire l'alcool allylique qui lui aussi disparaît, se décomposant en d'autres produits à long temps de séjour. Une haute conversion de glycérol sans catalyseur (99.92% en moles) a été obtenue, le traitement hydrothermal en système discontinu fournit plus de temps de réaction pour compléter la dégradation du glycérol sans catalyseur [61].



**Figure 1.20.** Acroléine produit à différentes température [61].

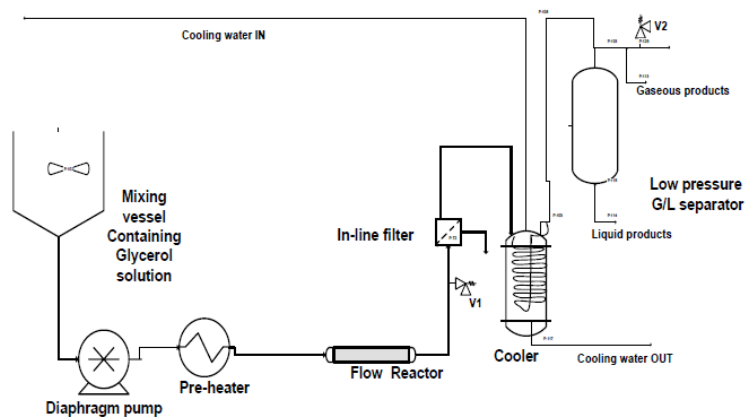
Byrd et al.[87] ont utilisé un réacteur tubulaire à lit fixe, en présence de  $\text{Ru} / \text{Al}_2\text{O}_3$  comme catalyseur, avec un intervalle de températures de 700 -800 ° C, et des concentrations initiales allant jusqu'à 40wt%, et un temps de séjour inférieur à 5 s. Le rendement en hydrogène augmentait de 5.1 à 6.5 mol / mol de glycérol lorsque la température est passé de 700 ° C à 800 ° C (24.1 MPa, 1 s et 5wt % en glycérol), les rendements en gaz étaient très proches des concentrations de gaz à l'équilibre calculées, ce qui indique que la réaction de gazéification était proche de son équilibre thermodynamique et diminuait à 2.8 mol / mol de glycérol lorsque le temps de séjour passait de 1 à 2 s.

Le glycérol a été gazéifié en eau supercritique pour produire un gaz riche en hydrogène, les expériences ont été réalisées dans deux réacteurs différents comprenant un réacteur à quartz et un réacteur tubulaire. Cette recherche a montré que la paroi catalytique joue un rôle important dans la gazéification de l'eau supercritique et améliore significativement l'efficacité de gazéification[88]. La conversion du glycérol en eau supercritique (SCW) a été étudiée à 510-550 ° C et une pression de 350 bars en utilisant à la fois un lit de particules de  $\text{ZrO}_2$  inertes et non poreuses et un lit de  $\text{Ru} / \text{ZrO}_2$ . Le catalyseur a amélioré la formation d'acide acétique, a inhibé la formation d'acroléine et a favorisé la gazéification des produits de décomposition du glycérol. L'hydrogène et les oxydes de carbone ont été les principaux gaz produits dans les expériences catalytiques, avec des quantités mineures de méthane et d'éthylène[89].

Dans une autre étude, le glycérol a été utilisé comme composé modèle de protéines et d'engrais, les expériences ont été réalisées dans un réacteur à flux tubulaire continu, le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  comme catalyseur a eu un effet négatif sur la gazéification du glycérol, alors qu'il a augmenté le rendement en hydrogène et l'efficacité de destruction de la demande d'oxygène chimique (DCO)[90].



L. Tapah et al. [56] a étudié la gazéification du glycérol à des températures [400-550 ° C], des pressions [17-27 MPa], des concentrations de glycérol [2-30wt%], des débits [10-65 mL/min] dans un réacteur tubulaire à lit fixe illustré sur la figure 1.21, contenant une quantité de 10.1 g de catalyseur ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Une conversion de glycérol en gaz de 58% a été obtenue à 550 ° C sans catalyseur, mais une conversion complète du glycérol pur sur des catalyseurs ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à 550 ° C, 25MPa, avec une concentration en glycérol inférieur à 15wt %, 10,1 g de catalyseur. Lors de l'utilisation du glycérol brut, la conversion diminue de 100 à 67% en moles et de 100 à 74% en moles avec les mêmes catalyseurs et conditions. La quantité de catalyseur dans les mêmes conditions expérimentales n'a pas affecté le rendement en gaz produit, mais la sélectivité en hydrogène a augmenté de 41 à 49% en moles avec réduction de la charge de catalyseur  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  de 32.3 à 10.1 g. Le rendement en hydrogène atteignait 61% en moles et 49% en moles.



**Figure 1.21.** Schéma simplifié de l'installation à petite échelle utilisé par Tapah [56].

Lorsque le glycérol brut était gazéifié en présence de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ , respectivement. Le rendement en gaz de synthèse est resté faible pour les deux catalyseurs en raison du faible rendement en CO. Le rendement en hydrocarbures était faible et cela a diminué avec l'augmentation de la température en raison de la fissuration thermique. Un mélange de gaz ( $\text{H}_2$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), et de liquide (éthanol, méthanol, alcool allylique, formaldéhyde, acétaldéhyde, propionaldéhyde et acroléine) et une faible quantité de char ont été produits. Les catalyseurs d'oxyde de fer se sont montrés très efficaces, en plus de leur avantage du faible coût ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), en travaillant à haute pression et à une température allant jusqu'à 550 ° C donnent le même gaz riche en hydrogène qu'une solution non catalytique effectué à 700-800 ° C.

Le tableau 1.5 récapitule certains travaux réalisés en gazéification hydrothermale du glycérol.

**Tableau 1.5.** Travaux réalisés en gazéification hydrothermale du glycérol.

Glycérol	Conditions opératoires	Type de réacteur	Catalyseur	Gaz produits (mol de gaz/mol de glycérol)				
				H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
Pure [82]	600 ° C, 34.5 MPa, 44s, 2M	Tubulaire en Inconel 625	Sans	3.51	0.13	1.89	0.86	0.07 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
			Noix de Coco de charbon actif	3.15	0.14	1.90	0.86	0.04 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Pure [83]	758°C, 28MPa, 3.02h, 18.71 wt%	tubulaire en Hastelloy C-276	Paroi du réacteur	0.39	0.03	0.36	0.21	-
Pure [75]	526°C, 25MPa, 6.5s, 10 wt% glycérol +0.5 wt% catalyseur	Tubulaire Hastelloy-C276	Sans	57.5	19.2	3.4	19.3	0.3 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 0.24 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
			K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	65.2	0.31	3.7	30.4	0.17 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 0.24 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
			KOH	67.4	0.29	3.2	28.7	0.15 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 0.21 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	67	1.5	1.1	30.3	0.034 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 0.042 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
			NaOH	68.9	0.0014	0.617	30.1	-
Brut [84]	539°C, 4.19 wt% glycérol+ 2.39 mol/l catalyseur	Tubulaire en acier et en chrome - vanadium	KOH	27.5	5.8	-	1	-
Pure [85]	500°C, 5wt% pure, 3.5wt% brut +1.5 wt% catalyseur, 25MPa, 1h	discontinu en acier inoxydable (de type 316L)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.3	-	1.1	0.184	0.0736 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Brut [85]				1.1	-	0.828	0.276	0.1656 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Pure [86]	600°C, 10 wt%, 25MPa, 5s	Tubulaire en Inconel 600	-	1,12	0	0.66	0.33	-
Pure [87]	800°C, 5wt% glycérol +2g de catalyseur, 24.1MPa, 1s	Tubulaire à lit fixe en inconel 600, avec une composition de 73% de Ni, 18% de Cr et 9% de	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	0.1	2.5	0.2	-

		Fe.						
Pure [56]	550°C, 25MPa, 5 wt%+10.2G de catalyseur, 65mL/min	Tubulaire	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.7	4.39	4.8	36.27	10.79 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Brut [56]				40.9	3.3	6.2	20.2	20.7 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 0.7 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 7.9 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>

### 1.8. Conclusion

La gazéification en eau supercritique est une technique prometteuse pour produire des gaz valorisables (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO...), différentes biomasses ont été traitées dans différents types de réacteurs. Toutes les études réalisées sont à l'échelle du laboratoire, peu de travaux ont été élaborés à l'échelle pilote, celle-ci sont toujours en voie de développement.

Malgré le nombre important d'études réalisées en gazéification hydrothermale, jusqu'à ce jour, aucune conception de réacteur à l'échelle industrielle n'a été réalisée, en raison des contraintes liées aux propriétés physico-chimiques de l'eau et des conditions opératoires difficiles à atteindre, hautes températures et pressions, les concentrations élevées en biomasses et catalyseurs augmentent le dépôt de sels et de certaines espèces agressives à la paroi du réacteur, à la longue, toutes ces contraintes provoquent la corrosion du réacteur.

Néanmoins, la température élevée atteinte en gazéification hydrothermale reste faible comparée à d'autres procédés thermo-chimiques tels que la gazéification conventionnelle, la pyrolyse et la combustion, tout en utilisant des biomasses humides, rendant le procédé économiquement plus avantageux en éliminant l'étape de séchage.

La gazéification en eau supercritique est influencée par plusieurs paramètres tels que le type de réacteur et la biomasse, aussi les conditions opératoires ont une grande influence sur les rendements des gaz produits et l'efficacité de l'opération telles que : la température, le temps de séjour, la pression, la concentration en biomasse, la présence et type de catalyseur. Cette partie sera détaillée dans le prochain chapitre.

## CHAPITRE II

### EFFET DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LE PROCEDE DE GAZEIFI- CATION HYDROTHERMALE

#### 2.1. Introduction

Compte tenu de l'importance des paramètres physico-chimiques de l'eau jouant le rôle de solvant et réactif, les conditions opératoires influent fortement le procédé de gazéification hydrothermale tels que température, pression, biomasse, taille des particules de biomasses, temps de réaction, type de réacteur, présence et type de catalyseur. La distribution des gaz produits varie en fonction de ces paramètres, chaque paramètre favorise une ou plusieurs réactions permettant la production d'un gaz souhaité. L'application de la gazéification hydrothermale de la biomasse vise généralement la production de l'hydrogène et l'étude des paramètres opératoires la favorisant. Toutefois, les autres gaz sont aussi importants à produire et avaient suscité l'intérêt des chercheurs pour des études d'optimisation du procédé pour leurs productions.

Dans ce chapitre, nous présenterons une synthèse des travaux sur l'effet des paramètres opératoires : température, temps de séjour, pression, concentration en biomasse et catalyseur, sur la gazéification en eau supercritique. Ainsi que les études d'optimisation réalisées sur différentes biomasses en gazéification hydrothermale.

#### 2.2. Etude des paramètres opératoires

D'après la littérature, la gazéification en eau supercritique est influencée par cinq importants paramètres de fonctionnement du procédé, à savoir, la température, la concentration en biomasse, le temps de séjour, la pression et la présence et type de catalyseur.

##### 2.2.1. Effet de la température

La température présente un effet important sur le mélange gazeux issu du procédé de gazéification en eau supercritique, généralement composé d'hydrogène, monoxyde et dioxyde de carbone, du méthane et quelques hydrocarbures légers. Le reformage à la vapeur du carbone est une réaction endothermique et elle est favorisée par la température

[91]. D'autre part, la réaction de Water Gaz Shift est exothermique, une haute température accélère la réaction inverse, ce qui conduit à une augmentation des fractions du CO [72, 91-92]. La réaction de reformage à la vapeur du CH<sub>4</sub> est endothermique, celle-ci est conduite pour augmenter le rendement de H<sub>2</sub> tout en diminuant celui du CH<sub>4</sub> [83, 93]. De même, la fraction molaire de CO<sub>2</sub> diminue avec l'augmentation de la température, car à haute température, la réaction entre le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub> est favorisée, produisant ainsi du CO et H<sub>2</sub> [94]. Une faible température rend les réactions de reformage à la vapeur et Water Gaz-Shift incomplètes [95] et la réaction de décarboxylation devient dominante, d'où une augmentation de la quantité de CO<sub>2</sub> [86], la formation de méthane augmente aussi, et la production du méthane concurrencera alors celle de l'hydrogène [94].

Plusieurs études se sont intéressées à l'effet de la température sur la quantité et qualité des gaz produits, qui en sont fortement influencés en fonction de la biomasse traitée et aussi des conditions initiales.

Y.J.Lu et al. [96] ont étudié l'effet de la température sur la gazéification en eau supercritique de l'épi de maïs et de carboxy méthyle cellulose dans un réacteur à lit fluidisé. Ils ont observé que lorsque la température augmente de 550°C à 650°C, les rendements en H<sub>2</sub> ont augmenté de 21.78% à 38.42%, mais celui du CO a diminué de 24.15% à 4.1%.

De leur côté, Anand G. Chakinala et al.[86] ont effectué une série d'expériences sur une micro algue dans un réacteur discontinu, de 400 à 700 °C et 24MPa. L'efficacité de la gazéification augmentait de 14% à 82% à 700 °C, la formation de coke était réduite et le gaz dominant était le méthane alors qu'à 400 °C le principal produit était le CO<sub>2</sub>.

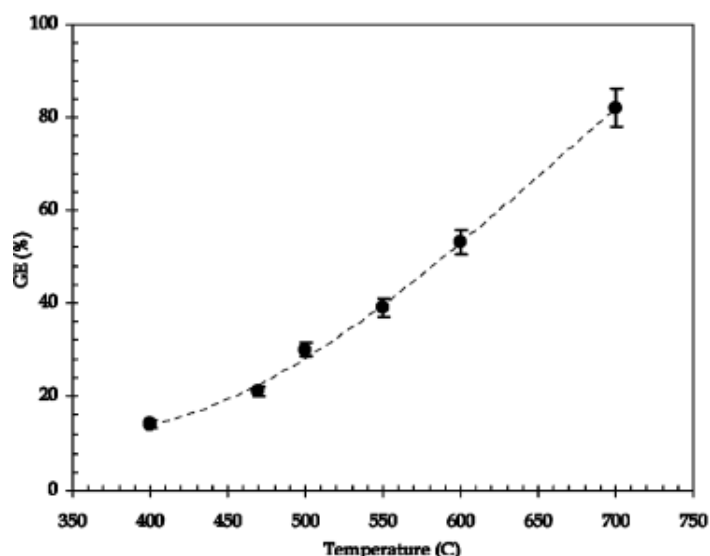
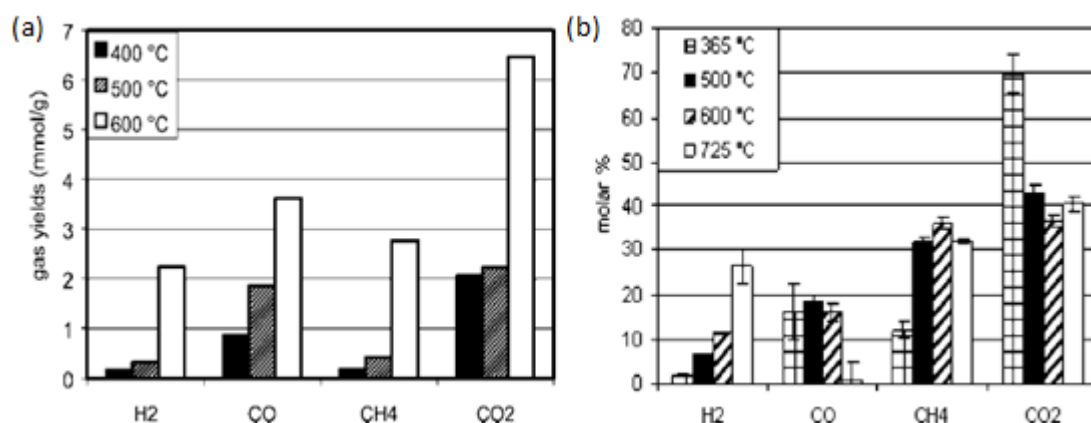


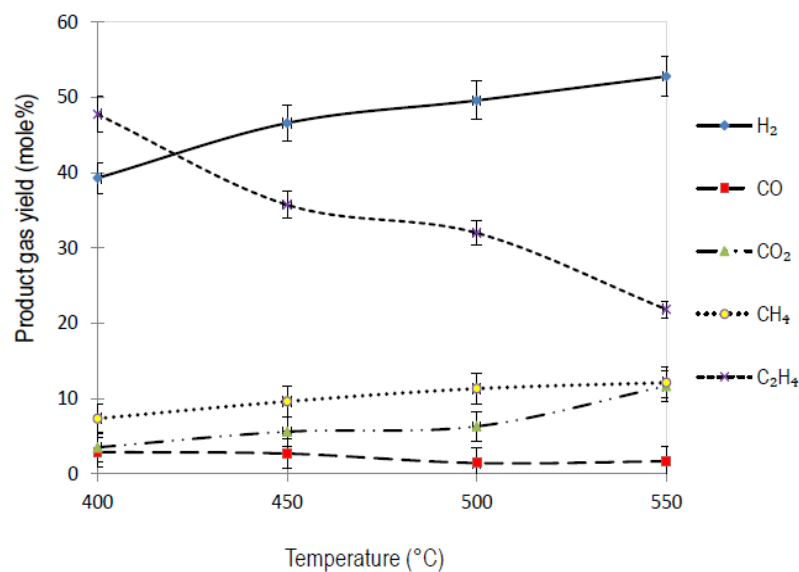
Figure 2.1. Effet de la température sur l'efficacité de gazéification d'une microalgue [86].

Cependant, les résultats de Resende et al.[78] sur la cellulose, réalisés dans un réacteur discontinu ont montré que les rendements en H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> augmentaient pour une augmentation de la température de 400 à 600 °C, alors que la fraction molaire du CO restait presque constante et celle de CO<sub>2</sub> diminuait. La même tendance a été trouvée pour la lignine en milieu supercritique, alors qu'en milieu sous critique, le CO<sub>2</sub> était le principal gaz formé (70%), avec des quantités moindres de CO et de CH<sub>4</sub> alors que H<sub>2</sub> était en état de trace (inférieur à 2%) [79].



**Figure 2.2.** Effet de la température sur la gazéification hydrothermale (a) cellulose : 9wt%, 0.08 g/cm<sup>3</sup>, 5min, (b) : lignine : 9wt%, 0.08 g/cm<sup>3</sup>, 45min [79].

Tapah et al. [97] avaient étudié l'effet de la température sur les gaz produits par gazéification du glycérol dans un réacteur à lit fixe. Les résultats avaient montré que lorsque la température passait de 400 °C à 550 °C, les rendements en H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et CO augmentaient et celui du CH<sub>4</sub> diminuait. Le syngas produit était riche en H<sub>2</sub>.



**Figure 2.3.** Effet de la température sur la gazéification en eau supercritique du glycérol (10 wt%, 23.5MPa) [97].

### 2.2.2. Effet de la concentration initiale en biomasse

La concentration de la biomasse dans une solution à traiter par gazéification en eau supercritique est un paramètre essentiel pour la sélectivité vis-à-vis des gaz produits. Une concentration élevée en biomasse conduit à une proportion inférieure en eau, or en gazéification hydrothermale, l'eau joue le rôle de milieu réactionnel et aussi de réactif dans de nombreuses réactions telles que l'hydrolyse, le reformage à la vapeur et la réaction de Water – Gaz Shift[98]. La réduction de la quantité d'eau peut diminuer le contact de CO avec l'eau et ne peut pas activer suffisamment la réaction WGS, ce qui diminuera la production de CO<sub>2</sub> [55, 99] et H<sub>2</sub>, et améliorera la production de CO [55, 100]. Cependant, à faible rapport vapeur/carbone, le CO est plus susceptible de produire du méthane en consommant de l'hydrogène [9] augmentant ainsi les rendements d'hydrocarbures.

Les concentrations élevées de biomasse ont un effet négatif sur le rendement en gaz et conduisent à des problèmes de colmatage du réacteur dû à la précipitation des sels [55, 101]. D'autre part, de très faibles concentrations initiales en biomasse, nécessiteraient des coûts de pompage élevés. Ce problème a contribué au retard de l'industrialisation de la technologie de gazéification en eau supercritique [102].

La figure 2.4 montre l'effet de la concentration initiale du lactose sur les gaz produits par gazéification en eau supercritique dans un réacteur tubulaire. Le rendement en hydrogène produit a diminué de manière significative avec l'augmentation de la concentration. Le gaz

produit est riche en H<sub>2</sub> seulement à faibles concentrations. Des concentrations plus élevées de biomasse génèrent une augmentation du pourcentage de la formation char, réduisant l'efficacité de la gazéification[95].

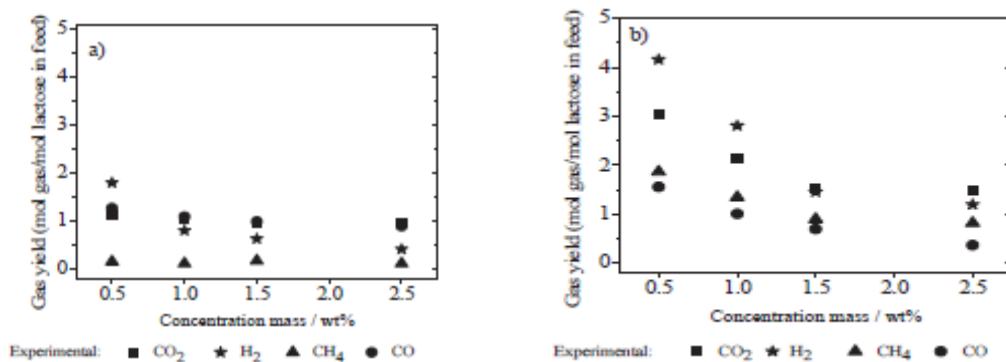


Figure 2.4. Effet de concentration initiale sur la gazéification en eau supercritique du lactose 22.5 MPa, 5 g /min(a) 550°C et (b) 700°C [95].

Une variation de la concentration initiale du charbon brun victorien de 6.8 à 12.7wt % dans des réacteurs discontinu en quartz, a indiqué qu'une concentration plus faible facilite la gazéification du carbone, augmente le rendement total en gaz en produisant plus d'hydrogène et de monoxyde de carbone et moins le dioxyde de carbone et le méthane, entraînant ainsi une augmentation de l'efficacité de gazéification totale. Cette étude suggère qu'une faible concentration combinée à une température élevée favoriseraient les réactions de reformage des gaz, permettant de produire plus d'hydrogène[103].

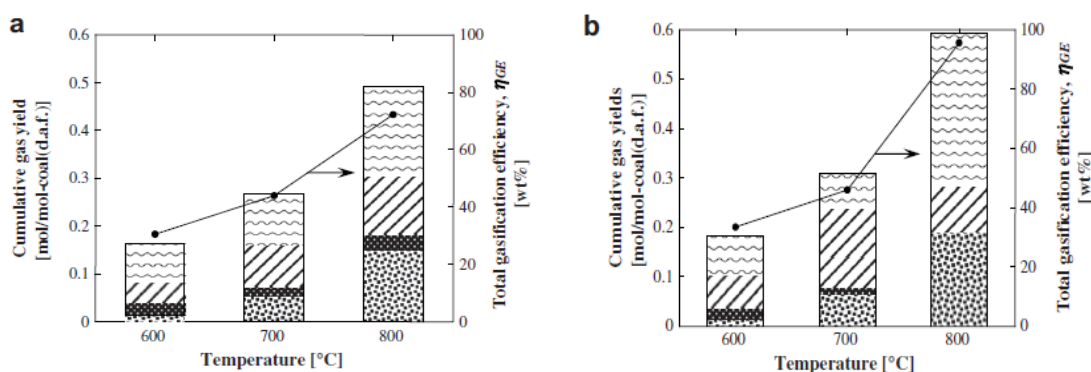


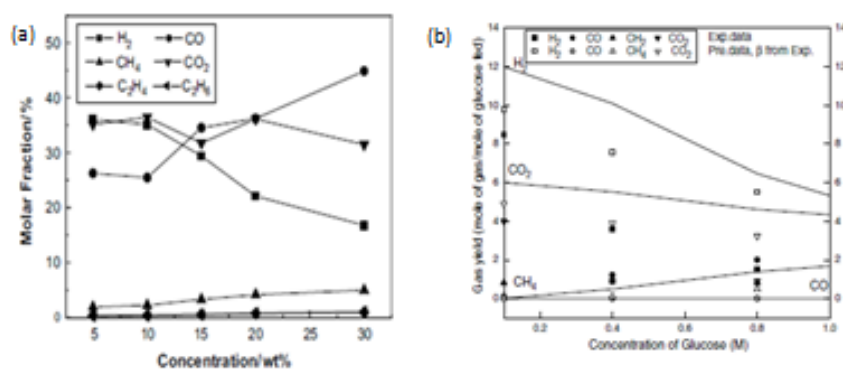
Figure 2.5. Effet de la concentration initiale sur la gazéification en eau supercritique du charbon brun victorien (a) 12.7wt% et (b) 6.8wt% [103].

L'effet de la concentration initiale en paille de blé a été étudié par S. Nanda et al.[98] dans un réacteur tubulaire. L'augmentation de la concentration avait retardé les réactions de reformage à la vapeur, d'où la diminution des rendements en hydrogène et dioxyde de car-



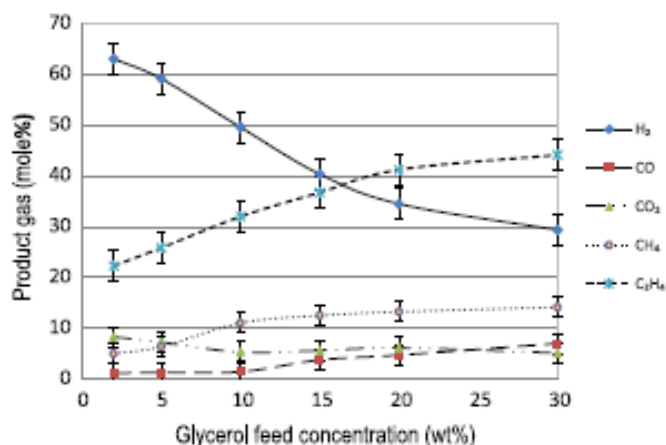
bone. La diminution du taux de produits gazeux issue de la réaction de reformage peut être compensée par les rendements en gaz provenant des réactions de craquage secondaire, y compris la méthanation du  $\text{CO}_2$  qui devient importante à des concentrations élevées en biomasse. Par conséquent, les rendements en  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$  avaient augmenté.

Y.J.Lu et al.[96] et Q.Yan et al. [104] ont étudié l'effet de l'augmentation de la concentration d'une solution de glucose dans des réacteurs tubulaires. Le rendement d'hydrogène diminuait fortement, tandis que les rendements de  $\text{CO}$  et  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  augmentaient proportionnellement avec la concentration en glucose. Les résultats d'Y.J.Lu [96] ont aussi montré une diminution de l'efficacité de la gazéification et le rendement en hydrogène.



**Figure 2.6.** Effet de concentration initiale sur la gazéification en eau supercritique du glucose (a) Y.J.Lu [96] (b) Q.Yan [104].

Une tendance similaire a été trouvée pour le glycérol par Tapal et al. [97], lorsque la concentration est passée de 2 à 30 wt%, à des concentrations élevées, la diminution des rendements en  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}_2$  et l'augmentation de  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$  ont été remarqués, ce qui peut souligner le rôle réduit du WGS en raison de la teneur élevée en carbone dans la solution à traiter. Cela donnerait moins d'eau pour favoriser la formation de  $\text{H}_2$  et aussi le reformage de char est susceptible d'augmenter [97].

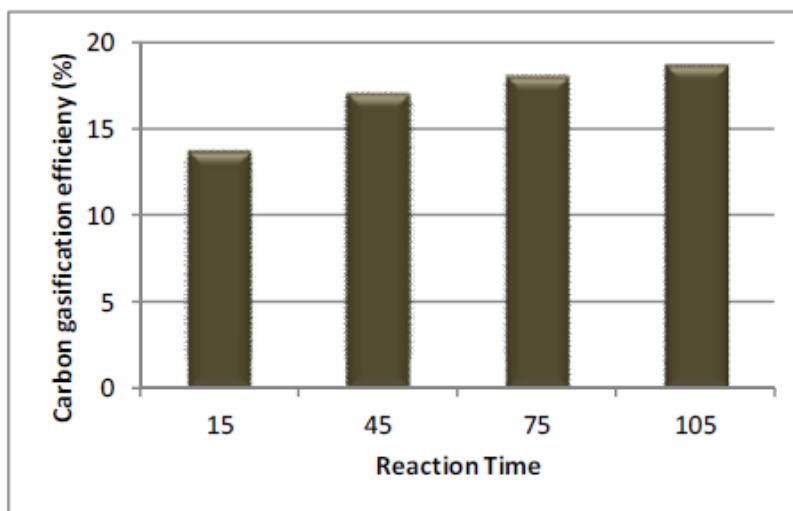


**Figure 2.7.** Effet de la concentration initiale du glycérol sur le procédé de gazéification hydrothermale (500°C, 23.5MPa) [97].

### 2.2.3. Effet du temps de séjour

Le temps de séjour est un paramètre à prendre en considération dans une étude de gazéification hydrothermale, il n'a aucune influence sur la conversion du carbone mais il modifie la distribution des gaz produits, les teneurs en H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> augmentent, tandis que celles du CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> diminuent. Ceci est attribué à la production d'hydrogène via la réaction de Water Gaz-Shift, la méthanisation du dioxyde de carbone et le reformage des composants C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> en méthane [86, 87]. Dans le cas des températures élevées, il n'est pas nécessaire de prendre de long temps de séjour [75]. La gazéification hydrothermale en réacteur discontinu se fait à plus long temps de réaction pour compléter la dégradation de la biomasse sans catalyseur [53, 61]. Par contre, pour les réacteurs tubulaires, le temps de séjour est en fonction du débit d'alimentation [105, 106] et est généralement beaucoup plus court qu'en réacteur discontinu. En outre, le type de réacteur et le régime d'écoulement déterminent le temps de séjour [53].

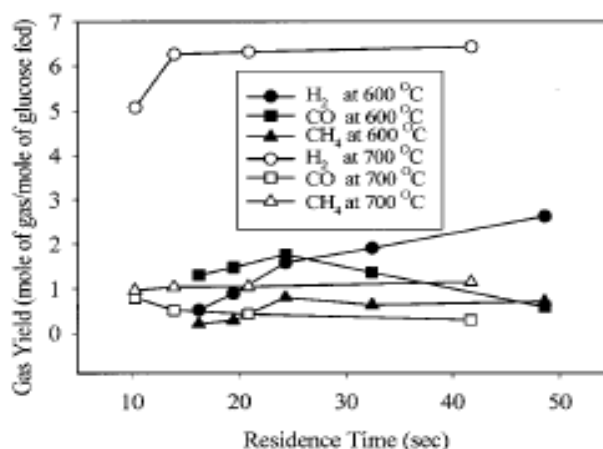
Ebrahimi-Nik et al.[107] ont traité la bagasse de la canne à sucre dans un réacteur discontinu. Les résultats montraient que le gaz produit était principalement du CO<sub>2</sub>. L'augmentation du temps de réaction de 15 à 105 minutes avait entraîné une augmentation de l'hydrogène, du méthane et du dioxyde de carbone alors que le monoxyde de carbone diminuait fortement. La figure 2.8 montre l'augmentation de l'efficacité de la gazéification du carbone en fonction du temps de séjour.



**Figure 2.8.** Variation de l'efficacité de la gazéification du carbone en fonction du temps de séjour (T=400°C, P=25MPa, 9wt% bagasse de canne à sucre) [107].

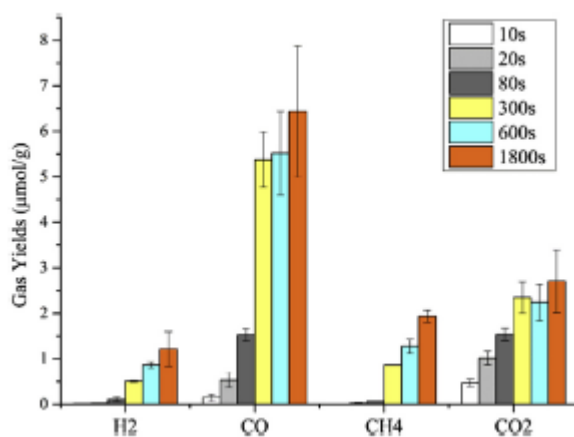
Des résultats similaires ont été trouvés par Guo et al.[54] lors de la gazéification hydrothermale de la sciure de bois à 25MPa et 650 °C dans des mini autoclaves. Les rendements en H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, l'efficacité de la gazéification et l'efficacité de la gazéification du carbone augmentaient fortement en fonction du temps de résidence, mais le carbone organique total (COT) et le rendement en CO diminuaient.

In-Gu Lee et al. [106] ont étudié l'effet du temps de séjour dans un réacteur tubulaire sur le glucose à 600 et 700°C et 28MPa. Une variation du temps de résidence de 10 à 50s avait une légère influence sur les rendements de tous les gaz produits.



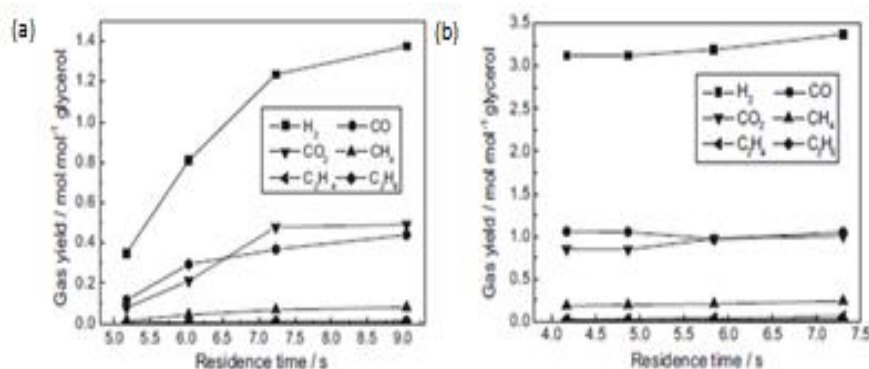
**Figure 2.9.** Effet du temps de séjour sur la gazéification en eau supercritique du glucose à 600 et 700°C (28MPa, 0.6M) [54].

Contrairement aux résultats obtenus par C.Zhu et al.[108] dans un réacteur en quartz à 500°C, pour un temps de séjour de 10 à 1800 s, une augmentation des produits gazeux H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> était remarquée en fonction du temps. L'efficacité de la gazéification était élevée les 300 premières secondes et diminuait ensuite, en raison des phénols et arènes présents dans le produit liquide et qui sont difficiles à gazéifier et peuvent réagir avec d'autres composés et former du charbon.



**Figure 2.10.** Gaz issus de la gazéification supercritique du glucose à différents temps de séjour (500°C, 5wt%, 0.11g/cm<sup>3</sup>) [108].

Concernant le glycérol, S. Guo et al. [75] considéraient qu'une augmentation du temps de séjour peut améliorer significativement la gazéification dans un réacteur tubulaire à 25MPa ; pour une température de 487°C. Lorsque le temps de résidence est passé de 5.2 à 9 s, l'efficacité de la gazéification est passée de 8% à 42% et le rendement en hydrogène a augmenté de 0,35 à 1,35 mol / mol. Par contre, à 567°C, un temps de séjour de 7s était suffisant pour atteindre un maximum d'efficacité de gazéification.



**Figure 2.11.** Effet du temps de séjour sur la gazéification en eau supercritique du glycérol (a) 487°C(b) 567°C [75].

Ceci est en accord avec les résultats d'Anand G. Chakinala et al.[86], pour la gazéification du glycérol à 25MPa dans un réacteur tubulaire, l'efficacité maximale de la gazéification était de 52%, 85% et 96% à des températures de 550, 600 et 650 ° C et à un temps de séjour de 11, 10 et 8s respectivement.

#### 2.2.4. Effet de la pression

Les propriétés de l'eau changent en modifiant la pression, la concentration en produits ioniques et la constante diélectrique augmentent avec une l'augmentation de la pression [68], améliorant ainsi la génération de H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>, ce qui favorise la réaction d'hydrolyse[21]. En conséquence, la vitesse des réactions ioniques augmente et la réaction des radicaux libres est restreinte. La réaction complète dans un solvant comporte trois étapes: la diffusion des molécules de réactif, la transformation chimique et la diffusion des produits[54]. Une augmentation de la pression entraîne une augmentation de la viscosité de l'eau [109], la vitesse de diffusion des solutés dans un solvant donné dépend de la viscosité du solvant, un solvant de viscosité plus élevée limite la diffusion du soluté [53], par la formation d'une cage de solvant autour des molécules de soluté entravant, cet effet augmente avec l'augmentation de la densité de l'eau. Les effets de cage empêchent les réactions de type fission (initiation, décomposition), en retenant les produits naissants dans la cage. Si les produits ne peuvent pas s'échapper de la cage, ils sont plus susceptibles de se recombiner et de régénérer les réactifs, défavorisant ainsi la réaction de décomposition. La cage de solvant peut également réduire le taux de réaction en eau supercritique en isolant les molé-

cules de réactif, empêchant ainsi la réaction soluté-soluté, mais en favorisant les réactions soluté-solvant, telles que l'hydrolyse et réaction de water gaz shift[54].

En outre, une forte pression est en faveur de la réaction de water gaz-shift, de méthanisation du CO et du CO<sub>2</sub>, mais réduit la vitesse de réaction de décomposition de la biomasse par réaction radicalaire [54, 110]. Dans le cas des réacteurs tubulaires, à des pressions plus élevées, l'augmentation de la densité conduit à une augmentation du temps de séjour[110].

Peu de chercheurs ont étudié l'effet de la pression sur la gazéification hydrothermale, comparé aux autres facteurs. Une série d'expériences a été réalisée par EkinKipçak et al. [111] sur les déchets d'huiles d'olives (OMW) dans un réacteur tubulaire à 550 °C pour un temps de résidence de 60 s. Le débit d'effluents gazeux et le carbone organique totale diminuaient lorsque la pression passait de 300 à 100 bars, le taux de dioxyde de carbone augmentait et la teneur en méthane diminuait. Jayant B. Gadhe et al. [110] ont trouvé la même tendance, en étudiant la gazéification de 10 % en poids de méthanol, à un débit de 0,5 ml / min à 700 ° C, dans un réacteur tubulaire. Lorsque la pression passait de 34 à 276 bars, les fractions de H<sub>2</sub>, CO et CO<sub>2</sub> diminuaient alors que celle du CH<sub>4</sub> augmentait.

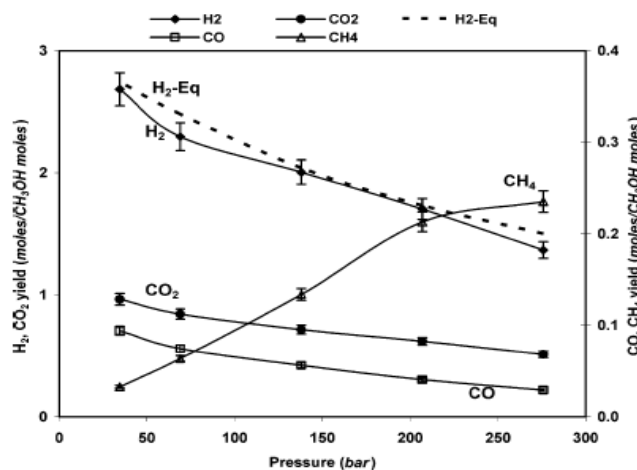


Figure 2.12. Effet de la pression sur les gaz produits (700°C, 10wt%, 0.5mL/min) [111].

En revanche, les résultats d'Ayhan Demirbas[112] montraient clairement une augmentation de H<sub>2</sub> et CO, alors que le CO<sub>2</sub> diminuait avec une augmentation de la pression de 23 à 48MPa. L'étude concernait la gazéification dans un réacteur discontinu des biomasses réelles suivantes : coquille d'amande, coquille de noix de coco, coquille de noisette, coquille de tournesol et coquille de noix.

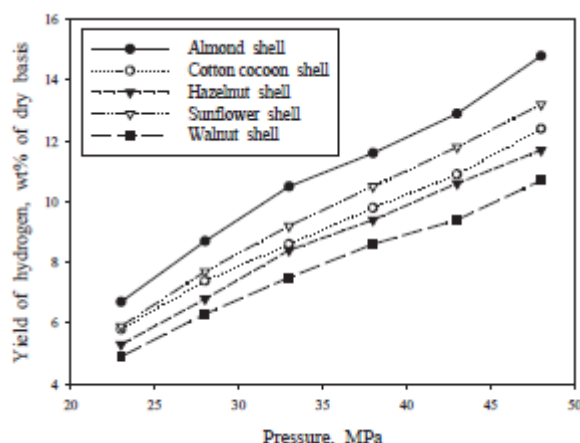


Figure 2.13. Hydrogène produits de différentes biomasses à différentes pression [112].

De leur côté, C. Cao et al. [55] n'ont trouvé aucun changement significatif sur les fractions gazeuses issue de 9,5wt% de liqueur noire à 550°C dans un réacteur tubulaire, avec une variation de la pression de 19 MPa à 28 MPa. L'efficacité de la gazéification (GE) et l'efficacité de la gazéification du carbone(CE) avaient légèrement augmenté. Q. Yan et al. [104] ont aussi observé que la pression n'avait pas d'effet important sur la gazéification de glucose à 600°C, dans un intervalle d'étude allant de 20 à 35 MPa. Des résultats similaires ont été trouvés par Q. Wu [53] lors de son étude de l'effet de la pression sur le procédé de gazéification hydrothermale du glycérol de 20 à 28MPa dans un réacteur discontinu, les rendements en gaz sont à peu près stables avec une légère diminution du rendement en dioxyde de carbone.

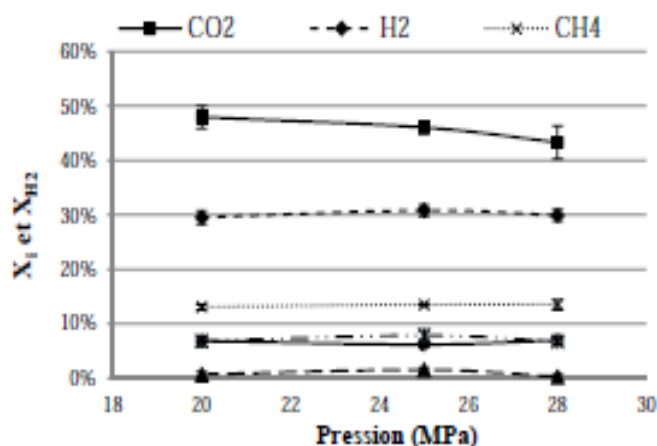


Figure 2.14. Influence de la pression sur le taux de conversion du carbone en gaz ( $X_i$ ) et le taux de conversion de l'hydrogène ( $X_{H_2}$ ) (525°C, 5wt% glycérol+1.5wt%  $K_2CO_3$ ) [53].

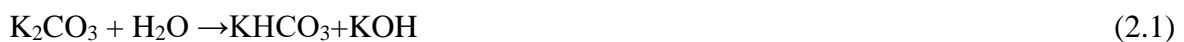
Les résultats n'ont pas la même tendance et changent d'une étude à une autre, cette différence pourrait être attribuée au type de réacteur, de biomasse et à l'intervalle de pression étudié.

### 2.2.5. Effet des catalyseurs

Sachant que la réaction de gazéification en eau supercritique est endothermique, l'apport d'énergie rend le procédé coûteux. Afin de réduire le coût, on diminue la température et la pression nécessaire pour produire les gaz combustibles et on active la réaction par l'utilisation de catalyseur. De plus, l'emploi d'un catalyseur augmente la sélectivité en hydrogène et / ou méthane [15, 102]. Un bon catalyseur assure une rupture rapide de la liaison C-C, en particulier pour ouvrir les cycles aromatiques (phénols), et en même temps dissocier H<sub>2</sub>O pour produire des radicaux O et OH réactifs sur la surface du catalyseur. Ces radicaux vont ensuite se combiner avec les C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> adsorbés, et enfin libérer CO et CO<sub>2</sub>. Les atomes d'hydrogène adsorbés provenant de la scission de l'eau et des fragments coupés de C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> se combinent pour former H<sub>2</sub>; ces catalyseurs promouvaient les réactions du water gaz shift, et l'hydrogénation du CO et CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O [15]. Donc, selon le catalyseur choisi, le mélange gazeux issu de la gazéification hydrothermale sera riche en H<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub>, ces catalyseurs ont été classés en catalyseurs homogènes et hétérogènes.

#### a) Catalyseurs Homogènes

Les catalyseurs homogènes comprennent essentiellement les catalyseurs alcalins et hydroxydes comme K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH, NaOH. La caractéristique principale des catalyseurs homogènes est qu'ils sont capables d'accélérer la réaction de water gaz shift, en augmentant la production des formiates qui réagissent avec de l'eau pour produire plus d'hydrogène et de dioxyde de carbone [54, 93, 113], comme montré ci-dessous pour le cas du K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> :



Le K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a été utilisé pour la gazéification en eau supercritique des déchets solides de diogène [114], charbon bitumineux [93], tige de coton, épi de maïs et déchets de tanneries [115], la cellulose [54] et le glycérol [53].



Les résultats ont montré une augmentation significative de la production de H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> et une diminution de CO et CH<sub>4</sub>. L'ajout du K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> avait facilité le reformage à la vapeur et la réaction de water gaz shift. D'un autre côté, l'équilibre de la réaction de méthanation est décalé et le méthane est consommé pour produire plus d'hydrogène et de dioxyde de carbone.

La gazéification hydrothermale du lignite [116], pyrocatechol [113], des déchets organiques industriels (vinasses et huiles de coupe) [117] et du glycérol [84] ont été étudiés en présence de KOH comme catalyseur. Les résultats ont montré une augmentation importante de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et une diminution du CO avec l'addition du catalyseur, celui-ci conduit à la formation de formates (un produit intermédiaire de la réaction de water gaz shift), qui par la suite se dégrade en hydrogène et en dioxyde de carbone. Une fois la quantité optimale du catalyseur dépassé, les carbonates sont formés, ce qui conduit à une réduction de CO<sub>2</sub> en phase gazeuse [113, 116]. Les réactions catalytiques de KOH sur la réaction de water gaz shift sont les suivantes [113, 118] :



Un effet similaire a été trouvé pour le lithium hydroxyde (LiOH), avec une production moindre de gaz [113].

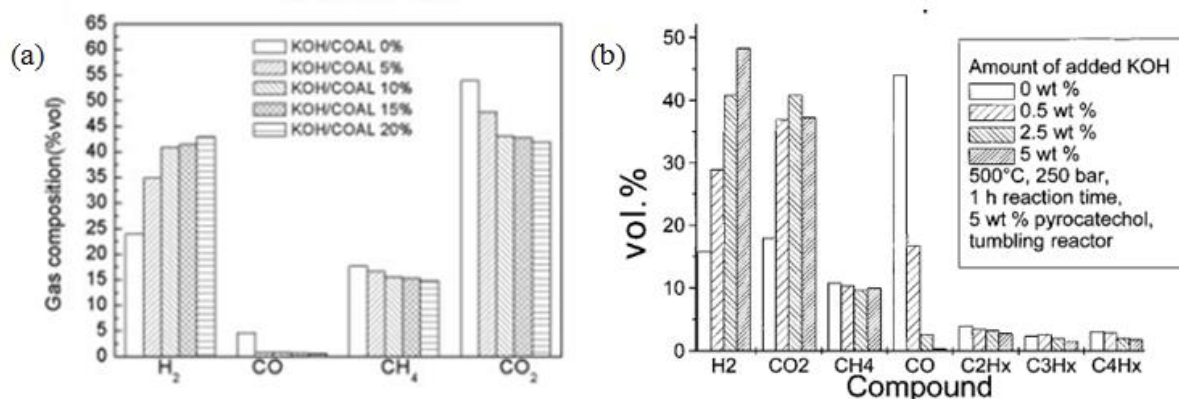


Figure 2.15. Effet du KOH sur la gazéification en eau supercritique de (a) le lignite [115] et du (b) pyrocatechol [113].

L'effet catalytique du NaOH sur la lignine [119] a montré que les rendements en H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> étaient améliorés, le rendement en CO était remarquablement faible, ceci est probablement dû à l'amélioration de la décomposition de la lignine pour former du CO (2.10) pour produire de l'hydrogène et du dioxyde de carbone grâce à la réaction de water gaz shift (2.11).



En outre, il a été constaté que la décarboxylation a été favorisée en présence de NaOH. L'augmentation de la concentration en NaOH jusqu'à une valeur optimale conduit à une forte diminution de la teneur en carbone. Les réactions (2.13) et (2.14) montrent la capture de CO<sub>2</sub> (réaction de décarboxylation) lorsque le NaOH est utilisé [120] :

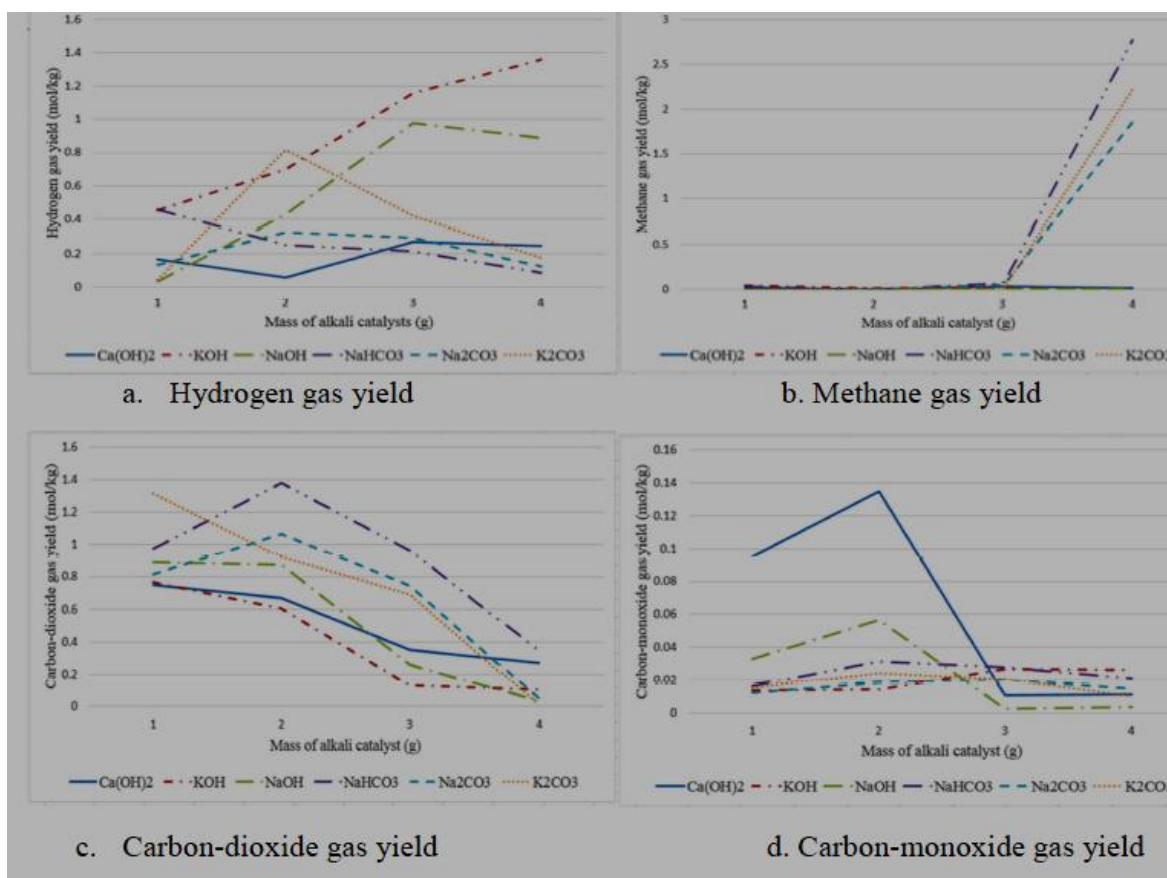


La capture du CO<sub>2</sub> s'est montrée très importante par l'ajout du catalyseur Ca(OH)<sub>2</sub> [54, 93], les rendements en CO<sub>2</sub> et CO étaient très faibles, le Ca(OH)<sub>2</sub> n'était pas seulement un catalyseur, mais également un sorbant de CO<sub>2</sub> qui a été capturé sous forme de CaCO<sub>3</sub>.



Ce catalyseur est légèrement soluble dans l'eau liquide ambiante, créant une surface de contact médiocre (entre le catalyseur et la biomasse), entraînant une faible imprégnation de ce dernier dans la biomasse, ce qui affaiblit son activité catalytique [93].

Certains chercheurs ont testé l'effet de plusieurs catalyseurs homogènes (NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) [93, 120] sur le procédé de gazéification en eau supercritique. Le KOH a généralement eu les effets catalytiques les plus élevés sur le rendement en hydrogène. La réaction water gaz shift est favorisée en milieu basique, la présence KOH libère davantage les ions OH<sup>-</sup> en solution aqueuse, ce qui tend à augmenter la basicité du milieu, augmentant ainsi la possibilité d'une plus grande formation de sel de formiate, cela favorise une production plus élevée d'hydrogène, l'effet de NaOH est proche de celui du KOH. De plus, NaOH, KOH et Ca(OH)<sub>2</sub> ont inhibé et supprimé le goudron et la formation de charbon [121].



**Figure 2.16.** Effet des catalyseurs homogène sur les gaz produits de la gazéification en eau supercritique des déchets alimentaires (400°C, 24MPa, 38.75g et 10min) [120].

L'effet des métaux alcalins chlorides (LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl) s'est montré faible comparé à celui du KOH et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, l'effet catalytique des chlorures de métaux alcalins est grâce à leur conversion en un carbonate (2.15 et 2.16), et la participation ultérieure du carbonate à la réaction de water gas shift[120].



D'autres catalyseurs comme le Trona (NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2H<sub>2</sub>O), la boue rouge (résidu contenant de l'oxyde de fer provenant de la production d'aluminium) ont été utilisés. Le Trona a un effet catalytique semblable à celui du K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, alors que la boue rouge a une faible influence comparé aux Trona et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [115].

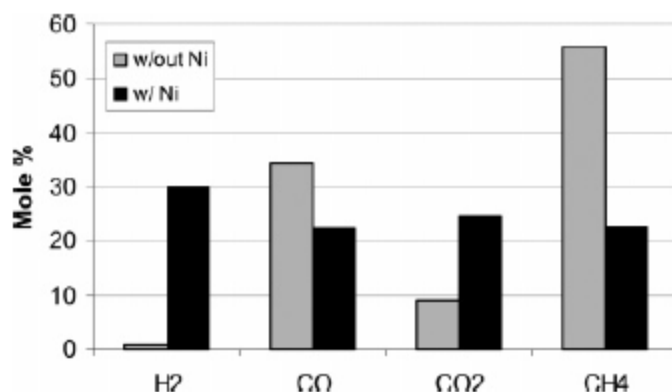
Il est clair que ces catalyseurs alcalins pourraient modifier le processus de réaction en accélérant la réaction de water gas shift, et atteindre un rendement élevé en hydrogène, mais peuvent aussi causer une corrosion, un colmatage ou un encrassement[118]. De plus, ils

ont l'inconvénient d'une récupération difficile à partir du flux d'effluent, ce qui pourrait rendre le processus coûteux[122].

### b) Catalyseurs Hétérogènes

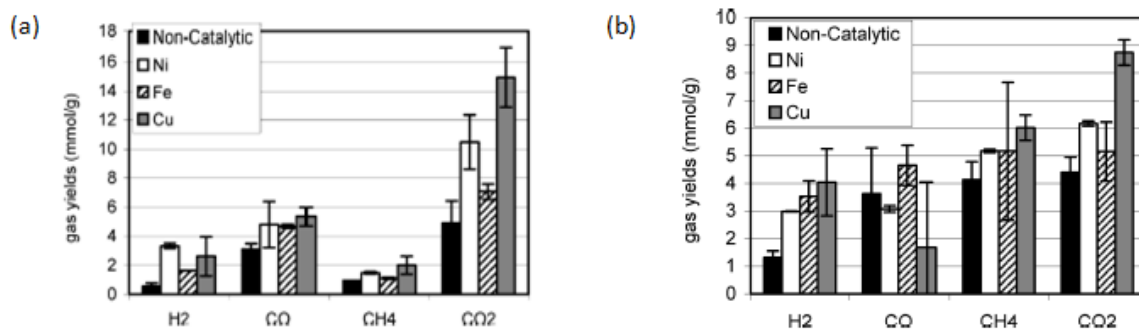
Les catalyseurs métalliques hétérogènes ont l'avantage d'être facile à récupérer, ce qui aiderait à réduire leur coût [68]. Les catalyseurs hétérogènes les plus utilisés sont : le nickel, Raney nickel, cuivre et fer.

Le nickel s'est montré très actif pour plusieurs types de biomasse telle que le guaiacol [123], le phénol [123] et la cellulose [124], lignine [125]. Ce catalyseur réduit en grande partie la formation de goudron à travers la réaction de craquage et favorise les réactions de water-gaz shift, méthanation et hydrogénation, conduisant à un rendement plus élevé en produit gazeux, en particulier H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> [57].



**Figure 2.17.** Effet d'un fil de Ni sur la composition du gaz provenant du SCWG de guaiacol à 500 ° C pendant 5 min [123].

Le nickel a fourni le rendement le plus élevé en hydrogène et en méthane, ce qui montre son activité catalytique élevée [124]. Cependant, sa désactivation est inévitable en raison de l'adsorption des particules des produits intermédiaires sur la surface du catalyseur dans le processus [125], mais elle est possible en associant du nickel à un métal stable (le cuivre, l'argent et l'étain)[126].



**Figure 2.18.** Effet des métaux sur les gaz produits par gazéification hydrothermale (a) cellulose (500°C, 5wt%, 10min, 0.08g/cm<sup>3</sup>) [123], (b) lignine (600°C, 5wt%, 15 min, 0.08g/cm<sup>3</sup>) [125].

D'après les données de la littérature, les oxydes métalliques sont des catalyseurs hétérogènes peu utilisés en gazéification hydrothermale, L.Tapah et al [56] se sont intéressés à l'oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) qui s'est montré très efficace et sélectif pour la production d'hydrogène.

L'efficacité des catalyseurs en gazéification hydrothermale peut être grandement améliorée par l'utilisation de matériaux de support stables à long terme dans de l'eau supercritique. Les meilleurs supports pour SCWG comprennent le charbon actif, la zircone monoclinique, l'oxyde de titane et l'alumine α [126]. Différents supports (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, charbon actif, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> et MgO) [127] ont été testés pour un catalyseur à base de Ni. Ils ont découvert que l'activité catalytique du Ni variait dans l'ordre de ses matériaux de support tels que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > TiO<sub>2</sub> > charbon actif > ZrO<sub>2</sub> > MgO.

Le mur du réacteur peut jouer un rôle catalytique sur le procédé, l'effet catalytique de la paroi d'un réacteur tubulaire en Hastelloy C-276 (composé de Ni, ainsi que de Mo, Cr, Co et d'autres métaux) réduit la réaction de reformage à la vapeur, conduisant à la diminution de l'hydrogène et l'augmentation du méthane [83]. La comparaison entre un réacteur en inconel et en hastelloy a montré que le réacteur en inconel catalyse fortement la réaction de water gas shift; contrairement au réacteur avec le mur Hastelloy qui n'a aucun effet sur cette réaction [128]. Le tableau 2.1. Récapitule quelques travaux en gazéification hydrothermale catalytique.

**Tableau 2.1.** Travaux réalisés en gazéification hydrothermal catalytique.

Type de Catalyseur	Biomasses	Type de réacteur	Conditions opératoires	Catalyseurs	Maximum de H <sub>2</sub> produit (mmol/g)	Références
Catalyseurs Hétérogènes	Glucose	Discontinu	575-725°C, 28MPa	Ni/Charbon actif	Haute sélectivité pour la production de H <sub>2</sub>	Lee IG et al. [129]
	Cellulose	Discontinu	400°C, 25MPa, 20min	Ni	1.2	T. Yoshida et al.[125]
	Lignine				0.17	
	Cellulose	Cellule endiamant	350°C, 16.5 MPa	Ni	74%	Z. Fang et al.[130]
	Lignine	Discontinu	600°C, 9wt%, 0,05 g/cm <sup>3</sup> , 15 min	Ni	1	Fernando L. P. Resende et al.[124]
				Cu	0.9	
Fe				0.27		
Catalyseurs Homogènes	Eaux usées	Tubulaire à lit fluidisé	480-540°C 25MPa	Sans catalyseur	9.3	Chen Y et al.[131]
				NaOH	12.6	
				KOH	15.5	
				K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	14	
				Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11.3	
	Déchets de fruits et résidu agroalimentaire	Discontinu	600°C, 45 min 23–25 MPa, 1 : 10 rapport biomasse, eau	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4.8 mmol/g pour la noix de coco	S. Nanda et al.[132]
	Fructose	Réacteur continue	700 °C, 25 MPa, 60 s et 4 wt%	Sans catalyseur	3.26 mol/mol	S. Nanda et al.[133]
				KOH	10.67 mol/mol	
NaOH				9.86 mol/mol		

### 2.3. Optimisation des conditions opératoires

Dans l'objectif d'une identification des paramètres pertinents pour ce processus et une compréhension de base du mécanisme de réaction, une étude d'optimisation de ces paramètres doit être réalisée pour rendre le processus économiquement avantageux. A ce titre, plusieurs méthodes d'optimisation ont été utilisées en gazéification hydrothermale. Les méthodes thermodynamiques comprennent deux approches.

L'approche stœchiométrique nécessitant la connaissance du mécanisme réactionnel avec les vitesses de réaction de tous les produits chimiques et espèces impliquées clairement défini [68] et basée sur l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique [73]. Lorsque l'équilibre stœchiométrique n'est pas atteint, l'approche stœchiométrique donne la limite des conditions pour une réaction de gazéification connue plutôt que la composition réelle du gaz produit.

Deux modèles mathématiques ont été développés et utilisés dans la même étude par Letellier et al.[134]. Le premier modèle était sur la base de l'hypothèse d'équilibre chimique utilisée pour prédire le produit sortant du réacteur. L'autre modèle était utilisé pour prédire les étapes de séparation à la sortie du réacteur. Marias et al. [135] avaient développé un modèle qui permettait la prédiction simultanée des phases solides, liquides et gazeuses produites au cours de la gazéification hydrothermale avec les besoins en énergie.

En revanche, la méthode non stœchiométrique nécessite des informations uniquement sur la température de réaction, la pression et une composition élémentaire de la matière première. Certaines de ces données sont directement disponibles à partir de l'analyse finale du flux [68].

Tang et Kitagawa [136] avaient appliqué une méthode non stœchiométrique basée sur la minimisation de l'énergie libre de Gibbs avec l'équation d'état Peng – Robinson. Le modèle a été utilisé pour estimer la composition de la biomasse et des produits issus de la gazéification supercritique à l'équilibre et pour étudier l'effet de trois paramètres sur le rendement en  $H_2$  qui était favorisé par une température élevée, basses pression et concentration de la matière première. Les mêmes paramètres ont été étudié par Khan Tushar et al.[137] en utilisant Aspen plus, l'effet le plus dominant était celui de la température, pendant que la pression n'avait montré aucun effet significatif et la concentration avait un effet négatif sur le rendement en hydrogène produit. Un autre modèle a été développé dans Aspen plus pour différentes biomasses réelles et modèles par J.Louw et al.[138] traitant



l'influence et l'optimisation de la composition, la concentration en biomasse (en termes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène) et de la température sur la production d'hydrogène et de méthane.

Bien que plusieurs études aient été effectuées pour déterminer les conditions opératoires optimales pour la production d'un gaz donné à partir d'une biomasse quelconque, la plupart des résultats étaient analysés de manière à étudier l'effet d'un seul paramètre tout en maintenant les autres constants, ils sont limités au sens où la plupart d'entre eux avaient négligé les effets d'interaction potentiels entre ces paramètres. Les interactions peuvent avoir un impact significatif et leur importance peut même dépasser l'effet du paramètre seul [127], ceci est l'un des avantages des plans d'expériences qui permettent de réduire le nombre d'expériences à réaliser au laboratoire minimisant ainsi le coût de l'étude, et conduisant à la détermination des conditions opératoires optimales pour différents objectifs.

L'étude du procédé par plan central composite a révélé qu'une température plus élevée est souhaitable pour la production d'hydrogène [84, 139-140] ainsi que la concentration en biomasse et en catalyseur [140]. Cependant, la pression n'avait pas eu d'effet significatif sur le rendement en hydrogène. L'effet de l'interaction entre la température et la concentration en biomasse [84] ou le rapport eau/biomasse [139] s'est montré significatif sur la production d'hydrogène en absence [139] ou présence de catalyseur [84].

D'autres études avaient été réalisées par plan Box Behnken [141] et plan factoriel [142], il en résulte qu'une température élevée et une durée de séjour longue, une concentration d'alimentation plus faible ainsi que des débits d'alimentation plus faibles étaient favorables pour la production d'hydrogène. Le tableau 2.2 regroupe les travaux réalisés en gazéification hydrothermale par plan d'expérience en précisant les facteurs étudiés et les objectifs d'optimisation.



CHAPITRE II EFFET DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LE PROCEDE DE  
GAZEIFICATION HYDROTHERMALE

**Tableau 2.2.** Travaux réalisés en gazéification hydrothermale en utilisant les plans d'expériences.

Méthode d'optimisation	Biomasse	Réacteur	Facteurs étudiés	Intervalles d'études	Conditions optimales	Objectif d'optimisation
Central Composite	Glycérol brut [84]	Tubulaire	Température	300-600°C	500°C	27.9 % moles d'hydrogène
			Concentration en biomasse	1-5wt%	7wt%	
			Charge en catalyseur KOH	0-3 mol/l	2.39 mol/l	
	Lignine [139]	Discontinu	Température	399-651 ° C	651 ° C	1.60 mmol de H <sub>2</sub> / g de bio-masse
			Pression	23-29 MPa	25MPa	
			Rapport eau/ biomasse	3-8	3.9	
Algues [140]	Tubulaire	Température	700-900 ° C	851 ° C	18.77 moles de H <sub>2</sub> / kg de bio-masse	
		Charge de catalyseur ZnO-Ni-CaO	5-20wt%	16.4wt%		
		Temps de réaction	15-40 min	28.8 min		
Box-Behnken	Micro Algues [141]	Discontinu	Température	355-405°C	405°C	21.1 mol% de H <sub>2</sub>
			Concentration initiale	1-8wt%	1.4wt%	
			Temps de réaction	15-45min	45min	
Factoriel complet	Déchets d'huiles d'olives [142]	Tubulaire	Température	550-700 ° C	700 ° C	112.5 ± 6.2 mol H <sub>2</sub> / kg de biomasse sèche
			Concentration d'aliment (DCO)	7.1-23.5 gO <sub>2</sub> / l	7.8 ±0.1 gO <sub>2</sub> / l	
			Temps de réaction	14.6-52.8 s	40.8 s	

Il ressort de la synthèse des travaux présentée sur le tableau précédent que tous les travaux utilisant des plans d'expériences avaient étudiés au maximum l'effet de trois paramètres opératoires sur la production d'hydrogène ou au plus le méthane comme objectif d'optimisation, or, pour une meilleure compréhension du procédé, une étude qui regrouperait tous les facteurs étudiés séparément ainsi que plusieurs objectifs ou réponses serait souhaitable.

#### **2.4. Conclusion**

L'étude de l'effet des paramètres opératoires a une importance primordiale dans une étude de gazéification hydrothermale et l'utilisation de la méthodologie des plans d'expérience permet de diminuer le nombre des expériences et d'obtenir un produit optimal. D'après cette synthèse des travaux antérieurs, il est clair que chacun des facteurs présentés dans ce chapitre exerce une certaine influence sur le procédé, qui dépend souvent du type de réacteur, de la biomasse étudiée ou même de l'intervalle d'étude. Toutefois et le plus souvent trois des facteurs sont examinés dans une même étude et aucun travail n'avait exploré tous les facteurs influençant la SCWG dans une même étude. De plus, dans les études d'optimisation les travaux fixaient souvent comme objectif l'hydrogène comme gaz produit, l'efficacité de la gazéification (GE), le carbone organique totale (COT) ou le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du gaz produit, mais aucune étude n'avait traité tous ces indicateurs de performance de la gazéification hydrothermale ensemble, d'autant plus les autres gaz produits sont aussi important.

Afin d'activer la gazéification, différents catalyseurs ont été utilisés et qui ont montré une certaine sélectivité sur les quantités et qualités des gaz produits ainsi que sur l'efficacité de gazéification, néanmoins, aucun travail n'a exploré l'effet d'un mélange de deux catalyseurs ou plus sur la sélectivité et la production des gaz.

## CHAPITRE III

### MATERIELS ET METHODES

#### 3.1. Introduction

Le présent chapitre est consacré à la présentation de la méthodologie suivie pour la réalisation du travail et l'obtention des résultats. Pour la partie modélisation, des programmes Mathcad ont été élaborés pour résoudre le modèle cinétique et obtenir les profils de température et de composition utilisant des méthodes numériques et fonctions intégrées de Mathcad. Concernant la partie expérimentale, une grande partie du travail a été réalisée au centre RAPSODEE, à l'école des mines d'Albi pour l'étude de la gazéification en eau supercritique : étude paramétrique, optimisation du procédé et aussi la formulation du catalyseur. Concernant la production du glycérol brut, elle a été réalisée au laboratoire de recherche LIPE de notre faculté.

Une description détaillée des produits, matériel utilisé, le protocole expérimental, les différentes méthodes d'analyses employées pour la réalisation de la gazéification en eau supercritique, les catalyseurs, le réacteur batch utilisé et les réponses mesurées, seront présentés dans ce chapitre. Aussi, ces études paramétriques, d'optimisation et de formulation ont été réalisées via des plans d'expériences adaptés à chaque objectif visé. Cette méthodologie expérimentale sera donc résumée dans ce chapitre afin de faciliter la présentation de ses résultats.

#### 3.2. Produits chimiques utilisés

Les propriétés physico-chimiques du glycérol et des catalyseurs utilisés dans cette étude, ainsi que la production du glycérol seront présentées dans la partie suivante.

##### 3.2.1. Caractéristiques physico-chimiques du Glycérol

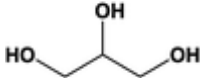
Comme mentionné dans les chapitres précédents, beaucoup de travaux sur le traitement et valorisation de la biomasse se sont intéressés au glycérol pur (biomasse

modèle) et brut. Les critères de choix, la structure chimique ainsi que les propriétés physico-chimiques du glycérol sont présentés dans les tableaux 3.1 et 3.2 respectivement.

**Tableau 3.1.** Caractéristiques du glycérol pur et brut.

Glycérol Pur	Glycérol brut[56]
La disponibilité au niveau du laboratoire	Un sous produit de la production de biodiesel
Faible cout	Un matériau renouvelable et propre
Stabilité en milieu supercritique	Une voie d'accès aux produits chimiques (l'acide glycérique, la dihydroxyacétone).
Non toxique, permet de produire des gazvalorisable (H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> ....)	

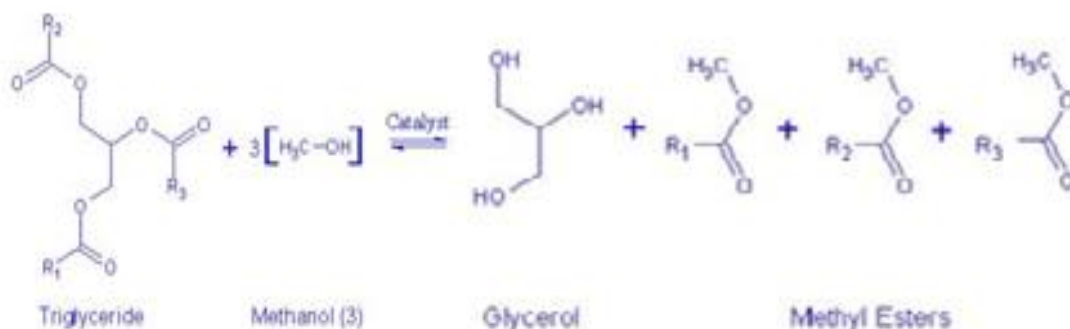
**Tableau 3.2.** Caractéristiques physico-chimiques du glycérol.

<b>Nom Usuel</b>	Glycérol (1, 2, 3-propanetriol ou glycérine)
<b>Formule empirique</b>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
<b>Structure</b>	
<b>Masse Molaire</b>	92.11 g/mol
<b>Masse Volumique</b>	1.2604 g/cm <sup>3</sup>
<b>Solubilité dans l'eau</b>	Miscible à l'eau en toutes proportions
<b>Odeur et couleur</b>	Inodore et incolore
<b>Provenance</b>	Sigma Aldrich

### 3.2.2 Production du glycérol brut

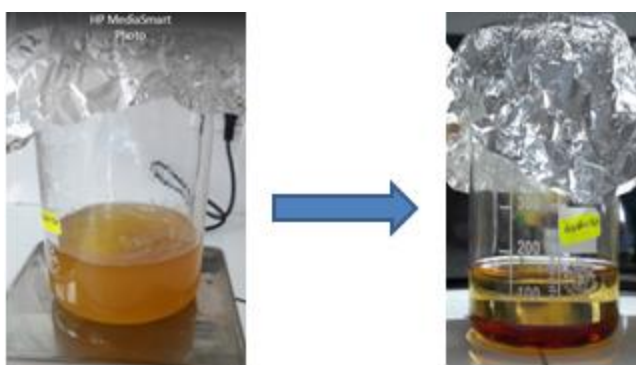
Le glycérol est le composant principal des triglycérides, présent dans la graisse animale, l'huile végétale ou huile brute. Le glycérol est dérivé du savon ou de la production de biodiesel [143].

Le procédé le plus courant de la production de biodiesel est celui de la transestérification d'huiles végétales et le glycérol est un sous-produit de la réaction. Généralement, la production de 100 kg de biodiesel produit environ 10 kg de glycérol, avec une pureté d'environ 50 à 55% [144]. La réaction de transestérification est schématisée sur la figure 3.1



**Figure 3.1.** Production du glycérol brut [143].

Pour notre travail, la production du glycérol brut a été réalisée avec une huile algérienne Elio produite par Cevital à base de soja et de tournesol. On met en réaction, 500 mL d'huile avec 100mL de méthanol en présence de 1,75g d'hydroxyde de potassium (KOH) comme catalyseur. Ces trois réactifs sont mélangés à l'aide d'un agitateur magnétique et chauffés jusqu'à une température de 60°C pendant 30 minutes [145]. Après réaction, on sépare le glycérol du biodiesel par simple décantation. Les résultats de la gazéification en eau supercritique du glycérol brut sont présentés en annexe C.



**Figure 3.2.** Production du glycérol brut

### 3.2.3 Catalyseurs

Les expériences menées dans le cadre de cette recherche et dans diverses conditions ont requis trois catalyseurs différents. Le tableau ci-dessous regroupe ces réactifs qui ont été utilisés dans la gazéification en eau supercritique du glycérol.

**Tableau 3.3.** Caractéristiques physico-chimique des catalyseurs utilisés.

Produit	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Provenance
Hydroxyde de potassium	KOH	56.11	98%	2.044	Prolabo
Hydroxyde de calcium	Ca(OH) <sub>2</sub>	74.09	96 %	2.24	Merck
Oxyde ferrique	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159.68	97%	5.24	Sigma Aldrich

L'hydroxyde de potassium sous forme de pastille blanche a été utilisé dans toutes les expériences (plan factoriel, plan central composite et plan de mélange de catalyseur). L'hydroxyde de calcium une poudre blanche cristalline et l'oxyde ferrique une poudre rouge ont été utilisé avec l'hydroxyde de potassium dans un plan de mélange de catalyseurs. Ces trois catalyseurs ont été choisis en raison de leur disponibilité et faible coût, ainsi que leur recommandation par la littérature. Une recherche bibliographique détaillée sur ces catalyseurs a été élaborés dans le chapitre 2.

### 3.3. La méthodologie des plans d'expériences

La planification des expériences ne date que du XX<sup>ème</sup> siècle, développée tout d'abord en agronomie avec les travaux de Fisher, puis dans diverses branches de la recherche industrielle en particulier en chimie puis en mécanique. Un des grands intérêts des plans d'expériences est de pouvoir réduire le nombre d'expériences à effectuer en les choisissant judicieusement. Le plan d'expérience représente une grande méthodologie statistique pour recueillir des données, il s'agit de provoquer des résultats, ou « réponses », en faisant varier intentionnellement certains « facteurs » dans le but d'étudier le modèle liant la réponse aux facteurs.

Un facteur est une variable considérée comme influant sur le résultat expérimental.

Une réponse est un résultat expérimental, qui peut être un objectif sous forme d'une donnée de sortie.

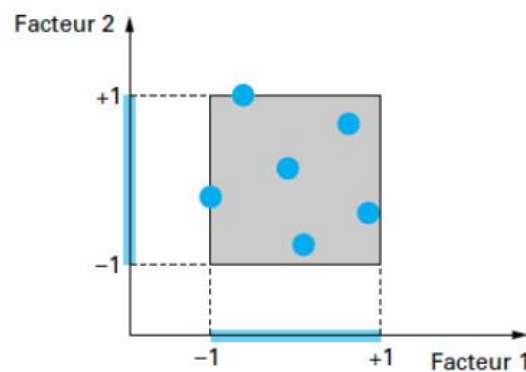
L'objectif général des plans d'expériences peut être défini de la façon suivante : Minimiser le coût d'obtention d'une information fiable, faire le minimum d'essais et obtenir le

maximum de précision sur les résultats visés, déterminer quels sont les facteurs influents, trouver pour quelles valeurs on peut obtenir une valeur optimale de la réponse [146, 147].

Selon l'objectif visé de l'étude, il existe plusieurs types de plans d'expériences et nous nous limiterons à ceux utilisés durant la réalisation de ce travail.

### 3.3.1. Le plan factoriel

C'est un plan utilisé pour les études paramétrique et de criblage. Un plan factoriel complet est un plan dans lequel les chercheurs mesurent les réponses pour toutes les combinaisons de niveaux de facteurs. Avec pour chaque facteur 2 niveaux, le minimum noté -1 et le maximum noté +1. Pour un plan factoriel complet, un domaine d'étude pour deux facteurs est représenté par la figure 3.3.



**Figure 3.3.** Domaine d'étude pour un plan factoriel complet à deux facteurs [148].

Le nombre d'essais nécessaires dans le cadre d'un plan factoriel complet à deux niveaux est égal à  $2^k$  où  $k$  correspond au nombre de facteurs. Plus le nombre de facteurs figurant dans un plan factoriel à deux niveaux augmente, plus le nombre d'essais nécessaires augmente rapidement [149].

Le modèle mathématique postulé est un modèle du premier degré par rapport à chaque facteur et prend en compte les interactions entre facteurs avec différentes combinaisons :

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \dots + a_{ij\dots z} X_i X_j \dots X_z \quad (3.1)$$

Où : Y est la réponse

- $X_i$  représente le niveau attribué au facteur  $i$ .

- $a_0, a_i, a_{ij}$  sont les coefficients du modèle mathématique.
- $a_{ij}$  est l'interaction entre les facteurs  $i$  et  $j$ .

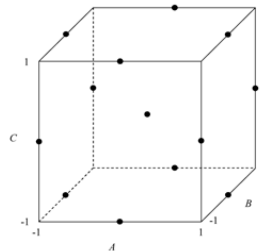
### 3.3.2. Les plans d'optimisation ou de surface de réponse

Les méthodes de surface de réponse sont utilisées pour trouver les paramètres de facteur (conditions de fonctionnement) qui produisent la "meilleure" réponse, on les appelle aussi les plans d'optimisation. Il existe deux types de surfaces de réponse: les modèles composites centraux et les modèles Box-Behnken [150].

Les points de conception du plan Box-Behnken sont situés au milieu des sous-zones de la dimension  $k-1$ . Dans le cas de trois facteurs, par exemple, les points sont situés au milieu des bords du domaine expérimental. Ces conceptions nécessitent trois niveaux par facteur  $(-1, 0, +1)$ . La conception peut être suffisante pour s'adapter à un modèle quadratique comprenant des effets carrés et des effets d'interaction entre les facteurs. La forme générale du modèle quadratique s'écrit comme suit [151]:

$$Y = X_0 + \sum_{i=1}^k a_i X_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k a_{ij} X_i X_j \quad (3.2)$$

La figure suivante montre un exemple de modèle Box-Behnken avec trois facteurs:



**Figure 3.4.** Plan Box-Behnken avec trois facteurs.

Une conception composite centrale consiste en une partie "cube" composée des points d'une conception factorielle;  $2K$  points axiaux et des points centraux (où  $K$  est le nombre de facteurs). C'est un plan à 5 niveaux par facteur  $(-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha)$ , comme montré sur la figure du cas de 2 facteurs.[150]:



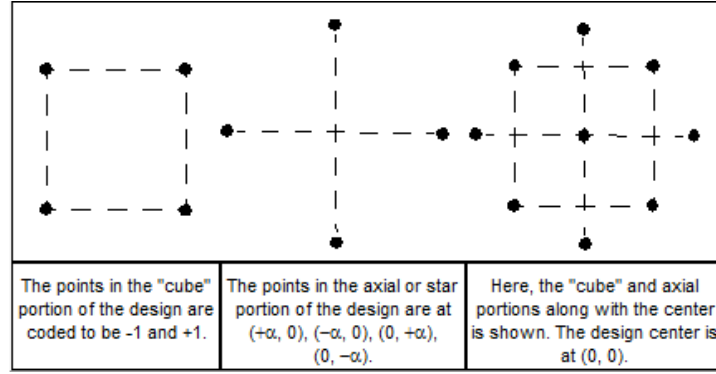


Figure 3.5. Plan Central composite.

### 3.3.3. Plans d'expériences utilisés au cours de la thèse

Cette partie regroupe tous les plans d'expériences utilisés avec les intervalles d'étude et matrices des plans, ainsi que le modèle cinétique de la gazéification en eau supercritique du glycérol.

#### a) Modèle cinétique de la gazéification hydrothermale du glycérol

La première partie du travail concerne la modélisation par Mathcad 14 pour résoudre la cinétique de la gazéification hydrothermale du glycérol développé par Guo et al. [76], les réactions (1.15-1.21) étaient supposées du pseudo-premier ordre. Le système d'équations différentielles pour tous les produits et réactions est le suivant :

$$\frac{dC_{C_3H_8O_3}}{dt} = -K_1 C_{C_3H_8O_3} - K_2 C_{C_3H_8O_3} \quad (3.3)$$

$$\frac{dC_{Int}}{dt} = K_1 C_{C_3H_8O_3} + K_2 C_{C_3H_8O_3} - K_3 C_{Int} C_{H_2O} - K_4 C_{Int} C_{H_2O} - K_5 C_{Int} \quad (3.4)$$

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = 2K_1 C_{C_3H_8O_3} + K_2 C_{C_3H_8O_3} + 3K_3 C_{Int} C_{H_2O} + 5K_4 C_{Int} C_{H_2O} + K_6 C_{CO} C_{H_2O} - 3K_7 C_{CO} C_{H_2} \quad (3.5)$$

$$\frac{dC_{CO}}{dt} = K_2 C_{C_3H_8O_3} + 2K_3 C_{Int} C_{H_2O} + K_5 C_{Int} - K_6 C_{CO} C_{H_2O} - K_7 C_{CO} C_{H_2} \quad (3.6)$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = K_1 C_{C_3H_8O_3} + 2K_4 C_{Int} C_{H_2O} + K_6 C_{CO} C_{H_2O} \quad (3.7)$$

$$\frac{dC_{CH_4}}{dt} = K_5 C_{Int} + K_7 C_{CO} C_{H_2} \quad (3.8)$$

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = K_2 C_{C_3H_8O_3} - K_3 C_{Int} C_{H_2O} - 3K_4 C_{Int} C_{H_2O} - K_6 C_{CO} C_{H_2O} + K_7 C_{CO} C_{H_2} \quad (3.9)$$

La nomenclature des variables qui représente des concentrations des différentes espèces ayant réagit ou étant produits durant le procédé, les constantes de vitesses apparentes ( $k_i$ ) et les énergies d'activations ( $E_{a_i}$ ) sont représentées sur les tableaux 3.4 et 3.5.

**Tableau 3.4.** Nomenclatures des variables des équations différentielles développées pour la gazéification hydrothermale du glycérol.

<b>Variables</b>	<b>Nomenclature des concentrations (mol/l)</b>
$C_{C_3H_8O_3}$	Concentration du glycérol
$C_{Int}$	Concentration de l'espèce intermédiaire
$C_{H_2}$	Concentration de l'hydrogène
$C_{CO}$	Concentration du monoxyde de carbone
$C_{CO_2}$	Concentration du dioxyde de carbone
$C_{CH_4}$	Concentration du méthane
$C_{H_2O}$	Concentration de l'eau

**Tableau 3.5.** Energies d'activation et constantes de vitesses apparentes pour toutes les réactions de gazéification en eau supercritique du glycérol [152].

<b>Réactions</b>	<b><math>k_i</math></b>	<b><math>E_{a_i}</math> (kJ/mol)</b>
1	$10^{2.60}$	53300
2	$10^{2.76}$	59800
3	$10^{6.63}$	114100
4	$10^{6.15}$	109600
5	$10^{4.13}$	66700
6	$10^{2.11}$	76500
7	$10^{4.42}$	74300

### **b) Plan Box-Behnken utilisé dans l'optimisation des résultats du modèle cinétique**

La validation du modèle sera présentée dans le chapitre 4. Les résultats du modèle ont été utilisés pour étudier l'effet de trois paramètres nommés : température, temps de séjour et concentration en glycérol sur plusieurs réponses, par plan Box-Behnken sur les intervalles présentés dans le tableau 3.6, la matrice du plan Box Behnken est présenté sur le tableau 3.7.

**Tableau 3.6.** Intervalles et valeurs codées et réelles étudiés.

Variables	Unités	Symboles	Niveaux et intervalles		
			-1	0	1
Temps de séjour	s	ts	4	7	10
Concentration du glycérol	wt %	Ci	5	7.5	10
Température	°C	T	500	575	650

**Tableau 3.7.** Matrice du Plan Box Behnken selon les intervalles étudiés.

Expériences	Valeurs codées			Valeurs Expérimentales		
	<i>ts</i>	<i>Ci</i>	<i>T</i>	<i>ts</i> (s)	<i>Ci</i> (Wt%)	<i>T</i> (°C)
1	-1	-1	0	4	5	575
2	1	-1	0	10	5	575
3	-1	1	0	4	10	575
4	1	1	0	10	10	575
5	-1	0	-1	4	7.5	500
6	1	0	-1	10	7.5	500
7	-1	0	1	4	7.5	650
8	1	0	1	10	7.5	650
9	0	-1	-1	7	5	500
10	0	1	-1	7	10	500
11	0	-1	1	7	5	650
12	0	1	1	7	10	650
13	0	0	0	7	7.5	575
14	0	0	0	7	7.5	575
15	0	0	0	7	7.5	575

Dans tous nos travaux, les réponses des plans étudiés étaient :

- Efficacité de la gazéification (GE)
- Rendement en Gaz produits (GY)
- Pouvoir calorifique inférieur (PCI)

Avec :

L'efficacité de la gazéification exprimée en pourcentage, elle correspond au rapport entre la masse totale des gaz produits et la masse initiale de la biomasse.

$$GE = \frac{\text{Masse totale des gaz produits}}{\text{Masse initiale de la biomasse}} \quad (3.10)$$

Le rendement en gaz produit ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ) est calculé en ramenant le nombre de mole d'un gaz  $i$  au nombre de mole initiale de la biomasse.

$$\text{Gas produit(GY)} = \frac{\text{nombre de mole d'un gaz } i}{\text{nombre de mole initiale de la biomasse}} \quad (3.11)$$

Le pouvoir calorifique inférieur d'un combustible (ou d'un carburant) est l'énergie par unité de masse libérée par sa combustion, à pression constante et dans les conditions normales de températures et de pression (c'est-à-dire à  $0^\circ C$  et sous une pression de 1013mbar), en supposant que les fumées contiennent de la vapeur d'eau[153].

Le pouvoir calorifique inférieur d'un mélange de gaz est calculé comme suit [53]:

$$PCI = \frac{\sum PCI_i \text{ mol de gaz } i}{\text{mol de biomasse}} \quad (3.12)$$

Les pouvoirs calorifiques inférieurs des différents gaz produits par la gazéification en eau supercritique du glycérol sont représentés dans le tableau 3.8.

**Tableau 3.8.** Pouvoir calorifique inférieur des gaz [154].

Gaz	$H_2$	$CO$	$CH_4$	$C_2H_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$C_4H_{10}$
Pouvoir calorifique inférieur (kJ/mol)	242.7	283.4	803.3	1323.97	1437.11	2044.13	2653.6

### c) Plan factoriel utilisé dans l'étude paramétrique expérimentale

La deuxième partie concerne l'étude expérimentale de l'effet de cinq paramètres opératoires sur le procédé de gazéification hydrothermale selon un plan factoriel complet ( $2^5=32$ expériences). Cette partie a été réalisée au laboratoire RAPSODEE durant un premier stage. L'étude a permis d'obtenir un modèle mathématique du premier degré représentant les réponses (3.10 - 3.12) ainsi que le carbone organique totale (COT) calculé par l'équation (3.13) [53].

$$COT = x \times M_c \times [C_x H_y O_z] \quad (3.13)$$

Où  $M_c$  est la masse atomique du carbone en g/mol

$[C_xH_yO_z]$  est la concentration de la biomasse en mol /L

Le COT en g de carbone par L de solution.

Les paramètres étudiés ou facteurs de l'étude sont: la température, la pression, le temps de séjour, la concentration initiale de la solution de glycérol et la présence de catalyseur. Les intervalles d'étude ou niveaux et la matrice du plan factoriel sont représentées dans les tableaux ci-dessous :

**Tableau 3.9.** Niveaux et intervalles des facteurs du plan factoriel

Facteurs	Unités	Symboles	Niveaux et intervalles	
			-1	1
Température	°C	T	458	542
Temps de séjour	min	ts	40	90
Concentration initiale en glycérol	Wt %	Ci	10	19
Pression	MPa	P	23	27
Présence de catalyseur	Wt%	Cat	0.6022	1.475

La matrice du plan factoriel utilisé est présenté sur le tableau 3.10, en valeurs codées et expérimentales:

**Tableau 3 .10.** Matrice du plan factoriel complet

Exp	Valeur codée					Valeur expérimentale				
	T	ts	Ci	P	Cat	T	ts	Ci	P	Cat
1	-1	-1	-1	-1	-1	458	40	10	23	0.6022
2	1	-1	-1	-1	-1	542	40	10	23	0.6022
3	-1	1	-1	-1	-1	458	90	10	23	0.6022
4	1	1	-1	-1	-1	542	90	10	23	0.6022
5	-1	-1	1	-1	-1	458	40	19	23	0.6022
6	1	-1	1	-1	-1	542	40	19	23	0.6022
7	-1	1	1	-1	-1	458	90	19	23	0.6022
8	1	1	1	-1	-1	542	90	19	23	0.6022
9	-1	-1	-1	1	-1	458	40	10	27	0.6022
10	1	-1	-1	1	-1	542	40	10	27	0.6022

11	-1	1	-1	1	-1	458	90	10	27	0.6022
12	1	1	-1	1	-1	542	90	10	27	0.6022
13	-1	-1	1	1	-1	458	40	19	27	0.6022
14	1	-1	1	1	-1	542	40	19	27	0.6022
15	-1	1	1	1	-1	458	90	19	27	0.6022
16	1	1	1	1	-1	542	90	19	27	0.6022
17	-1	-1	-1	-1	1	458	40	10	23	1.475
18	1	-1	-1	-1	1	542	40	10	23	1.475
19	-1	1	-1	-1	1	458	90	10	23	1.475
20	1	1	-1	-1	1	542	90	10	23	1.475
21	-1	-1	1	-1	1	458	40	19	23	1.475
22	1	-1	1	-1	1	542	40	19	23	1.475
23	-1	1	1	-1	1	458	90	19	23	1.475
24	1	1	1	-1	1	542	90	19	23	1.475
25	-1	-1	-1	1	1	458	40	10	27	1.475
26	1	-1	-1	1	1	542	40	10	27	1.475
27	-1	1	-1	1	1	458	90	10	27	1.475
28	1	1	-1	1	1	542	90	10	27	1.475
29	-1	-1	1	1	1	458	40	19	27	1.475
30	1	-1	1	1	1	542	40	19	27	1.475
31	-1	1	1	1	1	458	90	19	27	1.475
32	1	1	1	1	1	542	90	19	27	1.475

#### d) Plan central composite utilisée dans l'optimisation expérimentale

La deuxième partie expérimentale avait comme but l'optimisation de la gazéification supercritique du glycérol. Elle a été réalisée en utilisant la méthodologie de surface de réponse (MSR) avec un plan central composite pour optimiser les mêmes paramètres que le plan factoriel et les mêmes réponses. Les cinq niveaux du plan central composite (CCD) ainsi que la matrice expérimentale utilisée sont donnés dans les tableaux 3.11 et 3.12.

**Tableau 3.11.** Niveaux et intervalles des facteurs du plan central composite

Facteurs	Unités	Symboles	Niveaux et intervalles				
			-2.38	-1	0	+1	+2.38
Température	°C	T	400	458	500	542	600
Temps de séjour	min	ts	5.5	40	65	90	124.5
Concentration initiale en glycérol	Wt %	Ci	3.8	10	14.5	19	25.21
Pression	MPa	P	20.2	23	25	27	29.76
Présence de catalyseur	Wt%	Cat	0	0.6	1.0375	1.475	2.078

**Tableau 3.12.** Matrice expérimentale du Plan central composite

Exp	T	ts	Ci	P	Cat
1	458	40	10	23	0.6
2	542	40	10	23	0.6
3	458	90	10	23	0.6
4	542	90	10	23	0.6
5	458	40	19	23	0.6
6	542	40	19	23	0.6
7	458	90	19	23	0.6
8	542	90	19	23	0.6
9	458	40	10	27	0.6
10	542	40	10	27	0.6
11	458	90	10	27	0.6
12	542	90	10	27	0.6
13	458	40	19	27	0.6
14	542	40	19	27	0.6
15	458	90	19	27	0.6
16	542	90	19	27	0.6
17	458	40	10	23	1.475
18	542	40	10	23	1.475
19	458	90	10	23	1.475
20	542	90	10	23	1.475
21	458	40	19	23	1.475

---

22	542	40	19	23	1.475
23	458	90	19	23	1.475
24	542	90	19	23	1.475
25	458	40	10	27	1.475
26	542	40	10	27	1.475
27	458	90	10	27	1.475
28	542	90	10	27	1.475
29	458	40	19	27	1.475
30	542	40	19	27	1.475
31	458	90	19	27	1.475
32	542	90	19	27	1.475
33	400.107	65	14.5	25	1.0375
34	599.893	65	14.5	25	1.0375
35	500	5.54	14.5	25	1.0375
36	500	124.46	14.5	25	1.0375
37	500	65	3.7971	25	1.0375
38	500	65	25.2029	25	1.0375
39	500	65	14.5	20.2432	1.0375
40	500	65	14.5	29.7568	1.0375
41	500	65	14.5	25	0
42	500	65	14.5	25	2.07806
43	500	65	14.5	25	1.0375
44	500	65	14.5	25	1.0375
45	500	65	14.5	25	1.0375
46	500	65	14.5	25	1.0375
47	500	65	14.5	25	1.0375
48	500	65	14.5	25	1.0375
49	500	65	14.5	25	1.0375
50	500	65	14.5	25	1.0375
51	500	65	14.5	25	1.0375
52	500	65	14.5	25	1.0375

---



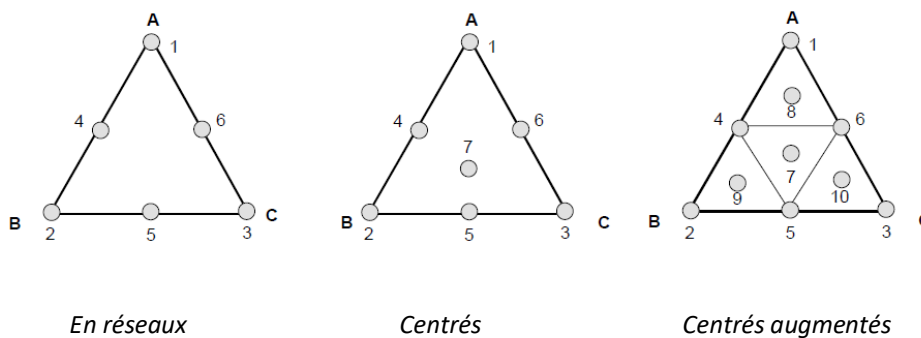
### e) Plan de mélange de catalyseurs

Les propriétés d'un mélange dépendent de sa composition, il est fréquent, en génie des procédés, que l'on veuille lier une réponse ou propriété aux concentrations des divers constituants. Les facteurs d'étude des plans de mélanges sont les proportions des constituants du mélange. Or, ces constituants ne sont pas indépendants les uns des autres. La somme des proportions d'un mélange est toujours égale à 100%, ou en terme de fraction :  $\sum x_i = 1$ , c'est donc la contrainte du plan imposée aux facteurs.

Dans ce travail, nous avons aussi étudié l'effet de la formulation du catalyseur en utilisant trois composés : hydroxyde de potassium (KOH), calcium hydroxyde ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) et Oxyde ferrique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sur les réponses cités précédemment, à savoir : les rendements en gaz produits, efficacité de gazéification, pouvoir calorifique inférieur. L'utilisation d'un plan de mélange est très appropriée pour ce type d'étude. Pour les trois composés étudiés, on obtient un modèle mathématique quadratique comme suit :

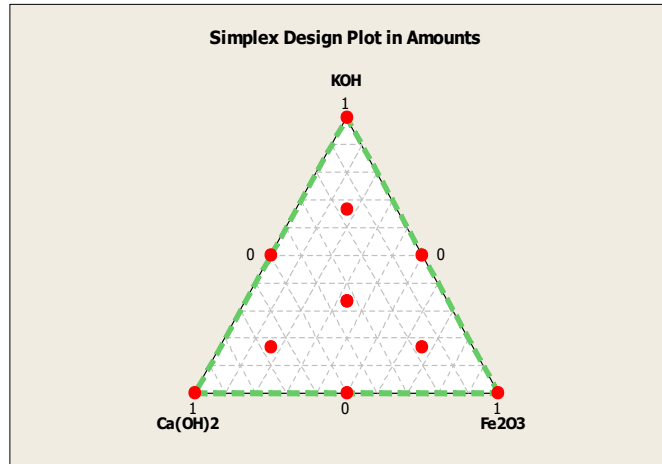
$$Y = b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{13} X_1 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{23} X_2 X_3 \quad (3.14)$$

Il existe plusieurs manières de disposer les points expérimentaux dans le domaine d'étude: plans de mélanges en réseaux (Simplex lattice designs), plans de mélanges centrés (Simplex-Centroid Designs), plans de mélanges centrés augmentés (Augmented Simplex-Centroid Designs). Dans le cas d'un mélange de trois constituants, les produits purs sont aux sommets du triangle, les mélanges binaires sont représentés par les côtés du triangle[155].



**Figure 3.6.** Types de plan de mélange

Le plan de mélange centré augmentés (simplex centroid augmented) a été utilisé avec répétition du point au centre, ce qui nous mène à 11 expériences avec différentes compositions de catalyseurs tout en maintenant les autres conditions opératoires fixes (500°C, 25MPa, 14.5wt% en glycérol et 65 minutes), la figure ci-dessous, générée par le logiciel Minitab 16, montre le plan utilisé à trois composants.



**Figure 3.7.** Tracé du plan de mélange centré augmenté pour trois composants.

Les facteurs d'étude étant les fractions massiques des catalyseurs étudiés pour formuler un mélange pour catalyser la gazéification en eau supercritique du glycérol, toutes les autres conditions opératoires ont été maintenues fixes. Le tableau 3.13 donne la matrice expérimentale du plan utilisé.

**Tableau 3.13.** Matrice du plan de mélange centré augmenté

Exp	Fractions			Concentration massique		
	KOH	Ca(OH) <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KOH	Ca(OH) <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	1.000	0.000	0.000	2%	0%	0%
2	0.000	1.000	0.000	0%	2%	0%
3	0.000	0.000	1.000	0%	0%	2%
4	0.500	0.500	0.000	1%	1%	0%
5	0.500	0.000	0.500	1%	0%	1%
6	0.000	0.500	0.500	0%	1%	1%
7	0.333	0.333	0.333	0.67%	0.67%	0.67%
8	0.667	0.167	0.167	1.33%	0.33%	0.33%
9	0.167	0.667	0.167	0.33%	1.33%	0.33%

10	0.167	0.167	0.667	0.33%	0.33%	1.33%
11	0.333	0.333	0.333	0.67%	0.67%	0.67%

### 3.3.4. Tests statistiques de signification et de validation des modèles

Après la réalisation des expériences selon les plans utilisés, un traitement des données a été réalisé en utilisant Minitab 16 pour l'obtention des modèles, des graphiques des effets et aussi pour une validation statistique des résultats, celle-ci a été réalisée selon plusieurs méthodes.

Habituellement, un modèle mathématique est validé avec un facteur de corrélation  $R^2$  qui doit être proche ou égale à 1, ce facteur mesure l'adéquation entre le modèle et les résultats expérimentaux.

La valeur de P (valeur de probabilité statique)  $<0.05$  détermine l'importance relative d'un paramètre. Plus la valeur P d'un paramètre est petite, plus le paramètre est significatif [83]. Aussi, la valeur de « t » test de Student détermine la significativité d'un effet, le «  $t_{critique}$  » est déterminé par la table de Student avec un risque  $\alpha=5\%$ , et le degré de liberté  $\nu = n-p$  (n est le nombre d'expériences réalisées, p est le nombre d'effet y compris la constante), l'effet est dit significatif lorsque  $t_i > t_{critique}(\alpha, \nu)$ . Ce test permet de tracer le graphique de Pareto des effets pour déterminer la magnitude et l'importance d'un effet. C'est un graphique à barres verticales dans lequel les valeurs sont tracées par ordre décroissant de fréquence relative, de gauche à droite.

En effet, le graphique de Pareto est utile pour analyser les variables qui ont le plus grand impact sur une réponse donnée et permet de prendre une décision en fonction de l'objectif de l'étude. En outre, il peut classer tous les facteurs et leurs interactions et montrer les facteurs significatifs en traçant une ligne de référence de la valeur du test de Student  $t_{critique}$ , Tout effet ou interaction dépassant cette ligne de référence est potentiellement significatif [151, 155].

Pour un maximum de réponse souhaitée l'optimizer de Minitab16 est utilisé pour déterminer les conditions optimales pour le plan central composite et la formulation de catalyseur pour le plan de mélange de catalyseur.

### 3.4. Calcul des quantités de solution introduite

Les conditions de température et pression, concentration en biomasse et en catalyseur sont fixées par les plans d'expériences selon les intervalles d'étude choisis. Le calcul des masses introduites est basé sur la densité de l'eau pure (en raison de l'excès d'eau par rapport à la biomasse) à la température et la pression de l'expérience et le volume total du réacteur (5ml). Les densités d'eau en conditions supercritiques ont été calculées par le programme développé par N.Benmekhlouf et al.[156] basé sur les modèles de l'association internationale (IAPWS) d'estimation des propriétés de l'eau [157]. La masse introduite est calculée comme suit :

$$m_{\text{solution}} = \rho_{\text{eau}}(T_{\text{exp}}, P_{\text{exp}}) \times V_{\text{réacteur}} \quad (3.15)$$

Le volume de la solution introduit est calculé par l'équation (3.16) :

$$V_{\text{solution}} = \frac{m_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}(T_{\text{amb}}, P_{\text{atm}})} \quad (3.16)$$

Etant donné que la densité de l'eau à la température ambiante et pression atmosphérique en ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) est égale à une unité le volume de la solution, le volume de la solution est donc égale à la masse de la solution. Les masses de glycérol et de catalyseur sont calculées en multipliant les concentrations massiques en glycérol( $C_i$ ) et en catalyseurs par la masse de la solution.

$$m_{\text{gly}} = m_{\text{solution}} \times C_i \quad (3.17)$$

### 3.5. Le Réacteur

Le réacteur utilisé est un réacteur de type batch avec un volume interne de 5mL, en acier inoxydable (de type 316 Ti) et qui permet d'atteindre une température et pression maximale de 600°C et 30 MPa, respectivement. Le réacteur est composé de deux parties: un corps et un capuchon contenant un trou pour libérer le gaz pendant l'ouverture du réacteur (Figure 3.8).



**Figure 3.8.** Réacteur batch de 5ml (mini autoclave)

La surveillance de la température et de la pression à l'intérieur du réacteur est impossible. La pression est induite par le volume de solution initialement introduit.

### 3.6. Protocole expérimental

Une fois que la solution de glycérol est préparée et les conditions opératoires fixées selon le plan d'expériences à utiliser avec présence, ou non de catalyseur, elle est introduite dans le mini autoclave à l'aide d'une micro pipette. Puis, le réacteur est fermé manuellement (Figure 3.9) puis placé dans le système ouverture/fermeture.

Le système ouverture/fermeture (Figure 3.9) est composé d'un corps où le réacteur est placé et recouvert d'un chapeau avec des visses, la fermeture du système se fait avec un tournevis. Ensuite le réacteur est scellé en utilisant une clé dynamométrique, avec un couple de 100 Nm pour assurer la résistance aux conditions supercritiques.



**Figure 3.9.** Système d'ouverture/fermeture et clé dynamométrique.

Après, les autoclaves sont placés dans le four Nabertherm L5 / 11 / P320, préalablement chauffé à la température désirée, avec une vitesse de chauffage de 20 ° C/min, lorsque la

température cible dans le four est atteinte, le temps de réaction commence. Il est impossible de connaître la température ou pression à l'intérieur du réacteur.

À la fin du temps de réaction, les réacteurs sont retirés du four et refroidis sous une hotte pendant 20 minutes. Dès que le réacteur est refroidi, il est placé dans le système d'ouverture/fermeture, celui-ci est fermé, puis les vannes (1, 2, 3) connectées au système sont ouvertes pour injecter l'azote ( $P_{\text{N}_2}^{\text{ystème}} \approx P_{\text{atm}}$ ) afin d'éliminer l'air dans l'autoclave (Figure 3.10). Ces vannes sont fermées pour récupérer les gaz et ouvrir le réacteur en utilisant une autre clé dynamométrique, le volume du circuit définit entre la vanne 1 et 3 est égal à 29.32 mL. Au moment de l'ouverture de l'autoclave, le gaz génère une surpression mesurée par le manomètre, les gaz s'échappent par le trou qui se situe dans le capuchon du réacteur, en passant par les canaux liés au système d'ouverture/fermeture, pour être collectés dans un sac de prélèvement. La phase liquide restante dans le réacteur, est récupérée une fois le système ouvert, elle est supposée constante en raison de l'excès d'eau par rapport au glycérol.



**Figure 3.10.** Protocole de récupération de gaz produits par gazéification en eau supercritique du glycérol.

### 3.7. Méthodes d'analyses

Les deux phases gazeuse et liquide sont analysées afin d'obtenir les réponses pour chaque expérience effectuée selon les conditions du plan traité et de comprendre l'effet des variables (paramètres ou catalyseurs) sur le procédé.

#### 3.7.1. Phase gazeuse

La phase gazeuse a été analysée par  $\mu$ GC pour identifier et quantifier les composants du mélange gazeux produits. Cet appareil est de référence  $\mu$ GC - Agilent 3000, avec une longueur de 10 mètres, contenant quatre modules (A, B, C, D). Le module A est capable de retenir les gaz légers tels que l'hydrogène, méthane et monoxyde de carbone ; l'argon est le gaz vecteur dans ce module. Le module B retient le dioxyde de carbone, l'éthane et éthylène. Le module C retient le propane et le module D retient le butane, ces modules (B, C, D) ont de l'hélium comme gaz vecteur. Chaque module est composé d'un injecteur, d'une colonne, d'un système de contrôle de flux et d'un détecteur de conductivité thermique (TCD).

a) Calcul de la quantité de gaz produite

Le pourcentage du gaz total produit (TGP) est calculé comme suit :

$$TGP = \Sigma (\%TGR) - \%N_2 - \%O_2 \quad (3.18)$$

Avec : %TGR est le pourcentage de gaz total dans le réacteur y compris l'azote et l'oxygène.

Le pourcentage volumique de chaque gaz produit ( $X_i$ ) dans le mélange gazeux est calculé par l'équation suivante :

$$X_i = \frac{G_{Pi}}{TGP} \quad (3.19)$$

$G_{Pi}$  est le pourcentage volumique du gaz  $i$  dans le mélange de gaz produit.

Etant donné que les gaz produits sont récupérés une fois le réacteur est refroidi et mis en conditions ambiantes, on applique la loi des gaz parfaits pour calculer le nombre de moles totale de gaz produit :

$$PV = n_T RT \quad (3.20)$$

Où  $P$  représente la surpression mesurée lors de l'ouverture du réacteur.

$V$  est le volume mesuré entre les vannes 1 et 3 est égale à 29.31 mL.

$R$  est la constante des gaz parfaits égale à 8.314 J/ mol. K.

$T$  est la température ambiante égale à 298 K.

Le nombre de mole de chaque gaz est calculé par l'équation (3.21) :

$$n_i = X_i \times n_T \quad (3.21)$$

### 3.7.2. Phase liquide

La solution restante dans le réacteur après son ouverture est récupéré, et est soumise à des analyses de chromatographie en phase gazeuse couplée au spectromètre de masse et de carbone organique totale afin de connaître le produit liquide issu du procédé.

#### a) Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GCMS)

Les résidus de liquide récupérés après séparation de la phase gazeuse ont été analysés par un spectromètre de masse couplé à un chromatographe en phase gazeuse GC-MS (GCMS-QP5050A), l'appareil (Figure 3.11) permet d'identifier les différentes molécules présentes dans la solution et de quantifier les constituants présents. Cette analyse combinait les caractéristiques de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse. Les caractéristiques de la GC-MS utilisée sont les suivantes:

Colonne: QP5050A

Type d'injection: Splitless

Température d'injection : 25°C

Programme de température et pression du four à colonne: 50°C et 100kPa

Température de la chambre d'ionisation: 230°C

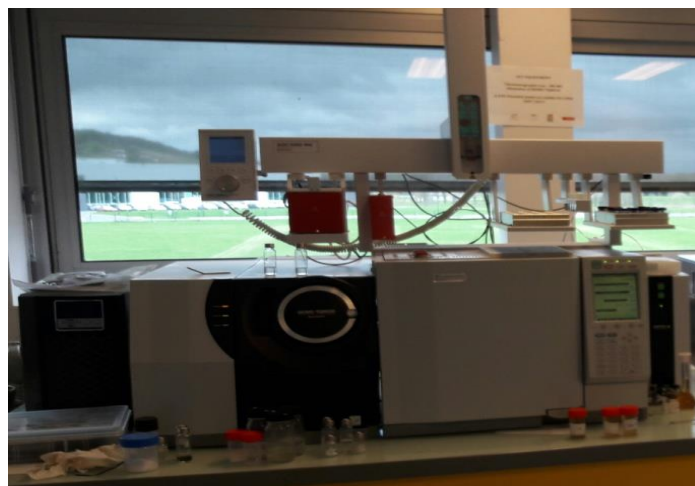
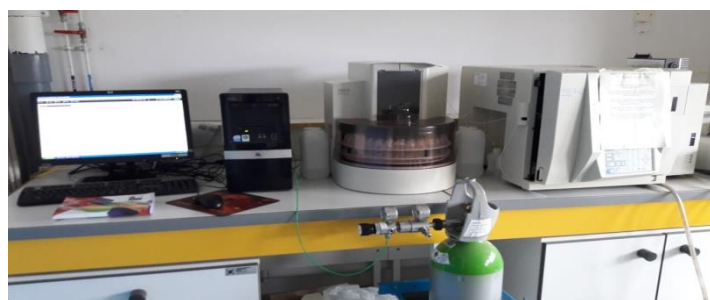


Figure 3.11. Appareil d'analyse liquide GC-MS

#### b) Carbone organique totale (COT)



Les résultats donnés par le COT mètre Shimadzu COT5050 (Figure 3.12) sont les quantités de carbone total (CT) et de carbone inorganique (IC). La différence entre ces deux valeurs est le carbone organique total (COT). Les valeurs de la teneur en COT dans la phase liquide avant la réaction et après la réaction permettent d'évaluer la conversion du carbone organique de la phase liquide, calculé par l'équation (3.13).



**Figure 3.12.** Appareil d'analyse liquide du carbone organique total (COT).

### 3.8. Conclusion

La modélisation par Mathcad permet de résoudre un modèle cinétique de gazéification hydrothermale et de déterminer les concentrations de chaque produit ou réactif au cours du procédé, l'utilisation des résultats du modèle pour une étude d'optimisation par plan Box-Behnken a pour but la compréhension de l'effet de certains paramètres sur le procédé de gazéification hydrothermale avant d'entamer l'étude expérimentale.

La partie expérimentale a été réalisée au centre RAPSODEE à l'école des mines d'Albi, le réacteur utilisé est un réacteur batch, conçu pour atteindre un maximum de température et pression de 600°C et 30MPa. Les expériences ont été réalisées selon les matrices des plans d'expériences (plan factoriel complet et plan central composite) sur des intervalles précis, les produits liquide et gazeux ont été analysés et ont été utilisés comme réponses. Les plans d'expériences choisis minimisent le nombre d'expériences élaborées, facilite l'étude de l'effet des paramètres opératoires et leurs interactions sur les réponses, permettent d'obtenir des modèles du premier et second degré corrélant chaque réponse aux paramètres

étudiés, et le point le plus avantageux est la détermination des conditions opératoires optimales pour un optimum de réponse souhaitée.

L'effet de trois catalyseurs (KOH,  $\text{Ca(OH)}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et leurs mélanges sur différentes réponses (gaz produits (GY), efficacité de gazéification (GE) et pouvoir calorifique inférieur (PCI)) est étudié en utilisant un plan de mélange centré augmenté avec répétition du point au centre, le but de cette partie est la formulation d'un mélange ou d'un catalyseur permettant d'atteindre une certaine quantité et qualité des gaz produits.

## CHAPITRE IV

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 4.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats obtenus et leurs discussions. Les résultats seront présentés selon l'ordre avec lequel ils ont été réalisés, d'abord les résultats de la modélisation de la gazéification en eau supercritique, qui a été réalisée en utilisant le logiciel Mathcad, comme étude préliminaire permettant de se familiariser avec le procédé, le maîtriser et l'étudier en réalisant des simulations numériques validées par des travaux expérimentaux de la littérature. Ensuite, les résultats de l'étude expérimentale réalisée sur des mini-réacteurs batch au centre RAPSODEE durant les deux stages de perfectionnement. Le travail expérimental a été réalisé en plusieurs parties : une étude paramétrique par plan factoriel complet, une étude d'optimisation des conditions opératoires par plan de surface de réponse et une étude de formulation du catalyseur par plan de mélange de trois catalyseurs étudiés par la littérature séparément.

Les données publiées dans la littérature montrent que l'amélioration de la quantité et de la qualité du gaz de synthèse produit par gazéification hydrothermale est possible en variant différents paramètres de l'étude tels que : la température, le temps de séjour, la pression, la concentration en biomasse et la présence et le type de catalyseur. Sauf que ces facteurs ont été étudiés séparément ou au maximum tenant compte de trois facteurs dans une même étude. Aussi, l'étude de leur influence avait surtout concerné la production de l'hydrogène et parfois du méthane. Dans ce présent travail, on a réuni tous les facteurs qui ont prouvé leur influence séparément sur la gazéification supercritique dans une même étude permettant d'analyser et de quantifier la contribution de chaque facteur dans l'amélioration du procédé, analyser éventuellement les interactions entre facteurs et aussi d'optimiser le procédé. En outre, les réponses ou outputs de l'étude réalisée, étaient en plus de la production de l'hydrogène et du méthane, les rendements de tous les gaz produits par gazéification hydrothermale, le pouvoir calorifique inférieur, l'efficacité de la gazéification et le carbone total. L'objectif est de s'intéresser à la dégradation du polluant et à la qualité du gaz produit par ce traitement, en développant des corrélations entre ces différents paramètres de qualité et les facteurs étudiés, ce qui permet d'atteindre un ou plusieurs objectifs cibles en

ajustant les paramètres de l'étude. Les résultats obtenus ont été validés par les tests statistiques et l'analyse de variance et comparés aux résultats expérimentaux de la littérature.

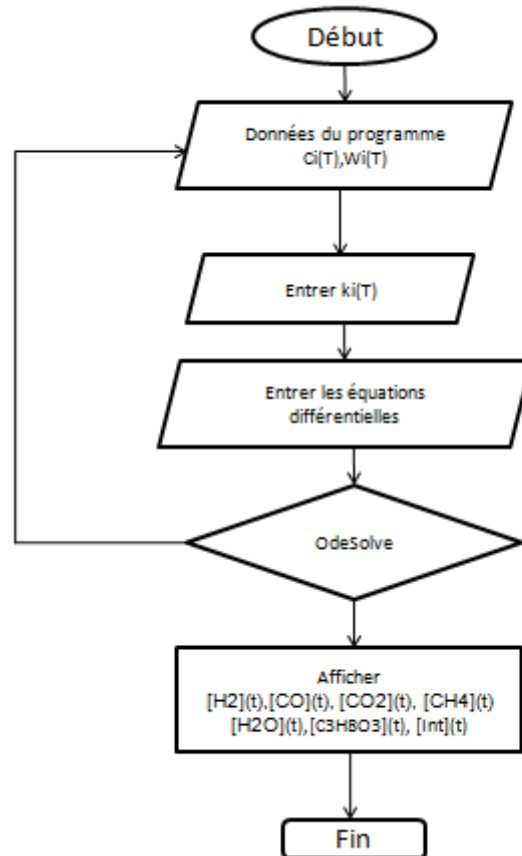
## **4.2. Modélisation de la gazéification hydrothermale en réacteur tubulaire.**

Avant de réaliser le travail expérimental dont le matériel nécessaire n'est pas disponible au niveau de notre faculté et même au niveau national, nous avons commencé par un travail de modélisation-simulation du procédé. Un programme Mathcad a été développé pour résoudre le modèle mathématique cinétique d'un procédé de gazéification supercritique du glycérol (présenté dans le chapitre précédent) et les résultats ont été validés par comparaison avec les valeurs expérimentales rapportées par Guo et al. [77]. Ensuite, les résultats du programme développé ont été utilisés pour une étude d'optimisation par plan Box Behnken.

### **4.2.1. Modélisation cinétique de la gazéification hydrothermale du glycérol**

Le réacteur tubulaire développé dans le laboratoire State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering (SKLMF) en Chine [75, 77, 80] ainsi que le modèle et données cinétiques de la gazéification supercritique du glycérol ont été utilisés pour développer un programme Mathcad pour la résolution du modèle et l'obtention des profils de température et de concentrations (équations (3.3-3.9)). Le réacteur a été fabriqué à partir de Hastelloy- Tube C276 avec un diamètre extérieur de 17.15 mm, un diamètre intérieur de 10.85 mm et une longueur de 1.24 m. Le réacteur peut atteindre une température et une pression maximale de 800 °C et 30 MPa respectivement et un débit maximal de 16 kg/h.

Le système d'équations différentielles du modèle est introduit dans le logiciel de programmation MATHCAD14 et est résolu en utilisant la fonction intrinsèque ODESolve, selon l'organigramme illustré sur la figure 4.1 :



**Figure 4.1.** Organigramme du programme de résolution du modèle cinétique pour la gazéification en eau supercritique du glycérol.

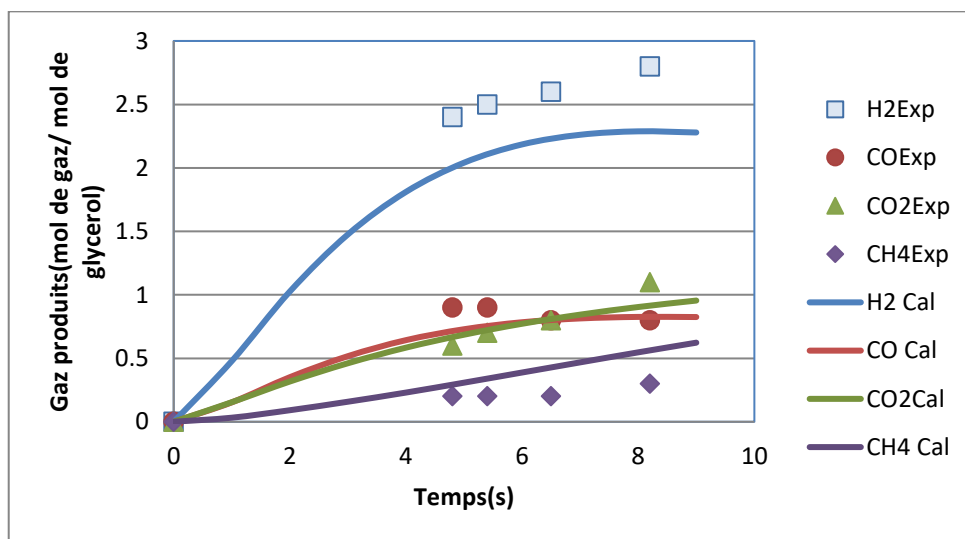
**Tableau 4.1.** Nomenclature de l'organigramme décrivant le programme de résolution du modèle cinétique du glycérol

Variables	Nomenclatures des concentrations (mol/l)
$C_i(T)$	Concentration initiale en glycérol en fonction de la température
$W_i(T)$	Concentration initiale en eau en fonction de la température
$K_i(T)$	Constantes cinétiques en fonction de la température
$[H_2](t)$	Concentration en hydrogène en fonction du temps
$[CO](t)$	Concentration en monoxyde de carbone en fonction du temps
$[CO_2](t)$	Concentration en dioxyde de carbone en fonction du temps
$[CH_4](t)$	Concentration en méthane en fonction du temps
$[C_3H_8O_3](t)$	Concentration en glycérol en fonction du temps
$[Int](t)$	Concentration en espèce intermédiaire en fonction du temps
$[H_2O](t)$	Concentration en eau en fonction du temps

Les équations IAPWS97 (Association internationale pour les propriétés de l'eau et de la vapeur) [157] ont été utilisées pour calculer la densité de l'eau à 25 MPa et à une température considérée. À cette fin, le programme Mathcad IAPWS97 d'estimation des propriétés de l'eau développé par Benmakhlouf et al [156], a été utilisé comme sous programme, tel que montré sur l'organigramme.

#### 4.2.2. Résultats et validation du programme

Les résultats du programme ainsi que ceux de la littérature sont illustrés à la figure 4.2 où il est visible que les profils des rendements en gaz calculés sont très proches de ceux obtenus expérimentalement par Guo et al. [77].



**Figure 4.2.** Comparaison entre les rendements des gaz expérimentaux et calculés à 525°C et 25 MPa pour une concentration initiale en glycérol de 10% en poids.

Les erreurs moyennes absolues pour H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> sont 0.5155, 0.125, 0.0675, 0.142 respectivement. De plus, les facteurs de corrélations sont très satisfaisant pour les quatre modèle de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> est sont de 0.991, 0.89, 0.975 et 0.902, respectivement. Ces valeurs sont acceptables et permettent de valider le modèle, garantissant ainsi la fiabilité du programme de calcul.

#### 4.2.3. Utilisation du programme pour une étude par plan Box Behnken.

Une fois le programme validé, il a été utilisé pour réaliser des expériences numériques pour une meilleure compréhension du procédé. Une conception d'expérience par plan d'expérience de Box-Behnken a été utilisée pour étudier l'effet de trois variables indépendantes (facteurs) : la température, le temps de séjour, la concentration initiale en glycérol

sur une multitude de variables dépendantes (réponses) : le rendement des gaz produits, l'efficacité de la gazéification et le pouvoir calorifique inférieur. Le domaine d'étude a été délimité par les intervalles des facteurs considérés suite à une étude préalable comme indiqué dans le tableau 3.6.

Comme indiqué sur le tableau 3.7, chaque réponse (gaz produits, efficacité de gazéification et pouvoir calorifique inférieur) a été obtenue par une expérience numérique utilisant les conditions de fonctionnement correspondantes du plan Box-Behnken en tant que données d'entrée pour le programme Mathcad développé. Les résultats obtenus ont été récapitulés dans le tableau 4.2.

**Tableau 4.2.** Résultats obtenus par plan Box Behnken

Exp	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	GE(%)	PCI (J/mol)
1	2.689	0.926	0.338	0.869	81.467	1186.5641
2	2.515	0.824	0.844	1.21	103.093	1521.8973
3	2.363	0.829	0.443	0.859	79.154	1164.3006
4	1.795	0.615	1.076	1.187	98.102	1474.2883
5	1.741	0.648	0.194	0.523	51.893	762.0241
6	2.321	0.876	0.604	0.928	86.593	1296.7583
7	2.424	0.795	0.792	1.151	100.476	1449.8214
8	1.309	0.344	1.333	1.317	99.485	1485.9828
9	2.4	0.895	0.349	0.771	75.433	1116.4747
10	2.115	0.806	0.442	0.767	73.498	1096.7895
11	2.18	0.643	1.02	1.296	104.017	1530.6782
12	1.441	0.441	1.256	1.263	98.802	1483.6549
13	2.457	0.843	0.734	1.097	96.228	1424.8423
14	2.457	0.843	0.734	1.097	96.228	1424.8423
15	2.457	0.843	0.734	1.097	96.228	1424.8423

Le tableau 4.2 montre que le biogaz produit est riche en H<sub>2</sub>. Dans la plupart des cas, l'efficacité de la gazéification est supérieure à 73%, à l'exception de l'expérience 5 pour laquelle la température et le temps de séjour étaient au minimum, ce qui montre déjà l'effet important de ces deux paramètres.

Le modèle pour une réponse donnée selon le plan Box Behnken s'écrit comme suit :

$$\text{Réponse} = a_0 + a_1 \text{ts} + a_2 \text{Ci} + a_3 \text{T} + a_{11} \text{ts}^2 + a_{22} \text{Ci}^2 + a_{33} \text{T}^2 + a_{12} \text{ts Ci} + a_{13} \text{ts T} + a_{23} \text{Ci T} \quad (4.1)$$

Le tableau 4.3 regroupe les coefficients et les facteurs de corrélation de tous les modèles quadratiques obtenus.

**Tableau 4.3.** Coefficients et facteur de corrélation de toutes les réponses.

Termes	Coefficients du modèle quadratique					
	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	PCI	GE
Constantes	2.45701	0.843	0.734	1.097	1424.84	96.2283
ts	-0.15963	-0.0673	0.26125	0.155	152.03	9.2853
Ci	-0.25887	-0.07462	0.08325	-0.0087	-17.07	-1.8068
T	-0.15300	-0.12525	0.35150	0.25475	209.76	14.4204
ts <sup>2</sup>	-0.10101	-0.0375	-0.0473	-0.0551	-73.17	-4.5497
Ci <sup>2</sup>	-0.01550	-0.0070	-0.01137	-0.01062	-14.91	-1.2242
T <sup>2</sup>	-0.40726	-0.13975	0.04413	-0.06213	-103.03	-7.0666
ts Ci	-0.09850	-0.028	0.03175	-0.00325	-6.34	-0.6696
ts T	-0.42375	-0.16975	0.03275	-0.05975	-124.64	-8.9228
Ci T	-0.11325	-0.02825	0.03575	-0.00725	-6.83	-0.8201
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9812	0.9809	0.9954	0.9984	0.9979	0.9956

D'après ces résultats, tous les modèles obtenus ont des coefficients de corrélation supérieurs à 0.98 et sont donc statistiquement valides.

Afin de ne pas encombrer le chapitre, on a évité de donner le tableau de l'analyse de variance (ANOVA) pour chaque réponse et on a regroupé les valeurs de probabilités (P-values) pour tous les facteurs et interactions par réponse dans un même tableau récapitulatif. Le tableau 4.4 représente les valeurs du test de signification des facteurs et montre que tous les facteurs principaux ont un effet significatif sur toutes les réponses ( $p \leq 0.05$ ) à l'exception de la concentration initiale qui n'a pas d'effet significatif sur la production de CO<sub>2</sub>. Pour les interactions seul celle entre le temps de résidence et la température a un effet significatif sur toutes les réponses à l'exception de la production du méthane.



**Tableau 4.4.** Valeurs du test de signification de probabilité (P-values) pour toutes les réponses étudiées

Termes	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	GE	PCI
ts	0.005	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000
Ci	0.001	0.003	0.002	0.172	0.025	0.035
T	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ts <sup>2</sup>	0.097	0.128	0.066	0.001	0.003	0.000
Ci <sup>2</sup>	0.767	0.748	0.598	0.245	0.206	0.149
T <sup>2</sup>	0.000	0.001	0.081	0.001	0.000	0.000
ts Ci	0.094	0.216	0.163	0.693	0.445	0.485
ts T	0.000	0.000	0.153	0.001	0.000	0.000
Ci T	0.064	0.213	0.125	0.393	0.357	0.453

D'après les tableaux (4.3 - 4.4) obtenus pour les six réponses étudiées, les trois facteurs considérés ont eu un effet négatif sur la formation de H<sub>2</sub> et de CO et un effet positif sur celui de CH<sub>4</sub>. Pour l'efficacité de la gazéification, le pouvoir calorifique inférieur et la formation de CO<sub>2</sub>, les résultats montrent un effet positif très significatif de la température et du temps de séjour et un léger effet négatif de la concentration initiale.

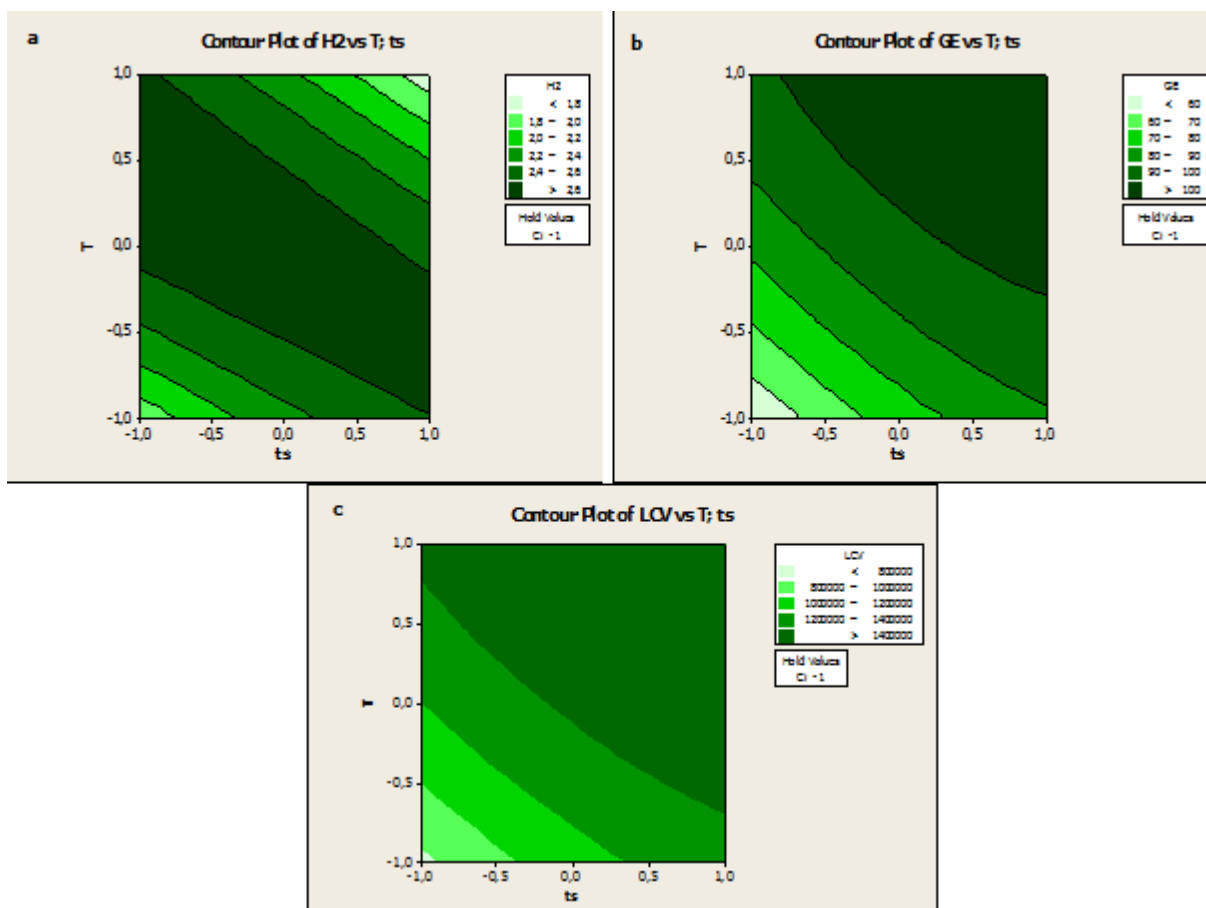
Cette analyse de variance montre également un résultat important concernant la signification des interactions, qui constitue l'un des avantages de l'utilisation de la méthodologie des plans d'expériences. Bien que l'effet de la température et du temps de séjour pris séparément soit positif pour l'efficacité de la gazéification, le CO<sub>2</sub> et le pouvoir calorifique inférieur, leur interaction a un effet légèrement négatif, ce qui signifie qu'une augmentation simultanée des deux facteurs réduirait légèrement la GE, PCI et la formation de CO<sub>2</sub>.

D'un point de vue chimique, les réactions de pyrolyse, du reformage à la vapeur du glycérol et du WGS sont les principales réactions de la production de H<sub>2</sub>. Dans la réaction de reformage à la vapeur, l'eau était un réactif et une concentration plus élevée de glycérol pouvait faire de l'eau un réactif limitant. Ainsi, lorsque la concentration initiale en glycérol a augmenté, le rendement en H<sub>2</sub> de la réaction de reformage à la vapeur a diminué et les réactions de pyrolyse et de WGS sont devenues les principales sources de production de H<sub>2</sub>. Ceci explique l'effet négatif de la concentration initiale en glycérol sur la production de H<sub>2</sub>.

Les plans de surfaces de réponses sont utilisés essentiellement pour une étude d'optimisation.

L'intérêt de l'utilisation de plusieurs réponses permet de définir plusieurs objectifs et de réaliser des expériences numériques pour une optimisation mono ou multiobjective.

Ainsi, pour visualiser les zones de réponses maximales et minimales, les diagrammes de contour de chaque réponse sont présentés aux Figures 4.3 (a), (b), (c) pour la production d'hydrogène, l'efficacité de la gazéification et le pouvoir calorifique inférieur, respectivement en fixant la concentration initiale à 5 wt%.



**Figure 4.3.** Tracés de contours de réponses pour (a) la production d'hydrogène, (b) l'efficacité de la gazéification, (c) le pouvoir calorifique inférieur à une concentration en glycérol de 5wt% .

Les résultats montrent une zone de réponse maximale pour chaque réponse séparément pour une concentration de 5% en poids de glycérol, conduisant à une GE > 100% (5-9 s, 556- 650°C), une production de H<sub>2</sub> > 2.6 moles de H<sub>2</sub> / mol de glycérol introduit et un LCV > 1400000 J/mol. On remarque que les conditions optimales varient en fonction de la réponse à optimiser.

Par conséquent, une optimisation multi objective a été réalisée en utilisant l'*OPTIMZER* de Minitab16 pour une efficacité de gazéification maximale permettant de produire un gaz de synthèse maximal de H<sub>2</sub> et CO et avec un PCI maximal.

Les facteurs optimaux pour les réponses maximales sont présentés en valeurs réelles dans le tableau 4.5 où pour 5% en poids de la concentration en glycérol, 2.6686 mol de H<sub>2</sub> / mol de glycérol et 0.9341 mol de CO / mol de glycérol pourraient être atteints avec un rendement de gazéification de 97.08% et 1.437 .10<sup>6</sup> J/mol de pouvoir calorifique inférieur, dans des conditions optimales de temps de séjour de 10 s et à une température de 536.36 °C, avec une désirabilité optimal de 0.94771.

**Tableau 4.5.** Résultats de l'Optimizer de Minitab16 pour l'optimisation de l'efficacité de la gazéification, H<sub>2</sub> et CO produits et de la valeur calorifique inférieure.

	Valeurs codées	Valeurs réelles
ts(min)	1	10s
Ci (wt%)	-1	5%
T (°C)	-0.5152	536.36
GE	97.08 %	
H <sub>2</sub> (mol/ mol de glycérol)	2.6686	
CO (mol/ mol de glycérol)	0.9341	
CH <sub>4</sub> (mol/ mol de glycérol)	0.654	
CO <sub>2</sub> (mol/ mol de glycerol)	1.078	
PCI( J/mol)	1.437 10 <sup>6</sup>	

Ce travail a également permis de mener plus d'investigations en exploitant simplement les modèles et les résultats obtenus. En effet, le rapport H<sub>2</sub> / CO représentant un paramètre important dans la production de divers produits chimiques et / ou biocarburants [159], il a été calculé pour toutes les conditions de fonctionnement de la matrice de conception, en utilisant les réponses obtenues H<sub>2</sub> et CO. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.1.8 où il peut être vu que le rapport était dans l'intervalle [2.62, 3.80].

Il est bien connu que les gaz de synthèse ayant différents niveaux de rapports H<sub>2</sub> / CO conviennent à différentes applications. Par exemple, un gaz de synthèse ayant un ratio H<sub>2</sub> / CO dans la plage supérieure à 2 est souhaitable pour produire de l'hydrogène pour la synthèse de l'ammoniac ou pour la production de piles à combustible et de gaz naturel domestique. D'autre part, il est généralement assez coûteux de produire un gaz de synthèse ayant un rapport molaire H<sub>2</sub> / CO plus bas [158, 160]. Le gaz de synthèse ayant une composition en

CO et H<sub>2</sub> dans cette plage est hautement souhaitable comme matière première pour la synthèse Fischer-Tropsch afin de produire du carburant [161].

**Tableau 4.6.** Rapport H<sub>2</sub>/CO pour toutes les expériences du plan Box Behnken.

Exp	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
H <sub>2</sub> /CO	2.90	3.05	2.85	2.92	2.69	2.65	3.05	3.80	2.68	2.62	3.39	3.27	2.91	2.91	2.91

Cette première partie du travail a fait l'objet d'une publication dans un journal international Biofuels, intitulé « **Optimization of gas production and efficiency of supercritical glycerol gasification using response surface methodology** » [162].

### 4.3. Etude expérimentale de la gazéification en eau supercritique du glycérol par plan factoriel

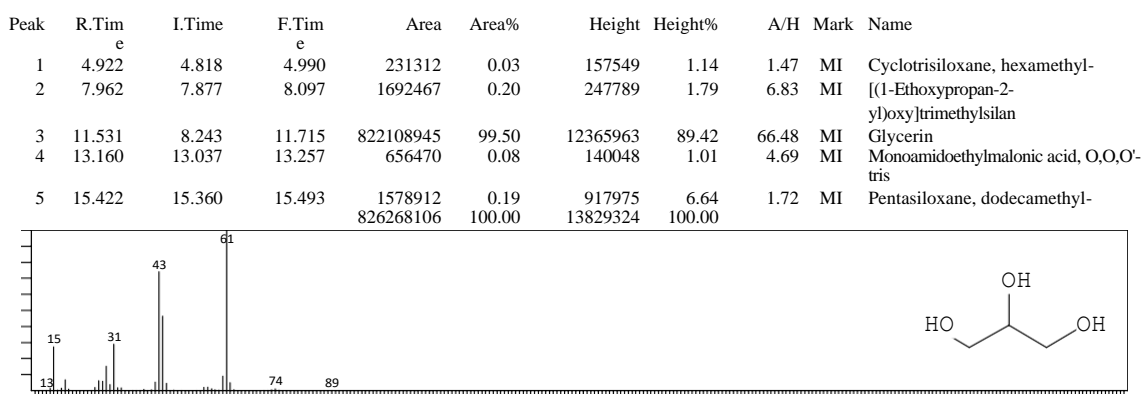
Cette étude paramétrique expérimentale de la gazéification hydrothermale du glycérol a comme objectif de:

- Examiner l'influence de cinq paramètres opératoires (température, temps de séjour, concentration en glycérol, pression et concentration en catalyseur (KOH)) sur tous les gaz produits, l'efficacité de la gazéification, le carbone organique total et le pouvoir calorifique inférieur.
- Déterminer les paramètres les plus influents sur le procédé de gazéification hydrothermale.
- Obtenir des modèles mathématiques du premier ordre pour corrélérer chaque réponse en fonction des facteurs étudiés, avec validation des modèles et détermination des facteurs significatifs ainsi que leur classement.

Toute la partie expérimentale a été réalisée à l'école des mines d'Albi au centre RAP-SODEE, le plan factoriel a été réalisé durant le premier stage obtenu pour l'avancement du travail de thèse. Avant d'entamer l'étude par plan d'expérience, il est important de bien choisir les intervalles de variation des facteurs.

Les critères de choix de ces intervalles sont les suivants :

- ✓ Les minis autoclaves sont conçus pour atteindre une température et pression maximales de 600°C et 30MPa, respectivement.
- ✓ Il est dangereux de travailler aux alentours du point critique, donc on évite de travailler à une température de 375°C.
- ✓ D'autre part, en travaillant à faible température, un essai a été réalisé pour une solution de 14,5wt% de glycérol porté à 200°C, un temps de séjour de 65 minutes, 25MPa et sans présence de catalyseur, nous n'avons eu aucune production de gaz. L'analyse par GCMS a montré que le glycérol était le composé principal de la phase liquide, ce qui signifie qu'à 200°C, la gazéification n'avait pas encore commencé, ce qui nous a indiqué qu'il fallait travailler à température plus élevée.



**Figure 4.4.** Résultats de l'analyse GCMS de la gazéification en eau supercritique à 200°C.

- ✓ En réacteur batch, il est nécessaire de travailler à long temps de séjour, afin de mieux étudier l'effet des paramètres sur les différents produits.
- ✓ D'après les données bibliographiques [54, 55, 104] et la limite supérieure de pression 30MPa, l'intervalle de la pression a été choisi.
- ✓ Les concentrations en glycérol et en catalyseur ont été fixées par rapport à la littérature [102, 116].
- ✓

#### 4.3.1. Résultats du plan factoriel

Des minis autoclaves de 5 mL ont été utilisés en respectant le protocole expérimental expliqué dans le chapitre 3. Cinq variables indépendantes ont été étudiées : la température (T), le temps de résidence (ts), la concentration initiale en glycérol (Ci), la pression (P) et la concentration du catalyseur KOH (Cat), selon un plan factoriel complet contenant 32 expériences comme indiqué au chapitre précédent.

Les gaz produits par gazéification hydrothermale du glycérol sont : l'hydrogène, le méthane, les mono et dioxyde de carbone, de faibles quantités d'éthane, éthylène, propane, et butane.

Nous avons utilisé, la matrice d'expérience totale d'un plan central composite qui est composé des points du plan factoriel, des points axiaux et des points au centre. Pour l'étude paramétrique, nous avons réalisé en premier lieu les expériences du plan factoriel, pour les cinq facteurs étudiés, ce dernier contient 32 expériences à réaliser selon les conditions du tableau 3.10.

Les résultats des gaz produits selon le plan central composite et précisant ceux du plan factoriel, sont représentés sur le tableau 4.7.

**Tableau 4.7.** Résultats expérimentaux obtenus selon le plan central composite.

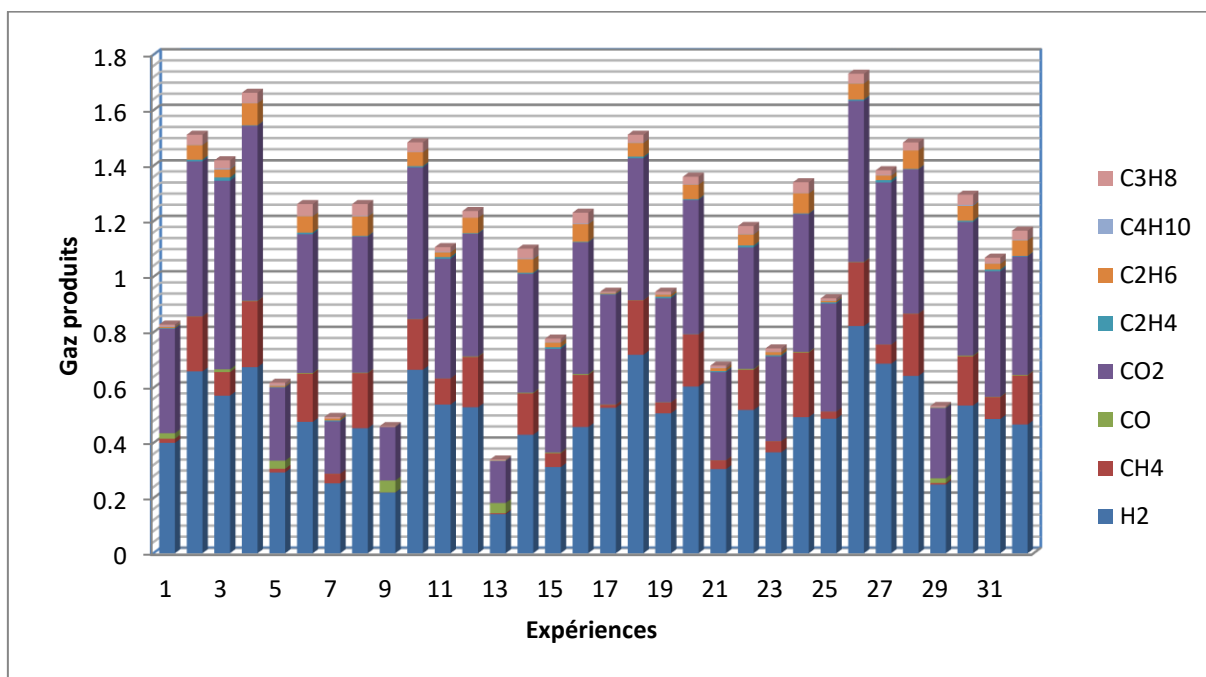
Expériences		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	GE (%)	PCI (kJ/mol)
Points Factoriels	1	0.401	0.020	0.015	0.378	0.002	0.004	0.002	0.007	20.411	142.580
	2	0.660	0.001	0.197	0.558	0.006	0.053	0.001	0.036	34.880	479.706
	3	0.572	0.010	0.085	0.679	0.012	0.029	0.004	0.029	38.266	337.331
	4	0.675	0.002	0.238	0.630	0.002	0.079	0.001	0.037	39.740	549.187
	5	0.293	0.029	0.013	0.265	0.002	0.005	0.002	0.009	15.172	123.056
	6	0.477	0.002	0.175	0.500	0.005	0.059	0.002	0.042	31.893	439.056
	7	0.254	0.000	0.035	0.190	0.003	0.006	0.001	0.006	10.804	116.740
	8	0.454	0.002	0.199	0.490	0.002	0.070	0.002	0.042	32.043	467.130
	9	0.221	0.043	0.000	0.194	0.000	0.001	0.001	0.002	11.229	72.741
	10	0.665	0.001	0.182	0.547	0.005	0.050	0.001	0.034	33.862	458.875
	11	0.540	0.000	0.094	0.431	0.007	0.017	0.002	0.017	24.892	279.106
	12	0.530	0.002	0.181	0.442	0.002	0.056	0.001	0.024	28.145	407.558
	13	0.142	0.037	0.004	0.152	0.001	0.001	0.001	0.003	9.024	59.187
	14	0.430	0.003	0.150	0.428	0.004	0.049	0.003	0.035	27.342	380.393
	15	0.313	0.003	0.050	0.374	0.006	0.017	0.002	0.012	20.881	179.409
	16	0.458	0.004	0.189	0.474	0.002	0.064	0.002	0.039	30.774	443.818
	17	0.528	0.001	0.011	0.396	0.002	0.003	0.001	0.004	20.721	155.261
	18	0.719	0.001	0.196	0.511	0.006	0.049	0.002	0.028	32.237	472.056
	19	0.508	0.001	0.039	0.375	0.005	0.008	0.001	0.009	20.603	195.584
	20	0.605	0.001	0.187	0.484	0.003	0.052	0.001	0.027	30.519	436.067
	21	0.305	0.001	0.032	0.319	0.004	0.010	0.001	0.008	17.340	139.915

Points Axiaux	22	0.520	0.003	0.145	0.437	0.007	0.040	0.002	0.029	27.351	373.304
	23	0.366	0.001	0.040	0.307	0.004	0.011	0.001	0.012	17.228	170.811
	24	0.494	0.003	0.233	0.496	0.002	0.073	0.001	0.039	32.804	497.604
	25	0.488	0.001	0.025	0.390	0.004	0.006	0.001	0.007	20.850	171.005
	26	0.823	0.001	0.230	0.581	0.005	0.057	0.001	0.034	36.811	545.917
	27	0.687	0.001	0.069	0.584	0.009	0.016	0.002	0.017	32.203	297.055
	28	0.643	0.001	0.224	0.519	0.001	0.067	0.001	0.028	33.280	493.473
	29	0.249	0.017	0.006	0.254	0.001	0.002	0.001	0.004	13.669	85.244
	30	0.536	0.003	0.177	0.481	0.005	0.054	0.003	0.037	30.826	441.008
	31	0.487	0.002	0.079	0.452	0.006	0.021	0.002	0.020	25.876	266.126
	32	0.467	0.002	0.178	0.426	0.002	0.056	0.002	0.033	27.774	412.634
	Points Centraux	33	0.297	0.003	0.007	0.269	0.001	0.002	0.001	0.004	14.106
34		0.586	0.005	0.848	1.052	0.001	0.259	0.000	0.005	75.162	1207.700
35		0.125	0.033	0.009	0.157	0.001	0.003	0.000	0.007	9.374	66.266
36		0.513	0.001	0.209	0.501	0.003	0.061	0.004	0.040	32.960	475.649
37		1.300	0.001	0.308	0.836	0.003	0.070	0.001	0.038	52.466	748.803
38		0.412	0.003	0.143	0.415	0.003	0.046	0.006	0.032	26.796	366.274
39		0.167	0.003	0.091	0.284	0.004	0.039	0.002	0.035	22.292	253.700
40		0.324	0.002	0.137	0.362	0.003	0.047	0.007	0.032	29.195	343.526
41		0.429	0.000	0.128	0.311	0.003	0.031	0.001	0.018	20.051	294.430
42		0.701	0.004	0.234	0.532	0.003	0.068	0.003	0.039	35.534	547.876
43	0.343	0.007	0.192	0.485	0.007	0.075	0.003	0.060	33.236	487.832	
44	0.390	0.001	0.173	0.484	0.026	0.054	0.006	0.038	30.977	440.020	
45	0.317	0.007	0.214	0.525	0.007	0.092	0.003	0.006	32.787	414.561	
46	0.364	0.005	0.172	0.463	0.006	0.065	0.003	0.051	30.251	442.723	
47	0.373	0.004	0.181	0.494	0.007	0.071	0.003	0.020	30.512	394.738	
48	0.386	0.004	0.153	0.441	0.006	0.055	0.002	0.042	28.011	397.615	
49	0.397	0.004	0.176	0.494	0.006	0.072	0.003	0.021	30.520	400.808	
50	0.364	0.005	0.172	0.463	0.006	0.065	0.003	0.051	30.624	442.723	



51	0.317	0.007	0.214	0.525	0.007	0.092	0.003	0.006	33.476	414.561
52	0.373	0.004	0.181	0.494	0.007	0.071	0.003	0.020	30.857	394.737

La figure 4.5 représente les quantités de gaz produites par toutes les expériences et permet de bien visualiser la qualité et quantité de gaz produit. On aperçoit un maximum obtenu avec les conditions de l'expérience 26 et un minimum avec ceux de l'expérience 13. D'autre part, les quantités d'hydrogène et de dioxyde de carbone sont proches et se sont les deux gaz produits en grande quantité. Le monoxyde de carbone et les hydrocarbures sont produits en quantité très faible, tandis que le méthane varie selon les conditions de l'expérience. Il est clair que la composition et les quantités de gaz produites dépendent des conditions opératoires ou facteurs étudiés.



**Figure 4.5.** Composition du gaz produit pour les 32 expériences du plan factoriel.

Dans la partie suivante, on discutera les résultats du plan factoriel uniquement. Le traitement des données des résultats obtenus a été effectué à l'aide du Minitab16 afin d'obtenir un modèle du premier degré corrélant chaque réponse aux facteurs principaux et à toutes les interactions. Ainsi, l'effet des paramètres étudié sur chaque gaz sera discuté.

Selon le plan factoriel, le modèle du premier degré en fonction des paramètres opératoires et leurs différentes interactions qui décrivent toutes les réponses est représenté de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \text{Réponse} = & a_0 + a_1 T + a_2 ts + a_3 Ci + a_4 P + a_5 \text{Cat} + a_{12} T ts + a_{13} T Ci + a_{14} T P + a_{15} T \text{Cat} + a_{23} ts Ci - \\ & a_{24} ts P + a_{25} ts \text{Cat} + a_{34} Ci P + a_{35} Ci \text{Cat} + a_{45} P \text{Cat} + a_{123} T ts Ci + a_{124} T ts P + a_{125} T ts \text{Cat} \\ & + a_{134} T Ci P + a_{135} T Ci \text{Cat} + a_{145} T P \text{Cat} + a_{234} ts Ci P + a_{235} ts Ci \text{Cat} + a_{245} ts P \text{cat} + \\ & a_{345} Ci P \text{Cat} + a_{1234} T ts Ci P + a_{1235} T ts Ci \text{Cat} + a_{1245} T ts P \text{Cat} + a_{1345} T Ci P \text{Cat} + a_{2345} \\ & ts Ci P \text{Cat} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Le tableau 4.8 regroupe tous les coefficients de tous les modèles étudiés ainsi que leurs coefficients de détermination  $R^2$ .

**Tableau 4.8.** Coefficients du modèle et coefficients de détermination pour tous les modèles obtenus par plan Factoriel.

Coefficients	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	GE	C.O.T	P.C.I
a <sub>0</sub>	0.485	0.006	0.43	0.115	0.004	0.034	0.022	0.002	24.862	48.874	-24.25
a <sub>1</sub>	0.088	-0.004	0.071	0.078	0.000	0.024	0.012	0.000	5.408	-37.671	3.821
a <sub>2</sub>	0.019	-0.004	0.03	0.018	0.000	0.006	0.002	0.000	1.836	-15.779	-4.97
a <sub>3</sub>	-0.094	0.001	-0.052	-0.008	0.000	0.000	0.001	0.000	-2.788	7.867	-3.891
a <sub>4</sub>	-0.005	0.001	-0.009	0	0.000	-0.001	0.000	0.000	-0.432	7.219	0.496
a <sub>5</sub>	0.042	-0.004	0.009	0.002	0.000	-0.001	-0.001	0.000	0.391	-5.515	3.728
a <sub>12</sub>	-0.05	0.004	-0.035	-0.007	-0.002	0.000	-0.003	0.000	-1.826	14.329	-7.47
a <sub>13</sub>	0.002	0	0.018	-0.003	0.000	0.000	0.002	0.000	0.857	-6.084	-0.555
a <sub>14</sub>	0.002	-0.001	-0.004	-0.004	0.000	-0.001	0.000	0.000	-0.312	-8.104	4.329
a <sub>15</sub>	-0.013	0.004	-0.017	0.002	0.000	-0.001	-0.001	0.000	-0.731	6.486	20.174
a <sub>23</sub>	0.003	-0.001	-0.007	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.346	-1.043	15.609
a <sub>24</sub>	0.017	-0.002	0.012	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.577	-4.917	-19.63
a <sub>25</sub>	-0.013	0.003	-0.013	-0.003	0.000	-0.001	0.000	0.000	-0.657	5.208	1.085
a <sub>34</sub>	0	0	0.011	-0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.535	3.511	-3.698
a <sub>35</sub>	-0.004	0.001	0.01	0.003	0.000	0.001	0.001	0.000	0.562	-1.969	-7.956
a <sub>45</sub>	0.026	0	0.032	0.007	0.000	0.003	0.002	0.000	1.76	-5.798	2.229

a <sub>123</sub>	0.018	0.001	0.017	0.007	0.000	0.001	0.002	0.000	1.023	0.772	6.222
a <sub>124</sub>	-0.03	0.002	-0.029	-0.008	0.000	-0.002	-0.002	0.000	-1.596	5.967	13.864
a <sub>125</sub>	-0.004	-0.003	0.008	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.291	-4.898	0.434
a <sub>134</sub>	-0.003	0	-0.013	-0.001	0.000	-0.001	0.000	0.000	-0.663	-4.108	-13.51
a <sub>135</sub>	0	-0.001	-0.008	-0.004	0.000	-0.001	-0.001	0.000	-0.511	4.157	-4.977
a <sub>145</sub>	-0.006	0	-0.009	0.003	0.000	0.001	0.000	0.000	-0.354	4.518	-6.925
a <sub>234</sub>	0.008	0	0.016	0	0.000	0.001	0.001	0.000	0.838	-4.412	-5.664
a <sub>235</sub>	0.017	0	0.013	0.006	0.000	0.002	0.001	0.000	0.825	0.497	-0.799
a <sub>245</sub>	0.001	0.001	0.005	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.271	4.127	-10.72
a <sub>345</sub>	-0.014	0.001	-0.027	-0.005	0.000	-0.002	-0.001	0.000	-1.478	-3.37	-24.25
a <sub>1234</sub>	0.006	0	-0.006	-0.003	0.000	-0.001	-0.001	0.000	-0.409	5.744	3.821
a <sub>1235</sub>	-0.013	0	-0.012	-0.001	0.000	0.000	-0.001	0.000	-0.622	-0.271	-4.97
a <sub>1245</sub>	-0.001	-0.001	-0.007	-0.003	0.000	-0.001	-0.001	0.000	-0.425	-3.741	-3.891
a <sub>1345</sub>	-0.002	-0.001	0.012	-0.003	0.001	0.000	0.001	0.000	0.524	2.941	0.496
a <sub>2345</sub>	-0.009	-0.001	-0.021	-0.003	0.000	-0.002	-0.001	0.000	-1.2	5.229	3.728
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9998	0.9845	0.9998	0.9946	0.990	0.996	0.999	0.975	1	0.9878	0.9976

Les coefficients de détermination de tous les modèles du premier degré obtenus sont > 0.98, ce qui les valide statistiquement. Les modèles sont très différents, ce qui explique déjà que l'influence des facteurs varie en fonction de la réponse.

Les tests de signification obtenus par MINITAB 16 en utilisant un plan factoriel complet de tous les modèles des réponses étudiées sont tirés des tableaux ANOVA de chaque réponse et regroupés dans le tableau 4.9 en fonction du p-Value uniquement pour faciliter sa lecture.

**Tableau 4.9.** Tests de signification pour toutes les réponses étudiées en utilisant les valeurs de probabilité (P-Values).

Termes	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	GE	COT	PCI
T	0.017	0.050	0.2	0.016	0.003	0.094	0.034
ts	0.080	0.212	0.201	0.036	0.010	0.216	0.149

Ci	0.016	0.398	0.667	0.021	0.007	0.393	0.167
P	0.294	0.989	0.497	0.120	0.043	0.419	0.746
Cat	0.036	0.798	0.218	0.124	0.058	0.504	0.534
T ts	0.030	0.476	0.201	0.031	0.010	0.236	0.192
T Ci	0.626	0.676	0.993	0.061	0.020	0.472	0.702
T P	0.628	0.653	0.536	0.250	0.058	0.384	0.630
T Cat	0.111	0.825	0.219	0.064	0.025	0.452	0.697
ts Ci	0.459	0.869	0.641	0.159	0.056	0.882	0.958
ts P	0.087	0.943	0.448	0.090	0.034	0.540	0.708
ts Cat	0.113	0.677	0.271	0.084	0.029	0.522	0.504
Ci P	0.900	0.762	0.784	0.096	0.035	0.642	0.953
Ci Cat	0.326	0.733	0.681	0.109	0.032	0.784	0.669
P Cat	0.058	0.476	0.860	0.035	0.010	0.488	0.228
T ts Ci	0.084	0.473	0.692	0.065	0.018	0.912	0.287
T ts P	0.050	0.433	0.432	0.038	0.012	0.479	0.234
T ts Cat	0.333	0.840	0.247	0.143	0.061	0.541	0.909
T Ci P	0.406	0.878	0.809	0.087	0.028	0.596	0.710
T Ci Cat	0.921	0.640	0.749	0.135	0.034	0.592	0.483
T P Cat	0.232	0.705	0.931	0.126	0.056	0.567	0.817
ts Ci P	0.189	0.953	0.817	0.069	0.022	0.574	0.561
ts Ci Cat	0.086	0.514	0.932	0.082	0.022	0.943	0.318
ts P Cat	0.770	0.915	0.731	0.204	0.071	0.594	0.963
Ci P Cat	0.107	0.536	0.732	0.040	0.013	0.654	0.324
T ts Ci P	0.226	0.729	0.844	0.168	0.044	0.491	0.629
T ts Ci Cat	0.117	0.913	0.935	0.092	0.029	0.969	0.528
T ts P Cat	0.650	0.724	0.661	0.158	0.042	0.624	0.590
T Ci P Cat	0.598	0.730	0.688	0.092	0.035	0.691	0.933
ts Ci P Cat	0.164	0.705	0.500	0.052	0.016	0.520	0.391

Ces valeurs seront discutées pour chaque réponse ci-dessous.

L'effet de chaque paramètre sur chaque gaz produit, l'efficacité de gazéification et pouvoir calorifique sera discuté dans la partie suivante. Pour ne pas encombrer cette partie, les effets des facteurs sur les hydrocarbures produits en faibles quantités sont présentés dans l'annexe B.

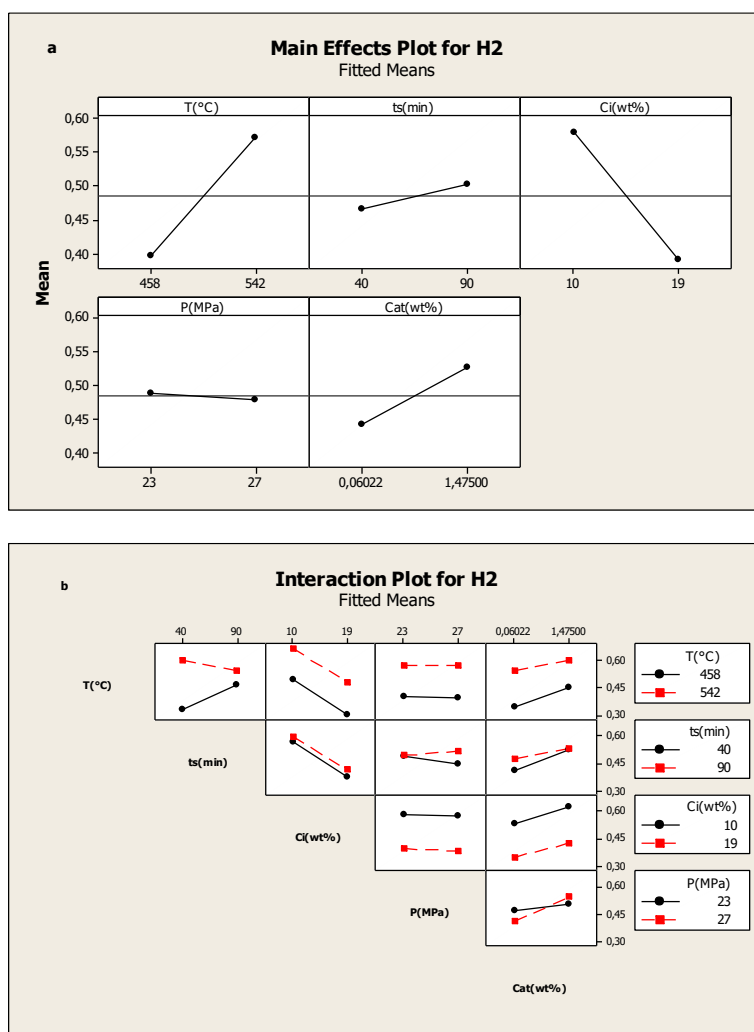
#### a) Production d'hydrogène

Le modèle est validé avec un coefficient de détermination de 0.9998, le tableau 4.9 représente le test de signification des facteurs, il montre également la signification de chaque facteur principal et de toutes les interactions ( $P \leq 0.05$ ). D'après ces résultats, la température, le temps de résidence et la quantité de catalyseur ont eu un effet positif sur la production de  $H_2$ , alors que la concentration initiale avait une forte influence négative et que l'effet de la pression était légèrement négatif et négligeable.

La figure 4.6.a représente la moyenne des effets pour la production d'hydrogène, une pente positive signifie que le paramètre a un effet significatif positif sur la réponse. De cette figure, il ressort l'effet négatif important de la concentration initiale sur la production d'hydrogène. L'augmentation de la concentration de glycérol sur la réaction de reformage à la vapeur pourrait avoir des effets très sensibles sur la concentration en eau, qui joue le rôle de réactif et solvant, alors qu'elle aurait peu d'effet sur la réaction de pyrolyse qui devenait une source de production de gaz. En outre, une concentration élevée de biomasse avait entraîné la déshydratation ou la polymérisation d'intermédiaires liquides pour former des charbons [163, 165]. De plus, la présence de catalyseur (KOH) avait un effet positif sur la production d'hydrogène. A. Cruse et al. [113] ont constaté que la présence de KOH améliorait la réaction de Water Gas Shift, ce qui entraînait une augmentation de la quantité d'hydrogène produite. Selon la littérature, une forte pression favorise la réaction de Water Gas Shift, la méthanisation de CO et de  $CO_2$ , mais réduit le taux de réaction de la décomposition de la biomasse par réaction radicalaire [54, 110]. Par contre, les résultats ne montrent aucun effet significatif de la pression. Cela peut être dû au faible intervalle d'étude de la pression.

En ce qui concerne les interactions, les résultats du tableau 4.9 et de la figure 4.6.b montrent que le plus important est l'effet d'interaction entre la température et le temps de séjour, qui affecte négativement le rendement en  $H_2$  (avec une valeur t de -21.36). Un temps de séjour plus court de 40 minutes était suffisant pour obtenir une grande quantité d'hydrogène. Il n'est donc pas nécessaire de travailler longtemps pendant la manipulation à haute température.

La figure 4.6.b. montre que l'effet de la pression et de la présence du catalyseur est important et inversement proportionnel à la production d'hydrogène.



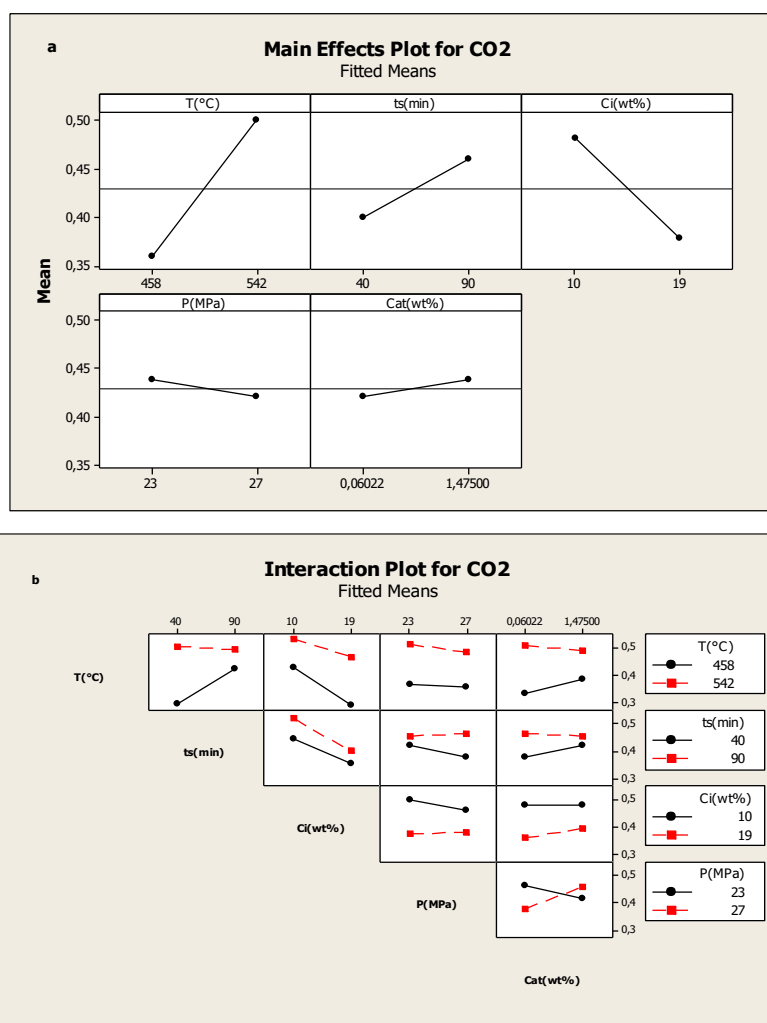
**Figure 4.6.** Effet des paramètres opératoires sur la production d'hydrogène (a) Tracé des effets principaux, (b) Tracé des interactions.

### b) Production du dioxyde de carbone

Comme indiqué dans le tableau 4.9, la température est le facteur le plus important ayant un effet positif sur la production de dioxyde de carbone, suivi du temps de séjour et d'un effet non significatif du catalyseur avec une valeur p de 0.124. De l'autre côté, la concentration initiale avait un effet négatif sur le rendement en CO<sub>2</sub> avec un effet non significatif de la pression. La figure.4.7.a illustre le léger effet de la pression et de la quantité de catalyseur sur la production de dioxyde de carbone et souligne le fort effet de la température et de la concentration initiale.

Le tableau 4.9 montre l'effet positif de la température et du temps de séjour uniquement, ce qui favorise la réaction de WGS dans l'eau produisant du CO<sub>2</sub> sous forme de gaz secondaire [165].

La figure 4.7.b montre la signification de leurs interactions, tandis que le tableau 4.9 montre que leur interaction a un effet fortement négatif avec la valeur de p de 0.031 (t = -20.39), respectivement.



**Figure 4.7.** Effet des paramètres de fonctionnement sur la production de dioxyde de carbone (a) Tracé des effets principaux, (b) Tracé des interactions.

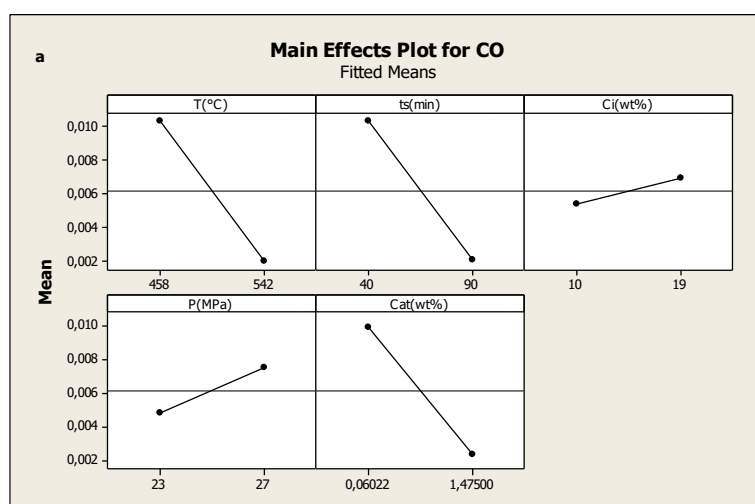
### c) Production du monoxyde de carbone

Statistiquement et selon le tableau 4.9, aucun paramètre n'a eu d'effet significatif sur le rendement en CO produit par la gazéification supercritique du glycérol sur l'intervalle étudié; en effet, toutes les valeurs p des facteurs principaux et leurs interactions sont supé-

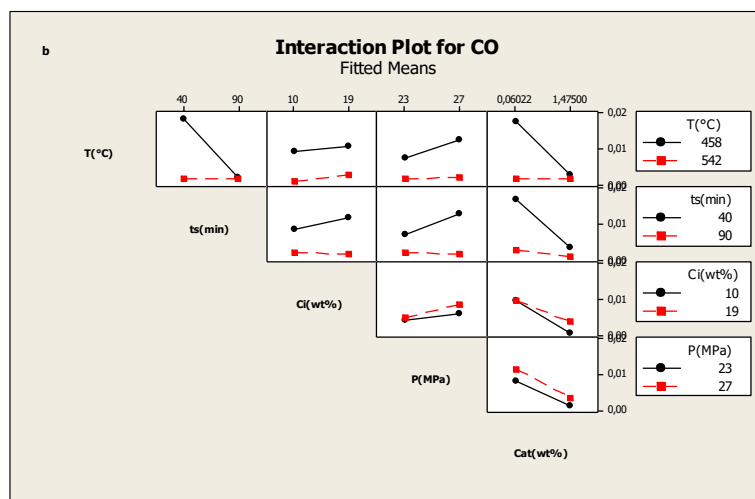
rieures à 0.05. Ceci s'explique par la très faible production de monoxyde de carbone comparée aux autres gaz.

Expérimentalement, l'effet de la température, du temps de séjour et de la présence de catalyseur est légèrement négatif sur la production de CO, comme le montre la figure 4.8.a, et sont considérés comme les facteurs les plus influents. Ces paramètres ont favorisé les réactions de WGS et de méthanation, dans lesquelles le CO était mieux consommé et plus rapidement. Les changements de pression ont eu un effet positif: le niveau de CO a doublé (expériences 1 et 9). Dans des conditions supercritiques, une pression élevée était en faveur de la réaction d'hydrolyse et de WGS, mais inhibait la réaction de pyrolyse [166]. La concentration initiale a eu un effet positif sur la production de CO, qui a presque été multiplié par 2 avec l'augmentation de 9% en poids de glycérol. S.GUO et al. [75] avaient trouvé que les gaz provenaient principalement de deux types de réactions, l'une consistant en la pyrolyse du glycérol et des produits intermédiaires et l'autre en reformage à la vapeur du glycérol et des produits intermédiaires. La réaction de reformage à la vapeur pourrait être très sensible à la concentration d'eau en tant que réactif et lorsqu'une concentration est élevée en glycérol, l'eau devient le réactif limitant, alors que la réaction de pyrolyse pourrait être insensible à la concentration en eau.

La figure 4.8.b. montre que les interactions T-ts, T-Cat et ts-Cat ont un effet significatif sur la production de monoxyde de carbone.







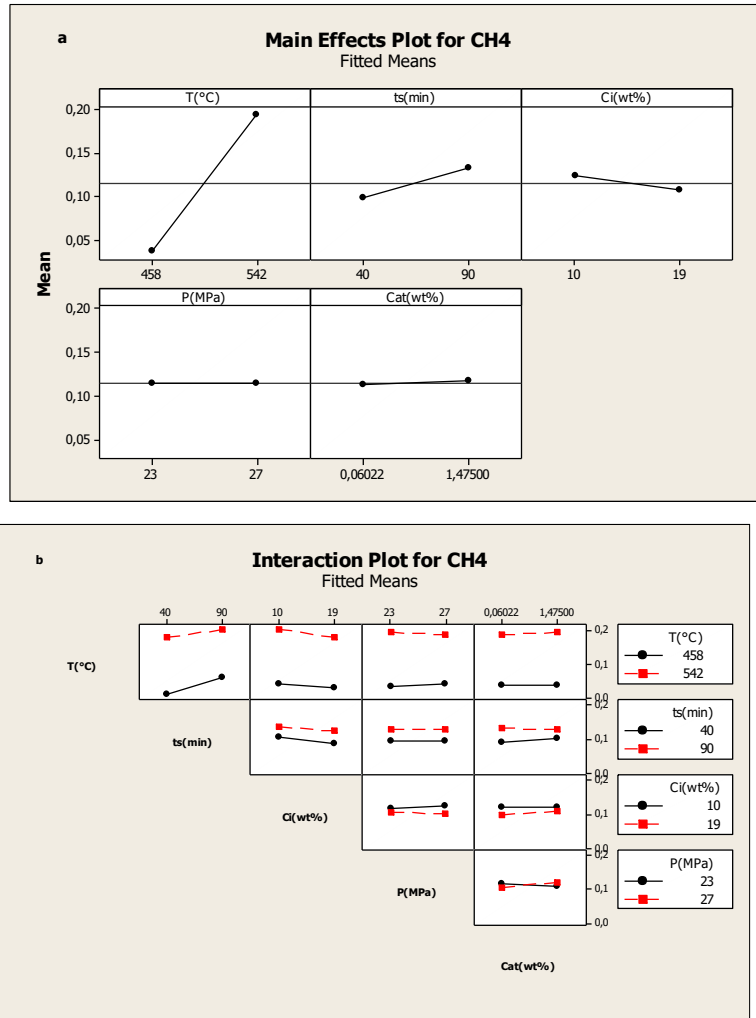
**Figure 4.8.** Effet des paramètres de fonctionnement sur la production de monoxyde de carbone (a) Tracé des effets principaux, (b) Tracé des interactions.

#### d) Production du méthane

Le facteur de corrélation  $R^2$  du modèle la production de méthane est égale à 0.9946 et comme présenté dans le tableau 4.9, la température est le seul effet significatif avec une valeur p de 0.05.

La figure 4.9.a montre l'effet des différents paramètres sur la production de méthane. La température avait un effet plus important sur la production de méthane que le temps de séjour, favorisant la réaction de méthanation. Les réactions de Water Gas Shift et de méthanation peuvent être considérées comme des réactions compétitives et il est préférable de promouvoir la méthanation aux températures élevées et au temps de séjour prolongé. La concentration initiale avait un léger effet négatif sur la production de méthane. De l'autre côté, les catalyseurs ont eu un léger effet positif, alors que la pression n'a eu aucun effet sur la production de méthane. Les hydrocarbures produits étaient  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  et  $C_4H_{10}$ , ils étaient présents en très faibles quantités; les facteurs ont eu un effet presque similaire sur le méthane et les hydrocarbures produits. Des résultats similaires ont été trouvés par GUO et al [75]. De légères variations de la température et du temps de séjour avec l'augmentation de la concentration ont entraîné une augmentation des fractions molaires de  $CH_4$  et de  $C_2H_x$ .

La figure 4.9.b montre que toutes les lignes d'interaction sont parallèles, les effets des interactions sont donc négligeables, à l'exception du graphe de l'interaction P-Cat qui indique une légère signification.



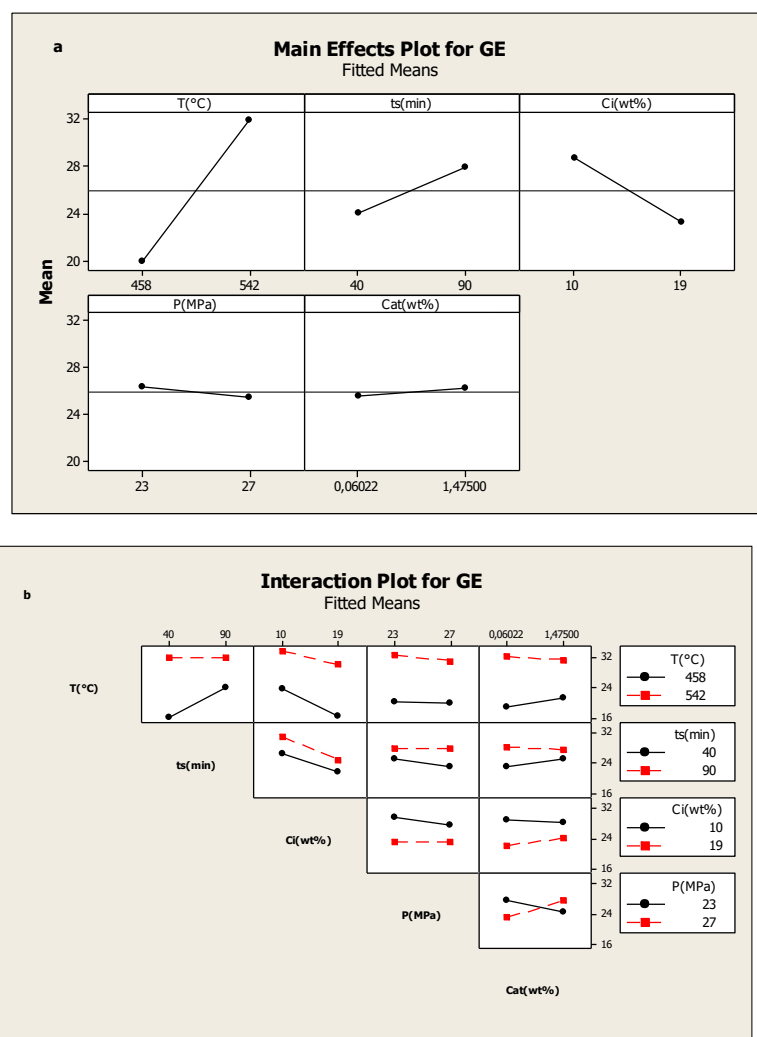
**Figure 4.9.** Effet des paramètres de fonctionnement sur la production de méthane (a) effets principaux, (b) Tracé d'interaction.

**e)Efficacité de la gazéification**

Comme le montre le tableau 4.9, tous les facteurs principaux sont significatifs avec une valeur p inférieure à 0.05, à l'exception du catalyseur qui avait une valeur p de 0.058, mais qui est très proche de la condition de signification du facteur. Les résultats montrent que, contrairement aux autres réponses étudiées, plusieurs interactions de facteurs, avec des interactions de niveau deux, trois et même quatre, sont considérées statistiquement comme significatives pour l'efficacité de la gazéification.

Selon la figure 4.10 et le tableau 4.9, la concentration et la pression initiales ont eu un effet négatif, mais tous les autres facteurs ont eu un effet positif. La température et le temps de séjour ont eu un effet positif sur l'efficacité de la gazéification, la température a eu l'effet le plus important. L'augmentation de l'efficacité de la gazéification est principale-

ment due au taux élevé de la production des gaz, en raison des diverses réactions intermédiaires (reformage à la vapeur, water gaz shift et méthanisation) privilégiées par ces paramètres. La concentration initiale de glycérol avait un effet plus négatif sur l'efficacité de la gazéification par rapport à la pression. Ces résultats sont en accord avec des études antérieures comme la référence [167].



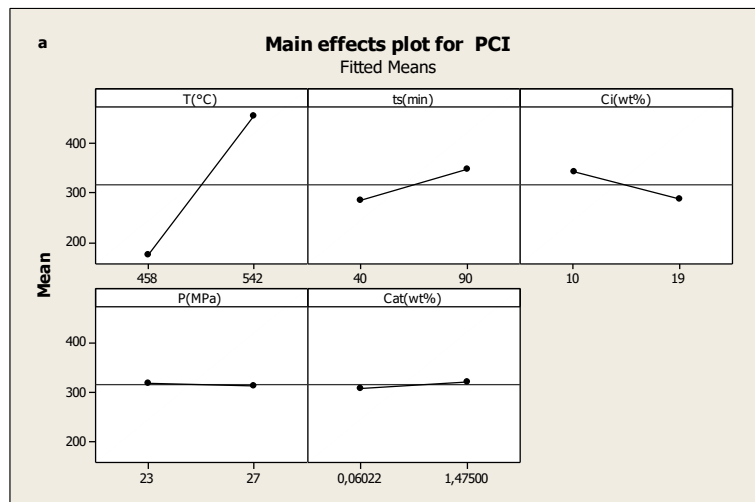
**Figure 4.10.** Effet des paramètres opératoires sur l'efficacité de gazéification(a) effets principaux, (b) tracé des interactions.

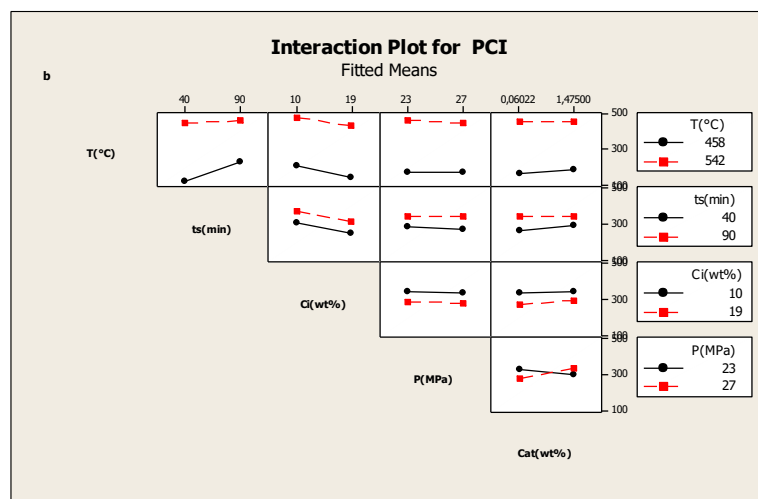
**f) Evaluation énergétique des gaz produits (PCI)**

Le modèle du premier ordre pour le PCI a un facteur de corrélation  $R^2$  de 0.9976. Comme le montre le tableau 4.9 et la figure 4.11.a, statistiquement, la température est le seul facteur ayant un effet significatif (valeur  $p = 0.034$ ). Elle a eu l'effet positif le plus important.

Le temps de résidence a également eu un effet positif plus faible que celui de la température, tandis que la concentration initiale avait un effet légèrement négatif, comme le montre la figure 4.11.a. Il a également été démontré que le catalyseur et la pression avaient des effets négligeables.

L'effet important de la température sur le pouvoir calorifique du gaz obtenu a également été souligné par les travaux de S. Nanda et al [61] lors de leur étude sur la gazéification de la paille de blé dont les résultats avaient montré une augmentation du PCI d'environ 7 fois lorsque la température passait de 300 °C à 550 °C. Nos résultats montrent une variation du PCI du gaz de synthèse produit de 59.186 kJ / mol à 549.187 kJ / mol, soit une augmentation de 89.22% en passant de l'expérience 4 à l'expérience 13 tel que présenté dans le tableau 4.7.





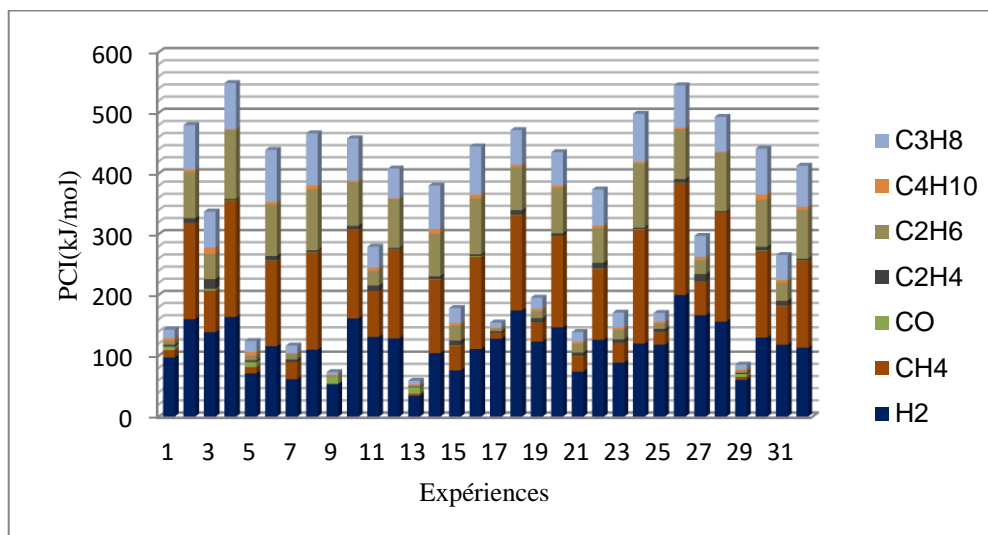
**Figure 4.11.** Effet des paramètres opératoires sur le pouvoir calorifique inférieurs du mélange gazeux produits (a) effets principaux, (b) tracé des interactions.

Les valeurs minimales du pouvoir calorifique globale et spécialement celui de l'hydrogène ont été obtenues en augmentant la concentration initiale de glycérol et la pression (expérience 13). Le PCI global maximum est identifié à l'expérience 4, où la température et le temps de séjour ont été augmentés simultanément, ce qui prouve l'effet positif et important de l'interaction des deux paramètres, ce qui est en accord avec la figure 4.11.b.

Selon l'équation (3.12), le pouvoir calorifique inférieur est en fonction des quantités de gaz produites, notamment d'hydrocarbures; il indique la teneur en gaz combustibles dans le mélange gazeux obtenu. La figure 4.12 permet de retranscrire la composition de la phase gazeuse en termes de capacité énergétique du gaz produit. Du point de vue expérimental, les résultats montrent qu'une température élevée favorise la production de gaz riche en énergie.

Une augmentation du temps de séjour (de l'expérience 1 à 3), avait entraîné une augmentation des rendements en méthane et hydrocarbures légers, ce qui a multiplié le pouvoir calorifique inférieur de deux fois, alors que l'augmentation de la température l'avait augmenté de 3 fois, ceci montre que l'effet de la température est plus prononcé que l'effet du temps de séjour. Ce qui affirme les résultats de la figure 4.12.

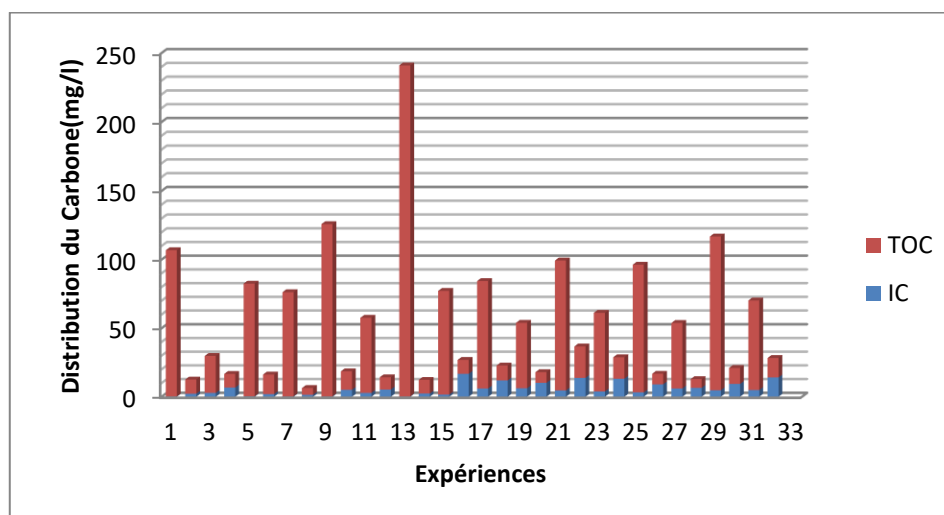
Le PCI global du mélange gazeux produit diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration initiale en glycérol, la composition du mélange gazeux change, le monoxyde de carbone augmente ainsi que certains hydrocarbures légers ( $C_2H_6$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_3H_8$ ). La présence de catalyseur a augmenté la valeur calorifique globale du mélange gazeux avec une augmentation significative de la production de l'hydrogène.



**Figure 4.12.** Pouvoir calorifique inférieur des gaz issus de toutes les expériences du plan factoriel.

### g) Carbone Organique Totale (COT)

Pour cette réponse du plan d'expérience, on s'intéresse à sa diminution qui traduira l'efficacité de l'élimination du polluant organique. De la figure 4.2.10, il ressort que la valeur la plus élevée du COT est obtenue à l'expérience 13, où l'expérience s'est déroulée avec les conditions suivantes : 458°C, 40 minutes, 19 wt%, 27MPa et 0.6wt%.



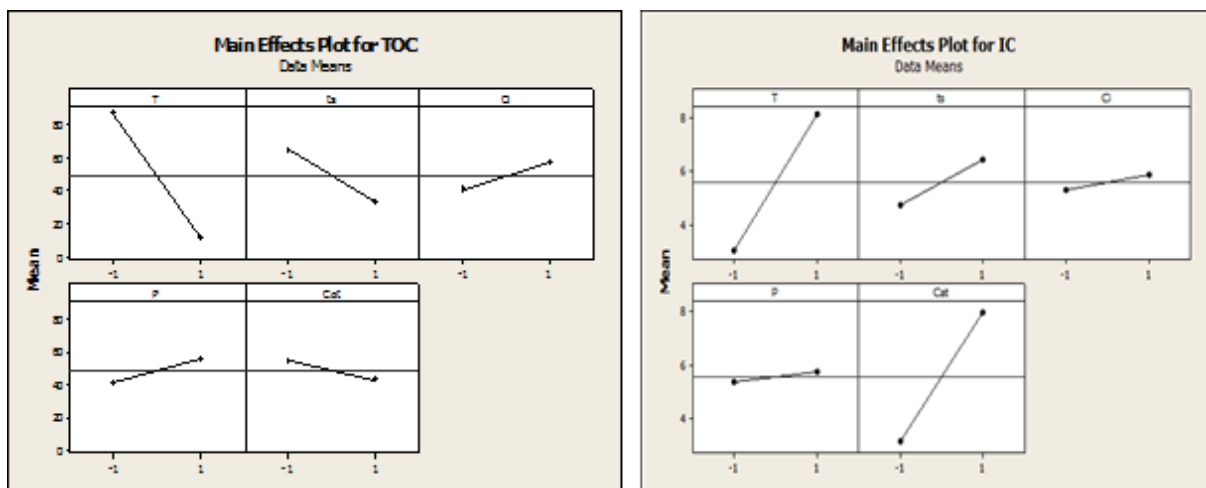
**Figure 4.13.** Carbone organique totale et carbone inorganique de toutes les expériences du plan factoriel.

Cette figure 4.13, montre l'effet des paramètres de fonctionnement sur le COT. La concentration initiale de glycérol et la pression ont un effet positif sur le COT. L'augmentation de la concentration en glycérol de 10 à 19wt% (expériences n° 3 et 7) a entraîné une augmen-

tation de 10.32 à 75.97 mg / l, respectivement. L'augmentation de la pression ayant un effet moindre que la concentration, mais positif sur la valeur du COT. Ce résultat est très important et signifie qu'on n'a pas besoin de travailler à très haute pression pour une meilleure efficacité d'élimination. L.J.Guo et al. [54] ont expliqué l'effet de l'augmentation de pression de 25 à 30 Mpa, par le fait que la pression favorise la formation de produits liquides. La température a un effet négatif sur le carbone organique totale. En effet, le carbone organique totale baisse de 10.33%, lorsque la température augmente de 84°C (expérience 1 et 2). L. W. Dianningrum et al. [165], Onwudili et Williams [168] ont observé que la teneur en carbone du produit liquide diminuait avec l'augmentation de la température. Les expériences 1 et 3 montrent l'effet du temps de séjour; un temps de séjour plus lent de 50 minutes entraîne une diminution du COT de 3.96%. Cela s'explique par le fait qu'une température élevée avec la présence de catalyseur favorisaient la réaction du water gas shift, ce qui signifie qu'il y a beaucoup plus de gaz produit que de liquide. De plus, un temps de séjour long permet de prolonger la décomposition des espèces intermédiaires liquides en gaz [165].

La température, le temps de séjour et la présence de catalyseur ont un effet positif sur le carbone inorganique, celui-ci est en relation directe avec la production du dioxyde de carbone, l'expérience 13 contient le plus faible rendement de carbone inorganique et de CO<sub>2</sub> en même moment où tous les paramètres le favorisant sont faibles. L'augmentation de la quantité de catalyseur rend le pH de la solution basique, ce qui augmente le taux de carbone inorganique [85]. D'autre part, la concentration en glycérol et la pression ne montrent aucun effet significatif pour le carbone inorganique.

Les modèles du carbone organique totale et du carbone inorganique ont des facteurs de corrélation R<sup>2</sup> de 0.9878 et 0.9952, respectivement.



**Figure 4.14.** Moyenne des effets pour le carbone organique totale et le carbone inorganique.

La figure 4.15 montre les liquides issues de toutes les expériences du plan factoriel, il est clair que les expériences ayant un taux élevé en carbone organique totale, s'accompagne d'une substance huileuse dans le liquide, aucune substance solide n'a été remarqué. On peut donc déduire que la concentration initiale en glycérol et la pression, favorisent la conversion d'une partie du carbone contenue dans la solution à gazéifier vers une phase huileuse qui impossible à récupérer en raison de sa faible quantité, cette huile peut être issu des gaz condensables ou des produits indérmediiaires de la dégradation du glycérol[53].



**Figure 4.15.** Liquides issues de toutes les expériences du plan factoriel

Afin de mieux comprendre le comportement de la phase liquide, il est nécessaire de passer à une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).

Les espèces phénoliques sont les produits majoritaires dans pratiquement toutes les conditions, le sel de potassium semble forcer la formation des phénols, ces phénols sont décom-



posés plus lentement que d'autres intermédiaires au cours de l'hydroxyprolyse, un tel résultat a été trouvé par A.Sinag et al. [118] pour le glucose, après un temps de séjour assez long (au-delà de 60 minutes), hélas jusqu'au jour d'aujourd'hui, la formation du phénol n'est pas très connue dans la littérature.

Le propylène glycol ou 1,2 propandiol est produit par la réaction montrée sur la figure 4.16, le glycérol se déshydrogénése d'abord en glycéraldéhydes, qui se déshydrate en 2-hydrox acroléine, suivie de l'hydrogénation du 2-hydrox acroléine en 1,2-Propandiol [169].

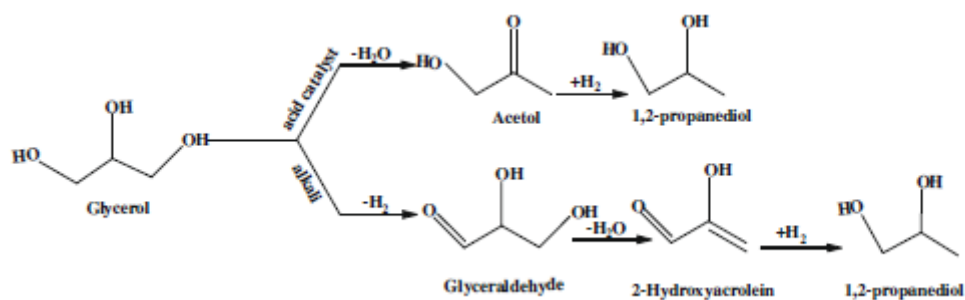
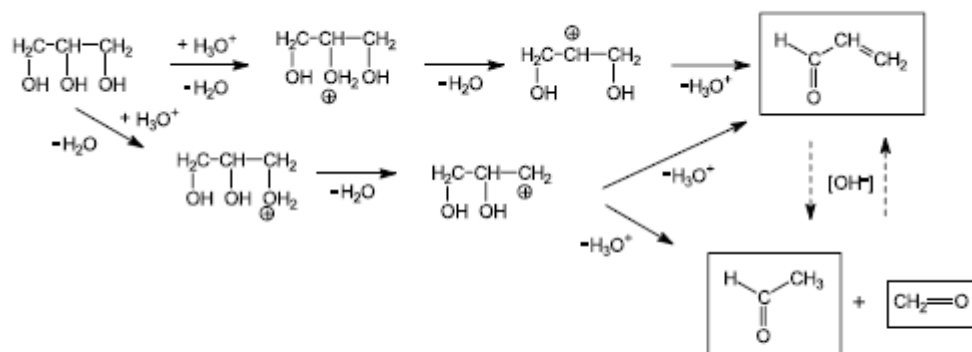


Figure 4.16. Hydro pyrolyse du glycérol au 1,2 Propan Di Ol.

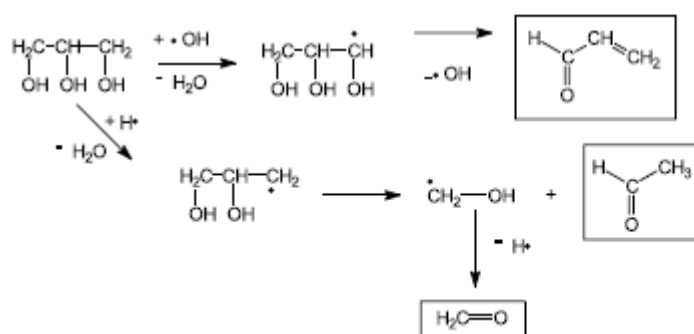
Le méthanol est formé uniquement par le mécanisme radicalaire, des radicaux CH<sub>2</sub>OH et CH<sub>3</sub>O dans une réaction de transfert d'hydrogène. Ces radicaux sont formés directement à partir des radicaux primaires (formés métathèse à partir de glycérol) par décomposition radicale.

L'aldéhyde (acétaldéhydes, formaldéhyde, benzaldéhyde) est formé par voie ionique et radicalaire. Par exemple : l'acétaldéhyde est formé par isomérisation ou décomposition. Les aldéhydes sont des produits intermédiaires oxydés en CO ou CO<sub>2</sub> par des réactions avec les radicaux OH [76]. Les mécanismes radicalaires et ioniques pour la production d'aldéhyde et d'acroléine ont été résumés par W.Buhler et al [76] comme suit :

Ionic reaction pathways:



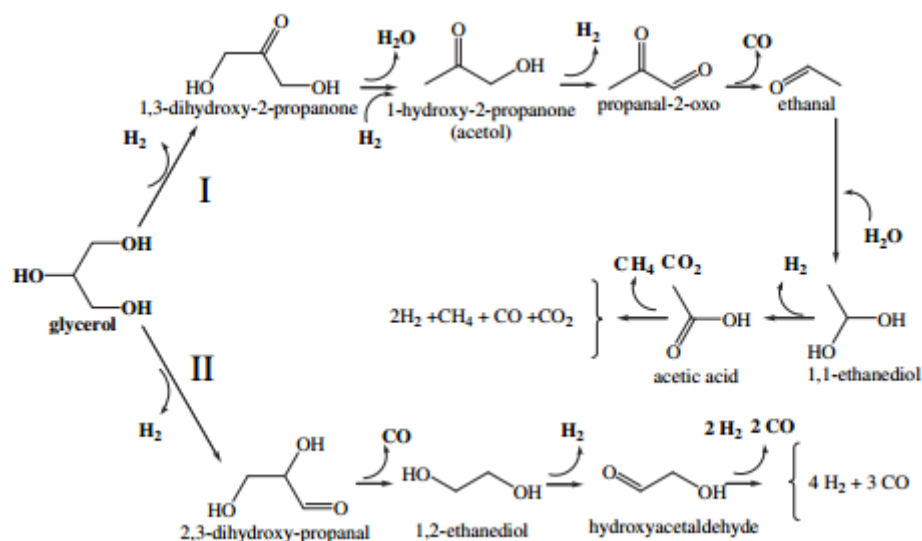
Free radical reaction pathways:



**Figure 4.17.** Mécanismes ioniques et radicalaires pour produire l'aldéhyde et l'acroléine.

En revanche, aucune trace d'acroléine n'a été repéré dans nos liquides, ceci est peut être due au long temps de séjour et à la température élevée qui font que ce produit se décompose.

Beaucoup d'autres produits ont été détectés en état de trace durant l'analyse, qui ne sont que partiellement inclus dans le mécanisme de réaction: butanediol, methyl cyclopentane, glycerin, butene diol, 2- trimethyl cyclopentenone, ethanone, 1-(1-cyclohexen-1-yl)-, trimethyl cyclopentenone, propane, butènes, butanes, méthyl-hydroxy-dioxanes et autres produits de masses molaires supérieures. La plupart de ces composés sont produits à travers la production de  $\text{H}_2$  par reformage à la vapeur du glycérol [170].

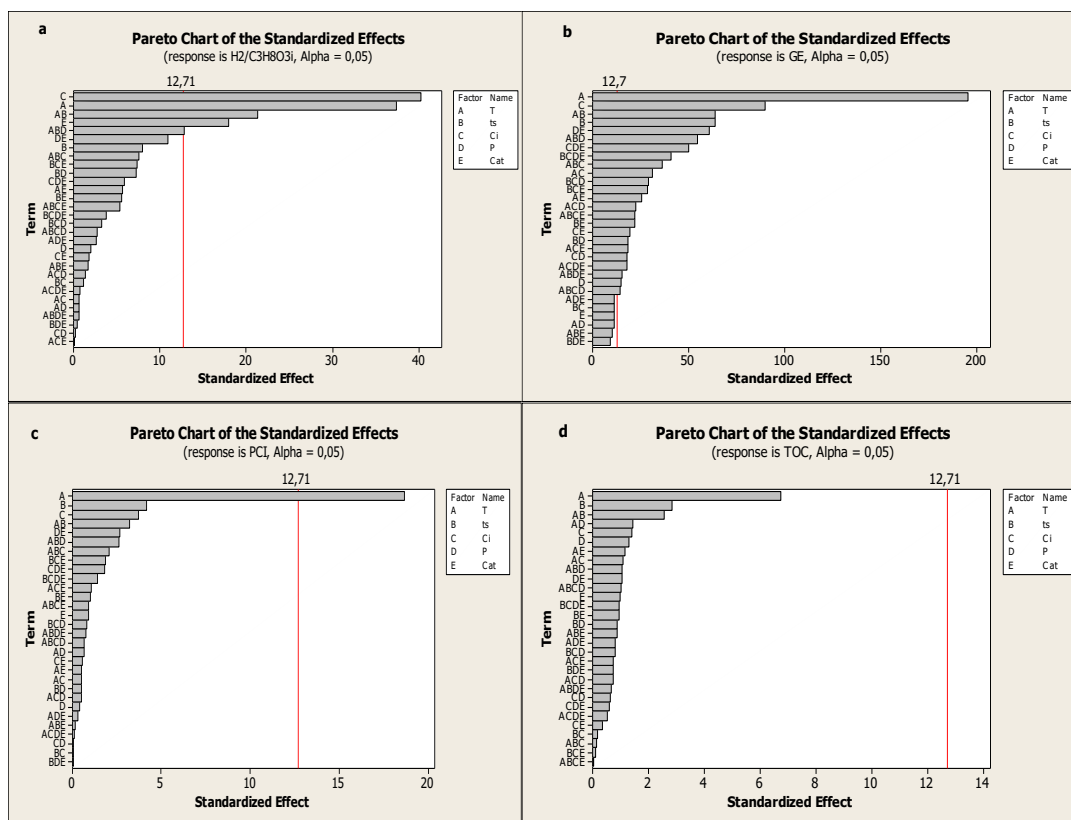


**Figure 4.18.** Chemins réactionnels pour la production de H<sub>2</sub> par reformage à la vapeur du glycérol

Les composés qui ne figurent pas sur la figure 4.18 sont probablement formés par la décomposition des principaux produits par voie radicalaire.

#### 4.3.2. Classement des facteurs étudiés

La section précédente a montré que les paramètres opératoires étudiés n'avaient pas le même effet sur les réponses du plan d'expérience. Pour décrire les effets des facteurs et de leurs interactions sur une réponse cible, nous avons utilisé le graphique de Pareto (déjà défini en chapitre 3) la valeur du test de Student  $t_{\text{critique}}$  pour les modèles obtenus est égale à 12.71, les facteurs avec une valeur absolue supérieure à celle critique étant considérés comme significatifs. La figure 4.19 présentent un exemple de graphique de Pareto généré par Minitab16 afin de représenter la classification des effets des facteurs sur : la production d'hydrogène, l'efficacité de gazéification, le pouvoir calorifique inférieur et le carbone organique totale en tant qu'objectifs de l'étude.



**Figure 4.19.** Diagramme de Pareto des effets standards pour (a) la production d'hydrogène, (b) l'efficacité de gazéification, (c) le pouvoir calorifique inférieur, (d) le carbone organique totale.

Comme il ressort de ces résultats, un facteur non significatif pour une réponse donnée peut être significatif pour une autre. De plus, l'effet des facteurs n'a pas la même importance sur les réponses étudiées. En effet, la pression qui n'a pas eu d'effet significatif sur la production de H<sub>2</sub> et est un facteur important pour l'efficacité de la gazéification. En outre, il est clairement démontré que la température est le facteur le plus important pour l'efficacité de la gazéification suivi de la concentration initiale ; tandis que pour la production de H<sub>2</sub>, l'importance des deux facteurs est inversée. Alors que pour le pouvoir calorifique inférieur seul la température avait un effet important, et pour le carbone organique total aucun paramètre n'est statistiquement significatif. Comme mentionné ci-dessus, plusieurs interactions entre facteurs ont montré un effet significatif sur l'efficacité de la gazéification, même les interactions entre trois et quatre facteurs, ce qui n'est pas courant dans les études avec plan expérimental. L'analyse des résultats obtenus justifie l'étude de tous les facteurs et réponses prises en compte.

Les résultats de l'étude de la gazéification ont fait l'objet d'une deuxième publication dans une revue internationale indexée : Biofuels intitulé « **Parametric study via full factorial design for glycerol supercritical gasification** » [171].

#### 4. 4. Optimisation des réponses par plan central composite

Après l'étude paramétrique, la suite du plan central composite qui n'a pas pu être finalisé durant le premier stage, a été réalisé durant un deuxième stage de perfectionnement au centre Rapsodee. Les expériences des points axiaux et centraux ont donc été réalisées (tableau 4.7) et la matrice du plan central composite finalisée. L'objectif de cette partie de l'étude est de trouver les conditions opératoires adéquates pour une optimisation du procédé.

Le plan central composite a été choisi en raison de son estimation efficace des termes quadratiques dans le modèle du second degré, et sa détermination de la meilleure combinaison de paramètres opératoires permettant un optimum souhaitée. L'étude comprend l'effet de 5 paramètres opératoires, avec cinq niveaux pour chaque facteur comme présentés dans le tableau 3.11. Les réponses étudiées étaient les suivantes: efficacité de la gazéification, rendement de tous les gaz produits et pouvoir calorifique inférieur. 52 expériences ont été effectuées comme suggéré par le CCD utilisé, les 32 premières expériences sont les expériences du plan factoriel discuté dans la première partie, plus 10 points axiaux et une répétition de 10 fois du point au centre.

D'après le plan central composite, le modèle quadratique complet du second degré décrivant une réponse donnée en fonction des paramètres opératoires s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned} \text{Réponse} = & a_0 + a_1 T + a_2 ts + a_3 Ci + a_4 P + a_5 Cat + a_{11} T^2 + a_{22} ts^2 + a_{33} Ci^2 + a_{44} P^2 + a_{55} Cat^2 + a_{12} \\ & T ts + a_{13} T Ci + a_{14} T P + a_{15} T Cat + a_{23} ts Ci + a_{24} ts P + a_{25} ts Cat + a_{34} Ci P + a_{35} Ci Cat + a_{45} P Cat \end{aligned} \quad (4.3)$$

Le tableau 4.10 regroupe tous les coefficients de tous les modèles étudiés ainsi que leurs coefficients de détermination  $R^2$ .

**Tableau 4.10.** Coefficients des modèles et coefficients de détermination pour tous les modèles obtenus par plan central composite.

<b>a</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	<b>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	<b>GE</b>	<b>P.C.I</b>
a <sub>0</sub>	0.363912	0.005005	0.482204	0.173036	0.008475	0.0682068	0.0311795	0.003186	30.5173	-4863.16
a <sub>1</sub>	0.080551	-0.002971	0.095260	0.103546	-0.000263	0.0319172	0.00872007	-0.000024	7.7650	-7.50
a <sub>2</sub>	0.035061	-0.004822	0.041132	0.023979	0.00036	0.00773658	0.00351765	0.000232	2.7315	20.88
a <sub>3</sub>	-0.118422	0.000691	-0.061257	-0.015237	-0.000347	-0.00153561	0.000330105	0.000391	-3.4378	-32.93
a <sub>4</sub>	0.005162	0.000954	-0.002414	0.002459	-0.000290	-1.12749E-05	-5.60391E-04	0.000237	0.0426	465.86
a <sub>5</sub>	0.045963	-0.002551	0.018641	0.007290	0.000141	0.00120946	0.000301826	0.000038	1.0980	-248.15
a <sub>11</sub>	0.015626	-0.000035	0.025251	0.031798	-0.001163	0.00679742	-0.00521699	-0.000602	1.6776	0.01
a <sub>22</sub>	-0.005995	0.002208	-0.033331	-0.24445	-0.001053	-0.0106200	-0.00185103	-0.000381	-2.4708	-0.07
a <sub>33</sub>	0.88922	-0.000467	0.019116	-0.003873	-0.000832	-0.00598732	0.000151296	-0.000075	0.7932	0.43
a <sub>44</sub>	-0.019024	-0.000379	-0.034348	-0.023556	-0.000712	-0.00857241	-1.32605E-04	0.000057	-1.6618	-9.26
a <sub>55</sub>	0.037472	-0.000406	-0.016904	-0.011661	-0.000896	-0.00752427	-9.70553E-04	-0.000375	-1.2996	-80.28
a <sub>12</sub>	-0.050104	0.004123	-0.035171	-0.006531	-0.001885	0.000359419	-0.00263064	-0.000248	1.9519	-0.02
a <sub>13</sub>	0.001560	-0.000015	0.017941	-0.003386	0.000433	0.000358490	0.00201551	0.000361	0.9535	0.02
a <sub>14</sub>	0.001553	-0.001202	-0.004168	-0.003681	-0.000205	-7.96910E-04	-4.86778E-04	0.000136	-0.3345	-0.06
a <sub>15</sub>	-0.03312	0.003761	-0.017101	0.001709	-0.000006	-9.72377E-04	-9.71983E-04	0.000111	0.7777	-0.21
a <sub>23</sub>	0.002666	-0.000850	-0.006773	0.001266	-0.000395	-4.47949E-06	-1.73312E-05	-0.000137	0.3463	0.00

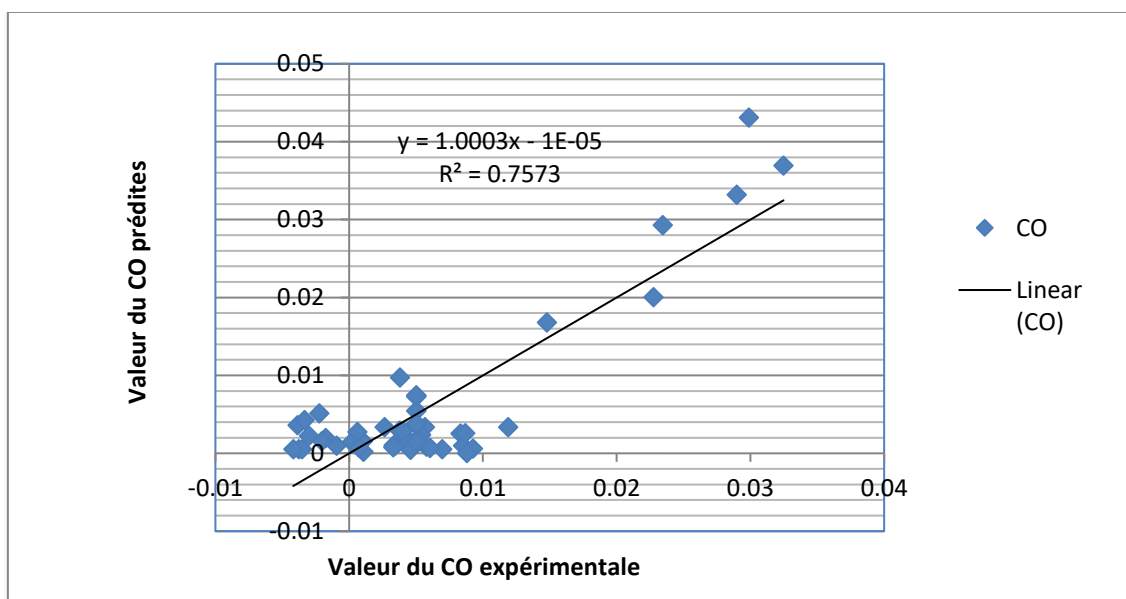
---

a <sub>24</sub>	0.017089	-0.001587	0.012152	0.000540	0.000376	-3.68376E-04	-1.69368E-04	-0.000010	0.5690	0.07
a <sub>25</sub>	-0.013068	0.002972	-0.012952	0.003369	-0.000386	-0.00105984	-1.49156E-04	-0.000036	-0.6641	-0.68
a <sub>34</sub>	-0.000370	0.000476	0.011348	0.002377	0.000083	-8.21139E-05	0.000343781	0.000232	0.5511	-0.06
a <sub>35</sub>	-0.004175	0.000738	0.009933	0.002702	0.000183	0.000792001	0.000755405	0.000129	0.5980	2.20
a <sub>45</sub>	0.025717	-0.000301	0.031615	0.006542	0.000270	0.00254507	0.00211153	-0.000147	1.8607	23.06
<b>R<sup>2</sup></b>	0.8965	0.7573	0.7945	0.7763	0.4697	0.7743	0.5221	0.5473	0.7781	0.8325

---

D'après ces résultats les modèles quadratiques sont beaucoup moins adéquats que ceux linéaires et ne sont pas valides pour les rendements en hydrocarbures  $C_xH_y$ . Toutefois, ils sont acceptables pour les autres réponses.

On prend comme exemple le cas du monoxyde de carbone produit pour montrer l'adéquation entre le modèle et les résultats expérimentaux.



**Figure 4.20.** Monoxyde de carbone produit par gazéification hydrothermale

Droite de régression (courbe de tendance).

On remarque sur le graphique 4.20 que la majorité des points sont proche de la bissectrice ce qui montre une relation linéaire acceptable entre les valeurs du modèle et les valeurs expérimentales.

Le tableau 4.11 présente les tests de signification par les p-Values pour tous les paramètres étudiés et leurs interactions avec un risque statistique de 5%.

**Tableau 4.11.** Tests de signification (p-value) pour toutes les réponses étudiées.

Source	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	GE	PCI
Linéaire	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.086
T	0.00	0.003	0.000	0.000	0.000	0.442
ts	0.007	0.000	0.005	0.051	0.010	0.126
Ci	0.000	0.457	0.000	0.207	0.002	0.660
P	0.676	0.307	0.861	0.837	0.966	0.031

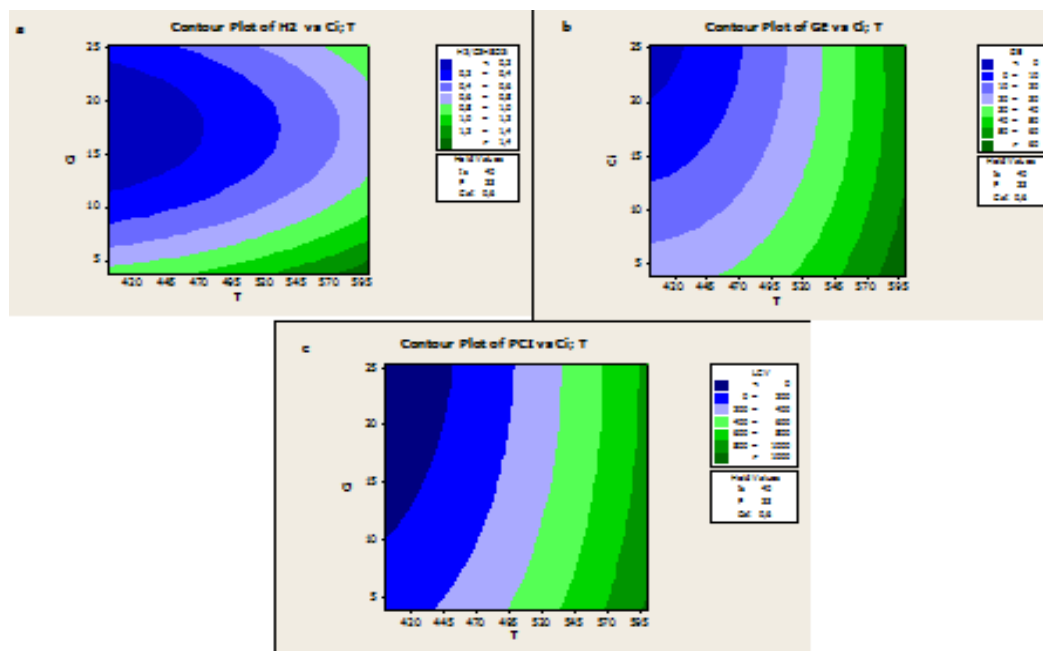


Cat	0.001	0.009	0.184	0.542	0.279	0.745
Carré	0.00	0.127	0.001	0.002	0.006	0.003
T <sup>2</sup>	0.147	0.965	0.040	0.004	0.059	0.071
Ts <sup>2</sup>	0.573	0.009	0.008	0.022	0.007	0.004
Ci <sup>2</sup>	0.000	0.558	0.115	0.706	0.362	0.522
P <sup>2</sup>	0.080	0.635	0.007	0.027	0.062	0.010
Cat <sup>2</sup>	0.006	0.611	0.162	0.260	0.140	0.264
Interactions	0.084	0.001	0.246	1	0.649	0.962
T ts	0.001	0.001	0.035	0.638	0.102	0.194
T Ci	0.913	0.989	0.270	0.807	0.417	0.836
TP	0.914	0.269	0.796	0.791	0.774	0.787
TCat	0.357	0.001	0.292	0.902	0.507	0.833
Ts Ci	0.853	0.432	0.674	0.927	0.767	0.979
Ts P	0.239	0.148	0.452	0.969	0.627	0.840
Ts Cat	0.365	0.009	0.424	0.808	0.571	0.686
Ci P	0.365	0.659	0.482	0.864	0.638	0.976
Ci Cat	0.771	0.495	0.538	0.845	0.610	0.814
P Cat	0.080	0.780	0.057	0.637	0.119	0.278

En utilisant le plan central composite, le domaine d'étude est élargi et permet une étude paramétrique importante. Effectivement, le tableau 4.11 des tests de signification confirment l'effet des paramètres opératoires étudiés dans la première partie, la température, le temps de séjour, la présence de catalyseur ont un effet positif sur la production de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, GE et l'effet inverse est constaté sur les résultats du monoxyde de carbone. La concentration initiale en glycérol a montré un effet négatif sur l'hydrogène, le méthane et l'efficacité de gazéification. De plus, l'effet de la pression s'est montré positif pour le pouvoir calorifique inférieur seulement.

Plus de détails sur l'effet de la concentration initiale de glycérol et de la température sur les réponses étudiées figurent dans le diagramme de contours (a, b, c) figure 4.21, permettent de déterminer approximativement la meilleure combinaison de paramètres opératoires permettant un optimum désiré. Le graphique montre que lorsqu'un temps de séjour est égal à 40 minutes,

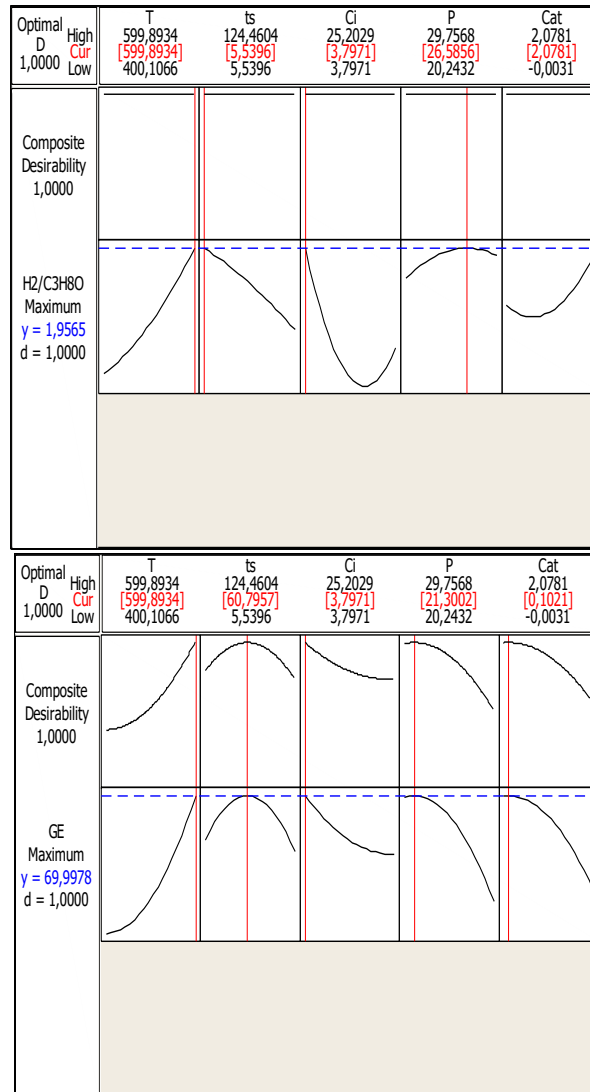
une pression de 23 MPa et 0.6% en poids de KOH et une température supérieure à 570 °C permettent une production maximale d'hydrogène, supérieure à 1.4 mole de H<sub>2</sub> / mole de glycérol, en utilisant une concentration initiale inférieure à 5% en poids. Par ailleurs, la plus faible valeur du rendement en H<sub>2</sub> est obtenue avec une température inférieure à 470 °C et une concentration initiale entre 12% et 24%.



**Figure 4.21.** Graphiques des contours pour (a) l'hydrogène, (b) efficacité de gazéification et (c) pouvoir calorifique inférieur.

Pour une efficacité de gazéification maximale supérieure à 60%, il est essentiel de travailler avec une température supérieure à 570 °C et une concentration initiale en glycérol inférieure à 10% en poids. Comme le montre la figure 4.21 (c), les conditions de température et de concentration favorables à une valeur calorifique supérieure à 1000 kJ / mol sont de 595 °C et une concentration initiale inférieure à 5% en poids.

Le diagramme des contours permet de déterminer l'optimum d'une seule réponse à la fois et d'une manière approximative. Etant donné, l'étude de plusieurs réponses à la fois par le plan central composite, une optimisation multiobjective est beaucoup plus appropriée pour ce type de procédé, est possible en utilisant l'optimiseur de Minitab 16. Cet outil, permet de déterminer les conditions opératoires optimales exactes pour une ou plusieurs réponses cibles. La figure 4.22 montre les conditions optimales pour une optimisation à un seul objectif : un maximum d'hydrogène sur la figure 4.22.a et un maximum d'efficacité de gazéification sur la figure 4.22. b.



**Figure 4.22.** Résultats de l'optimisation à un seul objectif pour a) un maximum d'hydrogène et b) un maximum d'efficacité de gazéification seule.

La figure 4.22 montre clairement, que pour chaque objectif d'optimisation les conditions opératoires changent. En regroupant les deux objectifs (H<sub>2</sub>, GE) dans une même optimisation, les conditions opératoires changent.

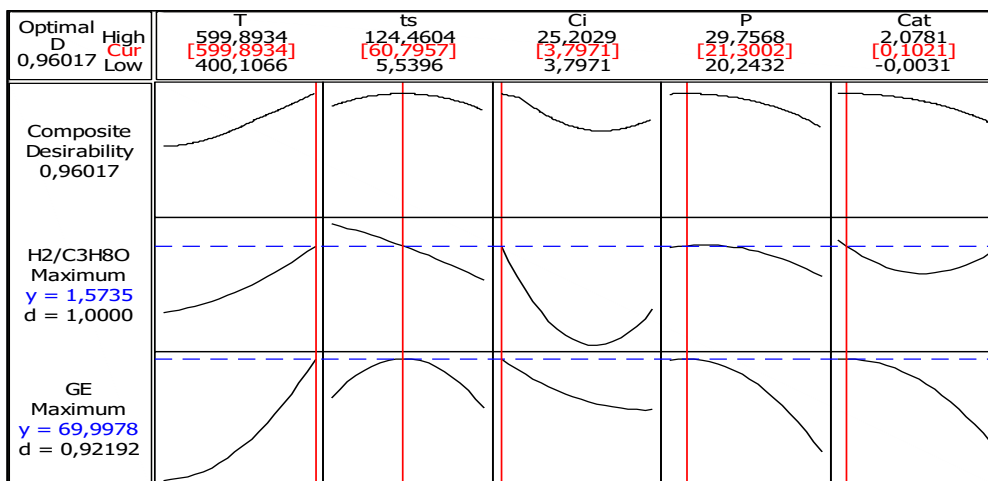


Figure 4.23. Résultats de l'optimiseur de Minitab 16 pour un maximum d'hydrogène et d'efficacité de gazéification

Dans un objectif d'utilisation de la gazéification hydrothermale pour la production de l'hydrogène [54, 66, 75, 84, 87], les facteurs optimaux pour des rendements maximums en hydrogène et en efficacité de gazéification sont indiqués dans la figure 4.23. Une concentration initiale optimale de 3.8% en poids de glycérol et 0.10% en poids de catalyseur KOH, une température de 599.89 ° C, un temps de résidence de 60.8 minute et une pression de 21.3 MPa permettent d'obtenir un maximum de 1.57 moles d'hydrogène/mole de glycérol avec une efficacité de gazéification de 69.99%. Ces conditions ont été testées expérimentalement et ont donné une efficacité de gazéification de 68.2% et une production d'hydrogène de 1.59 (mole de H<sub>2</sub> / mole de glycérol).

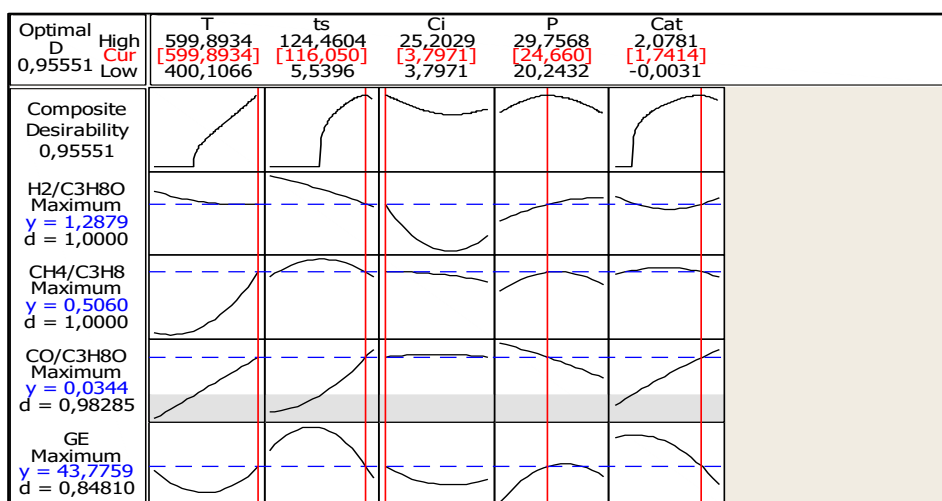


Figure 4.24. Résultats de l'optimiseur de Minitab 16 pour un maximum de gaz produits et d'efficacité de gazéification.

L'hydrogène, le monoxyde de carbone et le méthane sont les gaz les plus exploités [107, 158] par les procédés de valorisation de la biomasse. Une optimisation pour atteindre cet objectif résulte en une température de près de 599.89 ° C, un temps de séjour de 116. 05 minutes, une pression de 24.66 MPa, une concentration de 3.8% en poids de glycérol et de 1.74% en poids de KOH. Une comparaison entre valeurs expérimentales et l'optimiser de Minitab16 sont donnés dans le tableau 4.12. Expérimentalement, aucune trace de monoxyde de carbone n'a été détectée par le dispositif; probablement la quantité était inférieure à la capacité de détection minimale de l'appareil.

Le tableau 4.12 regroupe tous les objectifs d'optimisation étudiés.

**Tableau 4.12.** Conditions optimales et réponses optimales correspondantes pour toutes les optimisations étudiées.

Conditions et réponses optimales	Conditions Optimales					Objectifs d'optimisation	
	T (°C)	ts (min)	Ci (wt%)	P(MPa)	Cat (wt%)	Théoriques	Expérimentales
H <sub>2</sub> (mol /mol de glycérol)	599.89	5.54	3.8	26.57	2.08	1.96	-
GE (%)	599.89	60.8	3.8	21.3	0.10	69.99%	-
H <sub>2</sub> GE	599.89	60.8	3.8	21.3	0.10	1.57 69.99	1.59 68.16
H <sub>2</sub> CO CH <sub>4</sub> GE	599.89	116.05	3.8	24.66	1.74	1.29 0.034 0.51 43.77	1.04 0 0.37 59.42

Différentes simulations sont possibles en ajustant à chaque fois l'objectif à atteindre en réalisant une gazéification hydrothermale, ce qui montre l'intérêt d'une étude expérimentale prenant en compte plusieurs facteurs et plusieurs réponses au même temps.

Les résultats de l'étude de l'optimisation par plan central composite a fait l'objet d'une communication internationale et publication internationale dans IEEE intitulé « **Supercritical water gasification of glycerol for hydrogen production using response surface methodology** » [172].

#### 4.4.1. Comparaison des résultats obtenus avec des travaux antérieurs

Dans cette partie, certains de nos résultats de la gazéification en eau supercritique du glycérol seront comparés aux travaux de la littérature.

## a) Comparaison entre différentes biomasses (modèle, réelles)

En premier lieu, la comparaison de différentes biomasses modèles et réelles à différentes conditions en absence de catalyseur est effectuée. Grâce aux modèles obtenus, l'estimation des gaz produits en fonction des paramètres étudiés pour des conditions souhaitées est possible. Les résultats du glycérol mentionné pour cette étude de comparaison ont été obtenus en utilisant les modèles.

Les résultats obtenus pour l'indole ( $C_8H_7N$ ) et la cellulose ( $C_6H_{12}O_6$ ) ont été obtenus grâce aux modèles cinétiques développés par Guo et al. [80] et F.Resende et al. [78] respectivement, les deux modèles sont présentés en annexe 1. Ces expériences ont été réalisées dans un réacteur en quartz.

**Tableau 4.13.** Comparaison des gaz produits par gazéification hydrothermale de biomasse modèle du glycérol, indole et cellulose.

<b>Gaz produits</b> (mol de gaz/ mol de biomasse)	<b>Glycérol<sup>a</sup></b>	<b>Indole<sup>a</sup></b>	<b>Glycérol<sup>b</sup></b>	<b>Cellulose<sup>b</sup></b>
H <sub>2</sub>	1.5233	0.132	0.7847	0.015
CO	0	0.056	0.0045	0.522
CO <sub>2</sub>	0.4940	0.108	0.5539	0.923
CH <sub>4</sub>	0.3409	0.32	0.1054	0.239

*a* : T=600°C, Ci=0.25 mol/l, ts= 42.5 min, P= 25MPa.

*b* : T=500°C, Ci=9 wt%, ts= 75 min, P= 23MPa.

D'après le tableau 4.13, le glycérol produit plus de gaz et plus riche en H<sub>2</sub> que l'indole, tandis que la cellulose produit plus de gaz mais contient peu d'hydrogène. Le faible rendement revient sans doute à l'atome d'azote que contient la formule chimique de ( $C_8H_7N$ ). En effet, plusieurs espèces intermédiaires contenant de l'azote sont produites, et leur dégradation ne conduit pas à des composés gazéifiables, ce qui laisse une seule voie de production de gaz à savoir, la dégradation du benzène qui est une espèce intermédiaire.

D'autre part, la cellulose est une biomasse riche en carbone, d'où sa production élevée du monoxyde et dioxyde de carbone.

La comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus par gazéification en eau supercritique de biomasse réelle : du Laminaire nordique (algue) [102] et la cane à sucre [107] à différentes conditions est représenté sur le tableau suivant.

**Tableau 4.14.** Comparaison du gaz de synthèse produit par gazéification hydrothermale de glycérol avec différentes biomasses (Laminaria Hyperbora et Suggarcane Baggase).

<b>Gaz produits</b> (mole de gaz / kg de biomasse)	<b>Glycérol<sup>C</sup></b>	<b>Laminaire nordique<sup>C</sup></b>	<b>Glycérol<sup>D</sup></b>	<b>Cane à sucre<sup>D</sup></b>
H <sub>2</sub>	8.9879	5.18	6.3210	6.6
CO	0.3051	4	0.4333	-
CO <sub>2</sub>	3.9814	13	1.9737	10
CH <sub>4</sub>	0.2882	2	0	2

*C* : T=500°C, Ci=6.66wt%, ts= 30 min, P= 25MPa.

*D* : T=500°C, Ci=9wt%, ts= 15 min, P= 25MPa.

Les deux biomasses réelles (Laminaria nordique et cane à sucre) produisent plus de gaz que le glycérol, mais le gaz produit par le glycérol est plus riche en hydrogène.

b) Comparaison entre hydroxyde de potassium et carbonate de potassium comme Catalyseur

Le tableau 4.15 vise à comparer l'effet du catalyseur sur la gazéification hydrothermale du glycérol, ce tableau représente la comparaison entre ce travail et les résultats obtenus par Q.WU et al. [173]. Ces expériences ont été réalisées dans le même mini-autoclave, la différence se situe au niveau du catalyseur, Q.WU et al. [173] ont utilisé K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> alors que dans ce travail, c'est le KOH qui a été utilisé. Ces résultats représentés sur le tableau 4.15 ont été obtenus en utilisant les modèles mathématiques définis par le plan central composite. Dans les mêmes conditions opératoires, il a été constaté que les deux catalyseurs favorisent la production d'hydrogène et que le KOH permet en plus une meilleure production du méthane et du monoxyde de carbone. À haute température, aucune trace de CO n'a été détectée pour l'utilisation des deux catalyseurs. Ceci s'explique par le fait que le KOH est plus efficace dans la réaction de Water Gas Shift et de méthanation. Des valeurs proches de l'efficacité de la gazéification ont été obtenues pour les deux cas.

**Tableau 4.15.** Comparaison du gaz de synthèse produit par gazéification hydrothermale de glycérol avec deux catalyseurs différents KOH et  $K_2CO_3$  pour les mêmes conditions opératoires 25 MPa, 60 min, [Glycérol] = 5% en poids, [Catalyseur] = 0.5% en poids) à différentes température (450, 500 et 600°C).

Gaz produits (mol de gaz/ mol de glycérol)	KOH			K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
	450°C	500°C	600°C	450°C	500°C	600°C
H <sub>2</sub>	0.8889	0.51	1.3254	0.9	0.56	1.13
CO <sub>2</sub>	0.5925	0.65	1.0049	0.81	0.72	1.38
CH <sub>4</sub>	0.0765	0.2	0.6042	0.04	0.17	0.51
CO	0.0172	0.19	0	0	0.12	0
GE(%)	44.7735	52.2067	81.3389	42	63	84

c) Comparaison entre réacteur batch et réacteur tubulaire

Cette comparaison peut donner une idée de l'apport du type de réacteur dans les réactions de gazéification supercritique non catalytique.

Les expériences de Tapah et al. [56] ont été réalisées dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable, tout comme les mini-autoclaves que nous avons utilisés dans nos expériences. Le tableau 4.16 indique que pour le même temps de séjour, le réacteur tubulaire produit deux fois plus de gaz que le réacteur discontinu sans production de méthane ou de dioxyde de carbone. Si le temps de réaction est prolongé à une minute, la quantité de gaz produite dans le réacteur discontinu sera le double de celle du réacteur tubulaire à 27 secondes. Cela indique qu'à court temps de séjour, le réacteur tubulaire est plus efficace.

**Tableau 4.16.** Gaz produits par gazéification supercritique non catalytique du glycérol (500 ° C, 25 MPa, [Glycérol] = 15% en poids, temps de réaction de 27 secondes).

Gaz produits (mol de gaz/ mol de gly- cérol)	Batch (27s)	Tubulaire en acier [55]	Batch (60s)
H <sub>2</sub>	0.2434	0.28	1.3997
CO <sub>2</sub>	0	0.12	0
CH <sub>4</sub>	0	0.21	0
CO	0.0542	0.045	0.0710

Le tableau 4.17 compare nos résultats à 600 ° C à ceux obtenus par Chakinala et al. [85] en utilisant un réacteur tubulaire inconel 600 (ayant une composition de Ni (~ 72%), Cr (~



15%) et Fe (~ 8%)) dans les mêmes conditions de fonctionnement. Le tableau 4. 17 montre que le rendement total en gaz était plus élevé dans les travaux rapportés par Chakinala et al. [86] En plus, du fait que le type de réacteur tubulaire est plus rentable en un temps de séjour court, le catalyseur compris dans la paroi du réacteur joue un rôle important dans les réactions de gazéification hydrothermale, en favorisant la production d'hydrogène et de monoxyde de carbone.

**Tableau 4.17.** Gaz produits par gazéification supercritique à l'eau de glycérol sans catalyseur ajouté (600 ° C, 25 MPa, [Glycérol] = 10% en poids, temps de réaction 5 s).

<b>Gaz produits</b> (mol de gaz/ mol de glycérol)	<b>Batch</b>	<b>Tubulaire en inconel [85]</b>
H <sub>2</sub>	1.1196	1.8
CO <sub>2</sub>	0.6592	0.3
CH <sub>4</sub>	0.3289	0.15
CO	0	1.1

#### 4.5. Plan de mélange pour la formulation du catalyseur

La dernière partie de l'étude expérimentale a été consacrée à l'étude de l'effet de trois catalyseurs sur les réponses étudiées et surtout sur la quantités et qualité des gaz produits. En effet, comme montré dans la partie théorique, plusieurs catalyseurs ont été utilisés par le procédé de gazéification en eau supercritique, l'objectif de cette étude est de déterminer la meilleure formulation de catalyseurs pour atteindre une production optimale, en utilisant un plan de mélange de trois catalyseurs (KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

La réaction globale de la gazéification en eau supercritique est endothermique, l'apport d'énergie rend le procédé couteux, la meilleure alternative pour réduire la température est la présence d'un ou plusieurs catalyseurs pour activer la réaction. De plus, certains catalyseurs ont une sélectivité élevée pour un gaz donné (chapitre 2), donc l'optimisation d'une formulation d'un mélange de catalyseurs améliorera le procédé en augmentant la production et la qualité des gaz.

Dans ce qui suit, l'effet du mélange de trois catalyseurs (KOH, Ca (OH) <sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sur les gaz produits ( H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et les hydrocarbures légers C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>), l'efficacité de gazéification et le pouvoir calorifique inférieur, a été élaboré dans le même réacteur (batch

5mL), selon un plan de mélange centré augmenté contenant 11 expériences comme montré sur la figure 3.6, permettant de déterminer des modèles quadratiques pour chaque réponses en fonctions des catalyseurs étudiés ; l'effet de chaque catalyseur seul et son mélange sur les réponses étudiées et de déterminer la meilleure formulation de catalyseur pour atteindre une production optimale.

Le tableau 4.18 présente les résultats des expériences effectuées selon le plan de mélange centré augmenté en maintenant les autres conditions opératoires fixes : une concentration initiale en glycérol de 14.5% en poids, une pression de 25 MPa, une température de 500 °C, un temps de séjour de 65 minutes et 2% en poids de catalyseurs formulés comme indiqué dans le tableau 3.13.

**Tableau 4.18.** Résultats du plan de mélange de catalyseurs centré augmenté.

Expériences	Gaz produits (mol de gaz/ mol de glycérol)								GE (%)	PCI (kJ/mol)
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		
1	0.701	0.234	0.004	0.532	0.0027	0.0675	0.0029	0.0391	35.534	547.8761
2	0.409	0.126	0.010	0.369	0.0119	0.0440	0.0017	0.0336	24.529	355.5178
3	0.277	0.152	0.080	0.385	0.0085	0.0579	0.0024	0.0432	28.434	400.7373
4	0.552	0.191	0.002	0.484	0.0068	0.0601	0.0026	0.0427	32.079	477.0215
5	0.329	0.153	0.001	0.423	0.0028	0.0571	0.0019	0.0370	27.480	369.4766
6	0.505	0.132	0.004	0.507	0.0065	0.0526	0.0019	0.0470	32.058	415.2583
7	0.510	0.148	0.001	0.497	0.0064	0.0521	0.0035	0.0378	31.411	412.7209
8	0.549	0.181	0.001	0.491	0.0026	0.0701	0.0038	0.0418	32.437	478.6876
9	0.475	0.136	0.003	0.464	0.0087	0.0462	0.0031	0.0365	29.377	386.4138
10	0.434	0.134	0.000	0.437	0.0050	0.0447	0.0018	0.0325	27.461	354.7675
11	0.497	0.155	0.002	0.529	0.0058	0.0606	0.0024	0.0456	33.630	440.3934

Les résultats montrent que le gaz produit est riche en H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> respectivement, qu'il contient très peu de CO et d'hydrocarbures. Aussi, la composition varie en fonction du mélange de catalyseur utilisé. A titre d'exemple, la teneur en H<sub>2</sub> peut passer de 0.701 à 0.277 mol H<sub>2</sub>/mol de glycérol correspondant à la présence de KOH seul et de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seul, respectivement.

L'analyse des données du plan de mélange utilisé à l'aide de Minitab16 permet d'obtenir des modèles mathématiques du deuxième degré reliant chaque réponse aux fractions des 3

catalyseurs étudiés selon la forme générale de l'équation (3.14).  $x_i$  fraction du catalyseur  $i$  ( $i = 1$ : KOH,  $2$ : Ca (OH)<sub>2</sub> et  $3$ : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dans la formulation utilisée comme catalyseur à 2% en poids pour l'expérience de gazéification supercritique.

Les coefficients de corrélation et les coefficients de détermination de tous les modèles obtenus par plan de mélange sont regroupés dans le tableau 4.19.

**Tableau 4.19.** Coefficients de corrélations et de détermination.

$b_i$	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	GE	P.C.I
$b_1$	0.697	0.006	0.529	0.234	0.002	0.070	0.041	0.003	35.57	554.1
$b_2$	0.396	0.011	0.365	0.125	0.012	0.043	0.033	0.002	24.31	349.9
$b_3$	0.284	0.074	0.378	0.152	0.008	0.055	0.041	0.002	27.76	392.1
$b_{12}$	0.054	0.003	0.173	0.029	0.000	0.019	0.021	0.004	10.86	117.2
$b_{13}$	-0.529	-0.156	-0.107	-0.172	-0.009	-0.024	-0.024	-0.001	-16.27	-409.3
$b_{23}$	0.739	-0.155	0.556	-0.040	-0.012	-0.003	0.023	0.001	23.55	134.8
<b>R<sup>2</sup></b>	0.968	0.987	0.937	0.911	0.950	0.709	0.3918	0.434	0.8866	0.9304

D'après ces résultats, les modèles obtenus pour H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, GE et PCI sont acceptables et ceux pour représenter les autres hydrocarbures ne sont pas représentatifs, ceci est dû essentiellement aux difficultés liées à l'utilisation des quantités très faibles.

Le tableau 4.20 présente les tests de signification pour tous les mélanges de catalyseur avec un seuil de probabilité statistique de signification a été fixé à 0.05 ( $p \leq 0.05$ ).

**Tableau 4.20.** Tests de signification (p-value) pour toutes les réponses étudiées.

Source	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	GE	PCI
Regression	0.001	0.012	0.005	0.000	0.021	0.006
Lineaire	0.000	0.006	0.003	0.000	0.007	0.002
Quadratique	0.005	0.018	0.005	0.003	0.032	0.033
X1*X2	0.683	0.940	0.099	0.265	0.165	0.283
X1*X3	0.008	0.015	0.269	0.001	0.059	0.008
X2*X3	0.002	0.015	0.001	0.138	0.017	0.225
Manque d'ajustement	0.212	0.039	0.702	0.634	0.637	0.557

Les résultats montrent que le modèle quadratique est significatif pour les réponses du tableau. Pour l'effet des mélanges, il est discuté par réponse comme suit :

#### a) Production d'hydrogène

Le tableau 4.18 montre que l'hydroxyde de potassium a l'effet le plus important en tant que catalyseur pur sur la production de  $H_2$  et que l'oxyde de fer a l'effet le moins important.

Le tableau 4.20 montre que le mélange entre  $KOH-Ca(OH)_2$  n'a pas d'effet significatif. D'autre part, le mélange  $Ca(OH)_2-Fe_2O_3$  avec une valeur  $p$  égale à 0.002, a un effet plus significatif sur la production d'hydrogène que le mélange  $KOH-Fe_2O_3$  ( $p = 0.008$ ).

Le manque d'ajustement (lack of fit) pour le modèle quadratique décrivant la production d'hydrogène était non significatif (0.212), ce qui signifie que l'erreur expérimentale n'avait pas d'influence sur le modèle quadratique pour décrire la production d'hydrogène en fonction des catalyseurs étudiés dans l'intervalle d'étude choisi.

Les courbes de contour de mélange déterminent les zones où se trouve la réponse maximale, en spécifiant un mélange ternaire, binaire ou un catalyseur seul. La courbe de contour de la figure 4.25 montre graphiquement l'effet des catalyseurs sur la production de  $H_2$ , il est clair que le rendement maximal en  $H_2$  ( $> 0.6$  mol de  $H_2$  / mol de glycérol initial) est obtenu avec  $KOH$  pur ou un mélange de  $KOH$  avec peu de  $Ca(OH)_2$ . Certains mélanges des trois catalyseurs et contenant moins de 50% de  $Fe_2O_3$  peuvent également donner un rendement compris entre 0.5 et 0.6, mais lorsque la composition de  $Fe_2O_3$  est importante, sa valeur peut chuter à 0.3 ou moins.

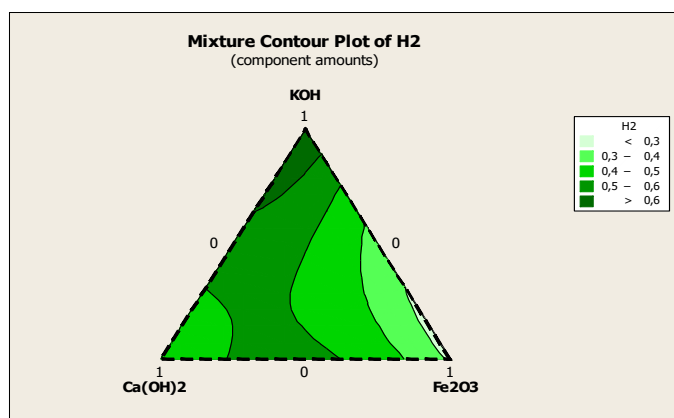


Figure 4.25. Contour de mélange pour la production d'hydrogène.

#### b) Production de dioxyde de carbone

Statistiquement, d'après le tableau 4.20 seul le mélange  $Ca(OH)_2-Fe_2O_3$  a un effet significatif sur la production du  $CO_2$ . D'après les résultats expérimentaux obtenus selon le plan de mélange centré augmenté pour trois catalyseurs représenté sur le tableau 4.18, le  $KOH$

pur permet d'obtenir un maximum de  $\text{CO}_2$  (0.52 mol de  $\text{CO}_2$  / mol de glycérol initiale), favorisant la réaction de water gaz shift pour une production plus élevée de  $\text{CO}_2$  [113, 116]; suivi du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puis du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Le mélange de KOH avec les deux autres catalyseurs permet de réduire les zones de production minimale de  $\text{CO}_2$  (<0.40) correspondant aux deux autres catalyseurs purs comme indiqué sur la figure 4.26.

Le rendement en dioxyde de carbone était faible avec l'ajout d'hydroxyde de calcium seul par rapport à d'autres catalyseurs, ce catalyseur est un sorbant de  $\text{CO}_2$  qui a été capturé pour former des carbonates de calcium  $\text{CaCO}_3$  selon la réaction (2.14) [54, 93].

L'oxyde de fer favorise également la production de  $\text{CO}_2$ , la teneur en  $\text{O}_2$  de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  peut participer aux réactions et produire du  $\text{CO}_2$  plus que du CO [174]. Le mélange de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  crée une zone de production maximale de  $\text{CO}_2$ .

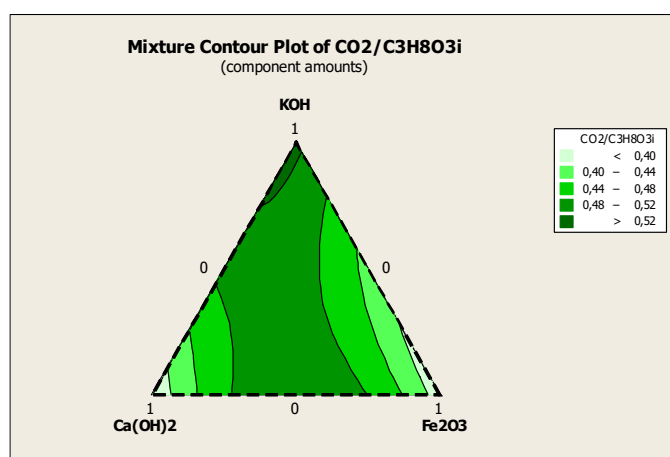


Figure 4.26. Contour de mélange pour la production du dioxyde de carbone.

### c) Production de monoxyde de carbone

Selon le tableau 4.18, le catalyseur qui a l'effet le plus positif sur la production de monoxyde de carbone est l'oxyde de fer, ce dernier a eu une activité élevée sur la décomposition organique, en raison de sa teneur élevée en fer [175]. La production élevée de monoxyde de carbone comparée aux résultats obtenus avec les deux autres catalyseurs était due à la grande quantité d'oxygène présente dans ce catalyseur qui réagit avec la matière organique pour produire du monoxyde de carbone. Le catalyseur pur ayant l'effet le moins positif sur la production de monoxyde de carbone était l'hydroxyde de potassium.

On peut conclure que l'addition de métaux alcalins a augmenté la vitesse de la réaction du water gaz shift [176]. Comme mentionné dans le chapitre 2, le monoxyde de carbone réagit avec le catalyseur alcalin pour former des formiates qui se dégradent ensuite en hydrogène

et en dioxyde de carbone, produisant ainsi une plus grande quantité de ces deux gaz. Le mécanisme réactionnel détaillé de la réaction water gas shift en présence de l'hydroxyde est représenté par les réactions (2.5-2.8) [113, 116, 118].

Statistiquement, la valeur de p du manque d'ajustement du modèle quadratique pour la production de CO était de 0.039, ce qui était un peu petit, indiquant que le modèle quadratique peut ne pas exprimer correctement les données expérimentales obtenues. Cependant, le modèle quadratique CO a un facteur de corrélation  $R^2$  de 0.987 et une valeur p pour le modèle quadratique de 0.018, ce qui montre une grande signification des modèles ajustés.

La figure suivante représente les courbes de contour de mélange qui montrent clairement que la zone de production maximale de monoxyde de carbone correspondait à la présence d'oxyde ferrique pur ( $> 0.06$  mol de CO / mol de glycérol). Son mélange avec de faibles quantités des deux autres catalyseurs ( $< 50\%$ ) favorisait la production de ce gaz, alors que l'augmentation de ces quantités crée une zone de production nulle de monoxyde de carbone.

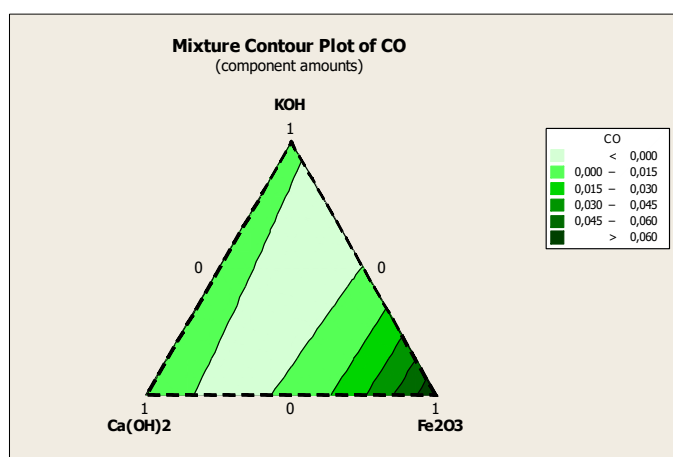


Figure 4.27. Contour de mélange pour la production du monoxyde de carbone.

#### d) Production d'hydrocarbures

Les hydrocarbures produits sont le  $\text{CH}_4$  en quantités assez importantes et les hydrocarbures légers en petites quantités  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ . Les résultats du tableau 4.20 indiquent pour la production du méthane seul le mélange de catalyseur  $\text{KOH-Fe}_2\text{O}_3$  a un effet significatif sur la production de méthane.

La figure 4.28 montre que l'hydroxyde de potassium a eu un effet positif sur la production de méthane ( $\text{CH}_4 > 0.22$  mol de  $\text{CH}_4$  / mol de glycérol initiale), confirmant que ce cataly-

seur favorisait la réaction de méthanation ( $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ). Son mélange avec les deux autres catalyseurs a diminué la production de méthane, en particulier avec l'hydroxyde de calcium où une zone de production minimale de méthane est apparue ( $<0.14$  mole de  $\text{CH}_4$  / mole de glycérol), ce qui s'explique par le fait que le catalyseur favorise la consommation de méthane ( $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ).

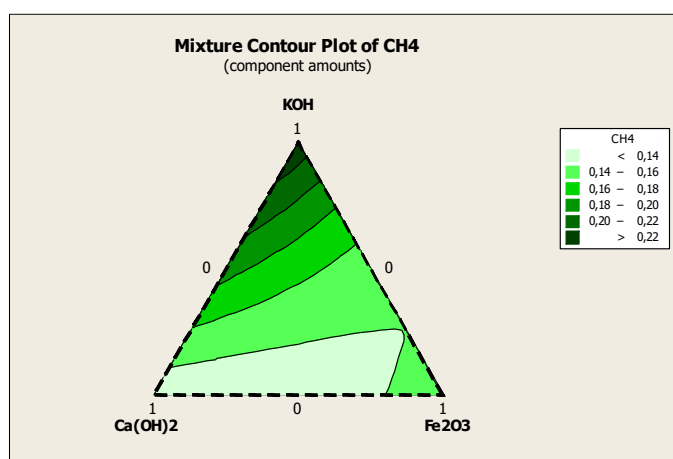


Figure 4.28. Contour de mélange pour la production du méthane.

L'ajout de catalyseurs a amélioré la production des hydrocarbures légers, mais a eu des effets différents, l'hydroxyde de potassium a favorisé la production de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  et de  $\text{C}_2\text{H}_6$  en favorisant la réaction d'hydrogénation de  $\text{C}_2\text{H}_4$  en présence d'hydrogène, alors que l'hydroxyde de calcium et l'oxyde de fer favorisent la production de  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_3\text{H}_8$ , respectivement. La faible quantité de ces hydrocarbures était due à leur implication dans la réaction de reformage du méthane.

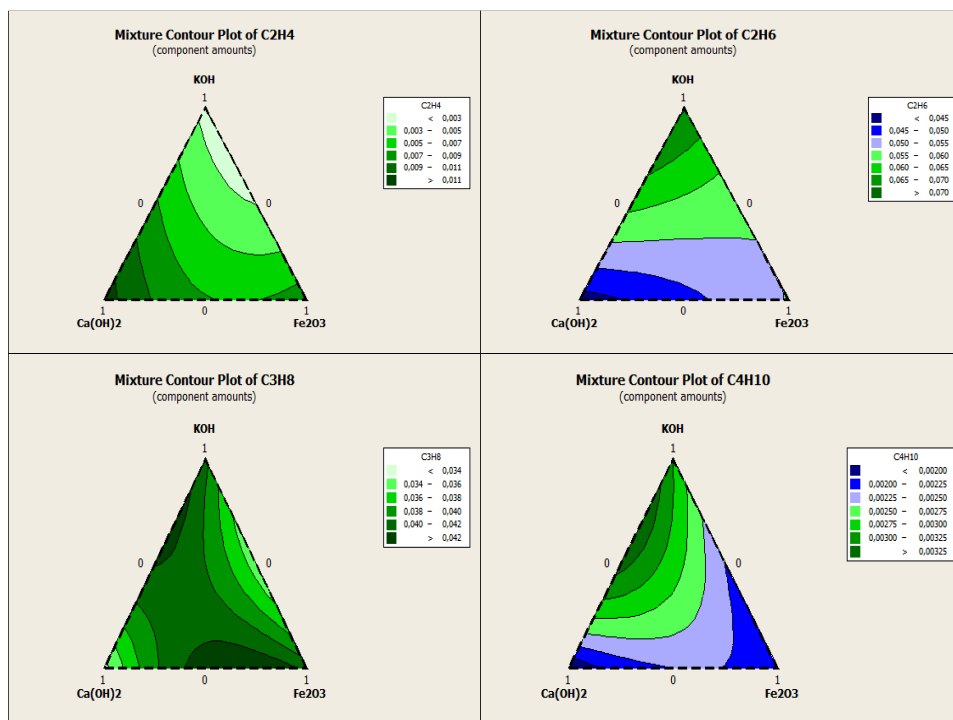


Figure 2.29. Contour de mélange pour la production des hydrocarbures légers.

Selon la figure ci-dessus, il est possible de produire un maximum de  $C_2H_4 > 0.011$  mol de  $C_2H_4$  / mol de glycérol avec de l'hydroxyde de calcium, et un minimum de  $C_2H_4 < 0.003$  était atteint avec de l'hydroxyde de potassium, toutefois son mélange en petites quantités avec de l'hydroxyde de calcium et l'oxyde de fer pourrait améliorer les rendements en  $C_2H_4$  par rapport à ceux obtenus avec l'hydroxyde de potassium pur. Contrairement à la production de  $C_2H_6$ , l'hydroxyde de potassium permet une production maximale supérieure à 0.070 (mol de  $C_2H_6$  / mol de glycérol) et son mélange avec les deux autres catalyseurs favorisait cette production, à condition que la quantité d'hydroxyde de potassium soit en excès. L'hydroxyde de calcium a un effet négatif sur la production de  $C_2H_6 < 0.045$  et de  $C_4H_{10} < 0.002$  et mélangé en petites quantités avec de l'hydroxyde de potassium ( $> 50\%$ ) a conduit à une production maximale de  $C_3H_8$  et de  $C_4H_{10}$ , alors que son mélange avec de l'oxyde de fer a favorisé la production de  $C_3H_8$ .

#### e) Efficacité de la gazéification (GE)

D'après le tableau 4.20, seul le mélange  $Ca(OH)_2-Fe_2O_3$  a un effet significatif sur l'efficacité de la gazéification, ce mélange à fraction égale (conditions opératoires de l'expérience 6) permet une efficacité de gazéification de 32%.

Selon le tableau 4.18, l'efficacité de la gazéification ( $GE > 35\%$ ) était maximale en présence d'hydroxyde de potassium seul, ce qui a montré que l'activité du KOH pour produire



les gaz était supérieure à celle des deux autres catalyseurs considérés, mais l'activité des catalyseurs pour capturer le  $\text{CO}_2$  était différente d'un catalyseur à un autre. Ces résultats montrent que le KOH favorise la production du  $\text{CO}_2$  étant donné que c'est le deuxième gaz produit en grande quantité après l'hydrogène, l'hydroxyde de calcium qui capture ce gaz, crée ainsi une zone minimale d'efficacité de gazéification. Ces résultats sont récapitulés sur la figure 4.30.

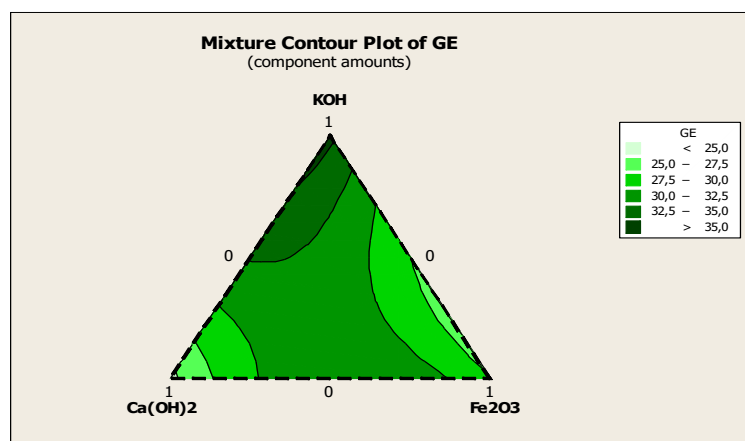


Figure 4.30. Contour de mélange pour l'efficacité de la gazéification.

#### f) Evaluation énergétique des gaz produits (PCI)

Le test de signification p-value montre que seul le mélange  $\text{KOH-Fe}_2\text{O}_3$  possède un effet significatif sur le pouvoir calorifique inférieur.

Avec l'hydroxyde de potassium comme catalyseur pur, on a obtenu un maximum de gaz énergétique (un maximum de pouvoir calorifique). Le tableau 4.18 montre clairement que le mélange d'hydroxyde de potassium et d'oxyde de fer permet de produire un gaz riche en énergie, moins énergétique que le mélange gazeux produit par le KOH pur. La figure 4.31 montre que lorsque l'hydroxyde de potassium est en petite quantité, son mélange avec un excès d'hydroxyde de calcium conduit à un mélange gazeux à une énergie maximale.

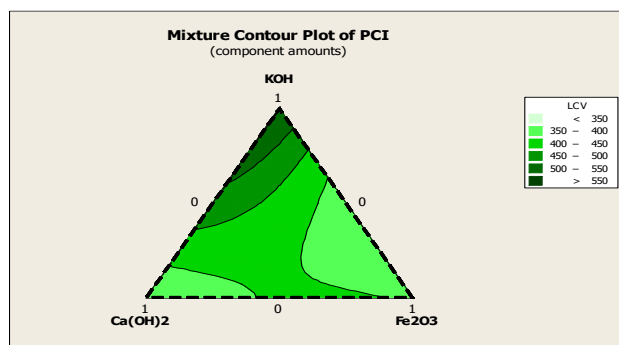


Figure 4.31. Contour de mélange pour le pouvoir calorifique inférieur.

#### 4.5.1. Classification de l'effet des catalyseurs

Les catalyseurs et leurs mélanges n'ont pas le même effet sur les réponses étudiées; l'effet statique du catalyseur peut être représenté par le graphique de Pareto qui résume les résultats du test de Student. Ce graphique permet de classer les effets des catalyseurs et de leurs mélanges tels que présentés sur la figure 4.32. Le graphique montre, par exemple, que KOH était le catalyseur le plus important pour la production de CH<sub>4</sub>, tandis que le mélange de Ca (OH)<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> était important pour le CO<sub>2</sub> et la production de H<sub>2</sub>. Les catalyseurs et leurs mélanges ont eu l'effet le plus faible sur la production de CO.

Un catalyseur a un effet significatif sur une réponse lorsque sa valeur t-Student est supérieure à une valeur critique égale à 2,57 dans notre cas. La figure 4.32 montre les effets des catalyseurs et de leurs mélanges sur toutes les réponses étudiées.

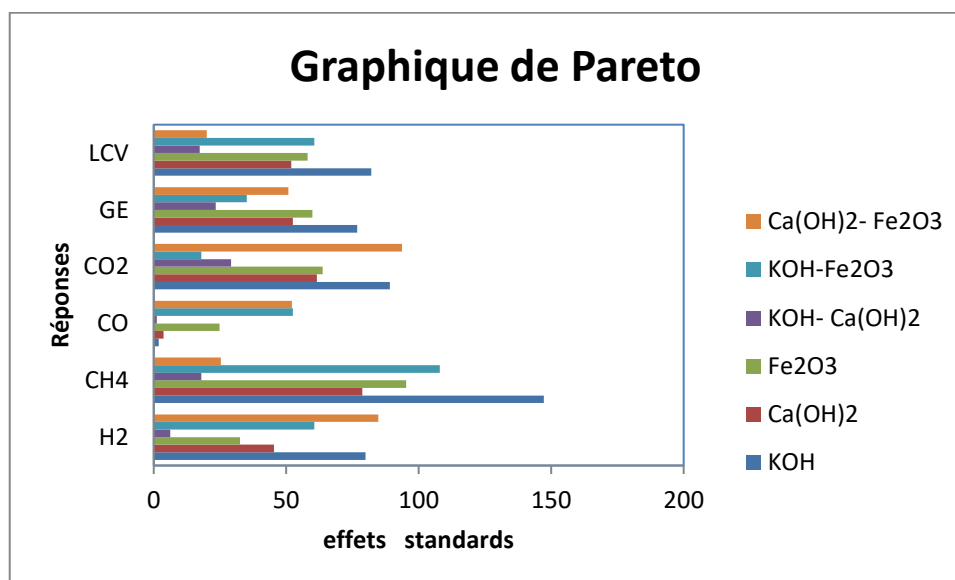


Figure 4.32. Classification des effets selon le graphique de Pareto.

L'analyse de la phase liquide restante par GC-MS a détecté que des espèces phénoliques pour toutes les expériences, ceci est peut s expliquer par la présence des sels de calcium et de potassium présents dans les solutions qui favorisent la formation de ces phénols.

### 4.5.2. Formulation optimale d'un mélange de catalyseur

Une étude d'optimisation est primordiale pour déterminer les quantités optimales de catalyseurs en vue d'une production maximale de gaz, d'une efficacité de gazéification et d'un pouvoir calorifique optimales.

Afin que ces gaz puissent être exploités en fonction de l'utilisation souhaitée, une étude d'optimisations multi-objectives a été réalisée à l'aide de l'optimiseur Minitab16 afin de réaliser la formulation optimale d'un catalyseur en fonction de l'objectif fixé.

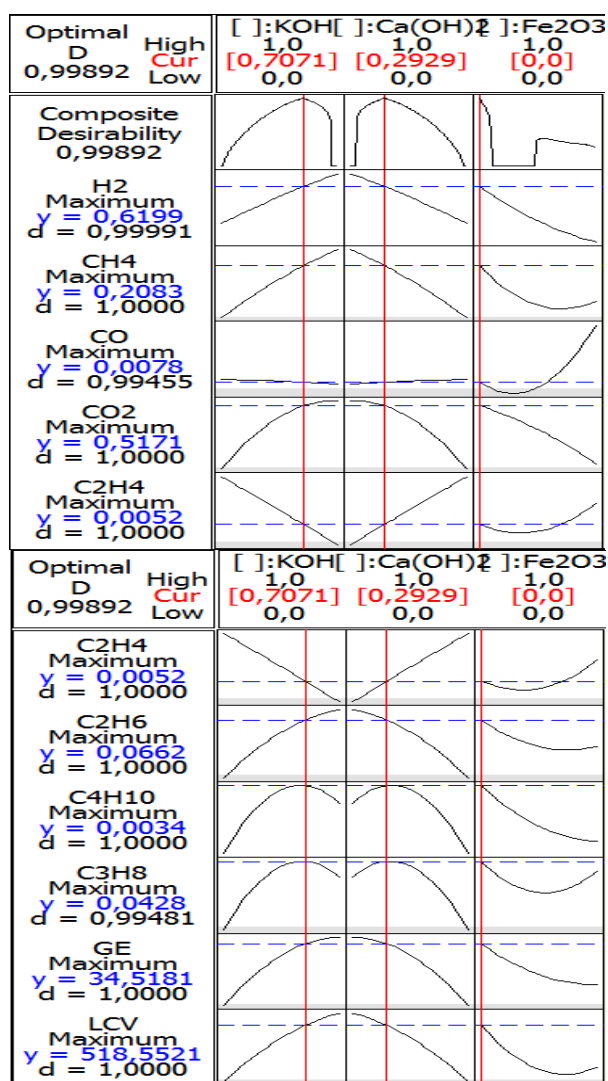


Figure 4.33. Résultats de l'optimiseur de Minitab16 pour l'efficacité de la gazéification et les gaz produits comme objectifs d'optimisation.

**Tableau 4.21.** Conditions optimales pour obtenir une efficacité de gazéification maximale, un gaz produit et un pouvoir calorifique inférieur.

<b>Formulation optimale de catalyseurs</b>	
KOH	1.412%
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.5858%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0
<b>Réponses optimales correspondant à la formulation optimale</b>	
GE(%)	34.5181
H <sub>2</sub> (mol /mol de glycérol)	0.6199
CO (mol /mol de glycérol)	0.0078
CH <sub>4</sub> (mol/mol de glycérol)	0.2083
CO <sub>2</sub> (mol/mol de glycérol)	0.5171
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (mol/mol de glycérol)	0.0052
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (mol/mol de glycérol)	0.0662
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (mol/mol de glycérol)	0.0428
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (mol/mol de glycérol)	0.0034
PCI (kJ/mol)	518.5521

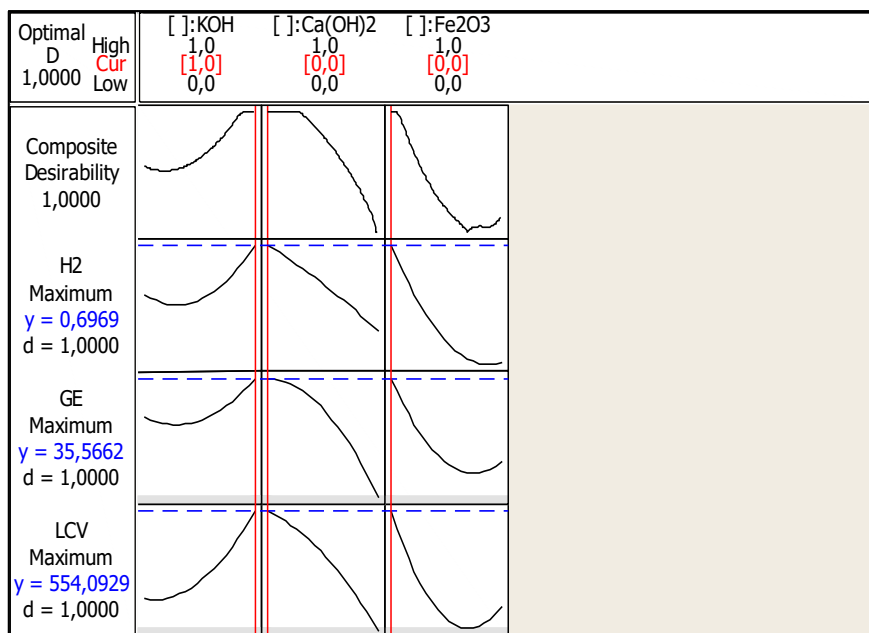


Figure 4.34. Résultats de l'optimiseur de Minitab16 pour une production maximale d'hydrogène, l'efficacité de gazéification et un pouvoir calorifique inférieur.

Tableau 4.22. Conditions optimales en valeurs codées et réelles pour obtenir une production maximale d'hydrogène, l'efficacité de la gazéification, un pouvoir calorifique inférieur.

Formulation optimale de catalyseurs	
KOH	2 wt%
Ca(OH) <sub>2</sub>	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0
Réponses optimales correspondant à la formulation optimale	
H <sub>2</sub> (mol/mol de glycérol)	0.6969
GE (%)	35.5662
PCI (kJ/mol)	554.0929

Les tableaux 4.21 et 4.22 montrent les quantités de catalyseurs optimums pour obtenir un maximum de réponses. Pour une production maximale de gaz, une efficacité de gazéification et un pouvoir calorifique inférieur, l'optimiseur renvoie les résultats présentés à la figure 4.33. Un mélange de catalyseur formulé avec seulement 1.412% en poids de KOH et 0.5858% en poids de Ca (OH)<sub>2</sub> comme formulation de catalyseurs optimales dans les conditions opératoires étudiée, un gaz riche avec une efficacité de gazéification de 34.5181% et un pouvoir calorifique inférieur de 518.5521 kJ / mol, 0.6199 (mol de H<sub>2</sub> / mol de glycérol), 0.0078 (mol de CO / mole de glycérol), 0.2083 (mole de CH<sub>4</sub> / mole de glycérol),

0.5171 (mole de  $\text{CO}_2$  / mole de glycérol), 0.0052 (mole de  $\text{C}_2\text{H}_4$  / mole de glycérol), 0.0662 (mole de  $\text{C}_2\text{H}_6$  / mole de glycérol), 0.0428 (mole de  $\text{C}_3\text{H}_8$  / mole de glycérol), 0.0034 (mole de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  / mole de glycérol). En modifiant les objectifs en matière de production d'hydrogène, d'efficacité de gazéification et de valeur calorifique inférieure, le mélange de catalyseurs optimal se transforme en hydroxyde de potassium sous forme de catalyseur pur pour obtenir 0.696860 mole de  $\text{H}_2$  / mole de glycérol, 35.5662% d'efficacité de gazéification et 554.0929 kJ / mole de valeur calorifique. Par conséquent, en modifiant les objectifs d'optimisation, la formulation peut également changer.

Les gaz produits peuvent être exploités de différentes manières, l'hydrogène pouvant être utilisé pour l'éclairage, le chauffage et toutes les applications industrielles et domestiques [177], le mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone (mélange pour la synthèse de Fisher Tropsh) afin de produire du pétrole synthétique ou du méthane [38].

#### 4.6. Conclusion

Dans ce chapitre, la gazéification en eau supercritique du glycérol a été d'abord modélisée dans le cas de réacteur tubulaire ensuite réalisée expérimentalement dans des mini autoclaves selon différents plans d'expérience afin d'atteindre des objectifs bien précis : plan factoriel pour l'étude paramétrique, plan central composite pour l'étude d'optimisation et plan de mélange de catalyseur pour l'optimisation d'une formulation de catalyseurs. Les réponses étudiées étaient tous les gaz produits  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , l'efficacité de la gazéification (GE) et le pouvoir calorifique inférieur (PCI).

Le modèle cinétique développé pour la gazéification hydrothermale du glycérol par Mathcad a été validé par comparaison avec les résultats de la littérature.

L'étude par plans d'expériences : plan Box Behnken, factoriel et central composite, a permis d'obtenir des modèles du premier et second degré à différents intervalles pour toutes les réponses avec des facteurs de corrélations satisfaisants.

Il en résulte de l'étude paramétrique par les trois plans étudiés que la température avait l'effet positif le plus significatif sur toutes les réponses étudiées sauf sur la production du monoxyde de carbone, alors que la concentration initiale en glycérol avait l'effet inverse sur ces réponses. De plus, la présence de catalyseur alcalin (KOH) avait un effet positif sur toutes les réponses, en revanche la pression n'a montré aucun effet significatif. Ces résultats

tats sont dépendants de l'intervalle de l'étude, un changement de l'intervalle peut causer le changement de ces derniers.

La quantité de gaz produite dans un réacteur tubulaire était beaucoup plus élevée avec un faible temps de séjour comparé au réacteur batch utilisé dans cette étude.

Les composés majoritaires dans la phase liquide étaient des phénols, des propylènes glycols, des aldéhydes, et plusieurs autres espèces à l'état de traces.

L'optimisation mono ou multiobjective a été réalisée via l'optimizer de Minitab16 pour l'étude des trois plans, les conditions opératoires pour différents objectifs ont été déterminés.

La formulation d'un mélange de catalyseur optimale est une alternative intéressante pour produire une meilleure qualité et quantité de gaz. L'utilisation de plan de mélange centré augmenté de trois catalyseurs (KOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a permis d'obtenir des modèles quadratiques en fonction de ces catalyseurs, et d'étudier l'effet de chaque catalyseur et son mélange sur toutes les réponses. L'hydroxyde de potassium seul permettait d'obtenir les meilleurs rendements en gaz et efficacité de gazéification; l'oxyde de fer améliorait le rendement en monoxyde de carbone, alors que l'hydroxyde de calcium diminuait la production du dioxyde de carbone. Les mélanges de catalyseurs KOH- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , KOH-  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  favorisait la production de monoxyde de carbone et de méthane et le mélange  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  augmentait la production du dioxyde de carbone. Les différentes formulations du mélange de catalyseur optimal pour chaque objectif ont été fixées.

## CONCLUSION GENERALE

La gazéification en eau supercritique est un procédé permettant d'obtenir des gaz énergétique riche en hydrogène, les propriétés physico-chimiques de l'eau à l'état supercritique rendent le procédé plus avantageux comparé aux procédés de valorisation thermochimique de la biomasse, faible constante diélectrique, haute diffusivité, faible viscosité, haute conductivité thermique. De plus, il représente un procédé d'intérêt pour les biomasses humides ne nécessitant pas une étape de séchage.

Le reformage à la vapeur, Water Gas Shift, la méthanation, l'hydrogénation et la réaction de Boudouard sont les principales réactions en gazéification hydrothermale produisant l'hydrogène, le méthane, le monoxyde et dioxyde de carbone et des hydrocarbures légers, en utilisant un procédé continu ou discontinu. Le glycérol sélectionné comme biomasse d'étude, est parmi les molécules modèles les plus utilisées dans les travaux de recherche en raison de son abondance et son faible coût.

Dans cette étude, l'influence de cinq facteurs (température, temps de séjour, concentration en biomasse, pression et présence de catalyseurs) a été étudiée sur plus de dix réponses, à savoir, tous les gaz produits ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ), l'efficacité de la gazéification, le pouvoir calorifique inférieur et le carbone organique total. Pour une meilleure compréhension du procédé, différents types de plans d'expériences ont été utilisés : le plan factoriel complet pour une étude paramétrique, les plans Box Behnken et Central Composite pour une optimisation des conditions opératoires et un plan de mélange pour l'optimisation d'une formulation de trois catalyseurs :  $KOH$ ,  $Ca(OH)_2$  et  $Fe_2O_3$ .

En raison du manque de matériel au niveau de notre Laboratoire Ingénierie des Procédés de l'Environnement (*LIPE*) et dans le but d'une étude préliminaire du procédé, la première partie du travail avait concerné le développement d'un programme Mathcad pour modéliser la gazéification supercritique du glycérol, la validation de celui-ci avait été réalisée par des comparaisons avec les résultats expérimentaux rapportés dans la littérature pour le cas du réacteur tubulaire. Le modèle a été exploité dans une étude d'optimisation par le plan d'expérience Box Behnken et les résultats avaient montré que la température avait l'effet le plus significatif et le plus positif sur l'efficacité de la gazéification, le



pouvoir calorifique inférieur et la production de gaz sauf le monoxyde de carbone. D'un autre côté, la concentration initiale en glycérol avait l'effet inverse sur ces réponses.

L'optimisation avait conduit à une efficacité de gazéification maximale de 97.08%, à des productions maximales de 2.67 moles de  $H_2$ /mol de glycérol et de 0.93 mole de  $CO_2$ /mol de glycérol et à un pouvoir calorifique inférieur maximal de  $1.437 \cdot 10^6$  J/mol pour une concentration initiale en glycérol de 5% en poids, un temps de séjour optimal de 10s et une température optimale de 536.36 °C.

L'étude paramétrique expérimentale de la gazéification hydrothermale du glycérol dans un réacteur batch, en utilisant un plan factoriel avait permis d'obtenir des modèles mathématiques du premier degré pour toutes les réponses en fonction des paramètres opératoires, avec des facteurs de corrélation très satisfaisants. La température était le principal facteur ayant l'effet le plus positif sur toutes les réponses, à l'exception du monoxyde de carbone. Tandis que la concentration initiale avait une influence positive sur le rendement en CO et négative sur les réponses restantes.

La température, le temps de séjour et la présence d'hydroxyde de potassium (KOH) en tant que métaux alcalins utilisé comme catalyseur favorisent la réaction du water gaz shift. Ces facteurs ont donc une influence positive sur la production de gaz récupérables.

La pression n'avait eu presque aucun effet significatif sur toutes les réponses étudiées, à l'exception de l'efficacité de la gazéification.

Les composés majoritaires dans la phase liquide étaient des phénols, des propylènes glycols, des aldéhydes, et plusieurs autres espèces à l'état de traces.

Des modèles quadratiques du second degré ont été obtenus grâce au plan central composite permettant une étude d'optimisation, un maximum de réponses a été obtenu pour une température de 600 °C, à 116 minutes et 24.66 MPa et une concentration en glycérol et en catalyseur de 3.79 wt% et 1.7414 wt%, respectivement. Ces conditions opératoires optimales varient en fonction de l'objectif de l'optimisation.

La formulation d'un mélange de catalyseur a été étudiée en utilisant un plan de mélange centré augmenté avec trois catalyseurs (KOH,  $Ca(OH)_2$ ,  $Fe_2O_3$ ), des modèles quadratiques pour chaque réponse en fonction des catalyseurs et de leurs mélanges ont été obtenus, ainsi que l'effet de catalyseurs purs et mélanges sur chaque réponse, l'hydroxyde de potassium seul permet d'obtenir les meilleurs rendements en gaz et efficacité de

gazéification; son mélange avec les deux autres catalyseurs favorisait la production de monoxyde de carbone et de méthane. L'hydroxyde de calcium diminuait la production du dioxyde de carbone pour former des carbonates de calcium  $\text{CaCO}_3$ , alors que son mélange avec de l'oxyde de fer augmentait cette production. La quantité maximale de monoxyde de carbone correspondait à l'utilisation d'un catalyseur à base d'oxyde de fer.

Un mélange de catalyseurs à 0.706% de KOH et 0.293% de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  comme formulation optimale de catalyseurs dans les conditions opératoires étudiées, permet d'obtenir un maximum de gaz, d'efficacité de gazéification et de pouvoir calorifique inférieur.

Les résultats obtenus ont conduit à une meilleure compréhension du procédé, toutefois l'étude a été réalisée dans des mini-réacteurs et nécessiterait une application à l'échelle pilote et aussi la gazéification d'autres biomasses modèles et réelles.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] <https://www.offremedia.com/la-population-mondiale-est-estimee-97-milliards-en-2050-et-11-milliards-vers-2100-dapres-un-rapport>. Consulté le 15/10/2019.
- [2] YANIK, Jale, EBALE, Steve, KRUSE, Andrea, *et al.* Biomass gasification in supercritical water: Part 1. Effect of the nature of biomass. *Fuel*, 2007, vol. 86, no 15, p. 2410-2415.
- [3] KRUSE, A. et GAWLIK, A. Biomass conversion in water at 330– 410 C and 30– 50 MPa. Identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, vol. 42, no 2, p. 267-279.
- [4] KRUSE, Andrea. Supercritical water gasification. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Innovation for a sustainable economy*, 2008, vol. 2, no 5, p. 415-437.
- [5] LOPPINET-SERANI, Anne, AYMONIER, Cyril, et CANSELL, François. Current and foreseeable applications of supercritical water for energy and the environment. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 2008, vol. 1, no 6, p. 486-503.
- [6] POUZET, Denis. *Production durable de biomasse-La lignocellulose des poacées*. Éditions Quae, 2011.
- [7] PANDA, H. *Handbook on Coal, Lignin, Wood and Rosin Processing: Biodegradation of Cellulose, Biodegradation of Hemicellulose, Biodegradation of Lignin, Business guidance for coal and lignin processing, Business guidance for Wood and Rosin processing, Business guidance to clients, Business Plan for a Startup Business, Business start-up, Chemical Composition of Rosin, Chemical modification of wood fiber*. NIIR PROJECT CONSULTANCY SERVICES, 2016.
- [8] A. S. Ramesh Chander Kuhad, *Lignocellulose Biotechnology: Future Prospects*, I.K.Intern. 2007.
- [9] DIDDEREN, Isabelle, DESTAIN, Jacqueline, et THONART, Philippe. *Le bioéthanol de seconde génération: la production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique*. Presses agronomiques de Gembloux, 2008.
- [10] CALVO-FLORES, Francisco G., DOBADO, José A., ISAC-GARCÍA, Joaquín, *et al.* *Lignin and lignans as renewable raw materials: chemistry, technology and applications*. John Wiley & Sons, 2015.
- [11] RAI, Mahendra et DA SILVA, Silvio Silvério (ed.). *Nanotechnology for bioenergy and biofuel production*. Springer, 2017.
- [12] <http://www.valbiom.be/files/gallery/rapportlignine2411101294320328.pdf> consulté le 12/10/2019
- [13] [https://belinra.inra.fr/doc\\_num.php?explnum\\_id=1579](https://belinra.inra.fr/doc_num.php?explnum_id=1579) consulté le 14/10/2019
- [14] ALVES, S. S. et FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials by multistage isothermal thermogravimetry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1988, vol. 13, no 1-2, p. 123-134.

- [15] PETERSON, Andrew A., VOGEL, Frédéric, LACHANCE, Russell P., *et al.* Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub-and supercritical water technologies. *Energy & Environmental Science*, 2008, vol. 1, no 1, p. 32-65.
- [16] REGUPATHI, I., SHETTY, Vidya, et THANABALAN, Murugesan (ed.). *Recent Advances in Chemical Engineering: Select Proceedings of ICACE 2015*. Springer, 2016.
- [17] CAHN, Arno. *5th World Conference on Detergents: Reinventing the Industry: Opportunities and Challenges*. The American Oil Chemists Society, 2003.
- [18] APOSTOLAKOU, A. A., KOOKOS, I. K., MARAZIOTI, C., *et al.* Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils. *Fuel Processing Technology*, 2009, vol. 90, no 7-8, p. 1023-1031.
- [19] FERNÁNDEZ, Yolanda, ARENILLAS, A., DÍEZ, M. A., *et al.* Pyrolysis of glycerol over activated carbons for syngas production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, vol. 84, no 2, p. 145-150.
- [20] REDDY, R. N., PATEL, S. S., NAIR, Sai Kumar, *et al.* Preparation of Hydrogen from Glycerol via Steam Reforming Process. *Preparation of Hydrogen from Glycerol via Steam Reforming Process*, 2011, p. 382.
- [21] HERVÉ, Bichat et PAUL, Mathis. *La biomasse, énergie d'avenir?*. Editions Quae, 2013.
- [22] <http://www.energie-renouvelable.fr/biomasse.php> consulté le 15/10/2019
- [23] BERNET, Nicolas. Principes et application de la digestion anaérobie pour la production d'énergie. In : *2015; Colloque International «Biodiversité et changements globaux: valorisation des effluents des industries, des résidus agro-pastoraux et forestiers», Ngaoundéré, CMR, 2015-07-21-2015-07-23, 11-17*. KAPSEU C., NZIE W., NSO E., SIELIECHI J., NGOMO H., 2015.
- [24] ANDRIAMANOHARIISOAMANANA, Fetra J., SAIKAWA, Aya, TARUKAWA, Kumiko, *et al.* Anaerobic co-digestion of dairy manure, meat and bone meal, and crude glycerol under mesophilic conditions: Synergistic effect and kinetic studies. *Energy for Sustainable Development*, 2017, vol. 40, p. 11-18.
- [25] Claude LIORET, "FERMENTATIONS." [Online]. Available: <http://www.universalis.fr/encyclopedie/fermentations/>. Consulté le 15/10/2019.
- [26] PATIL, Yogita, JUNGHARE, Madan, et MÜLLER, Nicolai. Fermentation of glycerol by *Anaerobium acetethylicum* and its potential use in biofuel production. *Microbial biotechnology*, 2017, vol. 10, no 1, p. 203-217.
- [27] CHASE, Craig L. (ed.). *Biomass Energy: A Glossary of Terms*. DIANE Publishing, 1996.
- [28] <http://www.reseau-canope.fr/risquesetsavoirs/le-feu-dans-tous-ses-eclats.html> consulté le 19/10/2019

- [29] BOHON, Myles D., METZGER, Brian A., LINAK, William P., *et al.* Glycerol combustion and emissions. *Proceedings of the combustion institute*, 2011, vol. 33, no 2, p. 2717-2724.
- [30] BALLERINI, Daniel. *Biocarburants (Les)*. Editions OPHRYS, 2006.
- [31] BALLERINI, Daniel. *Les biocarburants: répondre aux défis énergétiques et environnementaux des transports*. Editions Technip, 2011.
- [32] KIM, Keon Hee, YU, Ju-Hyun, et LEE, Eun Yeol. Crude glycerol-mediated liquefaction of saccharification residues of sunflower stalks for production of lignin biopolyols. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, vol. 38, p. 175-180.
- [33] DELGADO, Raul, ROSAS, José Guillermo, GOMEZ, Natalia, *et al.* Energy valorisation of crude glycerol and corn straw by means of slow co-pyrolysis: production and characterisation of gas, char and bio-oil. *Fuel*, 2013, vol. 112, p. 31-37.
- [34] MANARA, P. et ZABANIOTOU, A. Co-pyrolysis of biodiesel-derived glycerol with Greek lignite: A laboratory study. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2013, vol. 100, p. 166-172.
- [35] BEHREND, Philip et KRISHNAMOORTHY, Bala. Considerations for waste gasification as an alternative to landfilling in Washington state using decision analysis and optimization. *Sustainable Production and Consumption*, 2017, vol. 12, p. 170-179.
- [36] YOON, Sang Jun, CHOI, Young-Chan, SON, Yung-II, *et al.* Gasification of biodiesel by-product with air or oxygen to make syngas. *Bioresource technology*, 2010, vol. 101, no 4, p. 1227-1232.
- [37] MODELL, Michael. Gasification and liquefaction of forest products in supercritical water. In : *Fundamentals of thermochemical biomass conversion*. Springer, Dordrecht, 1985. p. 95-119.
- [38] RUIZ, J. C. et BOUTIN, O. Gazéification de biomasse en eau supercritique [Biomass gasification in supercritical water]. *Technique de l'ingénieur*, 2013.
- [39] MATSUMURA, Yukihiro, SASAKI, Mitsuru, OKUDA, Kazuhide, *et al.* Supercritical water treatment of biomass for energy and material recovery. *Combustion Science and Technology*, 2006, vol. 178, no 1-3, p. 509-536.
- [40] FANG, Zhen. *Rapid production of micro-and nano-particles using supercritical water*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [41] LÉCUYER, Christophe. *L'eau sur la terre: propriétés physicochimiques et fonctions biologiques*. ISTE Group, 2014.
- [42] NAVI, Parviz et HEGER, Frédéric. *Comportement thermo-hydrromécanique du bois: Applications technologiques et dans les structures*. PPUR presses polytechniques, 2005.
- [43] LANDAU, Lev D. et LIFSHITZ, Evgeny Mikhailovich. Fluid mechanics. *Fluid Mechanics. Second Edition*. 1987. Pergamon, Oxford, 1987.

- [44] CUI, Yi et OLESIK, Susan V. High-performance liquid chromatography using mobile phases with enhanced fluidity. *Analytical Chemistry*, 1991, vol. 63, no 17, p. 1812-1819.
- [45] ANIKEEV, Vladimir et FAN, Maohong (ed.). *Supercritical fluid technology for energy and environmental applications*. Newnes, 2013.
- [46] B. R. Von Eldik and C. D. Hubbard, "Chemistry under extreme or non-classical conditions," vol. 1, pp. 247–248, 2012.
- [47] SUSANTI, Ratna F., VERIANSYAH, Bambang, KIM, Jae-Duck, *et al.* Continuous supercritical water gasification of isooctane: a promising reactor design. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, no 5, p. 1957-1970.
- [48] OSADA, Mitsumasa, SATO, Osamu, WATANABE, Masaru, *et al.* Water density effect on lignin gasification over supported noble metal catalysts in supercritical water. *Energy & Fuels*, 2006, vol. 20, no 3, p. 930-935.
- [49] TOWNSEND, Susan H., ABRAHAM, Martin A., HUPPERT, Gilbert L., *et al.* Solvent effects during reactions in supercritical water. *Industrial & engineering chemistry research*, 1988, vol. 27, no 1, p. 143-149.
- [50] HODES, Marc, MARRONE, Philip A., HONG, Glenn T., *et al.* Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation—Part A: fundamentals and research. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2004, vol. 29, no 3, p. 265-288.
- [51] WEINGÄRTNER, Hermann et FRANCK, Ernst Ulrich. Supercritical water as a solvent. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, vol. 44, no 18, p. 2672-2692.
- [52] KRAMMER, Petra et VOGEL, Herbert. Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2000, vol. 16, no 3, p. 189-206.
- [53] WU, Yu et MICHELLE, Qian. *Etude de procédés de conversion de biomasse en eau supercritique pour l'obtention d'hydrogène. Application au glucose, glycérol et bio-glycérol*. 2012. Thèse de doctorat.
- [54] GUO, L. J., LU, Y. J., ZHANG, X. M., *et al.* Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a systematic experimental and analytical study. *Catalysis Today*, 2007, vol. 129, no 3-4, p. 275-286.
- [55] CAO, Changqing, GUO, Liejin, YIN, Jiarong, *et al.* Supercritical water gasification of coal with waste black liquor as inexpensive additives. *Energy & Fuels*, 2014, vol. 29, no 1, p. 384-391.
- [56] TAPAH, Boris Fotso. *Processing of organic waste by catalytic supercritical water gasification*. 2014. Thèse de doctorat. University of Birmingham.
- [57] DE RESENDE, Fernando L. Pacheco. Supercritical water gasification of biomass. *ProQuest, Ann Arbor*, 2009.
- [58] AULUS, R. R., MARIJA, B., *et al.* Catalytic steam reforming of ethanol for hydrogen production: Brief status. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 2016.

- [59] BERG, Linda R., RAVEN, Peter H., et HASSENZAHN, David M. *Environnement*. De Boeck Supérieur, 2009.
- [60] <http://www.syngaschem.com/syngaschem> consulté le 17/10/2019.
- [61] QADARIYAH, Lailatul, MACHMUDAH, Siti, SASAKI, Mitsuru, *et al.* Degradation of glycerol using hydrothermal process. *Bioresource technology*, 2011, vol. 102, no 19, p. 9267-9271.
- [62] NANDA, Sonil, ISEN, Jamie, DALAI, Ajay K., *et al.* Gasification of fruit wastes and agro-food residues in supercritical water. *Energy conversion and management*, 2016, vol. 110, p. 296-306.
- [63] KERSTEN, Sascha RA, POTIC, Biljana, PRINS, Wolter, *et al.* Gasification of model compounds and wood in hot compressed water. *Industrial & engineering chemistry research*, 2006, vol. 45, no 12, p. 4169-4177.
- [64] BASSETT, William A., SHEN, A. H., BUCKNUM, M., *et al.* A new diamond anvil cell for hydrothermal studies to 2.5 GPa and from -190 to 1200° C. *Review of Scientific Instruments*, 1993, vol. 64, no 8, p. 2340-2345.
- [65] GRAZ, Y., BOSTYN, S., RICHARD, T., *et al.* Hydrothermal conversion of *Ulva* macro algae in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2016, vol. 107, p. 182-188.
- [66] HASHAIKEH, R., BUTLER, I. S., et KOZINSKI, J. A. Selective promotion of catalytic reactions during biomass gasification to hydrogen. *Energy & fuels*, 2006, vol. 20, no 6, p. 2743-2747.
- [67] REDDY, Sivamohan N., DING, Ning, NANDA, Sonil, *et al.* Supercritical water gasification of biomass in diamond anvil cells and fluidized beds. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2014, vol. 8, no 5, p. 728-737.
- [68] BASU, Prabir et METTANANT, Vichuda. Biomass Gasification in Supercritical Water--A Review. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2009, vol. 7, no 1.
- [69] YOUSSEF, Emhemmed AEA. Supercritical Water Gasification of Biomass & Biomass Model Compounds. 2011.
- [70] PINKARD, Brian R., GORMAN, David J., TIWARI, Kartik, *et al.* Supercritical water gasification: practical design strategies and operational challenges for lab-scale, continuous flow reactors. *Heliyon*, 2019, vol. 5, no 2, p. e01269.
- [71] KRUSE, Andrea et FAQUIR, Mohamed. Hydrothermal biomass gasification--effects of salts, backmixing and their interaction. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 2007, vol. 30, no 6, p. 749-754.
- [72] MATSUMURA, Yukihiro, MINOWA, Tomoaki, POTIC, Biljana, *et al.* Biomass gasification in near-and super-critical water: status and prospects. *Biomass and Bioenergy*, 2005, vol. 29, no 4, p. 269-292.

- [73] OKOLIE, Jude A., RANA, Rachita, NANDA, Sonil, *et al.* Supercritical water gasification of biomass: a state-of-the-art review of process parameters, reaction mechanisms and catalysis. *Sustainable energy & fuels*, 2019, vol. 3, no 3, p. 578-598.
- [74] BOUKIS, N., GALLA, U., MÜLLER, H., *et al.* Biomass gasification in supercritical water. Experimental progress achieved with the VERENA pilot plant. In : *15th European Biomass conference & exhibition*. 2007. p. 1013.
- [75] GUO, Simao, GUO, Liejin, CAO, Changqing, *et al.* Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor. *International journal of hydrogen energy*, 2012, vol. 37, no 7, p. 5559-5568.
- [76] BÜHLER, W., DINJUS, E., EDERER, H. J., *et al.* Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near-and supercritical water. *The Journal of supercritical fluids*, 2002, vol. 22, no 1, p. 37-53.
- [77] GUO, Simao, GUO, Liejin, YIN, Jiarong, *et al.* Supercritical water gasification of glycerol: Intermediates and kinetics. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2013, vol. 78, p. 95-102.
- [78] RESENDE, Fernando LP, NEFF, Matthew E., et SAVAGE, Phillip E. Noncatalytic gasification of cellulose in supercritical water. *Energy & Fuels*, 2007, vol. 21, no 6, p. 3637-3643.
- [79] RESENDE, Fernando LP, FRALEY, Stephanie A., BERGER, Michael J., *et al.* Noncatalytic gasification of lignin in supercritical water. *Energy & Fuels*, 2008, vol. 22, no 2, p. 1328-1334.
- [80] GUO, Yang, WANG, Shuzhong, HUELSMAN, Chad M., *et al.* Kinetic model for reactions of indole under supercritical water gasification conditions. *Chemical Engineering Journal*, 2014, vol. 241, p. 327-335.
- [81] SUMPTER, Ward C. et MILLER, Fred Mathias. *Heterocyclic compounds with indole and carbazole systems*. John Wiley & Sons, 2009.
- [82] XU, Xiaodong, MATSUMURA, Yukihiko, STENBERG, Jonny, *et al.* Carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, vol. 35, no 8, p. 2522-2530.
- [83] ANTAL JR, Michael Jerry, ALLEN, Stephen Glen, SCHULMAN, Deborah, *et al.* Biomass gasification in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, vol. 39, no 11, p. 4040-4053.
- [84] YANG, Fangxia, HANNA, Milford A., MARX, David B., *et al.* Optimization of hydrogen production from supercritical water gasification of crude glycerol—byproduct of biodiesel production. *International Journal of Energy Research*, 2013, vol. 37, no 13, p. 1600-1609.
- [85] YU-WU, Qian Michelle, WEISS-HORTALA, Elsa, BARNA, Radu, *et al.* Glycerol and bioglycerol conversion in supercritical water for hydrogen production. *Environmental technology*, 2012, vol. 33, no 19, p. 2245-2255.



- [86] CHAKINALA, Anand G., BRILMAN, Derk WF, VAN SWAAIJ, Wim PM, *et al.* Catalytic and non-catalytic supercritical water gasification of microalgae and glycerol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, vol. 49, no 3, p. 1113-1122.
- [87] BYRD, Adam J., PANT, K. K., et GUPTA, Ram B. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Fuel*, 2008, vol. 87, no 13-14, p. 2956-2960.
- [88] MAY, Anna, SALVADÓ, Joan, TORRAS, Carles, *et al.* Catalytic gasification of glycerol in supercritical water. *Chemical Engineering Journal*, 2010, vol. 160, no 2, p. 751-759.
- [89] ZHU, Chao, WANG, Runyu, JIN, Hui, *et al.* Supercritical water gasification of glycerol and glucose in different reactors: The effect of metal wall. *international journal of hydrogen energy*, 2016, vol. 41, no 36, p. 16002-16008.
- [90] XU, Donghai, WANG, Shuzhong, HU, Xin, *et al.* Catalytic gasification of glycine and glycerol in supercritical water. *International journal of hydrogen energy*, 2009, vol. 34, no 13, p. 5357-5364.
- [91] GE, Zhiwei, GUO, Simao, GUO, Liejin, *et al.* Hydrogen production by non-catalytic partial oxidation of coal in supercritical water: explore the way to complete gasification of lignite and bituminous coal. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, no 29, p. 12786-12794.
- [92] CHENG, Zening, JIN, Hui, LIU, Shanke, *et al.* Hydrogen production by semicoke gasification with a supercritical water fluidized bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, no 36, p. 16055-16063.
- [93] GE, Zhiwei, JIN, Hui, et GUO, Liejin. Hydrogen production by catalytic gasification of coal in supercritical water with alkaline catalysts: explore the way to complete gasification of coal. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, no 34, p. 19583-19592.
- [94] ORTIZ, FJ Gutiérrez, OLLERO, P., SERRERA, A., *et al.* Thermodynamic study of the supercritical water reforming of glycerol. *international journal of hydrogen energy*, 2011, vol. 36, no 15, p. 8994-9013.
- [95] FERREIRA-PINTO, Leandro, FEIRHRMANN, Andresa Carla, CORAZZA, Marcos Lúcio, *et al.* Hydrogen production and TOC reduction from gasification of lactose by supercritical water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, no 36, p. 12162-12168.
- [96] LU, Y. J., JIN, Hui, GUO, L. J., *et al.* Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, no 21, p. 6066-6075.
- [97] TAPAH, B. F., SANTOS, R. C. D., et LEEKE, G. A. Processing of glycerol under sub and supercritical water conditions. *Renewable energy*, 2014, vol. 62, p. 353-361.
- [98] NANDA, Sonil, REDDY, Sivamohan N., VO, Dai-Viet N., *et al.* Catalytic gasification of wheat straw in hot compressed (subcritical and supercritical) water for hydrogen production. *Energy Science & Engineering*, 2018, vol. 6, no 5, p. 448-459.

- [99] TAYLOR, Joshua D., HERDMAN, Christopher M., WU, Benjamin C., *et al.* Hydrogen production in a compact supercritical water reformer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, vol. 28, no 11, p. 1171-1178.
- [100] HUBER, George W., SHABAKER, J. W., et DUMESIC, J. A. Raney Ni-Sn catalyst for H<sub>2</sub> production from biomass-derived hydrocarbons. *Science*, 2003, vol. 300, no 5628, p. 2075-2077.
- [101] LU, Y. J., GUO, L. J., JI, C. M., *et al.* Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a parametric study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, vol. 31, no 7, p. 822-831.
- [102] CHERAD, Ramzi, ONWUDILI, Jude A., WILLIAMS, Paul T., *et al.* A parametric study on supercritical water gasification of *Laminaria hyperborea*: a carbohydrate-rich macroalga. *Bioresource technology*, 2014, vol. 169, p. 573-580.
- [103] YAMAGUCHI, Doki, SANDERSON, P. John, LIM, Seng, *et al.* Supercritical water gasification of Victorian brown coal: experimental characterisation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, no 8, p. 3342-3350.
- [104] YAN, Qiuhui, GUO, Liejin, et LU, Youjun. Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification in supercritical water. *Energy Conversion and Management*, 2006, vol. 47, no 11-12, p. 1515-1528.
- [105] JIN, Hui, CHEN, Yunan, GE, Zhiwei, *et al.* Hydrogen production by Zhundong coal gasification in supercritical water. *international journal of hydrogen energy*, 2015, vol. 40, no 46, p. 16096-16103.
- [106] LEE, In-Gu, KIM, Mi-Sun, et IHM, Son-Ki. Gasification of glucose in supercritical water. *Industrial & engineering chemistry research*, 2002, vol. 41, no 5, p. 1182-1188.
- [107] Ebrahimi-Nik, Mohammadali, Morteza Almassi, Mohammad Javad Sheikhdavoodi, Andrea Kruse, Houshang Bahrami. Gasification of sugarcane bagasse in supercritical water: effect of pressure and reaction time. The 9th international energy conference. <https://profdoc.um.ac.ir/articles/a/1039162.pdf> consulté le 29/10/2019.
- [108] ZHU, Chao, GUO, Liejin, JIN, Hui, *et al.* Effects of reaction time and catalyst on gasification of glucose in supercritical water: detailed reaction pathway and mechanisms. *international journal of hydrogen energy*, 2016, vol. 41, no 16, p. 6630-6639.
- [109] BETT, K. E. et CAPPI, J. B. Effect of pressure on the viscosity of water. *Nature*, 1965, vol. 207, no 4997, p. 620-621.
- [110] GADHE, Jayant B. et GUPTA, Ram B. Hydrogen production by methanol reforming in supercritical water: suppression of methane formation. *Industrial & engineering chemistry research*, 2005, vol. 44, no 13, p. 4577-4585.
- [111] KIPÇAK, Ekin, SÖĞÜT, Onur Ö., et AKGÜN, Mesut. Hydrothermal gasification of olive mill wastewater as a biomass source in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2011, vol. 57, no 1, p. 50-57.
- [112] DEMIRBAS, Ayhan. Hydrogen-rich gas from fruit shells via supercritical water extraction. *International journal of hydrogen energy*, 2004, vol. 29, no 12, p. 1237-1243.

- [113] KRUSE, Andrea, MEIER, Danny, RIMBRECHT, Pia, *et al.* Gasification of pyrocatechol in supercritical water in the presence of potassium hydroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, vol. 39, no 12, p. 4842-4848.
- [114] CAO, Wen, CAO, Changqing, GUO, Liejin, *et al.* Gasification of diosgenin solid waste for hydrogen production in supercritical water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, no 15, p. 9448-9457.
- [115] YANIK, Jale, EBALE, Steve, KRUSE, Andrea, *et al.* Biomass gasification in supercritical water: II. Effect of catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, no 17, p. 4520-4526.
- [116] XIA, Fenggao, TIAN, Senlin, NING, Ping, *et al.* Catalytic gasification of lignite with KOH in supercritical water. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2014, vol. 92, no 3, p. 421-425.
- [117] MUANGRAT, Rattana, ONWUDILI, Jude A., et WILLIAMS, Paul T. Alkali-promoted hydrothermal gasification of biomass food processing waste: a parametric study. *international journal of hydrogen energy*, 2010, vol. 35, no 14, p. 7405-7415.
- [118] SINAĀ, Ali, KRUSE, Andrea, et RATHERT, Jens. Influence of the heating rate and the type of catalyst on the formation of key intermediates and on the generation of gases during hydropyrolysis of glucose in supercritical water in a batch reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, vol. 43, no 2, p. 502-508.
- [119] WATANABE, Masaru, INOMATA, Hiroshi, OSADA, Mitsumasa, *et al.* Catalytic effects of NaOH and ZrO<sub>2</sub> for partial oxidative gasification of n-hexadecane and lignin in supercritical water. *Fuel*, 2003, vol. 82, no 5, p. 545-552.
- [120] AMUZU-SEFORDZI, Basil et HUANG, Jing Yu. Effects of Increasing Alkali Catalysts Concentration on Hydrogen Gas Yield during the Supercritical Water Gasification of Food Waste. In : *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications, 2015. p. 905-910.
- [121] MUANGRAT, Rattana, ONWUDILI, Jude A., et WILLIAMS, Paul T. Influence of alkali catalysts on the production of hydrogen-rich gas from the hydrothermal gasification of food processing waste. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, vol. 100, no 3-4, p. 440-449.
- [122] WATANABE, Masaru, INOMATA, Hiroshi, et ARAI, Kunio. Catalytic hydrogen generation from biomass (glucose and cellulose) with ZrO<sub>2</sub> in supercritical water. *Biomass and Bioenergy*, 2002, vol. 22, no 5, p. 405-410.
- [123] DILEO, Gregory J., NEFF, Matthew E., et SAVAGE, Phillip E. Gasification of guaiacol and phenol in supercritical water. *Energy & Fuels*, 2007, vol. 21, no 4, p. 2340-2345.
- [124] RESENDE, Fernando LP et SAVAGE, Phillip E. Effect of metals on supercritical water gasification of cellulose and lignin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, vol. 49, no 6, p. 2694-2700.
- [125] YOSHIDA, Takuya, OSHIMA, Yoshito, et MATSUMURA, Yukihiro. Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water. *Biomass and Bioenergy*, 2004, vol. 26, no 1, p. 71-78.

- [126] ELLIOTT, Douglas C. Catalytic hydrothermal gasification of biomass. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2008, vol. 2, no 3, p. 254-265.
- [127] KANG, Kang. *Hydrogen Production from Supercritical Water Gasification of Lignin, Cellulose, and Other Biomass Residues*. 2016. Thèse de doctorat. University of Saskatchewan.
- [128] YU, Dehui, AIHARA, Masahiko, et ANTAL JR, Michael Jerry. Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water. *Energy & fuels*, 1993, vol. 7, no 5, p. 574-577.
- [129] LEE, In-Gu et IHM, Son-Ki. Catalytic gasification of glucose over Ni/activated charcoal in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, vol. 48, no 3, p. 1435-1442.
- [130] FANG, Z., MINOWA, T., SMITH, R. L., *et al.* Liquefaction and gasification of cellulose with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Ni in subcritical water at 350 C. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, vol. 43, no 10, p. 2454-2463.
- [131] CHEN, Yunan, GUO, Liejin, CAO, Wen, *et al.* Hydrogen production by sewage sludge gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor. *International journal of hydrogen energy*, 2013, vol. 38, no 29, p. 12991-12999.
- [132] NANDA, Sonil, ISEN, Jamie, DALAI, Ajay K., *et al.* Gasification of fruit wastes and agro-food residues in supercritical water. *Energy conversion and management*, 2016, vol. 110, p. 296-306.
- [133] NANDA, Sonil, REDDY, Sivamohan N., DALAI, Ajay K., *et al.* Subcritical and supercritical water gasification of lignocellulosic biomass impregnated with nickel nanocatalyst for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, no 9, p. 4907-4921.
- [134] LETELLIER, S., MARIAS, F., CEZAC, P., *et al.* Gasification of aqueous biomass in supercritical water: a thermodynamic equilibrium analysis. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2010, vol. 51, no 3, p. 353-361.
- [135] MARIAS, F., LETELLIER, S., CEZAC, P., *et al.* Energetic analysis of gasification of aqueous biomass in supercritical water. *Biomass and bioenergy*, 2011, vol. 35, no 1, p. 59-73.
- [136] TANG, Huiqing et KITAGAWA, Kuniyuki. Supercritical water gasification of biomass: thermodynamic analysis with direct Gibbs free energy minimization. *Chemical Engineering Journal*, 2005, vol. 106, no 3, p. 261-267.
- [137] KHAN-TUSHAR, Mohammad Shahed Hasan, *et al.* Simulation of Supercritical Water Gasification of Biomass by Aspenplus. In : *2014 Montreal, Quebec Canada July 13–July 16, 2014*. American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2014. p. 1.
- [138] LOUW, Jeanne, SCHWARZ, Cara E., KNOETZE, Johannes H., *et al.* Thermodynamic modelling of supercritical water gasification: Investigating the effect of biomass composition to aid in the selection of appropriate feedstock material. *Bioresource technology*, 2014, vol. 174, p. 11-23.

- [139] KANG, Kang, AZARGOHAR, Ramin, DALAI, Ajay K., *et al.* Noncatalytic gasification of lignin in supercritical water using a batch reactor for hydrogen production: an experimental and modeling study. *Energy & Fuels*, 2015, vol. 29, no 3, p. 1776-1784.
- [140] RAHEEM, Abdul, JI, Guozhao, MEMON, Asif, *et al.* Catalytic gasification of algal biomass for hydrogen-rich gas production: Parametric optimization via central composite design. *Energy conversion and management*, 2018, vol. 158, p. 235-245.
- [141] SAMIEE-ZAFARGHANDI, Roudabeh, KARIMI-SABET, Javad, ABDOLI, Mohammad Ali, *et al.* Supercritical water gasification of microalga *Chlorella* PTCC 6010 for hydrogen production: Box-Behnken optimization and evaluating catalytic effect of  $MnO_2/SiO_2$  and  $NiO/SiO_2$ . *Renewable energy*, 2018, vol. 126, p. 189-201.
- [142] CASADEMONT, P., CARDOZO-FILHO, L., MEURER, E., *et al.* Gasification of olive oil mill waste by supercritical water in a continuous reactor. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2018, vol. 142, p. 10-21.
- [143] CHOI, Won J. Glycerol-based biorefinery for fuels and chemicals. *Recent patents on biotechnology*, 2008, vol. 2, no 3, p. 173-180.
- [144] CIRIMINNA, Rosaria, PINA, Cristina Della, ROSSI, Michele, *et al.* Understanding the glycerol market. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2014, vol. 116, no 10, p. 1432-1439.
- [145] <http://tpemicroalgue.e-monsite.com/pages/la-transformation-en-biocarburant.html>  
Consulté le 06/10/2018.
- [146] LINDER, Richard. *Les plans d'expériences: un outil indispensable à l'expérimentateur*. Presses des Ponts, 2005.
- [147] SAPORTA, Gilbert. *Probabilités, analyse des données et statistique*. Editions Technip, 2006.
- [148] BOUGEARD, Daniel. Détermination des performances optimales d'un échangeur de chaleur par la méthode des plans d'expériences. [http://mecanica.ufes.br/sites/engenhariamecanica.ufes.br/files/field/anexo/2013-1\\_roberto\\_barros\\_molina.pdf](http://mecanica.ufes.br/sites/engenhariamecanica.ufes.br/files/field/anexo/2013-1_roberto_barros_molina.pdf) consulté le 29/10/2019.
- [149] "Plans factoriels et plans factoriels fractionnaires." [Online]. Available: <https://support.minitab.com/fr-fr/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/supporting-topics/factorial-and-screening-designs/factorial-and-fractional-factorial-designs/>. Consulté le 29/10/2019.
- [150] Guide de l'utilisateur du logiciel Minitab 16. Consulté le 06/10/2019.
- [151] "Learn more about Box-Behnken Design." [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/box-behnken-design>. Consulté le 29/10/2019.
- [152] JIN, Hui, GUO, Simao, GUO, Liejin, *et al.* A mathematical model and numerical investigation for glycerol gasification in supercritical water with a tubular reactor. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2016, vol. 107, p. 526-533.

- [153] Pierre-François Thomas, *Précis de Physique-chimie: cours et exercices*, Bréal. 2006.
- [154] BOUDET, Nicolas. *Gazéification du charbon*. Ed. Techniques Ingénieur, 2009.
- [155] Outili Nawel, Cour Planification-Validation de modèle, faculté de génie des procédés, université Constantine 3. 2015.
- [156] NADJIBA, Benmakhlouf, NAWEL, Outili, et HASSEN, Meniai Abdesslam. Modeling and optimization of phenol hydrothermal oxidation in supercritical water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, no 17, p. 12926-12932.
- [157] WAGNER, Wolfgang et KRETZSCHMAR, Hans-Joachim. *International Steam Tables-Properties of Water and Steam based on the Industrial Formulation IAPWS-IF97: Tables, Algorithms, Diagrams, and CD-ROM Electronic Steam Tables-All of the equations of IAPWS-IF97 including a complete set of supplementary backward equations for fast calculations of heat cycles, boilers, and steam turbines*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [158] KARIMIPOUR, Shayan, GERSPACHER, Regan, GUPTA, Rajender, *et al.* Study of factors affecting syngas quality and their interactions in fluidized bed gasification of lignite coal. *Fuel*, 2013, vol. 103, p. 308-320.
- [159] TAMOŠIŪNAS, Andrius, VALATKEVIČIUS, Pranas, GIMŽAUSKAITĖ, Dovilė, *et al.* Energy recovery from waste glycerol by utilizing thermal water vapor plasma. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, vol. 24, no 11, p. 10030-10040.
- [160] WENDER, Irving. Reactions of synthesis gas. *Fuel processing technology*, 1996, vol. 48, no 3, p. 189-297.
- [161] CHAUDHARI, S. T., BEJ, S. K., BAKHSHI, N. N., *et al.* Steam gasification of biomass-derived char for the production of carbon monoxide-rich synthesis gas. *Energy & fuels*, 2001, vol. 15, no 3, p. 736-742.
- [162] HOUCINAT, Ibtissem, OUTILI, Nawel, et MENIAI, Abdesslam Hassen. Optimization of gas production and efficiency of supercritical glycerol gasification using response surface methodology. *Biofuels*, 2018, vol. 9, no 5, p. 625-633.
- [163] SINAĀ, Ali, KRUSE, Andrea, et SCHWARZKOPF, Valentin. Key compounds of the hydrolysis of glucose in supercritical water in the presence of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, vol. 42, no 15, p. 3516-3521.
- [164] CHUNTANAPUM, Athika et MATSUMURA, Yukihiko. Char formation mechanism in supercritical water gasification process: a study of model compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, vol. 49, no 9, p. 4055-4062.
- [165] DIANNINGRUM, Laras W., CHOI, Haemin, KIM, Yunje, *et al.* Hydrothermal gasification of pure and crude glycerol in supercritical water: A comparative study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, no 3, p. 1262-1273.
- [166] AKIYA, Naoko et SAVAGE, Phillip E. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water. *Chemical reviews*, 2002, vol. 102, no 8, p. 2725-2750.
- [167] DING, Ning, AZARGOHAR, Ramin, DALAI, Ajay K., *et al.* Catalytic gasification of cellulose and pinewood to H<sub>2</sub> in supercritical water. *Fuel*, 2014, vol. 118, p. 416-425.

- [168] ONWUDILI, Jude A. et WILLIAMS, Paul T. Production of Hydrogen from Biomass via Supercritical Water Gasification. In : *Near-critical and Supercritical Water and Their Applications for Biorefineries*. Springer, Dordrecht, 2014. p. 299-322.
- [169] YUAN, Zhenle, WANG, Junhua, WANG, Lina, *et al.* Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1, 2-propanediol on Cu/MgO catalysts. *Bioresource technology*, 2010, vol. 101, no 18, p. 7088-7092.
- [170] POMPEO, Francisco, SANTORI, Gerardo, et NICHIO, Nora N. Hydrogen and/or syngas from steam reforming of glycerol. Study of platinum catalysts. *International journal of hydrogen energy*, 2010, vol. 35, no 17, p. 8912-8920.
- [171] IBTISSEM, Houcinat, NAWEL, Outili, ELSA, Weiss-Hortala, MENIAI, Abdesslam Hassen. Parametric study via full factorial design for glycerol supercritical gasification. *Biofuels*, 2019, p. 1-14.
- [172] Houcinat Ibtissem, Outili Nawel, Meniai Abdesslam Hassen, Weiss-Hortala Elsa. Supercritical water gasification of glycerol for Hydrogen production using response surface methodology. *IREC 2019 - 10th International Renewable Energy Congress*, Mar 2019, Sousse, Tunisia. pp.1-6, [10.1109/IREC.2019.8754520](https://www.irec2019.com/program/abstracts/abstract-101109-irec-2019-8754520).
- [173] Q. Wu, S Bulza, C. Corcoveanu, E. Weiss-Hortala, R. Barna, A. Loppinet-Serani, C. Aymonier. Supercritical Water Conversion Of Glycerol: Comparative Parametric Study Between Batch And Continuous Process . URL : <https://www.isasf.net/fileadmin/files/Docs/DenHaag/HtmlDir/Papers/CO42.pdf> consulté le 28/10/2019. Consulté le 29/10/2019.
- [174] KAPOOR, Leena, BOSE, Debajyoti, et MEKALA, Aditya. Biomass pyrolysis in a twin-screw reactor to produce green fuels. *Biofuels*, 2017, p. 1-7.
- [175] JAECKER-VOIROL, A., DURAND, I., HILLION, G., *et al.* Glycerin for new biodiesel formulation. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*, 2008, vol. 63, no 4, p. 395-404.
- [176] MA, Fangrui et HANNA, Milford A. Biodiesel production: a review. *Bioresource technology*, 1999, vol. 70, no 1, p. 1-15.
- [177] VAISH, Barkha, SHARMA, Bhavisha, SRIVASTAVA, Vaibhav, *et al.* Energy recovery potential and environmental impact of gasification for municipal solid waste. *Biofuels*, 2019, vol. 10, no 1, p. 87-100.









Nom et Prénom : Houcinat Ibtissem  
Titre : Etude expérimentale de la gazéification à l'eau supercritique. Application à la dégradation du glycérol.  
Thèse en vue de l'Obtention du Diplôme de Doctorat troisième cycle en Génie des Procédés. Option : Génie chimique

## RÉSUMÉ

La production de gaz énergétique à partir de biomasse humide est une alternative attrayante pour la production d'une énergie renouvelable et la valorisation énergétique d'un déchet. Cette thèse s'intéresse à l'utilisation de l'eau supercritique pour la dégradation d'un polluant organique et sa transformation en énergie, elle étudie le procédé de gazéification en eau supercritique ( $T > 374^{\circ}\text{C}$  et  $P > 22.1\text{MPa}$ ) d'une biomasse humide « glycérol » pour l'obtention d'un gaz valorisable ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et les hydrocarbures légers  $\text{C}_x\text{H}_y$ ). Les propriétés de l'eau et le mécanisme réactionnel du procédé dépendent des paramètres opératoires (température, temps de séjour, pression, concentration en catalyseur et en glycérol).

D'après la littérature, plusieurs paramètres opératoires du procédé ont prouvé leur influence sur le procédé séparément. L'objectif de cette thèse est de prendre en considération tous ces paramètres dans une même étude pour une meilleure compréhension du procédé en utilisant différents types de plans d'expériences avec plus de dix réponses pour chaque plan. En effet, en premier lieu, l'étude paramétrique par plan factoriel du procédé dans un réacteur batch avait montré que la température, le temps de séjour et la présence de catalyseur avaient un effet significatif positif sur les rendements en  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et les hydrocarbures légers  $\text{C}_x\text{H}_y$ . En revanche, pour l'efficacité de la gazéification et le pouvoir calorifique inférieur, l'effet de la concentration initiale en glycérol était négatif sur ces mêmes réponses. D'autre part, la pression n'avait pas eu un effet important. L'optimisation par plan central composite a permis d'obtenir des modèles du second degré et de déterminer les conditions optimales pour un maximum de réponse souhaitée. L'optimisation étant multiobjective, les modèles développés permettent de générer des conditions optimales pour chaque objectif visant une quelconque quantité ou qualité de gaz produit. Le modèle Mathcad développé pour la cinétique de gazéification du glycérol dans un réacteur tubulaire montrait que pour ce type de réacteur, un meilleur rendement en gaz est obtenu à faible temps de séjour.

Pour améliorer la quantité et la qualité du gaz produit, la gazéification supercritique a été réalisée en présence d'un mélange de trois catalyseurs ( $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en utilisant un plan de mélange centré augmenté. Des modèles quadratiques du second degré en fonction des trois catalyseurs ont été obtenus. La sélectivité des catalyseurs diffère d'un gaz à un autre, leurs mélanges ont montré un effet important sur les réponses étudiées. Les résultats du plan permettent de générer une formulation optimale de catalyseurs en fonction de l'objectif de l'optimisation.

Les résultats de l'étude ont été validés et sont très encourageant pour une application industrielle de la gazéification en eau supercritique afin de valoriser différents types de biomasse humide.

Mots clés : Gazéification en eau supercritique, glycérol, gaz de synthèse, plans d'expériences, formulation de catalyseurs.

Directeur de thèse : Nawel Outili- Université Constantine 3

Année Universitaire : 2019-2020

## ANNEXE A

### MODELE CINETIQUE POUR LA GAZEIFICATION HYDROTHERMALE DE LA CELLULOSE, LIGNINE ET INDOLE

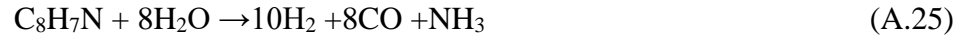
Plusieurs modèles cinétiques pour différentes biomasses ont été développée, on peut citer la cellulose, la lignine [77,78], et l'indole[79]. L'indole est de formule chimique  $C_8H_7N$ , est une biomasse intéressante à étudier en raison de l'azote qu'elle contient, celle-ci se trouve dans les excréments des hommes et des animaux, dans le contenu des intestins, dans le goudron de houille et de mélasse. L'indole peut être préparé par réduction de l'indoxyle par l'amalgame de sodium, par la poussière de zinc et l'alcali, ou par déshydrogénation du dihydroindole [80].

Ces biomasses ont été traitées dans des réacteurs batch en quartz, en absence de catalyseur.

Les mécanismes réactionnels de ces trois biomasses sont représentés sur le tableau 1.6[77,78, 80].

Tableau A.1. Mécanisme réactionnel de la gazéification hydrothermale de la cellulose, lignine et indole.

Biomasses	Mécanisme réactionnel	
Cellulose et lignine	$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow n C_6H_{12}O_6$	(A.1)
	$(C_{10}H_{10}O_3)_n + nH_2O \rightarrow nC_{10}H_{12}O_4$	(A.2)
	Monomer $\rightarrow C_xH_yO_z$	(A.3)
	$C_xH_yO_z + (x-z) H_2O \rightarrow xCO + (x-z+y/2) H_2$	(A.4)
	$C_xH_yO_z \rightarrow CO + C_xH_yO_z$	(A.5)
	$C_xH_yO_z \rightarrow CO_2 + C_xH_yO_z$	(A.6)
	$C_xH_yO_z \rightarrow CH_4 + C_xH_yO_z$	(A.7)
	$C_xH_yO_z \rightarrow H_2 + C_xH_yO_z$	(A.8)
	$C_xH_yO_z \rightarrow Char$	(A.9)
Indole	$C_8H_7N + 2H_2O \rightarrow C_6H_7N + 2H_2 + 2CO$	(A.10)
	$C_6H_7N + H_2 \rightarrow C_6H_6 + NH_3$	(A.11)
	$C_8H_7N + 2H_2O \rightarrow C_7H_8 + NH_3 + CO_2$	(A.12)
	$C_7H_8 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$	(A.13)
	$C_8H_7N + 4H_2 \rightarrow C_6H_6 + NH_3 + C_2H_6$	(A.14)
	$C_6H_6 \rightarrow GP$	(A.15)
	$C_8H_7N \rightarrow GP$	(A.16)
	$GP \rightarrow SP$	(A.17)
	$GP \rightarrow GP + H_2$	(A.18)
	$GP \rightarrow GP + CO$	(A.19)
	$GP \rightarrow GP + CH_4$	(A.20)
	$GP \rightarrow GP + CO_2$	(A.21)
	$GP \rightarrow GP + C_2H_6$	(A.22)
	$GP \rightarrow GP + NH_3$	(A.23)



Les constantes de vitesses ont été déterminées et les modèle ont été validés avec précision pour les rendements des gaz produits. Le modèle cinétique développé pour la cellulose et la lignine[77,78] est comme suit :

$$\frac{d}{dt} C_{CO_2}(t) = x k_4 C_i(t) C_w(t) + k_6 C_i(t) + k_{10} C_{CO}(t) C_{H_2O}(t) - k_{10r} C_{CO_2}(t) C_{H_2}(t) \quad (\text{A.27})$$

$$\frac{d}{dt} C_{CO}(t) = x k_3 C_i(t) C_{H_2O}(t) + k_5 C_i(t) - k_{10} C_{CO}(t) C_{H_2O}(t) + k_{10r} C_{CO_2}(t) C_{H_2}(t) - k_{11} C_{CO}(t) C_{H_2}(t) + k_{11r} C_{CH_4}(t) C_{H_2O}(t) \quad (\text{A.28})$$

$$\frac{d}{dt} C_{H_2}(t) = [x - y + (y/2)] k_3 C_i(t) C_{H_2O}(t) + [2x - z + (y/2)] k_4 C_i(t) C_{H_2O}(t) + k_8 C_i(t) C_{H_2O}(t) + k_8 C_i(t) + k_{10} C_{CO}(t) C_{H_2O}(t) + k_{10r} C_{CO_2}(t) C_{H_2}(t) - 3 k_{11} C_{CO}(t) C_{H_2}(t) + 3 k_{11r} C_{CH_4}(t) C_{H_2O}(t) \quad (\text{A.29})$$

$$\frac{d}{dt} C_{CH_4}(t) = k_7 C_i(t) + k_{11} C_{CO}(t) C_{H_2}(t) - k_{11r} C_{CH_4}(t) C_{H_2O}(t) \quad (\text{A.30})$$

$$\frac{d}{dt} C_i(t) = k_2 C_m(t) - k_3 C_i(t) C_{H_2O}(t) - k_4 C_i(t) C_{H_2O}(t) - k_9 C_i(t) \quad (\text{A.31})$$

$$\frac{d}{dt} C_m(t) = -k_2 C_m(t) \quad (\text{A.32})$$

$$\frac{d}{dt} C_{H_2O}(t) = - (2x - z) k_4 C_i(t) C_{H_2O}(t) - k_{10} C_{CO}(t) C_{H_2O}(t) + k_{10r} C_{CO_2}(t) C_{H_2}(t) + k_{11} C_{H_2}(t) C_{CO}(t) - k_{11r} C_{CH_4}(t) C_{H_2O}(t) \quad (\text{A.33})$$

Le modèle cinétique développé pour la gazéification en eau supercritique de l'indole est le suivant [80]:

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = k_3 C_i C_{H_2O} + k_{12} C_{GP} + k_{17} C_{CO} C_{H_2O} - k_{17r} C_{CO_2} C_{H_2} \quad (\text{A.34})$$

$$\frac{dC_{CO}}{dt} = (2k_1 + 8k_{16}) C_i C_{H_2O} + k_{10} C_{GP} - k_{17} C_{CO} C_{H_2O} + k_{17r} C_{CO_2} C_{H_2} \quad (\text{A.35})$$

$$\frac{dC_{CH_4}}{dt} = k_4 C_{Tol} C_{H_2} + k_{11} C_{GP} \quad (\text{A.36})$$

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = (-2k_1 + 10k_{16}) C_i C_{H_2O} + k_9 C_{GP} - k_2 C_{Ani} C_{H_2} - k_4 C_{Tol} C_{H_2} + k_{17} C_{CO} - k_{17r} C_{CO_2} C_{H_2} - 4k_5 C_i C_{H_2} \quad (\text{A.37})$$

$$\frac{dC_{C_2H_6}}{dt} = k_5 C_i C_{H_2} + k_{13} C_{GP} \quad (\text{A.38})$$

$$\frac{dC_{Benz}}{dt} = k_2 C_{Ani} C_{H_2} + k_4 C_{Tol} C_{H_2} + k_5 C_{Ind} C_{H_2} - k_6 C_{Benz} \quad (\text{A.39})$$

$$\frac{dC_i}{dt} = (-k_1 - k_3 - k_{16})C_i C_{H_2O} - k_5 C_i C_{H_2} - k_7 C_i \quad (\text{A.40})$$

$$\frac{dC_{Ani}}{dt} = k_1 C_i C_{H_2} - k_2 C_{Ani} C_{H_2} \quad (\text{A.41})$$

$$\frac{dC_{Tol}}{dt} = k_3 C_i C_{H_2} - k_4 C_{Tol} C_{H_2} \quad (\text{A.42})$$

$$\frac{dC_{NH_3}}{dt} = k_2 C_{Ani} C_{H_2} + k_3 C_i C_{H_2O} + k_5 C_i C_{H_2} + k_{14} C_{GP} - 2k_{15} C_{NH_3} \quad (\text{A.43})$$

$$\frac{dC_{N_2}}{dt} = k_{15} C_{NH_3} \quad (\text{A.44})$$

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = (-2k_1 - 8k_{16} - 2k_3)C_i C_{H_2O} - k_{17} C_{CO} C_{H_2O} + k_{17r} C_{CO_2} C_{H_2} \quad (\text{A.45})$$

$$\frac{dC_{SP}}{dt} = k_8 C_{GP} \quad (\text{A.46})$$

$$\frac{dC_{GP}}{dt} = k_6 C_{Benz} + k_7 C_i - k_8 C_{GP} \quad (\text{A.47})$$

Le tableau A.2. comprend la nomenclature des variables des équations différentielles développées pour la gazéification hydrothermale de la cellulose, lignine et l'indole.

Tableau A.2. Nomenclatures des variables des équations différentielles de la gazéification hydrothermale de la cellulose, lignine et l'indole.

<b>Variables</b>	<b>Nomenclatures</b>
$C_i$	Concentration de la biomasse
$C_m$	Concentration du monomère
$C_{H_2}$	Concentration de l'hydrogène
$C_{CO}$	Concentration du monoxyde de carbone
$C_{CO_2}$	Concentration du dioxyde de carbone
$C_{CH_4}$	Concentration du méthane
$C_{H_2O}$	Concentration de l'eau
$C_{Ani}$	Concentration de l'aniline
$C_{Tol}$	Concentration du Toluène
$C_{NH_3}$	Concentration de l'ammoniac
$C_{N_2}$	Concentration de l'azote
$C_{SP}$	Concentration des produits stables
$C_{GP}$	Concentration des produits gazéifiables

## ANNEXE B

### OPTIMISATION DES HYDROCARBURES PRODUITS PAR GAZEIFICATION EN EAU SUPERCRITIQUE DU GLYCEROL

Les hydrocarbures sont produits en faibles quantités par gazéification hydrothermale du glycérol, cette annexe regroupe tous les résultats des hydrocarbures obtenus par plan factoriel et central composite.

#### B.1. Résultats du plan factoriel

Le tableau 4.7. comprend les résultats expérimentaux de tous les hydrocarbures, les coefficients de détermination sont très satisfaisant (proche de 1) ce qui permet de valider les modèles décrivant chaque hydrocarbure seul en fonction des paramètres opératoires étudiées (température, temps de séjour, concentration initiale en glycérol, pression et concentration en catalyseur KOH). Le tableau B.1 représente le test de signification p-value sur tous les hydrocarbures.

Tableau B.1. Tests de signification pour tous les hydrocarbures produits en utilisant les valeurs de probabilité.

Termes	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
<b>T</b>	0.398	0.044	0.020	0.746
<b>ts</b>	0.383	0.167	0.104	0.778
<b>Ci</b>	0.341	0.894	0.253	0.373
<b>P</b>	0.443	0.774	0.414	0.913
<b>Cat</b>	0.603	0.633	0.200	0.557
<b>T ts</b>	0.084	0.864	0.090	0.289
<b>T Ci</b>	0.335	0.864	0.117	0.206
<b>T P</b>	0.565	0.714	0.419	0.462
<b>T Cat</b>	0.984	0.662	0.235	0.528
<b>ts Ci</b>	0.361	0.998	0.971	0.462
<b>ts P</b>	0.375	0.861	0.731	0.947
<b>ts Cat</b>	0.367	0.637	0.760	0.817

<b>Ci P</b>	0.797	0.968	0.528	0.306
<b>Ci Cat</b>	0.599	0.716	0.294	0.925
<b>P Cat</b>	0.477	0.367	0.112	0.408
<b>T ts Ci</b>	0.362	0.636	0.143	0.416
<b>T ts P</b>	0.817	0.407	0.153	0.467
<b>T ts Cat</b>	0.488	0.871	0.406	0.787
<b>T Ci P</b>	0.727	0.691	0.485	0.479
<b>T Ci Cat</b>	0.839	0.576	0.195	0.438
<b>T P Cat</b>	0.340	0.573	0.779	0.469
<b>ts Ci P</b>	0.361	0.731	0.218	0.745
<b>ts Ci Cat</b>	0.681	0.479	0.209	0.849
<b>ts P Cat</b>	0.744	0.856	0.917	0.823
<b>Ci P Cat</b>	0.322	0.424	0.214	0.715
<b>T ts Ci P</b>	0.538	0.543	0.331	0.370
<b>T ts Ci Cat</b>	0.400	0.986	0.200	0.391
<b>T ts P Cat</b>	0.555	0.731	0.291	0.853
<b>T Ci P Cat</b>	0.284	0.944	0.402	0.371
<b>ts Ci P Cat</b>	0.864	0.406	0.205	0.710

Tous les paramètres n'ont aucun effet significatif sur ces hydrocarbures, excepté la température qui a un effet positif sur la production de  $C_2H_4$  et  $C_3H_8$ . La figure B.1. montre clairement que l'effet des paramètres diffère d'un gaz à un autre. La température agit positivement sur tous les hydrocarbures sauf l'éthylène, le temps de séjours est positif pour toutes les réponses, alors que la concentration en glycérol et en catalyseurs agissent de manière inverse sur butane et l'éthylène, la concentration en glycérol est en faveur de la production de butane en revanche le catalyseur améliore le rendement en éthylène.

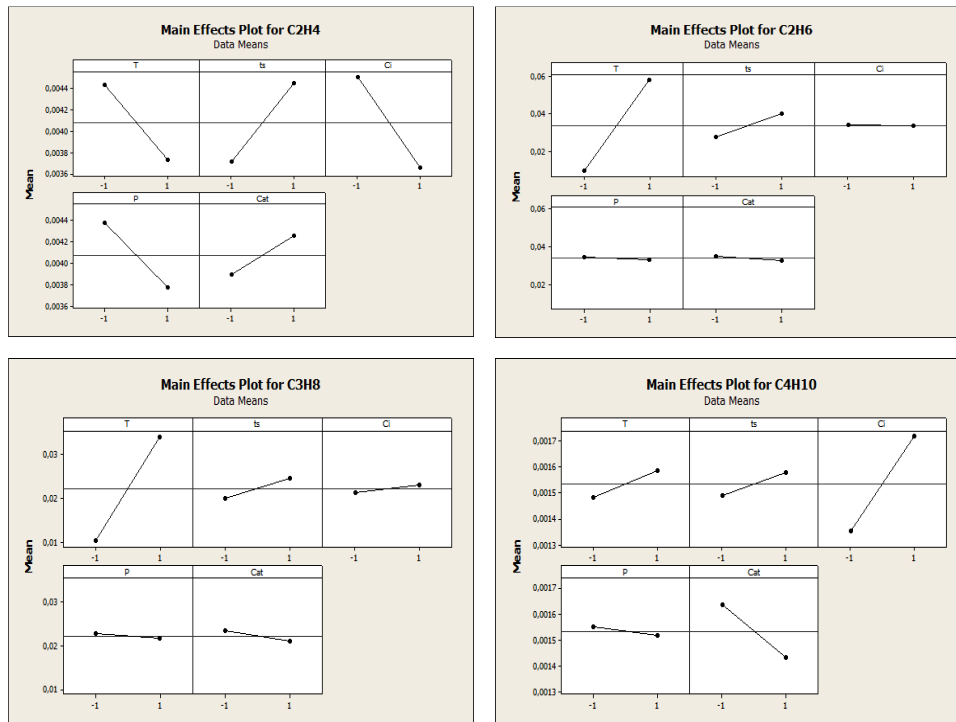


Figure B.1. Moyenne des effets des hydrocarbures produits.

La figure B.2. regroupe l'effet des interactions des paramètres sur les hydrocarbures produits, les interactions de la température et temps de séjour ont un effet significatif sur tous les hydrocarbures sauf l'éthane qui est influencé par aucune interaction.

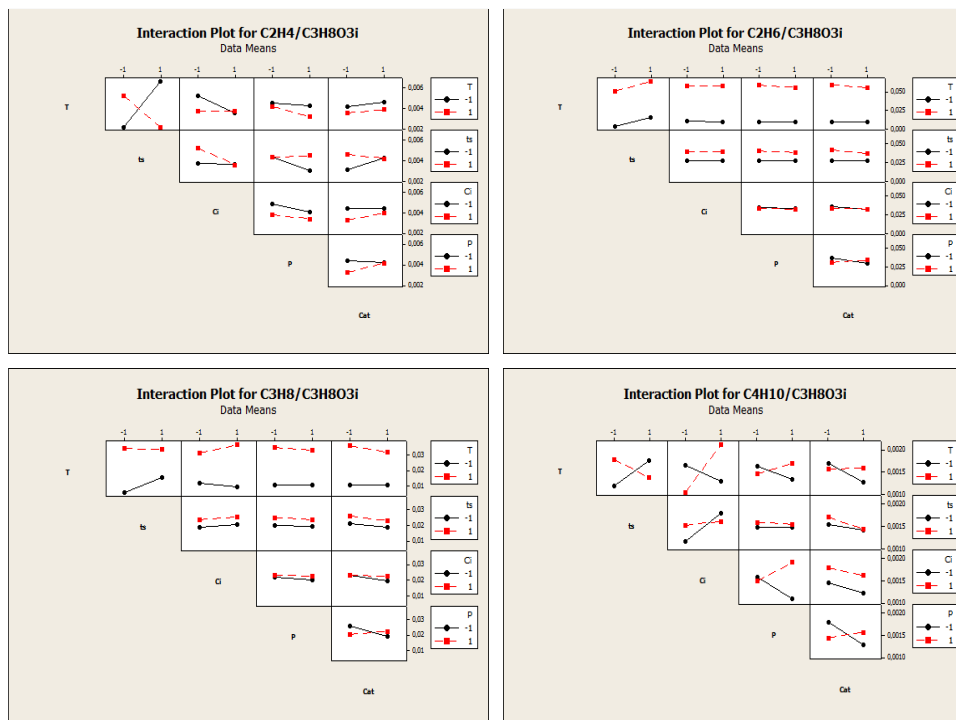


Figure B.2. Tracé des interactions des paramètres étudiés sur les hydrocarbures produits.





## ANNEXE C

### GAZEIFICATION EN EAU SUPERCRITIQUE DU GLYCEROL BRUT

L'annexe présente les résultats de la gazéification hydrothermale du glycérol brut (GB) produit par transesterification n'ayant subi aucune purification. Le protocole expérimental décrit dans le chapitre 3 a été appliqué pour la production de gaz à partir du glycérol brut.

L'étude a été menée avec la variation de la température 400,500 et 600°C, et la concentration initiale en glycérol brut 5, 10 et 14.5 wt%, avec un temps de séjour fixe de 65 minutes et une pression de 25MPa.

Tableau C.1. Résultats des gaz issus de la gazéification en eau supercritique du glycérol brut à différentes températures et concentrations.

T	Ci	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
400	10	0.24860444	0.00945556	0.01261422	0.20792
500	10	0.40214222	0.09212267	0.00036718	0.27538667
600	10	0.33672	0.185288	0.00049148	0.25473778
500	5	0.45623636	0.10588364	0.00040522	0.34596182
500	14.5	0.22433846	0.062008	0.00019094	0.16163692

Les gaz produits étaient principalement le H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, les hydrocarbures C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> sont à l'état de trace et difficilement quantifié, le gaz étaient riche en H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>.

L'effet de la température était positif sur la production de tous les gaz sauf le monoxyde de carbone, contrairement à la concentration initiale en glycérol brut. Ces deux paramètres agissent de la même manière sur les deux glycérols pure et brut.

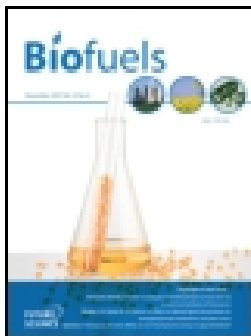
Le glycérol pure a subi une gazéification en eau supercritique avec les mêmes conditions opératoires du glycérol pure, à fin d'effectuer une comparaison entre le glycérol modèle et réelle. Les résultats sont représentés sur le tableau C.2.

Tableau C.2. Résultats des gaz issus de la gazéification en eau supercritique du glycérol pur à différentes températures et concentrations.

T	Ci	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
400	10	0.82432	0.01723467	0.00047472	0.47165333
500	10	0.81675556	0.23347556	0.0010302	0.55445333
600	10	0.55792889	0.27886222	0.00074234	0.52092444

500	5	0.88863636	0.26040182	0.00099276	0.53318182
500	14.5	0.42136	0.11834031	0.00135537	0.25505231

Des deux tableaux, il est clair que la gazéification du glycérol pure mène a une production plus élevée de gaz, ceci est principalement du aux différentes espèces existantes dans la solution de glycérol brut telle que l'éthanol et quelques traces de biodiesel, leurs dégradations génèrent des substances phénoliques qui inhibent les réactions de gazéification hydrothermale.



# Optimization of gas production and efficiency of supercritical glycerol gasification using response surface methodology

Ibtissem Houcinat, Nawel Outili & Abdesslam Hassen Meniai

To cite this article: Ibtissem Houcinat, Nawel Outili & Abdesslam Hassen Meniai (2018): Optimization of gas production and efficiency of supercritical glycerol gasification using response surface methodology, *Biofuels*, DOI: [10.1080/17597269.2018.1433968](https://doi.org/10.1080/17597269.2018.1433968)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/17597269.2018.1433968>



Published online: 20 Feb 2018.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



# Optimization of gas production and efficiency of supercritical glycerol gasification using response surface methodology

Ibtissem Houcinat, Nawel Outili and Abdesslam Hassen Meniai

Process Engineering Faculty, Laboratory of Environmental Process Engineering (LIPE), Constantine3 University, Constantine, Algeria

## ABSTRACT

Biomass is a sustainable and renewable source of energy and can be an alternative to fossil fuels because of its abundance and the non-toxicity of the products obtained from its gasification. Among the heat treatments used to produce syngas is the hydrothermal gasification process, which consists in bringing a wet biomass beyond the supercritical conditions of temperature and pressure. In this paper, a kinetic mathematical model of supercritical gasification of glycerol was resolved with Mathcad 14 and assessed by comparison with experimental results from previous work reported in the literature. The effect of three parameters, namely temperature, residence time and glycerol concentration, on the efficiency of gasification, the production of gases and the lower calorific value was investigated. Using surface response methodology, three quadratic models which correlated the gasification efficiency, the gas yields and the lower calorific value (LCV), in terms of the considered factors, were also obtained and assessed using analysis of variance. Thus, optimal operating conditions were obtained and the results showed that maximum gasification efficiency, H<sub>2</sub>, CO production and LCV responses were obtained at a temperature of 809.36 K, a residence time of 10 s and an initial glycerol concentration of 5 wt%.

## ARTICLE HISTORY

Received 12 September 2017  
Accepted 18 January 2018

## KEYWORDS

Gas yields; gasification efficiency; glycerol; supercritical water gasification; response surface methodology

## Introduction

Due to a shortage of oil and fossil energy resources, biomass can be regarded as a particularly important and clean renewable energy resource [1]. Nowadays, around 10% of energy is provided by biomass [2]. Also, hydrogen production based on biomass can be considered a good contributor to clean energy production and the protection of the environment [3]. Thermochemical processes used to produce hydrogen include direct combustion [4], liquefaction [5], pyrolysis [6], conventional gasification [7], thermal water vapor plasma [8] and supercritical water gasification [9].

Hydrothermal gasification consists of bringing a biomass to water supercritical conditions of temperature and pressure, which are 647 K and 22.1 MPa, respectively. Generally, high temperatures break hydrogen bonds significantly, lowering water polarity and inducing an important decrease in salt solubility [10], and maintaining a low viscosity close to that observed for gases, hence enhancing the mass diffusion rate [11].

High pressure may cause a drop in the dielectric constant of water, resulting in an enhanced solubility of organic substances and permanent gases such as H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> [12] and maintaining a high fluid density close to that of liquids, hence increasing the thermal conductivity [13]. All these properties of supercritical water are favorable to monophasic

gasification, eventually encouraging an efficient thermochemical conversion [12].

The idea of the gasification of a biomass in supercritical water was introduced by Modell [14] in 1985, when he immersed a real biomass (maple wood sawdust) in supercritical water, leading to its rapid decomposition without the formation of carbon. Since then, many studies concerning supercritical water gasification (SCWG) have been carried out on different real biomasses, such as corn [15], potatoes, starch gel [16] and organic wastes [3], and also on model biomasses such as glucose [15,17–20], cellulose [20,21], lignin [21], glycerol [18,20,22,23], bioglycerol [18], indole [24], phenol, hydroxy-methyl furfural [25], anthracene [26,27], lactose [28] and lignite [29].

Many experiments have examined the effect of different operating conditions on gasification in supercritical water, such as temperature [27], initial concentration [15], pressure [20,25], residence time [30], the presence of a catalyst [27,31], and the type of biomass [32]. The majority of these studies were carried out in tubular reactors [15,16], with different catalyzed beds and batch reactors. These reactors were generally micro-reactors [22], the reason for which many mathematical models were developed to understand through computer experiments the process taking place in the reactor, particularly the effects of the above-cited key parameters on the overall

performance. These models mainly involve chemical thermodynamics and kinetics, process stimulation, and computer fluid dynamics (CFD) [33], and that is where the present work fits in.

Glycerol is one of the most studied biomasses in the SCWG. Dianningrum et al. [34] conducted a comparative study on gasification in supercritical water between pure glycerol and two different types of glycerol, to study the effect of different compositions on gasification. They showed that the presence of diverse types of impurities in the crude glycerol had a negative effect on the gas yield due to the enhanced formation of tar/carbon. Reddy et al. [35] studied gasification in supercritical water of different mixtures of glycerol and methanol to produce hydrogen in a continuous-flow tubular reactor. They concluded that the thermodynamic yields of H<sub>2</sub> obtained using Aspen Plus, at 873 K and 25 MPa, were higher compared to the experimental values. To enhance the yields of H<sub>2</sub>, a catalyst was added and a better yield was obtained for 0.5 wt% of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Guo et al. [36] used glycerol for hydrogen production by gasification in supercritical water. The experiments were conducted in a continuous-flow tubular reactor at 718~873 K and 25 MPa. The effect of different settings was studied (the temperature of the reaction, time of residence, concentrations of glycerol and alkaline catalysts). The apparent energy of activation and the apparent pre-exponential factor for the gasification of glycerol's carbon were obtained assuming pseudo-first-order kinetics.

In a further work, Guo et al. [23] analyzed the liquid products issued from gasification in supercritical water (SCWG) of glycerol and developed the first quantitative kinetic model to describe the gaseous products (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>). The rate constants of each reaction were obtained using a nonlinear least squares fitting. The obtained kinetics for the developed model are used in this work.

In the present work, a kinetic mathematical model was resolved using a computer code developed in Mathcad, and the results were assessed by comparison with the experimental values reported by Guo et al. [23]. The model was then used in a modeling study of a supercritical gasification process for glycerol, focusing particularly on the investigation of the influence of certain parameters on the process responses, and also using the response surface methodology (RSM) [37,38] for optimization purposes. Consequently, the effect of three parameters, namely temperature, residence time and initial glycerol concentration, on the efficiency of gasification, gas yields and lower calorific value was studied, and an optimization study was carried out using RSM which led to quadratic correlations between the responses and the considered process variables. Quadratic models for gas yields, gasification efficiency and lower calorific value were obtained as functions of

glycerol concentration, residence time in the reactor and operating temperature. This led to the determination of optimum operating conditions for maximum gas yields, gasification efficiency and lower calorific value.

## Theory and methods

The experiment was carried out by Guo et al. [23] in a continuous tubular reactor SCWG system at 760–873 K and 25 MPa, and the kinetic pathway developed therein and the optimized rate constants were introduced into the code developed using Mathcad 14. The resolution of the corresponding ordinary differential equations system, using an ordinary differential equations (ODE) solve block, gave the concentration profiles of all species, during hydrothermal gasification for the given initial conditions.

For the optimization study, RSM was used with the Box-Benken method. Three factors were considered – temperature (T), residence time (ts) and initial glycerol concentration (Ci) – with three levels for each parameter, as shown in Table 1. The ranges of variation for the parameters were: T, 773–923 K; ts, 4–10 s; Ci, 5–10 wt%.

For this study Minitab required the use of 15 experiments and these are shown in Table 2, for a Box-Behnken plan. The study was multiobjective with three considered objectives or responses: the gasification efficiency, the gas yield, and the lower calorific value of the biofuel.

The gasification efficiency (GE, in %) and gas yield (in mol of gas/mol of glycerol) are defined by the following equations:

**Table 1.** Range and levels of independent coded and real variables.

Variable	Unit	Symbol	Range and level		
			−1	0	1
Residence time	s	ts	4	7	10
Glycerol concentration	wt %	Ci	5	7.5	10
Temperature	K	T	773	848	923

**Table 2.** Box-Behnken matrix design.

Run order	Coded levels			Real values		
	ts	Ci	T	ts (s)	Ci (Wt%)	T (K)
1	−1	−1	0	4	5	848
2	1	−1	0	10	5	848
3	−1	1	0	4	10	848
4	1	1	0	10	10	848
5	−1	0	−1	4	7.5	773
6	1	0	−1	10	7.5	773
7	−1	0	1	4	7.5	923
8	1	0	1	10	7.5	923
9	0	−1	−1	7	5	773
10	0	1	−1	7	10	773
11	0	−1	1	7	5	923
12	0	1	1	7	10	923
13	0	0	0	7	7.5	848
14	0	0	0	7	7.5	848
15	0	0	0	7	7.5	848

**Table 3.** Lower calorific values of gases [40].

Gas	Lower calorific values (J/mol)
H <sub>2</sub>	242,700
CO	283,400
CH <sub>4</sub>	803,300

$$GE = \frac{\text{Total mass of gas product}}{\text{Mass of glycerol feed}} \quad (1)$$

$$\text{Gas Yield} = \frac{\text{Mol of gas product}}{\text{Mol of glycerol feed}} \quad (2)$$

The lower calorific value of a fuel containing hydrogen or hydrogenated products at a temperature (°C) is the amount of heat released by the complete combustion of a unit quantity of this fuel being carried out at atmospheric pressure, assuming water as vapor in the combustion products [39]. The lower calorific value (LCV) of a gas mixture is calculated as follows [18]:

$$LCV = \frac{\sum LCV_i \times \text{mol of gas } i}{\text{mol of glycerol feed}} \quad (3)$$

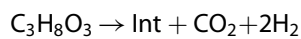
The LCV of each gas resulting from the supercritical water gasification of glycerol is shown in Table 3.

The reliability of the Mathcad developed code was ensured using the experimental data obtained by Guo et al. [23], before its use to perform design experiments according to the Box-Behnken design matrix (Tables 2 and 4) to fill in the columns of the considered responses.

## Mathematical model

The kinetic pathway and rate constants developed by Guo et al. [23] for glycerol gasification at 25 MPa and in the temperature range of 760–873 K are as follows:

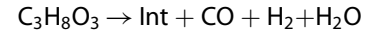
- Glycerol pyrolysis I reaction:


**Table 4.** Responses studied (gasification efficiency [GE], gaseous yields, lower calorific value [LCV]).

Run order	GE	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	LCV
1	81.467	2.689	0.926	0.338	0.869	1186.5641
2	103.093	2.515	0.824	0.844	1.21	1521.8973
3	79.154	2.363	0.829	0.443	0.859	1164.3006
4	98.102	1.795	0.615	1.076	1.187	1474.2883
5	51.893	1.741	0.648	0.194	0.523	762.0241
6	86.593	2.321	0.876	0.604	0.928	1296.7583
7	100.476	2.424	0.795	0.792	1.151	1449.8214
8	99.485	1.309	0.344	1.333	1.317	1485.9828
9	75.433	2.4	0.895	0.349	0.771	1116.4747
10	73.498	2.115	0.806	0.442	0.767	1096.7895
11	104.017	2.18	0.643	1.02	1.296	1530.6782
12	98.802	1.441	0.441	1.256	1.263	1483.6549
13	96.228	2.457	0.843	0.734	1.097	1424.8423
14	96.228	2.457	0.843	0.734	1.097	1424.8423
15	96.228	2.457	0.843	0.734	1.097	1424.8423

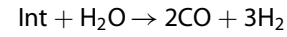
$$R_1 = 10^{2.60} \exp\left(\frac{-53\,300}{RT}\right) C_{C_3H_8O_3} \quad (4)$$

- Glycerol pyrolysis II reaction:



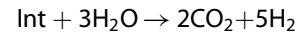
$$R_2 = 10^{2.76} \exp\left(\frac{-59\,800}{RT}\right) C_{C_3H_8O_3} \quad (5)$$

- Intermediate steam reforming I reaction:



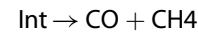
$$R_3 = 10^{6.63} \exp\left(\frac{-114\,100}{RT}\right) C_{\text{Int}} C_{H_2O} \quad (6)$$

- Intermediate steam reforming II reaction:



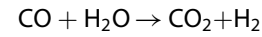
$$R_4 = 10^{6.15} \exp\left(\frac{-109\,600}{RT}\right) C_{\text{Int}} C_{H_2O} \quad (7)$$

- Intermediate pyrolysis products reaction:



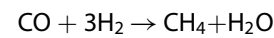
$$R_5 = 10^{4.13} \exp\left(\frac{-66\,700}{RT}\right) C_{\text{Int}} \quad (8)$$

- Water-gas shift reaction (WGSR):



$$R_6 = 10^{2.11} \exp\left(\frac{-76\,500}{RT}\right) C_{CO} C_{H_2O} \quad (9)$$

- Methanation reaction:



$$R_7 = 10^{4.42} \exp\left(\frac{-74\,300}{RT}\right) C_{CO} C_{H_2} \quad (10)$$

Guo et al. assumed that the intermediate species (Int) is C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O [41–43]. According to the kinetic model, the system of ODE for gasification of glycerol in supercritical water can be written as follows [23]:

$$\frac{dC_{C_3H_8O_3}}{dt} = -k_1 C_{C_3H_8O_3} - k_2 C_{C_3H_8O_3} \quad (11)$$

$$\frac{dC_{\text{Int}}}{dt} = k_1 C_{C_3H_8O_3} + k_2 C_{C_3H_8O_3} - k_3 C_{\text{Int}} C_{H_2O} - k_4 C_{\text{Int}} C_{H_2O} - k_5 C_{\text{Int}} \quad (12)$$

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = 2k_1 C_{C_3H_8O_3} + k_2 C_{C_3H_8O_3} + 3k_3 C_{Int} C_{H_2O} + 5k_4 C_{Int} C_{H_2O} + k_6 C_{CO} C_{H_2O} - 3k_7 C_{CO} C_{H_2} \quad (13)$$

$$\frac{dC_{CO}}{dt} = k_2 C_{C_3H_8O_3} + 2k_3 C_{Int} C_{H_2O} + k_5 C_{Int} - k_6 C_{CO} C_{H_2O} - k_7 C_{CO} C_{H_2} \quad (14)$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = k_1 C_{C_3H_8O_3} + 2k_4 C_{Int} C_{H_2O} + k_6 C_{CO} C_{H_2O} \quad (15)$$

$$\frac{dC_{CH_4}}{dt} = k_5 C_{Int} + k_7 C_{CO} C_{H_2} \quad (16)$$

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = k_2 C_{C_3H_8O_3} - k_3 C_{Int} C_{H_2O} - 3k_4 C_{Int} C_{H_2O} - k_6 C_{CO} C_{H_2O} + k_7 C_{CO} C_{H_2} \quad (17)$$

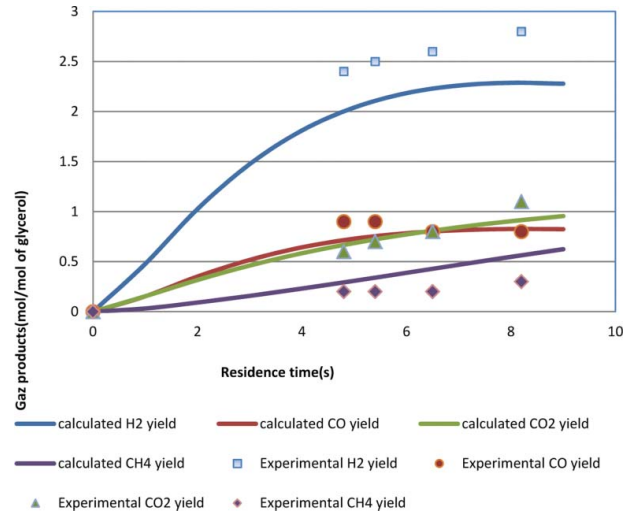
This ODE was introduced into the code developed with Mathcad, which needed as input data the initial concentration of glycerol and water and the different rate constants at a fixed temperature, residence time, the molar masses and the water density at a fixed temperature. Then, the resolution of the system of equations gave the concentrations of glycerol, intermediate species, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO and H<sub>2</sub>O, as a function of residence time.

The International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS97) equations were used for the calculation of water density at 25 MPa and at a considered temperature. For this purpose the Mathcad IAPWS97 code for estimation of water properties developed by Benmakhlouf et al. [44], researchers from the same laboratory as the present authors, was also used.

## Results and discussion

The experimental values obtained by Guo et al. [23] for operating conditions of 798 K and 25 MPa and an initial glycerol concentration of 10 wt% enabled a comparison with the results obtained by the use of the developed Mathcad code. The results are shown in Figure 1, where it can be seen that the calculated gases yields are very close to the experimental values, hence ensuring the reliability of the computing code. This encouraged us to perform several runs of the calculating code in order to define the domain of the study, as shown in Table 1.

A Box-Behnken design of experiment (DOE) was then used to obtain quadratic models to represent the efficiency of the gasification, gas yield and LCV. Fifteen experiments were used, according to the matrix design of experiments presented in Table 2. As mentioned above, each response was obtained by a numerical experiment using the corresponding operating conditions of the design matrix as input data for the developed code, and the obtained concentrations of the produced biogas were then used to calculate the responses with Equations (1), (2) and (3).



**Figure 1.** Comparison between experimental and calculated gas yields at 798 K and 25 MPa for an initial glycerol concentration of 10 wt%.

## Models

For the gasification efficiency, the obtained quadratic model is:

$$\begin{aligned} GE = & 96.2283 + 9,28533 ts - 1,8068 Ci + 14,4204 T \\ & - 4,54973 ts^2 - 1.2242 Ci^2 - 7.0666 T^2 \\ & - 0,6696 ts Ci - 8,9228 ts T - 0,8201 Ci T \end{aligned} \quad (18)$$

In the present study, the statistical significance test level was set at 5% ( $p \leq 0.05$ ). Table 5 represents the significance test of the factors. All the main factors were significant ( $p \leq 0.05$ ) and the temperature had the most positive effect. Glycerol concentration has a low negative effect on GE. Also, the interaction between the temperature and the residence time was the most important one. The model had a coefficient of determination ( $R^2$ ) of 0.9956.

Coef=regression coefficients of the model, Coef Ert= standart error for the coefficient, t-value=Student test value, P-value= probability value

The quadratic models obtained for the different gases produced by supercritical gasification of the glycerol, H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub>, are as follows:

**Table 5.** Regression coefficients and signification tests for gasification efficiency (GE).

Terms	Coef	Coef Ert	t-value	P-value
Constant	96.2283	0.9340	103.028	0.000
Ts	9.2853	0.5720	16.234	0.000
Ci	-1.8068	0.5720	-3.159	0.025
T	14.4204	0.5720	25.212	0.000
ts <sup>2</sup>	-4.5497	0.8419	-5.404	0.003
Ci <sup>2</sup>	-1.2242	0.8419	-1.454	0.206
T <sup>2</sup>	-7.0666	0.8419	-8.394	0.000
ts Ci	-0.6696	0.8089	-0.828	0.445
ts T	-8.9228	0.8089	-11.031	0.000
Ci T	-0.8201	0.8089	-1.014	0.357



$$\begin{aligned}
 H_2 = & 2,45701 - 0,159625 \text{ ts} - 0,258875 \text{ Ci} - 0,153000 \text{ T} \\
 & - 0,101005 \text{ ts}^2 - 0,0155050 \text{ Ci}^2 - 0,407255 \text{ T}^2 \\
 & - 0,0985000 \text{ ts Ci} - 0,423750 \text{ ts T} - 0,113250 \text{ Ci T}
 \end{aligned}
 \tag{19}$$

$$\begin{aligned}
 CO = & 0,843 - 0,067375 \text{ ts} - 0,074625 \text{ Ci} \\
 & - 0,125250 \text{ T} - 0,0375 \text{ ts}^2 - 0,007 \text{ Ci}^2 \\
 & - 0,13975 \text{ T}^2 - 0,028 \text{ ts Ci} \\
 & - 0,16975 \text{ ts T} - 0,02825 \text{ Ci T}
 \end{aligned}
 \tag{20}$$

$$\begin{aligned}
 CH_4 = & 0,734 + 0,26125 \text{ ts} + 0,08325 \text{ Ci} + 0,35150 \text{ T} \\
 & - 0,04737 \text{ ts}^2 - 0,01137 \text{ Ci}^2 + 0,04413 \text{ T}^2 \\
 & + 0,03175 \text{ ts Ci} + 0,03275 \text{ ts T} + 0,03575 \text{ Ci T}
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

$$\begin{aligned}
 CO_2 = & 1,097 + 0,155 \text{ ts} - 0,00875 \text{ Ci} + 0,25475 \text{ T} \\
 & - 0,05513 \text{ ts}^2 - 0,01062 \text{ Ci}^2 \\
 & - 0,06213 \text{ T}^2 - 0,00325 \text{ ts Ci} \\
 & - 0,05975 \text{ ts T} - 0,00725 \text{ Ci T}
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

And the model for the LCV is:

$$\begin{aligned}
 LCV = & 1424842 + 152027 \text{ ts} - 17072.6 \text{ Ci} \\
 & + 209761 \text{ T} - 73166.2 \text{ ts}^2 - 149113.5 \text{ Ci}^2 \\
 & - 103029 \text{ T}^2 - 6336.37 \text{ ts Ci} - 124643 \text{ ts T} \\
 & - 6834.52 \text{ Ci T}
 \end{aligned}
 \tag{23}$$

The quadratic models of the responses for H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and LCV have R<sup>2</sup> values of 0.9812, 0.9809, 0.9954, 0.9984 and 0.9979, respectively.

From Table 4, we can see that the produced biogas is rich in H<sub>2</sub>, in most cases, and the GE is higher than 73% except for experiment 5 in which temperature and residence time were at their minimum level.

According to the analysis of variance (ANOVA, Tables 5–10), all the main factors were significant, except the initial concentration of glycerol which had no significant effect on CO<sub>2</sub> production.

The significance tests of Tables 5–10 obtained for the five studied responses gave the quantified effects of the main factors and their interactions as well as the

**Table 6.** Regression coefficients and signification tests for hydrogen production.

Terms	Coef	Coef Ert	t-value	P-value
Constant	2.45701	0.05505	44.633	0.000
ts	-0.15963	0.03371	-4.735	0.005
Ci	-0.25887	0.03371	-7.679	0.001
T	-0.15300	0.03371	-4.539	0.006
ts <sup>2</sup>	-0.10101	0.04962	-2.036	0.097
Ci <sup>2</sup>	-0.01550	0.04962	-0.312	0.767
T <sup>2</sup>	-0.40726	0.04962	-8.207	0.000
ts Ci	-0.09850	0.04767	-2.066	0.094
ts T	-0.42375	0.04767	-8.889	0.000
Ci T	-0.11325	0.04767	-2.376	0.064

**Table 7.** Regression coefficients and signification tests for carbon monoxide (CO).

Terms	Coef	Coef Ert	t-value	P-value
Constant	0.843	0.02286	36.880	0.000
ts	-0.0673	0.014	-4.813	0.005
Ci	-0.07462	0.014	-5.331	0.003
T	-0.12525	0.014	-8.948	0.000
ts <sup>2</sup>	-0.0375	0.0206	-1.820	0.128
Ci <sup>2</sup>	-0.0070	0.0206	-0.340	0.748
T <sup>2</sup>	-0.13975	0.0206	-6.783	0.001
ts Ci	-0.028	0.01980	-1.414	0.216
ts T	-0.16975	0.01980	-8.575	0.000
Ci T	-0.02825	0.01980	-1.427	0.213

**Table 8.** Regression coefficients and signification tests for methane (CH<sub>4</sub>).

Terms	Coef	Coef Ert	t-value	P-value
Constant	0.734	0.02243	32.724	0.000
ts	0.26125	0.01374	19.020	0.000
Ci	0.08325	0.01374	6.061	0.002
T	0.35150	0.01374	25.591	0.000
ts <sup>2</sup>	-0.0473	0.02022	-2.343	0.066
Ci <sup>2</sup>	-0.01137	0.02022	-0.563	0.598
T <sup>2</sup>	0.04413	0.02022	2.182	0.081
ts Ci	0.03175	0.01942	1.635	0.163
ts T	0.03275	0.01942	1.686	0.153
Ci T	0.03575	0.01942	1.840	0.125

**Table 9.** Regression coefficients and signification tests for carbon dioxide (CO<sub>2</sub>).

Terms	Coef	Coef Ert	t-value	P-value
Constant	1.097	0.008961	122.419	0.000
ts	0.155	0.005487	28.246	0.000
Ci	-0.0087	0.005487	-1.595	0.172
T	0.25475	0.005487	46.424	0.000
ts <sup>2</sup>	-0.0551	0.008077	-6.825	0.001
Ci <sup>2</sup>	-0.01062	0.008077	-1.315	0.245
T <sup>2</sup>	-0.06213	0.008077	-7.691	0.001
ts Ci	-0.00325	0.007760	-0.419	0.693
ts T	-0.05975	0.007760	-7.699	0.001
Ci T	-0.00725	0.007760	-0.934	0.393

Student test values and the p-values. The three considered factors had a negative effect on the H<sub>2</sub> and CO formation and a positive effect on that of CH<sub>4</sub>. For GE, LCV and CO<sub>2</sub> formation, the results show a very significant positive effect of temperature and residence time and a small negative effect of initial concentration.

The ANOVA also shows an important result concerning the meaning of the interactions, which constitute one of the advantages of using DOE methodology.

**Table 10.** Regression coefficients and signification tests for lower calorific value.

Terms	Coef	Coef Ert	t-value	P-value
Constant	1424.84	9.712	146.714	0.000
ts	152.03	5.947	25.563	0.000
Ci	-17.07	5.947	-2.871	0.035
T	209.76	5.947	35.271	0.000
ts <sup>2</sup>	-73.17	8.754	-8.358	0.000
Ci <sup>2</sup>	-14.91	8.754	-1.704	0.149
T <sup>2</sup>	-103.03	8.754	-11.769	0.000
ts Ci	-6.34	8.411	-0.753	0.485
ts T	-124.64	8.411	-14.820	0.000
Ci T	-6.83	8.411	-0.813	0.453

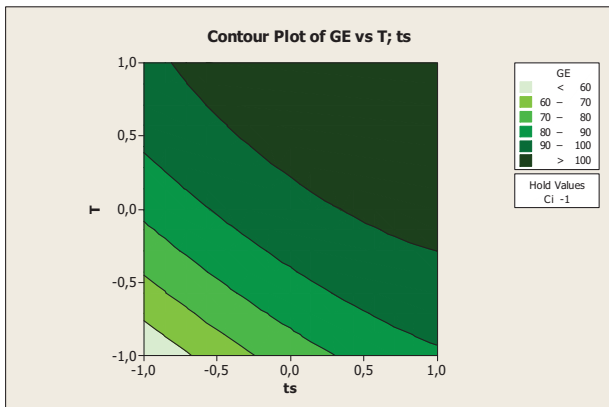


Figure 2. Contour plots for gasification efficiency (GE) for 5 wt% glycerol concentration.

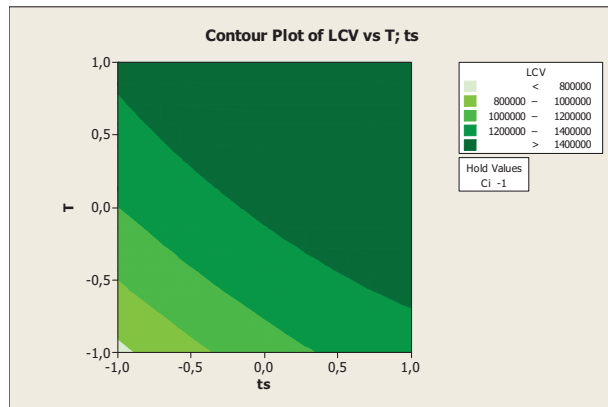


Figure 4. Contour plots for lower calorific value (LCV) for 5 wt% glycerol concentration.

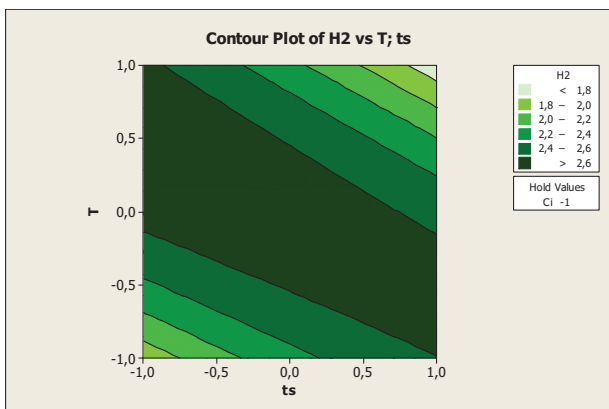


Figure 3. Contour plots for H<sub>2</sub> production for 5 wt% glycerol concentration.

Although the effects of temperature and residence time taken separately are positive for GE, CO<sub>2</sub> and LCV, their interaction has a small negative effect (Tables 5, 9

and 10), which means that an increase of both factors together would slightly reduce the GE, LCV and CO<sub>2</sub> formation.

From a chemical point of view, pyrolysis and steam reforming of glycerol and WGSR are the main reactions of H<sub>2</sub> production. In the steam reforming reaction water was a reagent, and a higher concentration of glycerol can cause water to become a limiting reagent. So, as the initial glycerol concentration increased, the H<sub>2</sub> yield of the steam reforming reaction decreased, and the pyrolysis and Water Gas Schift (WGS) reactions became the primary source of H<sub>2</sub> production. This explains the negative effect of the initial concentration of glycerol on the production of H<sub>2</sub>.

The use of water vapor as the main gasification agent instead of air led to the production of a synthesis gas with a higher calorific value and less formation of pollutants, such as NO<sub>x</sub>, flying ash, etc. [45].

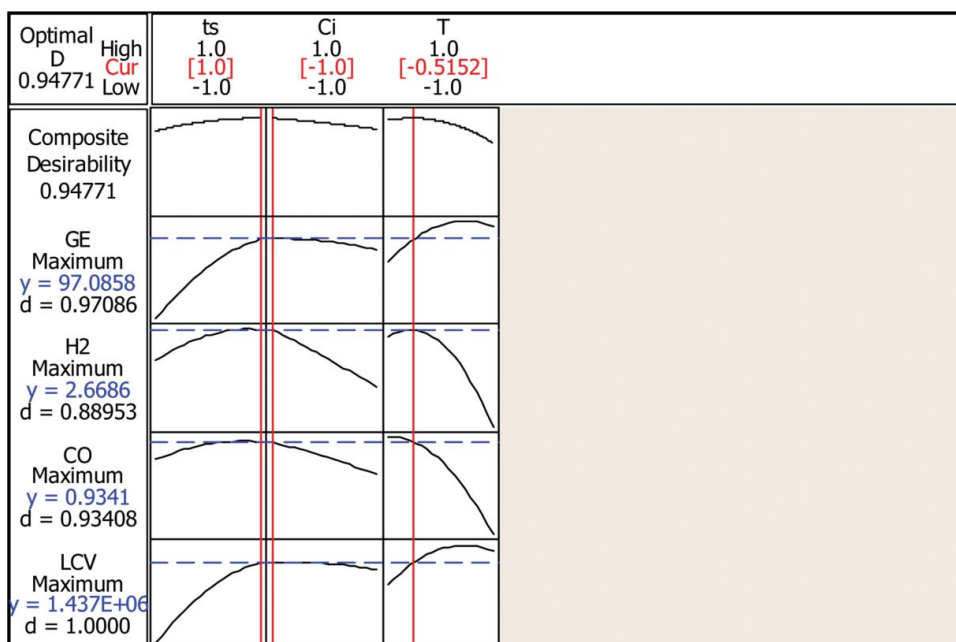


Figure 5. Minitab results from the optimizer for the gasification efficiency (GE), gas products (H<sub>2</sub> and CO) and lower calorific value (LCV).

**Table 11.** Optimal conditions for 5 wt% glycerol gasification in supercritical water.

	Coded value	Uncoded value
ts	1	10 s
Ci	-1	5%
T	-0.5152	809.36
GE	97.08%	
H <sub>2</sub>	2.6686 (mol of H <sub>2</sub> /mol of glycerol)	
CO	0.9341 (mol of CO/mol of glycerol)	
CH <sub>4</sub>	0.654 (mol of CH <sub>4</sub> /mol of glycerol)	
CO <sub>2</sub>	1.078 (mol of CO <sub>2</sub> /mol of glycerol)	
LCV	1.437.10 <sup>6</sup> (J/mol)	

**Table 12.** The ratio of H<sub>2</sub> to CO for the design matrix experiments.

Run order	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
H <sub>2</sub> /CO	2.90	3.05	2.85	2.92	2.69	2.65	3.05	3.80	2.68	2.62	3.39	3.27	2.91	2.91	2.91

### Optimization

Since the studied factors did not have the same effects on the considered responses, an optimization study was needed to determine the optimum operating conditions for any fixed objective. The advantage of using RSM was to be able to set several objectives and also to carry out several numerical experiments, changing the objective to be achieved each time.

The contour plots for each response, to obtain the factor levels at which the studied responses were maximized, are presented in Figures 2, 3 and 4 for GE, hydrogen production and LCV, respectively.

The results show a maximum response region for each one separately for 5 wt% glycerol concentration, leading to a GE > 100%, H<sub>2</sub> production > 2.6 mol of H<sub>2</sub>/mol of fed glycerol, and LCV > 1400 000 J/mol.

Therefore, the objective of maximum GE to produce maximum syngas (H<sub>2</sub> and CO) with maximum LCV was targeted, and the Minitab optimizer of the considered RSM design gave the results shown in Figure 5.

The optimum factors for the maximum responses are presented in real values in Table 11, where for 5 wt% of glycerol concentration, 2.6686 mol of H<sub>2</sub>/mol glycerol and 0.9341 mol of CO/mol of glycerol could be achieved with 97.08% GE and 1.437.10<sup>6</sup>J/mol lower calorific value, at optimal conditions of a residence time of 10 s and a temperature of 809.36 K.

Also, this work made it possible to carry out further investigation by simply exploiting the models and the obtained results. Indeed, since the ratio H<sub>2</sub>/CO represented an important parameter for producing various chemicals and/or biofuels [8], it was calculated for all operating conditions of the design matrix, using the H<sub>2</sub> and CO obtained responses. The results are shown in Table 12, where it can be seen that the ratio was in the range 2.62–3.80. Referring to the operating conditions of the design experiments, this corresponded to a minimum temperature and a maximum initial concentration for a minimum ratio, and a maximum temperature

and residence time for a maximum ratio. For all the experiments, the ratio was higher than the recommended value of 2 [8].

### Conclusion

In this study, the Mathcad code developed to model the supercritical gasification of glycerol was validated through comparisons with experimental results

reported in the literature. The DOE parametric study showed that the temperature had the most significant and positive effect on the efficiency of the supercritical water gasification process, the lower calorific value and the production of gases other than carbon monoxide, whereas the initial concentration of glycerol had a negative effect.

Quantitatively, the optimization led to a maximum gasification efficiency of 97.08%, maximum production of 2.6686 mol of H<sub>2</sub>/mol of glycerol feed and 0.9341 mol of CO/mol of glycerol, and a maximum lower calorific value of 1.437.10<sup>6</sup>J/mol for an initial glycerol concentration of 5 wt%, an optimal residence time of 10 s and an optimal temperature of 809.36 K.

Further investigations may be considered, such as the H<sub>2</sub>/CO ratio for the supercritical gasification of the glycerol, which was found to be greater than the recommended value of 2 for all of the studied conditions.

### Disclosure statement

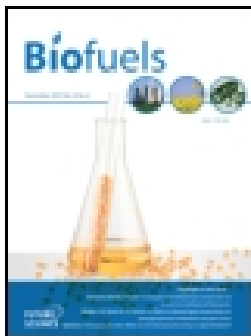
No potential conflict of interest was reported by the authors.

### References

- [1] Hao X, Guo L, Zhang X, et al. Hydrogen production by catalytic gasification of cellulose in supercritical water. *Chem Eng J.* 2005;110:57–65.
- [2] Salimi M, Safari F, Tavasoli A, et al. Hydrothermal gasification of different agricultural wastes in supercritical water media for hydrogen production: a comparative study. *Int J Ind Chem.* 2016;7(3):277–285.
- [3] Qihui Y, Liejin G, Xing L, et al. Hydrogen production from co-gasification of coal and biomass in supercritical water by continuous flow thermal-catalytic reaction system. *Front Energy Power Eng China.* 2007;1(3):327–330.
- [4] Havilah PR, Sharma PK, Gopinath M. Combustion characteristics and kinetic parameter estimation of Lantana camara by thermogravimetric analysis. *Biofuels.* 2016; 1–8.
- [5] Mansur D, Tago T, Masuda T. Utilization of DDGS using ethanol solution for biocrude oil production by hydrothermal liquefaction. *Biofuels.* 2016;1–6.

- [6] Kapoor L, Bose D, Mekala A. Biomass pyrolysis in a twin-screw reactor to produce green fuels. *Biofuels*. 2017;1–7. DOI: 10.1080/17597269.2017.2345360.
- [7] Vaish B, Sharma B, Srivastava V, et al. Energy recovery potential and environmental impact of gasification for municipal solid waste. *Biofuels*. 2017;1–14. DOI: 10.1080/17597269.2017.1368061.
- [8] Tamošiūnas A, Valatkevičius P, Gimžauskaitė D, et al. Energy recovery from waste glycerol by utilizing thermal water vapor plasma. *Environ Sci Pollut Res*. 2016;24(11):10030–10040.
- [9] May A, Salvadó J, Torras C, et al. Catalytic gasification of glycerol in supercritical water. *Chem Eng J*. 2010;160:751–759.
- [10] Ruiz JC, Boutin O. Gazéification de biomasse en eau supercritique [Biomass gasification in supercritical water]. French: Ed. Technique de l'ingénieur; 2013. Saint Denis, France
- [11] Osada M, Sato O, Watanabe M, et al. Water density effect on lignin gasification over supported noble metal catalysts in supercritical water. *Energy Fuels*. 2006;20:930–935.
- [12] Withag JAM. On the gasification of wet biomass in supercritical water: over de vergassing van natte biomassa in superkritiek water. Enschede, The Netherlands: University of Twente; 2013.
- [13] Loppinet-Serani A, Aymonier C, Cansell F. Current and foreseeable applications of supercritical water for energy and the environment. *Chem Sus Chem*. 2008;1(6):486–503.
- [14] Modell M. Gasification and liquefaction of forest products in supercritical water. Fundamentals of thermochemical biomass conversion. London: Elsevier Applied Science Publication; 1985. p. 95–119.
- [15] Lu YJ, Jin H, Guo LJ, et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor. *Int J Hydrogen Ener*. 2008;33(21):6066–6075.
- [16] Antal MJ, Allen SG, Schulman D, et al. Biomass gasification in supercritical water. *Ind Eng Chem Res*. 2000;11460(39):4040–4053.
- [17] Antal MJ, Matsumurn Y, Xu X, et al. Catalytic gasification of wet biomass in supercritical water. American Chemical Society (ACS) National Meeting. 1995 Apr 2–6; Anaheim, CA (United States).
- [18] Wu M. Etude de procédés de conversion de biomasse en eau supercritique pour l'obtention d'hydrogène. Application au glucose, glycérol et bio-glycérol. [Study of process of conversion of biomass to supercritical water to obtain hydrogen. Application to glucose, glycerol and bio-glycerol.]. French: Université de Toulouse Unité de recherche RAPSODEE; Toulouse France, 2012.
- [19] Su X, Jin H, Guo S, et al. Numerical study on biomass model compound gasification in a supercritical water fluidized bed reactor. *Chem Eng Sci*. 2015;134:737–745.
- [20] Mozaffarian M, Deurwaarder EP, Kerste SRA. Green gas (SNG) production by supercritical gasification of biomass. The Netherlands Energy Research Foundation report ECN-C-04-081. November. 2004.
- [21] Ferreira LS, Trierweile JO. Modeling and simulation of the polymeric nanocapsule formation process. *IFAC Proc*. 2009;7(1):405–410.
- [22] Jin H, Guo S, Guo L, et al. A mathematical model and numerical investigation for glycerol gasification in supercritical water with a tubular reactor. *J Supercrit Fluids*. 2016;107:526–533.
- [23] Guo S, Guo L, Yin J, et al. Supercritical water gasification of glycerol: Intermediates and kinetics. *J Supercrit Fluids*. 2013;78:95–102.
- [24] Guo Y, Wang S, Huelsman CM, et al. Kinetic model for reactions of indole under supercritical water gasification conditions. *Chem Eng J*. 2014;241:327–335.
- [25] Tushar MSHK, Dutta A, Xu C. Simulation of supercritical water gasification of biomass by aspenplus. *Am Soc Agric Biol Eng Annu Int Meet*. 2014;1:453–466.
- [26] Jin H, Wu Y, Guo L, et al. Molecular dynamic investigation on hydrogen production by polycyclic aromatic hydrocarbon gasification in supercritical water. *Int J Hydrogen Energy*. 2016;41(6):3837–3843.
- [27] Jin H, Liu S, Wei W, et al. Experimental investigation on hydrogen production by anthracene gasification in supercritical water. *Energy Fuels*. 2015;29(10):6342–6346.
- [28] Ferreira-Pinto L, Feirhrmann AC, Corazza ML, et al. Hydrogen production and TOC reduction from gasification of lactose by supercritical water. *Int J Hydrogen Energy*. 2015;40(36):12162–12168.
- [29] Jin H, Guo L, Guo J, et al. Study on gasification kinetics of hydrogen production from lignite in supercritical water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015;40(24):7523–7529.
- [30] Jin H, Chen Y, Ge Z, et al. Hydrogen production by Zhundong coal gasification in supercritical water. *Int J Hydrogen Energy*. 2015;40(46):16096–16103.
- [31] Lan R, Jin H, Guo L, et al. Hydrogen Production by Catalytic Gasification of Coal in Supercritical Water. *Energy Fuels*. 2014;28(11):6911–6917.
- [32] Matsumura Y, Yoshida T. Gasification of cellulose, xylan, and lignin mixtures in supercritical water. *Ind Eng Chem Res*. 2001;40:5469–5474.
- [33] Castello D, Fiori L. Supercritical water gasification of biomass: Thermodynamic constraints. *Bioresource Technol*. 2011;102(16):7574–7582.
- [34] Dianningrum LW, Choi H, Kim Y, et al. Hydrothermal gasification of pure and crude glycerol in supercritical water: A comparative study. *Int J Hydrogen Energy*. 2014;39(3):1262–1273.
- [35] Sivamohan NR, Nandaa S, Kozinski JA. Supercritical water gasification of glycerol and methanol mixtures as model waste residues from biodiesel refinery. *Chem Eng Res Des*. 2016;113:17–27.
- [36] Guo S, Guo L, Cao C, et al. Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37(7):5559–5568.
- [37] Yang F, Hanna MA, Marx DB, et al. Optimisation of hydrogen production from supercritical water gasification of crude glycerol-byproduct of biodiesel production. *Int J Energy Res*. 2013;37:1600–1609.
- [38] Azzaz AA, Jellali A, Akrouit H, et al. Optimisation of a cationic dye removal by chemically modified agriculture by-product using response surface methodology: biomasses characterization and adsorption properties. *Environ Sci Pollut Res*. 2016;24(11):9831–9846.
- [39] Rojey A, Cornot-Gandolphe S, Durand B, et al. Le gaz naturel : de la production aux marchés [Natural gas : from production to markets]. French: Ed Technip; Paris, France. 2013.
- [40] Roy-Auberger M, Marion P, Boudet N. Gazéification du charbon[Coal gasification]. French: Ed Techniques de l'Ingénieur; Saint Denis, France; 2016.
- [41] Buhler W, Dinjus E, Ederer HJ, et al. Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in

- near- and supercritical water. *J Supercrit Fluids*. 2002;22:37–53.
- [42] Antal MJ Jr., Mok WSL, Roy JC, et al. Pyrolytic sources of hydrocarbons from biomass. *J Anal Appl Pyrol*. 1985;8:291–303.
- [43] Muhler JB, Vogel F. Tar and coke formation during hydrothermal processing of glycerol and glucose Influence of temperature, residence time and feed concentration. *J Supercrit Fluids*. 2012;70:126–136.
- [44] Benmakhlouf N, Outili N, Meniai AH. Modeling and optimization of phenol hydrothermal oxidation in supercritical water. *Int J Hydrogen Energy*. 2017;42(17):12926–12932.
- [45] Tamošiūnas A, Valatkevičius P, Gimžauskaitė D, et al. Glycerol steam reforming for hydrogen and synthesis gas production. *Int J Hydrogen Energy*. 2017;1–9. Article in press.



## Parametric study via full factorial design for glycerol supercritical gasification

Houcinat Ibtissem, Outili Nawel, Weiss-Hortala Elsa & Meniai Abdeslam-Hassen

To cite this article: Houcinat Ibtissem, Outili Nawel, Weiss-Hortala Elsa & Meniai Abdeslam-Hassen (2019): Parametric study via full factorial design for glycerol supercritical gasification, Biofuels, DOI: [10.1080/17597269.2019.1675270](https://doi.org/10.1080/17597269.2019.1675270)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/17597269.2019.1675270>



Published online: 12 Oct 2019.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 6



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)





## Parametric study via full factorial design for glycerol supercritical gasification

Houcinate Ibtissem<sup>a</sup>, Outili Nawel<sup>a</sup>, Weiss-Hortala Elsa<sup>b</sup> and Meniai Abdeslam-Hassen<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Process Engineering Faculty, Laboratory of Environmental Process Engineering LIPE, Constantine3 University, Constantine, Algeria;

<sup>b</sup>RAPSODEE Center, IMT Mines Albi, Albi, France

### ABSTRACT

Supercritical water gasification is a promising technology for pollution treatment and syngas production from biomass. The produced gas is composed of hydrogen, carbon dioxide, methane, carbon monoxide and traces of ethane and other light hydrocarbons. This work aims to give a comprehensive experimental study of the supercritical water gasification of glycerol using a full factorial design of experiments (DOE). The effect of five factors, namely: temperature [458 °C–542 °C], residence time [40–90 min], pressure [23–27 MPa], initial concentration of glycerol [10–19 wt%] and KOH catalyst quantity [0.60–1.475 wt%], were investigated on several responses such as the gasification efficiency (GE), syngas composition and lower calorific value (LCV) of the produced gas. First order mathematical models correlating each considered response in terms of the considered factors were developed and validated. Also, the significance of the factors effect was validated using analysis of variance. The results showed that the produced gas composition and quality were strongly influenced by temperature and initial concentration. The largest gas production was detected at a temperature of 542 °C, a residence time of 40 min, a pressure of 27 MPa, a concentration of 10 wt% glycerol and a KOH catalyst percentage of 1.475 wt%.

### ARTICLE HISTORY

Received 2 July 2019  
Accepted 28 September 2019

### KEYWORDS

Full factorial design; gasification efficiency; glycerol; hydrogen production; lower calorific value; supercritical water gasification

### Introduction

Biomass is one of the most widely used renewable energy sources in the world. It accounts around 10% of the global energy consumption [1] due to the relatively low cost and reliability of biomass energy, generating much less significant pollution compared to fossils. The term “biomass” refers to any organic matter derived from living or dead plant material available on a renewable basis and any waste biomass such as municipal solid waste (MSW), biosolids municipal (wastewater) and animal waste (fertilizer) [2]. Biomass generally contains cellulose, hemicelluloses, lignin and low percentages of other substances, including minerals and organic molecules [3].

There are several processes for converting biomass to syngas, like anaerobic digestion and fermentation based biochemical processes [4] and thermochemical processes such as combustion, liquefaction, pyrolysis and gasification [5,6].

In supercritical water gasification of biomass, at temperatures and pressure above 374 °C and 22.1 MPa, respectively, a high pressure keeps fluid density close to that of liquids. Increased thermal conductivity and higher temperature promote the endothermic reforming reaction. [7]. The high temperature keeps the viscosity close to that observed in the gases, increasing the diffusion rates [8]. These properties allow the production of a mixture of recoverable gases and energy (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, etc.) from wet biomass [9]. The composition of the gaseous mixture produced depends not only on the critical operating temperature and pressure, but also on other parameters such as initial biomass concentration, residence time and the presence of a catalyst and several other parameters. For this, different researchers

have experimentally studied the effect of the operating conditions on supercritical water gasification.

R. Cherad et al. [10] studied supercritical water gasification of *Laminaria hyperborea* in a batch reactor for hydrogen, methane production and the carbon gasification efficiencies, under various operating parameters namely: presence of catalyst Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5–20%), feed concentration (3.3–13.33%), residence time (0–120 min) and temperature (400 °C–550 °C), their results showed that the carbon gasification efficiencies increased with reaction temperature, reaction hold time and catalyst loading but decreased with increasing feed concentrations. The presence of catalyst (Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) promoted the production of hydrogen. In the same context F. Xia et al. [11] studied the effect of operating parameters on the gasification efficiency of lignin, in the presence of KOH as a catalyst in a batch autoclave at the following operating conditions ranges: (5–30 min) for the residence time, (0.5–10) for mass ratio of H<sub>2</sub>O to lignite, (400 °C–600 °C) for temperature and (0%–20%) for mass ratio of KOH to lignite, and they found that 47% of the gasification efficiency was achieved at 30 min, 550 °C and with 10% KOH. The use of higher values of mass ratio of H<sub>2</sub>O to lignite, temperature and KOH as catalyst can lead to higher values of gas yield and gasification efficiency GE. Ding et al. [12] did also study the effect of temperature (400 °C–550 °C) and weight ratio water/biomass (3: 1 and 7: 1) for different catalysts (Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KOH, calcined dolomite and calcined olivine) on cellulose and pinewood for hydrogen production. The results showed that using KOH for the catalytic gasification of cellulose, the H<sub>2</sub> yield increased to 194% at 400 °C and a water/biomass ratio of 3. Qadaryah et al. [13] considered the gasification in sub

**Table 1.** Intervals of variation of the studied factor in coded and real values.

Variable	Unit	Symbol	Range and level		
			-1	0	1
Temperature	°C	T	458	500	542
Residence time	min	ts	40	65	90
Glycerol concentration	Wt %	Ci	10	14.5	19
Pressure	MPa	P	23	25	27
potassium hydroxide catalyst (KOH)	Wt%	Cat	0.6022	1.0386	1.475

and supercritical water for the degradation of glycerol in a batch reactor investigating the effects of temperature (200 °C–400 °C) and reaction time (20–60 min) on acrolein, acetaldehyde and allyl alcohol productions. Acrolein was formed throughout the reaction (sub- and supercritical medium), whereas the amount of acetaldehyde increased at temperature of 400 °C where it disappeared to produce allyl alcohol which also disappeared, breaking down into other products at long residence time.

Several factors had been studied by researchers and had proven their individual effects on different dependant variables of supercritical gasification process. However the authors claimed that no previous work had yet considered all these factors, motivating the present study where the effects of five operating parameters (temperature, pressure, initial concentration, residence time and KOH catalyst concentration) on several responses or objectives such as the gases ( $H_2$ , CO,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ) production, the gasification efficiency, the lower calorific value and the generated hydrocarbons ( $C_xH_y$ ), in batch reactors using supercritical water gasification process, and pure glycerol ( $C_3H_8O_3$ ) as biomass. The choice of this biomass was mainly guided by its natural abundance. Indeed, glycerol is found in all vegetable and animal oils and fats and also it is a by-product of the transesterification of vegetable oils to produce biodiesel and of the saponification reactions [14]. Due to the significant increase of biodiesel production, the value of this by-product had received more attention in recent years [15]. Glycerol as a transesterification by-product has low purity (around 50%–55%) that can be increased by purification treatments to more than 95%, achieving the glycerol commercial purity [16].

The experimental design methodology was applied to study the supercritical gasification of pure glycerol using the 25 full factorial designs of experiments (DOE). The considered factor ranges were [458 °C–542 °C] for the temperature, [23–27 MPa] for the pressure, [10–19 wt%] for the initial concentration of glycerol, [40–90 minutes] for the residence time and [0.60–1.475 wt%] for the potassium hydroxide (KOH) catalyst concentration.

The results analysis was performed statistically and graphically by means of the Minitab 16 software, which was used for regression analysis of the obtained experimental data to estimate the coefficients of the first order models and the analysis of variance.

## Materials and methods

### Reagents

Glycerol ( $C_3H_8O_3$ ) with a purity of 99.9% was supplied by SIGMA ALDRICH. Glycerol solutions were prepared with ultrapure water. The experiments were carried out with

**Table 2.** The used factorial design.

Run order	Coded value					Real value				
	T	ts	Ci	P	Cat	T	ts	Ci	P	Cat
1	-1	-1	-1	-1	-1	458	40	10	23	0.6022
2	1	-1	-1	-1	-1	542	40	10	23	0.6022
3	-1	1	-1	-1	-1	458	90	10	23	0.6022
4	1	1	-1	-1	-1	542	90	10	23	0.6022
5	-1	-1	1	-1	-1	458	40	19	23	0.6022
6	1	-1	1	-1	-1	542	40	19	23	0.6022
7	-1	1	1	-1	-1	458	90	19	23	0.6022
8	1	1	1	-1	-1	542	90	19	23	0.6022
9	-1	-1	-1	1	-1	458	40	10	27	0.6022
10	1	-1	-1	1	-1	542	40	10	27	0.6022
11	-1	1	-1	1	-1	458	90	10	27	0.6022
12	1	1	-1	1	-1	542	90	10	27	0.6022
13	-1	-1	1	1	-1	458	40	19	27	0.6022
14	1	-1	1	1	-1	542	40	19	27	0.6022
15	-1	1	1	1	-1	458	90	19	27	0.6022
16	1	1	1	1	-1	542	90	19	27	0.6022
17	-1	-1	-1	-1	1	458	40	10	23	1.475
18	1	-1	-1	-1	1	542	40	10	23	1.475
19	-1	1	-1	-1	1	458	90	10	23	1.475
20	1	1	-1	-1	1	542	90	10	23	1.475
21	-1	-1	1	-1	1	458	40	19	23	1.475
22	1	-1	1	-1	1	542	40	19	23	1.475
23	-1	1	1	-1	1	458	90	19	23	1.475
24	1	1	1	-1	1	542	90	19	23	1.475
25	-1	-1	-1	1	1	458	40	10	27	1.475
26	1	-1	-1	1	1	542	40	10	27	1.475
27	-1	1	-1	1	1	458	90	10	27	1.475
28	1	1	-1	1	1	542	90	10	27	1.475
29	-1	-1	1	1	1	458	40	19	27	1.475
30	1	-1	1	1	1	542	40	19	27	1.475
31	-1	1	1	1	1	458	90	19	27	1.475
32	1	1	1	1	1	542	90	19	27	1.475

**Table 3.** Lower calorific value of produced gases [19].

Gas	Lower calorific value (kJ/mol)
$H_2$	242.70
CO	283.40
$CH_4$	803.30
$C_2H_4$	1323.97
$C_2H_6$	1437.11
$C_3H_8$	2044.13
$C_4H_{10}$	2653.60

pure glycerol solutions of concentrations ranging in (10%–19% by weight), in the presence of an alkaline potassium hydroxide catalyst (KOH, 0.6%–1.475% by weight).

### Experimental protocol

The experiments were carried out in the RAPSODEE laboratory of IMT- Mines of Albi in France, at 458 or 542 °C in batch reactors with allowable maximum temperature and pressure of 600 °C and 30 MPa, respectively. These cylindrical 316 stainless steel mini-autoclaves had inner and outer diameters of 8.5 and 31.4 mm, respectively and an internal volume of 5 ml. The volume of a glycerol solution was calculated using the density ( $\rho$ ) depending on the desired temperature and pressure conditions, the properties of the water were calculated by the Mathcad Code IAPWS97 program developed by Benmekhlouf et al. [16]. This solution was introduced into the reactors with the appropriate quantity of potassium hydroxide as a catalyst. Then the reactor was sealed and placed in an electric oven (Nabertherm L5/11/320), preheated to the desired temperatures 458 °C and 542 °C (a time of 9 minutes was necessary to achieve the desired temperature). At the end of the desired reaction time (40–90 minutes), the reactor was left



**Table 4.** Experimental responses of the used DOE.

Run order	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	GE (%)	L.C.V (kJ/mol)
1	0.401	0.015	0.020	0.378	0.0024	0.004	0.00182	0.007	20.410	142.580
2	0.660	0.197	0.001	0.558	0.0059	0.053	0.00139	0.036	34.880	479.706
3	0.572	0.085	0.010	0.679	0.0123	0.029	0.00384	0.029	38.266	337.331
4	0.675	0.238	0.002	0.630	0.0019	0.079	0.00070	0.037	39.740	549.187
5	0.293	0.013	0.029	0.265	0.0022	0.005	0.00227	0.009	15.172	123.056
6	0.477	0.175	0.002	0.500	0.0055	0.059	0.00155	0.042	31.893	439.056
7	0.254	0.035	0.000	0.190	0.0033	0.006	0.00065	0.006	10.804	116.740
8	0.454	0.199	0.002	0.490	0.0023	0.070	0.00230	0.042	32.043	467.130
9	0.221	0.000	0.043	0.194	0.0000	0.001	0.00069	0.002	11.229	72.741
10	0.665	0.182	0.001	0.547	0.0046	0.050	0.00099	0.034	33.862	458.875
11	0.540	0.094	0.000	0.431	0.0068	0.017	0.00179	0.017	24.892	279.106
12	0.530	0.181	0.002	0.442	0.0022	0.056	0.00052	0.024	28.145	407.558
13	0.142	0.004	0.037	0.152	0.0008	0.001	0.00086	0.003	9.024	59.187
14	0.430	0.150	0.003	0.428	0.0038	0.049	0.00287	0.035	27.342	380.393
15	0.313	0.050	0.003	0.374	0.0062	0.017	0.00164	0.012	20.881	179.409
16	0.458	0.189	0.004	0.474	0.0022	0.064	0.00228	0.039	30.774	443.818
17	0.528	0.011	0.001	0.396	0.0024	0.003	0.00062	0.004	20.721	155.261
18	0.719	0.196	0.001	0.511	0.0057	0.049	0.00160	0.028	32.237	472.056
19	0.508	0.039	0.001	0.375	0.0053	0.008	0.00139	0.009	20.603	195.583
20	0.605	0.187	0.001	0.484	0.0032	0.052	0.00144	0.027	30.519	436.067
21	0.305	0.032	0.001	0.319	0.0040	0.010	0.00116	0.008	17.340	139.915
22	0.520	0.145	0.003	0.437	0.0071	0.040	0.00155	0.029	27.351	373.304
23	0.366	0.040	0.001	0.307	0.0044	0.011	0.00134	0.012	17.228	170.811
24	0.494	0.233	0.003	0.496	0.0022	0.073	0.00119	0.039	32.804	497.604
25	0.488	0.025	0.001	0.390	0.0042	0.006	0.00117	0.007	20.850	171.005
26	0.823	0.230	0.001	0.581	0.0047	0.057	0.00108	0.034	36.811	545.917
27	0.687	0.069	0.001	0.584	0.0090	0.016	0.00197	0.017	32.203	297.055
28	0.643	0.224	0.001	0.519	0.0015	0.067	0.00061	0.028	33.280	493.473
29	0.249	0.006	0.017	0.254	0.0014	0.002	0.00094	0.004	13.669	85.244
30	0.536	0.177	0.003	0.481	0.0047	0.054	0.00326	0.037	30.826	441.008
31	0.487	0.079	0.002	0.452	0.0062	0.021	0.00158	0.020	25.876	266.126
32	0.467	0.178	0.002	0.426	0.0021	0.056	0.00202	0.033	27.774	412.634

for 20 min to be cooled down to the ambient temperature ( $18.8 \pm 2$  °C).

A phase separation system containing a manometer was used to open the mini autoclave, the reactor was under N<sub>2</sub> pressure, and the manometer indicated the volume of the produced gas mixture, once the reactor was open. Then, the gaseous and liquid phases were recovered and analyzed.

## Product analysis

### Gaseous phase

The recovered gases were analyzed by gas micro chromatography (Agilent PGC-3000), identifying and quantifying in few seconds the produced gases: H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, with Helium as the carrier gas.

### Liquid phase

The liquid residues recovered after phase separation were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GCMS-TQ 803, collision-induced dissociation (CID)), with Argon and Helium as the carrier gases and a GC-2010 column to identify and quantify the different intermediates of the solution at the end of the reaction. The major compounds in the final solutions were as follows: butanediol, dimethyl phenol, methyl cyclopentanone, methyl phenol, propylene glycol, glycerin, butene diol, oxime methoxy-phenyl, 2-trimethyl cyclopentanone, ethanone, 1-(1-cyclohexen-1-yl)-, trimethyl cyclopentanone, ethyl phenol.

The total organic carbon (TOC) meter (Schimadzu TOC-5050) was used to measure the amount of carbon organic and inorganic fractions present in the residue of glycerol solutions.

## Design of experiments

Full factorial designs may be denoted by the exponential notation  $2^k$ , which simply expresses the number of experiments for the case of k factors, each one has two levels: the maxima and the minima coded (+1) and (−1), respectively. Thus, for the present study 32 experiments were used for the five considered independent variables: Temperature (T), residence time (ts), initial glycerol concentration (Ci), pressure (P) and KOH catalyst concentration (Cat). Table 1 shows the respective ranges and levels of the studied factors whereas Table 2 presents the 32 experiments of the full factorial design  $2^5$ , both in real and coded values.

In this work, several responses were considered using the factorial design, namely gasification efficiency, gas yield, TOC, lower calorific value and the quantities of all produced gases. The study was thus multiobjective with 10 studied responses.

### Gasification efficiency and gas yield

The efficiency of the gasification GE (%) and the gas yield are calculated as follows:

$$GE = \frac{\text{Total masse of gaseous product}}{\text{Total mass of glycerol feed}} \quad (1)$$

$$\text{Gas yield} = \frac{\text{molar amount of gaz } i}{\text{molar amount of glycerol feed}} \quad (2)$$

### Lower calorific value (LCV)

The lower calorific value of a fuel is the energy (per unit of mass) released by its combustion at constant pressure and under normal temperature and pressure conditions (0 °C

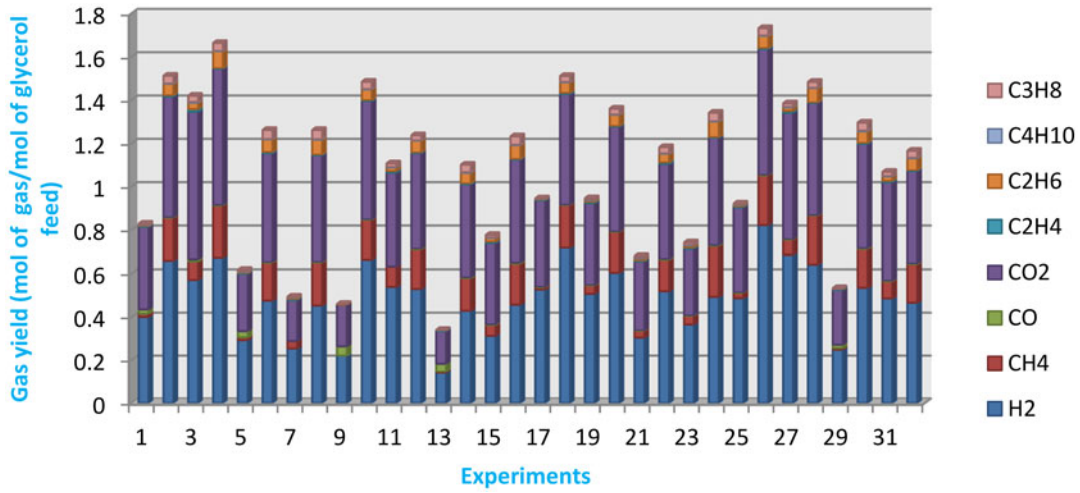


Figure 1. Gas yield composition for the 32 experiments of the factorial design.

Table 5. Regression coefficients and signification tests for H<sub>2</sub> production.

Term	Coef	Coef Ert	t-value	p-value
Constant	0.485	0.00234	206.61	0.003
T	0.088	0.00234	37.33	0.017
ts	0.019	0.00234	7.94	0.080
Ci	-0.094	0.00234	-40.20	0.016
P	-0.005	0.00234	-2.01	0.294
Cat	0.042	0.00234	17.91	0.036
T ts	-0.050	0.00234	-21.36	0.030
T Ci	0.002	0.00234	0.66	0.626
T P	0.002	0.00234	0.66	0.628
T Cat	-0.013	0.00234	-5.67	0.111
ts Ci	0.003	0.00234	1.14	0.459
ts P	0.017	0.00234	7.28	0.087
ts Cat	-0.013	0.00234	-5.57	0.113
Ci P	0.000	0.00234	-0.16	0.900
Ci Cat	-0.004	0.00234	-1.76	0.326
P Cat	0.026	0.00234	10.96	0.058
T ts Ci	0.018	0.00234	7.51	0.084
T ts P	-0.030	0.00234	-12.81	0.050
T ts Cat	-0.004	0.00234	-1.73	0.333
T Ci P	-0.003	0.00234	-1.35	0.406
T Ci Cat	0.000	0.00234	0.13	0.921
T P Cat	-0.006	0.00234	-2.62	0.232
ts Ci P	0.008	0.00234	3.27	0.189
ts Ci Cat	0.017	0.00234	7.37	0.086
ts P Cat	0.001	0.00234	0.38	0.770
Ci P Cat	-0.014	0.00234	-5.91	0.107
T ts Ci P	0.006	0.00234	2.69	0.226
T ts Ci Cat	-0.013	0.00234	-5.39	0.117
T ts P Cat	-0.001	0.00234	-0.61	0.650
T Ci P Cat	-0.002	0.00234	-0.73	0.598
ts Ci P Cat	-0.009	0.00234	-3.79	0.164

Coef=regression coefficients of the model; Coef Ert=standard error for the coefficient; t-value=student test value; p-value=probability value.

and a pressure of 1013mbar), assuming that the fumes contain water vapor [17].

The lower calorific value of a produced gas mixture is calculated as follows [18]:

$$LCV = \frac{\sum LCV_i \text{ mole of gaz } i}{\text{mole of biomass}} \quad (3)$$

The lower calorific values of the various pure gases produced in the supercritical water gasification of glycerol are shown in Table 3.

### Mathematical models

Data analysis of the used DOE allowed correlating each considered response in terms of all the considered coded

Table 6. Regression coefficients and significance tests for CO<sub>2</sub> production.

Term	Coef	Coef Ert	t-value	p-value
Constant	0.430	0.001725	249	0.003
T	0.071	0.001725	41.03	0.016
ts	0.030	0.001725	17.43	0.036
Ci	-0.052	0.001725	-29.92	0.021
P	-0.009	0.001725	-5.22	0.120
Cat	0.009	0.001725	5.09	0.124
T ts	-0.035	0.001725	-20.39	0.031
T Ci	0.018	0.001725	10.40	0.061
T P	-0.004	0.001725	-2.42	0.250
T Cat	-0.017	0.001725	-9.91	0.064
ts Ci	-0.007	0.001725	-3.93	0.159
ts P	0.012	0.001725	7.04	0.090
ts Cat	-0.013	0.001725	-7.51	0.084
Ci P	0.011	0.001725	6.58	0.096
Ci Cat	0.010	0.001725	5.76	0.109
P Cat	0.032	0.001725	18.33	0.035
T ts Ci	0.017	0.001725	9.77	0.065
T ts P	-0.029	0.001725	-16.78	0.038
T ts Cat	0.008	0.001725	4.37	0.143
T Ci P	-0.013	0.001725	-7.30	0.087
T Ci Cat	-0.008	0.001725	-4.63	0.135
T P Cat	-0.009	0.001725	-5	0.126
ts Ci P	0.016	0.001725	9.25	0.069
ts Ci Cat	0.013	0.001725	7.76	0.082
ts P Cat	0.005	0.001725	3.02	0.204
Ci P Cat	-0.027	0.001725	-15.72	0.040
T ts Ci P	-0.006	0.001725	-3.70	0.168
T ts Ci Cat	-0.012	0.001725	-6.86	0.092
T ts P Cat	-0.007	0.001725	-3.96	0.158
T Ci P Cat	0.012	0.001725	6.89	0.092
ts Ci P Cat	-0.021	0.001725	-12.31	0.052

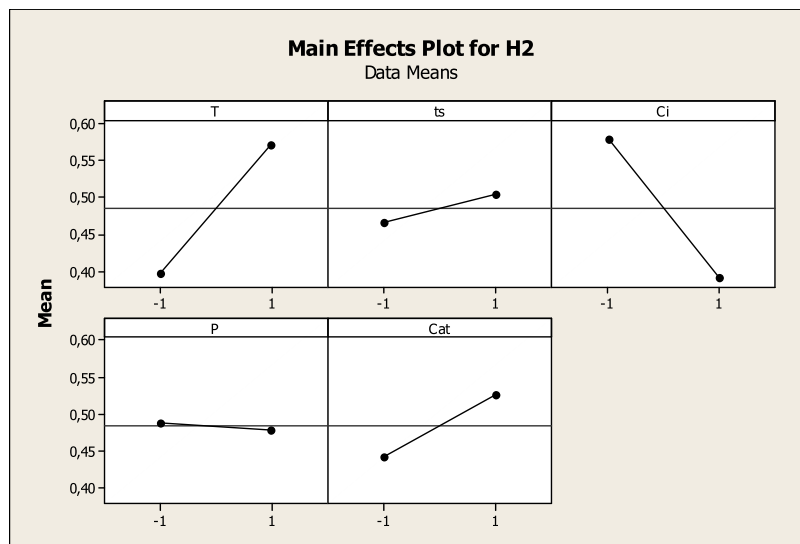
factors X and their interactions, with first order mathematical models of the general form:

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^5 a_i X_i + \sum_{i \neq j}^5 a_{ij} X_i X_j + \sum_{i \neq j, k}^5 a_{ijk} X_i X_j X_k + \sum_{i \neq j, k, l}^5 a_{ijkl} X_i X_j X_k X_l \quad (4)$$

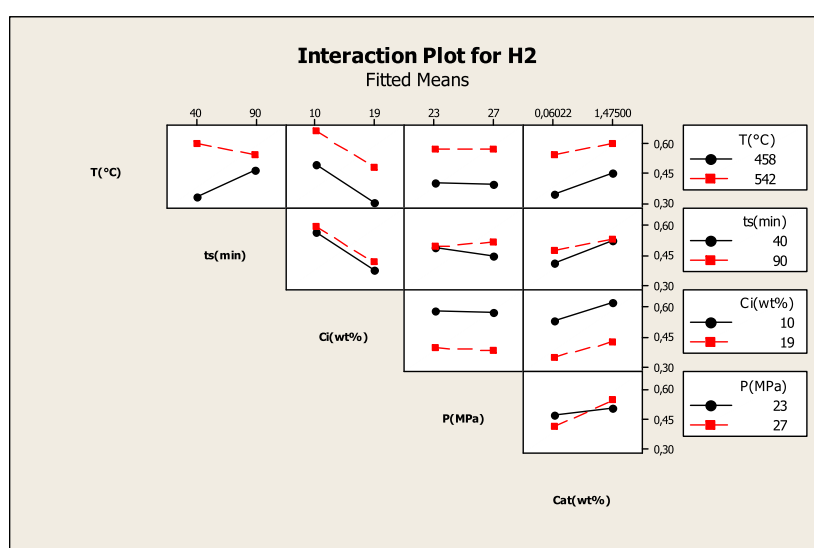
With: Y the considered response, X<sub>i</sub> the main factor, X<sub>i</sub>X<sub>j</sub> the two levels interactions, X<sub>i</sub>X<sub>j</sub>X<sub>k</sub> the three levels interactions and X<sub>i</sub>X<sub>j</sub>X<sub>k</sub>X<sub>l</sub> the four levels interactions, the factors are in the coded values. The a's denote the coefficients of the model.

### Results and discussions

In order to study and quantify the effect of the five independent variables on the performance of the gasification



(a)



(b)

**Figure 2.** Effect of the operating parameters on the hydrogen production (a) main effects plots, (b) interactions plots.

of glycerol in supercritical conditions, 10 responses of the factorial design were measured for each experiment.

The experiments suggested by the factorial DOE with the recommended operating conditions of Table 2, were performed and each experiment of the design matrix was carried out three times to obtain the mean responses shown in Table 4.

The results show the wide variations of the produced gases compositions, with the operation conditions, and as illustrated by Figure 1, the major produced gases were H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>. The CO and the other hydrocarbons productions were negligible. Also, the H<sub>2</sub> richest syngas was obtained at the maximum temperature, pressure and KOH catalyst concentration values and minimum residence time and initial glycerol concentration values, corresponding to operating conditions of Experiment 26. However Experiment 13 led to the poorest H<sub>2</sub> syngas at operating conditions opposite to those of Experiment 26.

### Mathematical models and significance effects

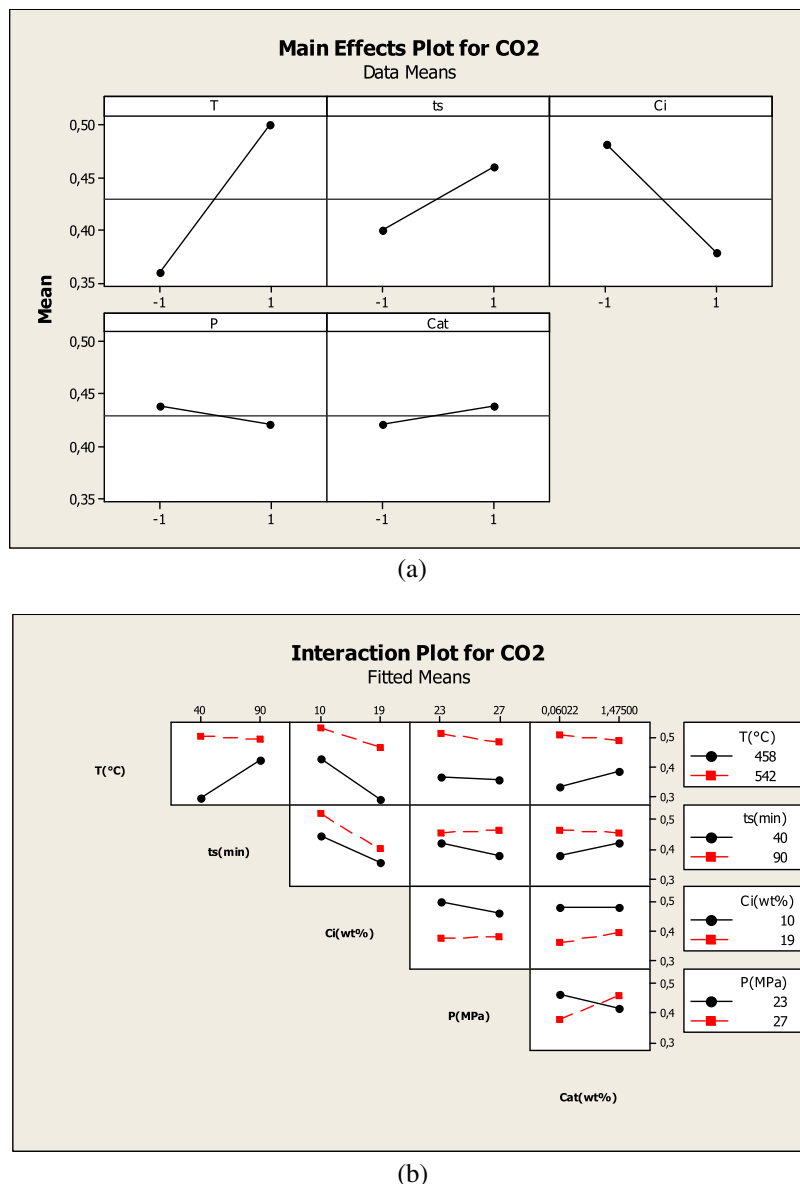
The data processing of the obtained results were carried out using Minitab to get a model that correlates each

response to the main factors and all the interactions. Also, the effects of the factors are studied and the models validated using the regression coefficients and signification tests tables with 95% of significance level.

### Hydrogen production

Table 5 presents the significance test of the factors and validates the model with a coefficient of determination  $R^2=0.9998$  and it also shows the significance of each main factor and all the interactions. The results of Figure 2 show that temperature, residence time and catalyst concentration had positive effects on H<sub>2</sub> production, whereas the initial concentration had a strong negative influence and the effect of pressure was slightly negative but negligible.

The significant negative effect of the initial concentration on hydrogen production (a Student value of  $-40.20$ ) is confirmed by Dianningrum et al. [20] who showed that a high initial glycerol concentration was not in favor of H<sub>2</sub> production. The adverse effect of increasing the concentration of glycerol on the steam reforming reaction could be



**Figure 3.** Effect of the operating parameters on the carbon dioxide production (a) main effects plots, (b) interaction plots.

very sensitive to the concentration of reactive water and solvent, while it had little effect on the pyrolysis reaction providing a gas production source. Also, a high concentration of biomass led to dehydration or polymerization of liquid intermediates to form chars [21,22]. The presence of catalyst (KOH) had a positive effect on hydrogen production, as confirmed by Kruse et al. [23] who found that the presence of KOH improved the water gas-shift reaction, leading to an increase in the produced hydrogen amount. According to the literature, strong pressure favors the water gas-shift, methanation of CO and CO<sub>2</sub>, but reduces the reaction rate of biomass decomposition by radical reaction [24,25]. On the other hand, the results show no significant effect of the pressure; this may be due to the low pressure range studied, in agreement with the results found by Guo et al. [24] during the gasification of sawdust.

Regarding interaction effects, the results in Table 5 show that the most important one was due to the interaction between temperature and residence time (with a  $t$ -value of  $-21.36$ ) which affected negatively the H<sub>2</sub> yield. A short residence time of 40 min was sufficient to obtain a high amount of hydrogen. So, it is not necessary to work

with long residence time when high temperature is prevailing.

In fact Figure 2(b). shows that the most important effect of binary interaction is the interaction between temperature and residence time followed by the interaction pressure and catalyst concentration. All the other binary interactions may be considered to be non significant.

### Carbon dioxide production

The mathematical model that describes the production of CO<sub>2</sub> was developed with a correlation factor R<sup>2</sup> of 0.9998. As shown in Table 6, temperature was the most important factor with a positive effect on carbon dioxide production followed by the residence time and a non significant effect of the catalyst concentration with a  $p$ -value of 0.124. On the other side, the initial concentration had a negative effect on CO<sub>2</sub> yield with a non significant effect of pressure.

Table 6 shows the positive effect of temperature and residence time alone, which is in favor of the water gas-shift reaction producing CO<sub>2</sub> as a secondary gas [20], while their interaction has a strong negative effect with  $p$  and  $t$ -value s of 0.031 and  $-20.39$ , respectively.

**Table 7.** Regression coefficients and signification tests for CO production.

Term	Coef	Coef Ert	t-value	p-value
Constant	0.006	0.001346	4.55	0.138
T	-0.004	0.001346	-3.09	0.200
ts	-0.004	0.001346	-3.05	0.201
Ci	0.001	0.001346	0.58	0.667
P	0.001	0.001346	1.01	0.497
Cat	-0.004	0.001346	-2.80	0.218
T ts	0.004	0.001346	3.07	0.201
T Ci	0.000	0.001346	-0.01	0.993
T P	-0.001	0.001346	-0.89	0.536
T Cat	0.004	0.001346	2.79	0.219
ts Ci	-0.001	0.001346	-0.63	0.641
ts P	-0.002	0.001346	-1.18	0.448
ts Cat	0.003	0.001346	2.21	0.271
Ci P	0.000	0.001346	0.35	0.784
Ci Cat	0.001	0.001346	0.55	0.681
P Cat	0.000	0.001346	-0.22	0.860
T ts Ci	0.001	0.001346	0.53	0.692
T ts P	0.002	0.001346	1.24	0.432
T ts Cat	-0.003	0.001346	-2.45	0.247
T Ci P	0.000	0.001346	-0.31	0.809
T Ci Cat	-0.001	0.001346	-0.42	0.749
T P Cat	0.000	0.001346	0.11	0.931
ts Ci P	0.000	0.001346	0.3	0.817
ts Ci Cat	0.000	0.001346	-0.11	0.932
ts P Cat	0.001	0.001346	0.45	0.731
Ci P Cat	0.001	0.001346	0.45	0.732
T ts Ci P	0.000	0.001346	-0.25	0.844
T ts Ci Cat	0.000	0.001346	0.1	0.935
T ts P Cat	-0.001	0.001346	-0.59	0.661
T Ci P Cat	-0.001	0.001346	-0.53	0.688
ts Ci P Cat	-0.001	0.001346	-1	0.500

**Table 8.** Regression coefficients and signification tests for CH<sub>4</sub> production.

Term	Coef	Coef Ert	t-value	p-value
Constant	0.115	0.00606	18.96	0.034
T	0.078	0.00606	12.80	0.050
ts	0.018	0.00606	2.89	0.212
Ci	-0.008	0.00606	-1.38	0.393
P	0.000	0.00606	-0.02	0.989
Cat	0.002	0.00606	0.33	0.798
T ts	-0.007	0.00606	-1.08	0.476
T Ci	-0.003	0.00606	-0.56	0.676
T P	-0.004	0.00606	-0.61	0.653
T Cat	0.002	0.00606	0.28	0.825
ts Ci	0.001	0.00606	0.21	0.869
ts P	0.001	0.00606	0.09	0.943
ts Cat	-0.003	0.00606	-0.56	0.677
Ci P	-0.002	0.00606	-0.39	0.762
Ci Cat	0.003	0.00606	0.45	0.733
P Cat	0.007	0.00606	1.08	0.476
T ts Ci	0.007	0.00606	1.09	0.473
T ts P	-0.008	0.00606	-1.24	0.433
T ts Cat	0.002	0.00606	0.26	0.840
T Ci P	-0.001	0.00606	-0.19	0.878
T Ci Cat	-0.004	0.00606	-0.63	0.640
T P Cat	0.003	0.00606	0.5	0.705
ts Ci P	0.000	0.00606	0.07	0.953
ts Ci Cat	0.006	0.00606	0.96	0.514
ts P Cat	-0.001	0.00606	-0.13	0.915
Ci P Cat	-0.005	0.00606	-0.89	0.536
T ts Ci P	-0.003	0.00606	-0.45	0.729
T ts Ci Cat	-0.001	0.00606	-0.14	0.913
T ts P Cat	-0.003	0.00606	-0.46	0.724
T Ci P Cat	-0.003	0.00606	-0.45	0.730
ts Ci P Cat	-0.003	0.00606	-0.50	0.705

Guo et al. [24] showed an increase in CO<sub>2</sub> yields with temperatures above 650 °C during the hydrothermal gasification of glycerol and explained it by a strong water gas-shift activity.

Figure 3(a) illustrates the slight effect of pressure and catalyst amount on carbon dioxide production and outlines the strong positive effect of temperature and the negative one for the initial concentration. On the other side, Figure 3(b) shows that the most important interaction effect was between the temperature and the residence time, similarly to hydrogen production.

### Carbon monoxide production

The mathematical model that describes the production of CO was developed with a correlation factor R<sup>2</sup> of 0.984. Statistically and according to Table 7, no parameter did have a significant effect on the yield of CO produced by supercritical gasification of glycerol under the studied operating conditions domain, with all the p-values of main factors and their interactions greater than 0.05. Statistically no parameter had a significant effect, since the production of carbon monoxide was very low.

Experimentally, the effects of temperature, residence time and the presence of catalyst were slightly negative on CO production, as shown in Figure 4(a), and are considered the most influential factors. These parameters favored water gas-shift and methanation reactions, where CO was better and faster consumed. Changes in pressure led to a positive effect and a two-fold increase of CO level with an increase of 4 MPa (experiments 1 and 9). Under supercritical conditions, high pressure was in favor of the hydrolysis and water gas-shift reaction, but inhibited the pyrolysis reaction [26]. The initial concentration had a positive effect on the production of CO which increased by almost a factor of 2

with 9 wt% increase in glycerol. S.GUO et al. [27] found that the gases were issued mainly from two types of reactions, a pyrolysis and a steam reforming of glycerol and intermediate products. The steam reforming reaction could be very sensitive to the concentration of water as a reagent and where a higher concentration of glycerol could lead to water acting as the limiting reagent, while the pyrolysis reaction might be insensitive to the concentration of water.

Graphically, Figure 4(b) shows a significant effect of the interactions: T-ts, T-Cat and ts-Cat, but statistically the effect is insignificant (Table 7) because the CO yield was very low as shown on the y-axis.

### Methane production

The correlation factor R<sup>2</sup> of the production of methane is equal to 0.9946 and as shown in Table 8, temperature was the only significant effect with p-value of 0.05.

Figure 5(a) shows the effect of the various parameters on the production of methane, the temperature influenced more positively the methane production than the residence time, favoring the reaction of methanation. Both water gas-shift reactions and methanation could be considered as competitive reactions, and that at high temperatures and long residence time methanation was better promoted. The initial concentration and had a small negative effect on the production of methane. On the other side, the catalysts had a small positive effect, whereas the pressure had no effect on the methane production. The produced hydrocarbons were C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. They were present in very small quantities and the factors had almost similar effects to those on methane production, confirming the results found by GUO et al. [27]. Slight variations of the

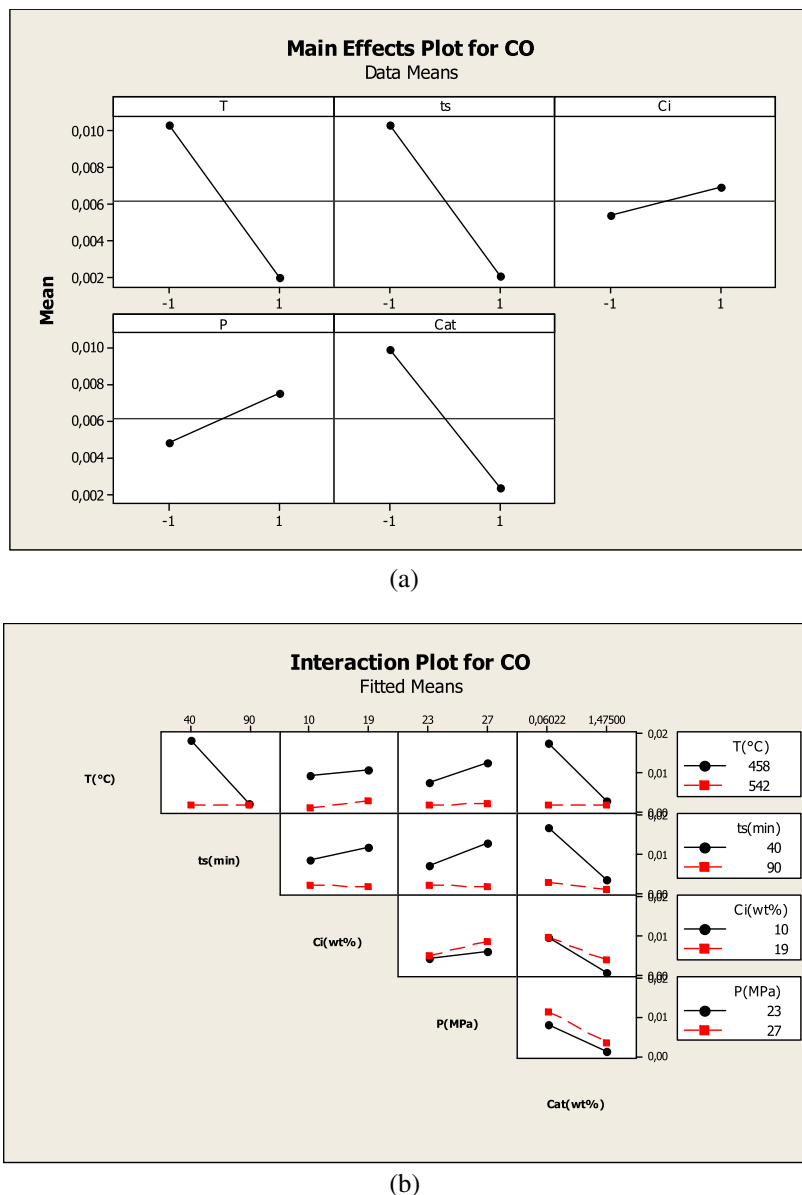


Figure 4. Effect of the operating parameters on the carbon monoxide production (a) main effects plots, (b) interactions plots.

temperature and the residence time with increasing the concentration, led to increased molar fractions of  $\text{CH}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_x$ .

As shown on Figure 5(b), no interaction presented a significant effect.

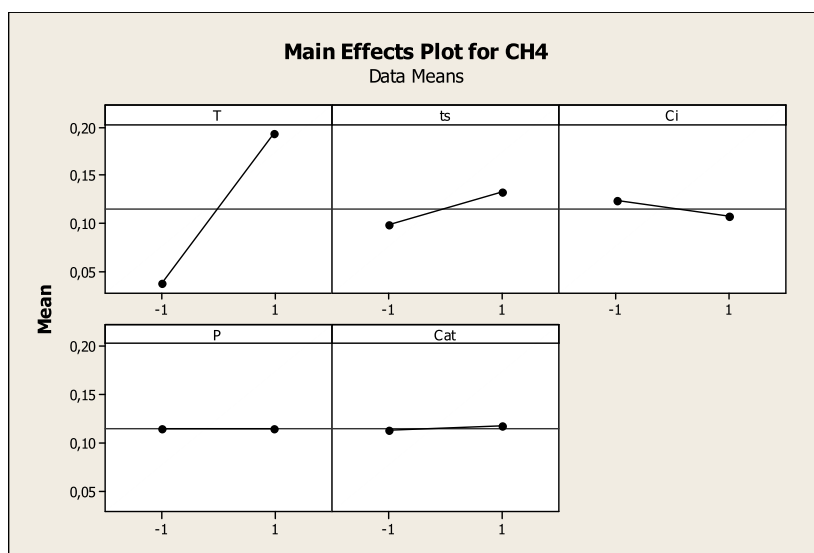
### Gasification efficiency

The mathematical model which describes the efficiency of gasification as a function of the operating parameters has a correlation factor  $R^2$  of 0.9883. As can be seen from Table 9 all the main factors are significant with  $p$ -value less than 0.05, except the catalyst with a  $p$ -value of 0.058 which is very close to a condition of significance. The results show that contrary to the other studied responses, several factors interactions, with level two, three and four factors, are considered statistically significant for the gasification efficiency (see Table 9 and Figure 6(b)). For the binary interactions T-ts, T-Ci, T-Cat, ts-P, ts-Cat, Ci-Cat, P-Cat and Ci-P, it was found that the interaction between

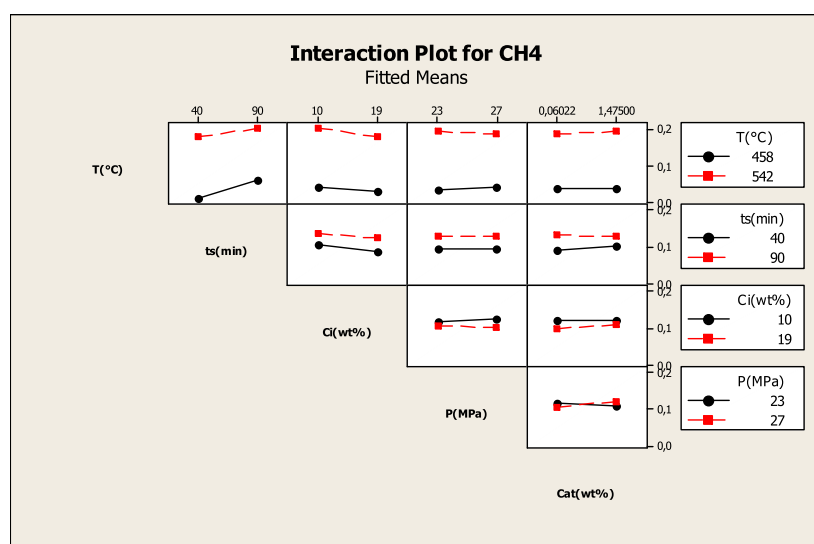
temperature and residence time had the highest  $t$ -value of  $-63.9$ . For the ternary interactions T-ts-Ci, T-ts-P, T-Ci-P, T-Ci-Cat, ts-Ci-P, ts-Ci-Cat and Ci-P-Cat, it was found for this case that the interaction between temperature, residence time and pressure had the most important effect with a  $t$ -value of  $-54.67$ . The quaternary interactions that had no effects for all the studied responses, had showed significant effects on gasification efficiency and were: T-ts-Ci-P, T-ts-Ci-Cat, T-ts-P-Cat, T-Ci-P-Cat and ts-Ci-P-Cat with a  $t$ -value of  $-41.05$  for the interaction between residence time, initial concentration, pressure and catalyst.

According to Figure 6(a) and Table 9, initial concentration and pressure had negative effects but all other factors had positive ones. The temperature and the residence time had positive effects on the gasification efficiency, with the former having the most positive influence. The increase in the gasification efficiency was mainly due to the high rate of gas production, to the various intermediate reactions (steam reforming, water gas shift and methanation) that were favored by these parameters. The initial concentration





(a)



(b)

Figure 5. Effect of the operating parameters on the methane production (a) main effects plots, (b) interactions plots.

of glycerol had a more negative effect on the gasification efficiency compared to the pressure. These results were in agreement with other studies like the one reported in [26].

#### Low calorific value

The model had a correlation factor  $R^2$  of 0.9976. As shown in Table 10 and Figure 7(a), statistically, the temperature was the only factor with the most significant and important positive effect ( $p$ -value = 0.034 and  $t$ -value = 18.65).

Residence time had also a positive effect but lesser than that of temperature while initial concentration had a slightly negative effect as shown in Figure 7(a). It is also shown that catalyst and pressure had negligible effects.

The important effect of temperature on the low calorific value of the obtained gas, had also been outlined by the work of Nanda et al. [28] in their study of a gasification of wheat straw, where their results showed about sevenfold increase of the LCV when the temperature passed from 300 °C to 550 °C. The present work results show an increase

of LCV of the produced syngas from 59.184 to 549.184 kJ/mol corresponding to the operating conditions of Experiment 4 (the maxima of temperature and residence time) and Experiment 13 (the minima of temperature and residence time) respectively (see Table 4). From Figure 7(b), it is shown that the interaction T-ts was the only important one.

According to Equation (3), the lower calorific value is a function of the quantities of produced hydrocarbons gases and it indicates the content of combustible gases in the obtained gaseous mixture. Figure 8 shows the composition of the gaseous phase in terms of the energy capacity of the gas produced. From the experimental point of view, the results show that a high temperature favored the production of hydrocarbon-rich energy gas, whereas the heating values of methane and propane had shown a thirteen and fivefold increase, respectively, compared to the twofold power increase for hydrogen (Experiments 1 and 2). The maximum global LCV was identified in Experiment 4, where the temperature and residence time were increased at the same time, hence the positive effect of the interaction of the two parameters. The overall LCV decreased slightly

**Table 9.** Regression coefficients and signification tests for gasification efficiency.

Term	Coef	Coef Ert	t-value	p-value
Constant	24.862	0.03054	848.65	0.001
T	5.408	0.03054	195.54	0.003
ts	1.836	0.03054	63.66	0.010
Ci	-2.788	0.03054	-89.88	0.007
P	-0.432	0.03054	-14.91	0.043
Cat	0.391	0.03054	10.98	0.058
T ts	-1.826	0.03054	-63.91	0.010
T Ci	0.857	0.03054	31.22	0.020
T P	-0.312	0.03054	-10.98	0.058
T Cat	-0.731	0.03054	-25.46	0.025
ts Ci	-0.346	0.03054	-11.34	0.056
ts P	0.577	0.03054	18.63	0.034
ts Cat	-0.657	0.03054	-21.74	0.029
Ci P	0.535	0.03054	18.04	0.035
Ci Cat	0.562	0.03054	19.58	0.032
P Cat	1.760	0.03054	60.92	0.010
T ts Ci	1.023	0.03054	36.07	0.018
T ts P	-1.596	0.03054	-54.67	0.012
T ts Cat	0.291	0.03054	10.34	0.061
T Ci P	-0.663	0.03054	-22.34	0.028
T Ci Cat	-0.511	0.03054	-18.59	0.034
T P Cat	-0.354	0.03054	-11.38	0.056
ts Ci P	0.838	0.03054	29.09	0.022
ts Ci Cat	0.825	0.03054	28.57	0.022
ts P Cat	0.271	0.03054	8.94	0.071
Ci P Cat	-1.478	0.03054	-50.05	0.013
T ts Ci P	-0.409	0.03054	-14.42	0.044
T ts Ci Cat	-0.622	0.03054	-22.18	0.029
T ts P Cat	-0.425	0.03054	-15.12	0.042
T Ci P Cat	0.524	0.03054	17.96	0.035
ts Ci P Cat	-1.200	0.03054	-41.05	0.016

with the increase in the initial glycerol concentration, the composition of the gaseous mixture changed and the carbon monoxide increased along with some light hydrocarbons ( $C_2H_6$ ,  $C_4H_{10}$  and  $C_3H_8$ ). The overall calorific value and minimum hydrogen were obtained with increasing initial glycerol concentration and pressure simultaneously (Experiment 13). The presence of catalyst increased the overall calorific value of the gaseous mixture with a significant increase in the calorific value provided by the hydrogen, which showed the selectivity of the catalyst (KOH) for the production of hydrogen.

### Studied factors classification

The previous sections have shown that the studied operating parameters had not the same effect on the DOE responses. To outline the effects of the factors and their interactions on a target response, the Pareto graph was used and it is a vertical bar graph in which values are plotted in decreasing order of relative frequency from left to right. Indeed, Pareto chart is useful for analyzing which variables have the greatest effect on a given response and allows taking a decision according to the objective of the study. Also, it can classify all the factors and their interactions and shows the significant ones using the critical  $t$ -value (12.71 for the obtained models) where the factors with absolute  $t$ -value greater than this critical one are considered as significant.

Figures 9 and 10 shows an example of Pareto chart generated by Minitab to represent the factors classification for hydrogen production and gasification efficiency as study objectives.

As can be seen from these results, a non significant factor for a given response may be significant for another

**Table 10.** Regression coefficients and signification tests for LCV.

Term	Coef	Coef Ert	t-value	p-value
Constant	315.28	7.553	41.74	0.015
T	140.83	7.553	18.65	0.034
ts	31.57	7.553	4.18	0.149
Ci	-28.06	7.553	-3.72	0.167
P	-3.18	7.553	-0.42	0.746
Cat	6.79	7.553	0.90	0.534
T ts	-24.25	7.553	-3.21	0.192
T Ci	3.82	7.553	0.51	0.702
T P	-4.97	7.553	-0.66	0.630
T Cat	-3.89	7.553	-0.52	0.697
ts Ci	0.50	7.553	0.07	0.958
ts P	3.73	7.553	0.49	0.708
ts Cat	-7.47	7.553	-0.99	0.504
Ci P	-0.55	7.553	-0.07	0.953
Ci Cat	4.33	7.553	0.57	0.669
P Cat	20.17	7.553	2.67	0.228
T ts Ci	15.61	7.553	2.07	0.287
T ts P	-19.64	7.553	-2.60	0.234
T ts Cat	1.08	7.553	0.14	0.909
T Ci P	-3.70	7.553	-0.49	0.710
T Ci Cat	-7.96	7.553	-1.05	0.483
T P Cat	2.23	7.553	0.30	0.817
ts Ci P	6.22	7.553	0.82	0.561
ts Ci Cat	13.86	7.553	1.84	0.318
ts P Cat	0.43	7.553	0.06	0.963
Ci P Cat	-13.51	7.553	-1.79	0.324
T ts Ci P	-4.98	7.553	-0.66	0.629
T ts Ci Cat	-6.92	7.553	-0.92	0.528
T ts P Cat	-5.66	7.553	-0.75	0.590
T Ci P Cat	-0.80	7.553	-0.11	0.933
ts Ci P Cat	-10.72	7.553	-1.42	0.391

one. Also, the factors effects do not have the same impact on the studied responses. For instance the pressure effect was not significant on the  $H_2$  production but was significant on gasification efficiency. Furthermore, it was clearly shown that the temperature was the most significant factor affecting the GE followed by the initial concentration, contrary to the  $H_2$  production where the effects of these two factors were non significant. As mentioned above, several binary interactions and even ternary and quaternary interactions which are not usually considered, had showed a significant effect. The analysis of the obtained results justified the consideration of all factors and responses and the selection of operating conditions to be applied depends on the main objective for using supercritical gasification.

### Comparison with previous results

A comparison of supercritical gasification of glycerol with the work of Wu et al. [29] was performed under the same conditions of initial concentration of glycerol, temperature, pressure and residence time (5 wt%, 500 °C, 25 MPa and 60 min, respectively) in a batch reactor. However their work was carried out in absence of catalyst and for a comparison purpose only, an experiment under the same conditions was carried out following the same protocol.

Table 11 shows that the obtained gases production yields are very close to those reported by Wu et al. [29]. In both works, the produced syngas was rich in  $CO_2$  and with no traces of butane, due to the very small amount produced that could not be detected by the analysis apparatus.

A comparison between gas production from supercritical gasification of glycerol and other biomasses in the same conditions was also performed. Table 12 compares the



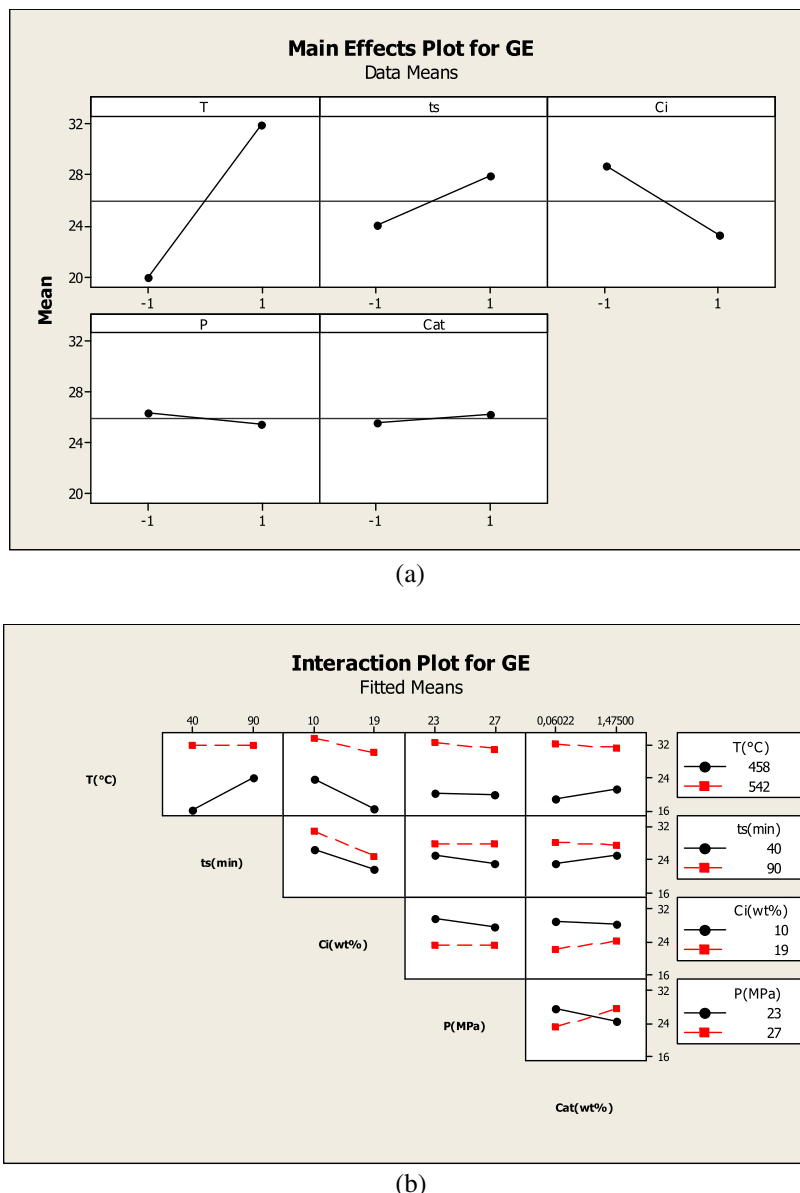


Figure 6. Effect of the operating parameters on the gasification efficiency (a) main effects plots, (b) interactions plots.

obtained results of supercritical gasification of glycerol at 500 °C with those of Cherad et al. [10] at the same temperature, 25 MPa and a residence time of 30 min. They used an initial concentration of 6.66 wt% of *Laminaria Hyperbora*. It is clear that the yields of CH<sub>4</sub>, CO, and CO<sub>2</sub> productions, reported in [10] were much higher than those given by the SCWG of glycerol. However the quantities of hydrogen were very close and *L. Hyperbora* allowed a greater production due to its composition containing nitrogen and sulfur which acted as a catalyst during the process [10].

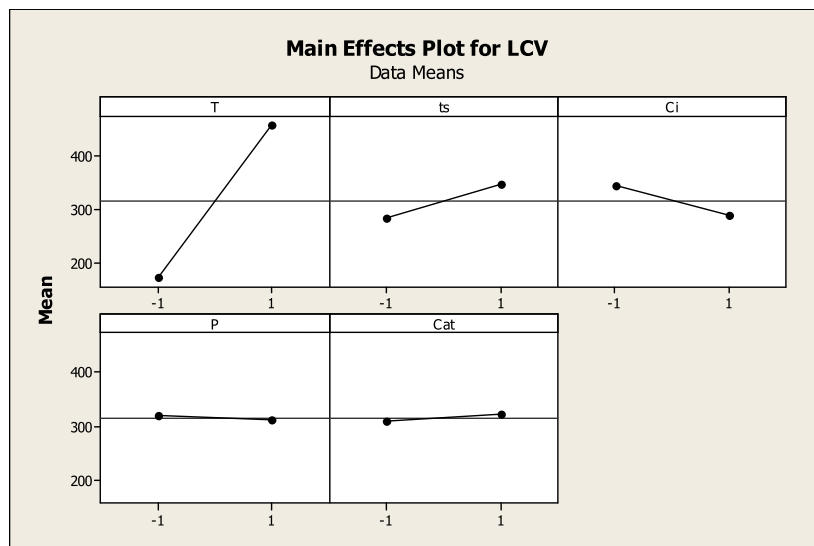
Table 12 shows also the comparison of glycerol supercritical gasification with that of sugarcane bagasse studied by sheikhdavoodi et al. [31]. The operating conditions of the study were: 500 °C, 25 MPa, 9 w% of initial concentration of biomass and 15 min as a residence time. As shown in Table 12, sugarcane bagasse produced the most H<sub>2</sub>-rich syngas and CO<sub>2</sub> and CO yields were most important than those produced by glycerol at the same conditions.

Finally, a comparison between glycerol supercritical gasification in batch and tubular reactor was also performed. The results of the work of Guo et al. [27] in a tubular

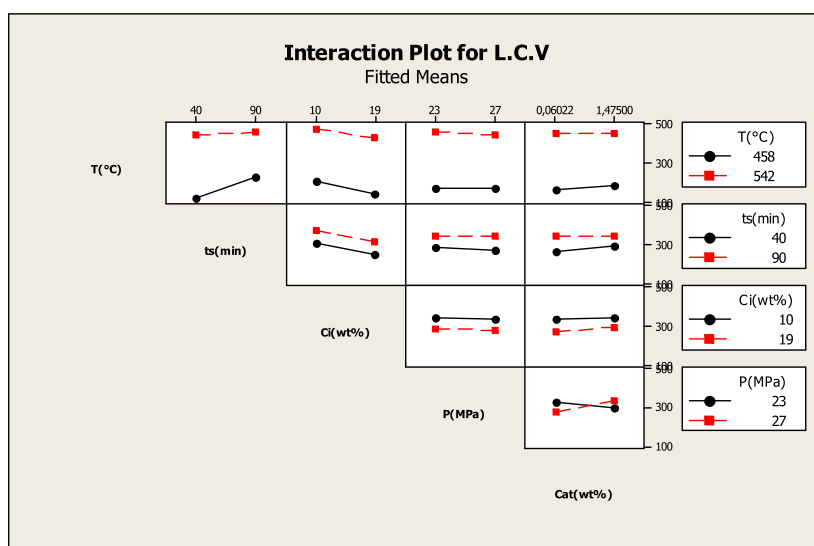
reactor are reported in Table 13 and show that the yields of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and CO are much higher in tubular reactor in only 10 s than in batch reactor in 60 min, for the same conditions of temperature, pressure and initial concentration of glycerol with an important production of H<sub>2</sub>. This is explained by the fact that the chemical equilibrium is more quickly reached in a tubular reactor [30].

## Conclusion

Supercritical water gasification of glycerol led mainly to syngas such as hydrogen, methane, monoxide and carbon dioxide. The first order mathematical models describing all responses were obtained with satisfactory correlation factors, through an experimental study based on an experimental design using MINITAB 16. This study also showed the effect of different parameters on each gas produced. Temperature was the main factor that had the most positive effect on all responses except on carbon monoxide. In the other side, the initial concentration influenced positively the CO yield and negatively the remaining responses. The temperature, the residence time and the presence of



(a)



(b)

Figure 7. Effect of the operating parameters on the low calorific value (a) main effects plot, (b) interaction plot.

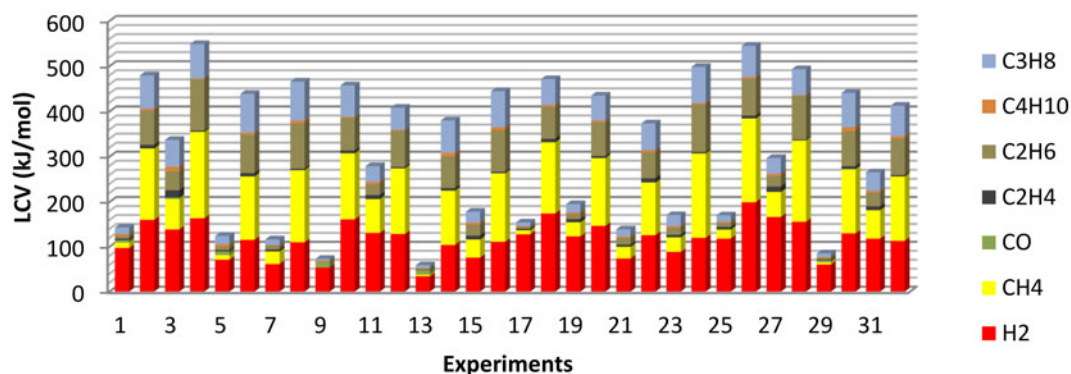


Figure 8. LCV of the produced gas mixture for all the DOE experiments

potassium hydroxide (KOH) as alkali catalyst favored the water gas-shift reaction; hence these factors acted positively on the production of recoverable gases. The pressure had almost no significant effect on all the responses studied except the gasification efficiency. The comparison of the results obtained from this work with previous ones has shown that a greater gas production was obtained in a tubular reactor. The maximum gas produced was identified

in Experiment 26, for an initial glycerol concentration of 1.475 wt%, a temperature of 542 °C, a residence time of 40 min, a concentration of catalyst of 10 wt% and a pressure of 27 MPa.

This study showed the effect of the operating parameters and their interactions on the quantity and quality of the produced gas from hydrothermal gasification of glycerol over the chosen intervals of operating conditions. The

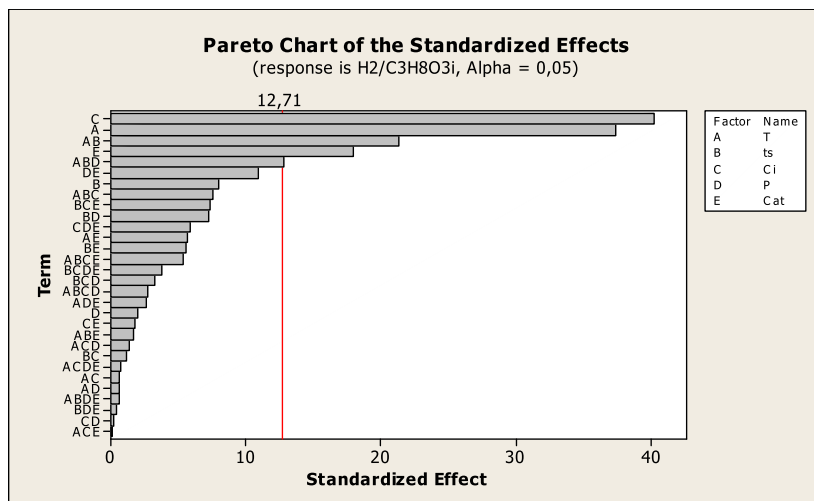


Figure 9. Pareto chart of the standardized effects for hydrogen production.

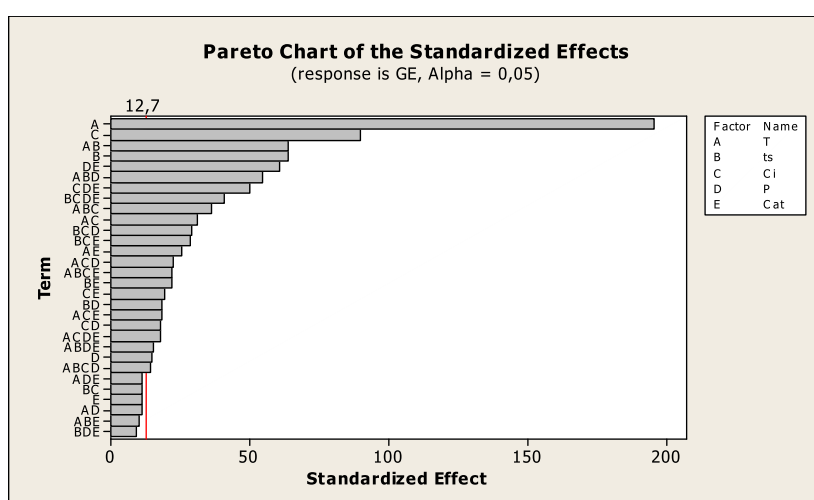


Figure 10. Pareto chart of the standardized effects for gasification efficiency.

Table 11. Gas yields (mol of gas/mol of glycerol) from SCWG of 5 wt% of glyceol without catalyst (500 °C, 25 MPa, 60 min).

	This work	From [29]
H <sub>2</sub>	0.51	0.56
CO <sub>2</sub>	0.65	0.72
CO	0.19	0.12
CH <sub>4</sub>	0.20	0.17
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.008	0.02
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.061	0.07
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.054	0.05

Table 12. Comparison of syngas produced (mol of gas/kg of biomass) by supercritical gasification of glycerol, *Laminaria Hyperbora* and sugarcane baggase).

	This work <sup>a</sup> (glycerol)	From [10] <sup>a</sup> ( <i>Laminaria Hyperbora</i> )	This Work <sup>b</sup> (Glycerol)	From [30] <sup>b</sup> (Sugarcane bagase)
H <sub>2</sub>	5.68	5.18	4.62	6.60
CO <sub>2</sub>	6.26	13	5.21	10
CO	1.21	4	1.11	2
CH <sub>4</sub>	0.61	2	–	–

<sup>a</sup>6,66 wt% concentration of biomass, 500 °C, 25 MPa and 30 min.

<sup>b</sup>9 wt% concentration of biomass, 500 °C, 25 MPa and 15 min.

classification of effects significance of the five studied factors and their interactions according to the fixed objective was performed.

On the basis of the promising results presented in this paper, an optimization study of the operating parameters for different optimization objectives over larger intervals

Table 13. Gas yields (mol of gas/mol of glycerol) from SCWG of 5 wt% of glycerol at 500 °C and 25 MPa in batch and tubular reactor in 60 min and 10 s respectively.

	This work	From [30]
H <sub>2</sub>	0.51	2.59
CO <sub>2</sub>	0.65	0.93
CO	0.19	0.96
CH <sub>4</sub>	0.20	0.52

using quadratic mathematical models and also the use of other types of catalysts will be presented in the future.

## Acknowledgements

The authors would like to thank the RAPSODEE center of Mines Albi institute for providing facilities for the concretization of the experimental part of the present work.

## Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

## References

- [1] Hervé B, Mathis P. *La biomasse, énergie d'avenir?* Editions Quae. France; 2013.
- [2] Sriram N, Shahidehpour M. *Renewable biomass energy.* Chicago (IL): Electric Power and Power Electronics Center, Illinois Institute of Technology. IEEE. 2005.

- [3] Pacheco de Resende FL. Supercritical water gasification of biomass. The University of Michigan; 2009. Available from: [https://deepblue.lib.umich.edu/bitstream/handle/2027.42/62405/feluis\\_1.pdf?sequence=1](https://deepblue.lib.umich.edu/bitstream/handle/2027.42/62405/feluis_1.pdf?sequence=1)
- [4] Lioret C. FERMENTATIONS. *Encyclopaedia Universalis* [online]. Available from: <http://www.universalis.fr/encyclopedie/fermentations/>
- [5] Craig LC. Biomass energy a glossary of terms. Western Regional BIOMASS Energy Program. Reprinted with permission of: U.S. Government Interagency Program, Principal Funding: Department of Energy. Program Management: Bonneville Power Administration; USA. 1998.
- [6] Bassil Georgio M. Gazéification de la biomasse: élimination des goudrons par lavage, étude expérimentale et modélisation [Biomass gasification: tarring by washing, experimental and modeling study]. Alimentation et Nutrition. Villeurbanne: Université Claude Bernard - Lyon I; 2012. French.
- [7] Boukis N, Diem V, Habicht W, et al. Methanol reforming in supercritical water. *Ind Eng Chem Res.* 2003;42(4):728–735.
- [8] Loppinet-Serani A, Aymonier C, Cansell F. Current and foreseeable applications of supercritical water for energy and the environment. *ChemSusChem.* 2008;1(6):486–503.
- [9] Ruiz JC, Boutin O. Gazeification de biomasse en eau supercritique [Biomass gasification in supercritical water]. Saint Denis: Ed. Techniques de l'ingénieur; 2013. French.
- [10] Cherad R, Onwudili JA, Williams PT, et al. A parametric study on supercritical water gasification of *Laminaria hyperborea*: a carbohydrate-rich macroalga. *Bioresour Technol.* 2014;169: 573–580.
- [11] Xia F, Tian S, Ning P, et al. Catalytic gasification of lignite with KOH in supercritical water. *Can J Chem Eng.* 2013;92:421–425.
- [12] Ding N, Azargohar R, Dalai AK, et al. Catalytic gasification of cellulose and pinewood to H<sub>2</sub> in supercritical water. *Fuel.* 2014; 118:416–425.
- [13] Qadariah L, Machmudah, S, Sasaki, M, et al. Degradation of glycerol using hydrothermal process. *Bioresour Technol.* 2011; 102:9267–9271.
- [14] Di Costanzo G. GLYCÉRINE (glycérol). *Encyclopaedia Universalis* [online]. Available from: <http://www.universalis.fr/encyclopedie/glycerine/>
- [15] Cahn A. 5th world conference on detergents: reinventing the industry: opportunities and challenges. American Oil Chemists; New York. 2003, p. 182.
- [16] Benmakhlouf N, Outili N, Meniai AH. Modeling and optimization of phenol hydrothermal oxidation in supercritical water. *Int J Hydrogen Energy.* 2017;42(17):12926–12932.
- [17] Thomas P-F. Précis de Physique-chimie: cours et exercices. Edition Bréal; Paris. 2006.
- [18] Wu M. Etude de procédés de conversion de biomasse en eau supercritique pour l'obtention d'hydrogène. Application au glucose, glycérol et bio-glycérol [Study of process of conversion of biomass to supercritical water to obtain hydrogen. Application to glucose, glycerol and bio-glycerol]. Toulouse: Université de Toulouse, Unité de Recherche RAPSODEE; 2012. French.
- [19] Roy-Auberger M, Marion P, Boudet N. Gazéification du charbon [Coal gasification]. Saint Denis: Ed. Techniques de l'Ingénieur, Réf. J5200 v1; 2009. French.
- [20] Laras B-I, Dianningrum SW, Choi H, Kim Y, et al. Hydrothermal gasification of pure and crude glycerol in supercritical water: a comparative study. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014;39(3): 1262–1273.
- [21] Sinağ A, Kruse, A, Schwarzkopf, V. Key compounds of the hydrolysis of glucose in supercritical water in the presence of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Ind Eng Chem Res.* 2003;42:3516–3521.
- [22] Chuntanapum A, Matsumura Y. Char formation mechanism in supercritical water gasification: a study of model compounds. *Ind Eng Chem Res.* 2010;49(9):4055–4062.
- [23] Kruse A, Meier D, Rimbrecht P, et al. Gasification of pyrocatechol in supercritical water in the presence of potassium hydroxide. *Ind Eng Chem Res.* 2000;39(12):4842–4848.
- [24] Guo LJ, Lu YJ, Zhang XM, et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a systematic experimental and analytical study. *Catal Today.* 2007;129:275–286.
- [25] Gadhe JB, Gupta RB. Hydrogen production by methanol reforming in supercritical water: suppression of methane formation. *Ind Eng Chem Res.* 2005;44(13):4577–4585.
- [26] Akiya N, Savage PE. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water. *Chem Rev.* 2002;102(8):2725–2750.
- [27] Guo S, Guo L, Cao C, et al. Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor. *Int J Hydrogen Energy.* 2012;37(7):5559–5568.
- [28] Nanda S, Reddy SN, Vo D-VN, et al. Catalytic gasification of wheat straw in hot compressed (subcritical and supercritical) water for hydrogen production. *Energy Sci Eng.* 2018;6(5): 448–459.
- [29] Wu Q, Bulza S, Corcoveanu C, et al. Supercritical water conversion of glycerol: comparative parametric study between batch and continuous process. Available from: <https://www.isasf.net/fileadmin/files/Docs/Den Haag/HtmlDir/Papers/CO42.pdf>
- [30] Sheikhdavoodi MJ, Almassi M, Ebrahimi-Nik M, et al. Gasification of sugarcane bagasse in supercritical water; evaluation of alkali catalysts for maximum hydrogen production. *J Inst Energy.* 2015;88(4):450–458.
- [31] Houcinat I, Outili N, Meniai AH. Optimization of gas production and efficiency of supercritical glycerol gasification using response surface methodology. *Biofuels.* 2018;9(5):625–633.