

Proposition de sujet de thèse 2022

Sujet de doctorat proposé : Valorisation d'algues par synthèse hydrothermale avancée

Encadrants :

Ferrasse Jean-Henry (jean-henry.ferrasse@univ-amu.fr);

Boutin Olivier (olivier.boutin@univ-amu.fr)

Laboratoire : M2P2, UMR 7340

Descriptif de la thèse

Les biomasses algales sont valorisées de façon ciblée par récupération de lipides et de molécules à haute valeur ajoutée, comme les pigments (très faible quantité). L'enjeu important de développer d'autres filières de valorisation est identifié dans un rapport de l'ADEME mettant en avant la *nécessité stratégique de développer à l'horizon 2030 une filière de production et de valorisation des algues en France, avec en particulier l'obtention de molécules plateformes pour la chimie par des procédés dits « 3G+ »*.¹

Parmi les voies envisageables, la *liquéfaction hydrothermale, catalytique et avec oxydation partielle* (150-300°C, 5-15 MPa) de biomasses algales (micro et macro algues) en molécules plateformes (chimie, pharmacie, biomatériaux ...) ² est choisie pour ce projet. Cette voie présente un verrou scientifique à son développement : les produits de la réaction sont multiples par manque de sélectivité et entraînant une séparation coûteuse en aval. L'objectif principal du projet sera de déterminer les voies de réaction possibles en agissant sur deux leviers : le type de catalyseur utilisé et le « curseur » de la stœchiométrie en O₂ (oxydation partielle) qui sera varié entre 0 (condition de *liquéfaction directe «LD»*) et 1 ou plus (condition d'*oxydation en voie humide «OVH»*).

Pour affiner la compréhension des mécanismes, des molécules modèles seront également étudiés (protéines : acides aminés, peptides ; carbohydrates : glucose, amidon ...). La Figure 1 illustre de façon non exhaustive les types de molécules qu'il est possible d'obtenir en LD à partir d'une biomasse algale³. De façon simplifiée, les lipides vont conduire à la formation de glycérol et d'acides gras, conduisant à des molécules de type hydrocarbures, et contribuant aux amides. Il est également possible de travailler sur des biomasses délipidées. Cela permet de *limiter la formation de ces molécules et d'orienter les réactions vers des composés de type acide, azotés, cétones alcool et furfural*.

[1] AC Houdan et al. Evaluation du gisement de ressources algales pour l'énergie et la chimie en France à l'horizon 2030. Rapport ADEME. 2014.

[2] JJ Bozell et GR Peterson. Green Chem. 12, 539-554.2010. doi 10.1039/B922014C

[3] AB Ross et al. Fuel. 89, 2234-2243. 2010. doi 10.1016/j.fuel.2010.01.025[4] I Borghol, **D Laurenti** et al. Green Chem. 20, 2337-2344. 2018. doi 10.1039/c8gc00094h

[5] S Lefèvre, **O Boutin**, **JH Ferrasse** et al. Chemosphere. 84, 1208-1215. 2011. doi 10.1016/j.chemosphere.2011.05.049

[6] **JH Ferrasse** et J Goffé. 170, 438-458. Energy. 2018. doi 10.1016/j.energy.2018.12.137

[7] Z. Shen et al. Chem. Sus. Chem. 13, 1-13. 2020. doi 10.1002/cssc.202001817

[8] HR Muddassar et al. Waste Manag. Res. 33, 1015-1021. 2015. doi 10.1177/0734242X15602807

[9] N Doassans-Carrere, **JH Ferrasse**, **O Boutin** et al. Energy and Fuels. 28, 5103-5111. 2014. doi 10.1021/ef500641c

[10] F Terrell et al. Ind. Eng. Chem. Res. 59, 526-555. 2020. doi 10.1021/acs.iecr.9b05744

[11] W. Yang et al. Biores. Tech. 196, 99-108. 2015. doi 10.1016/j.biortech.2015.07.020

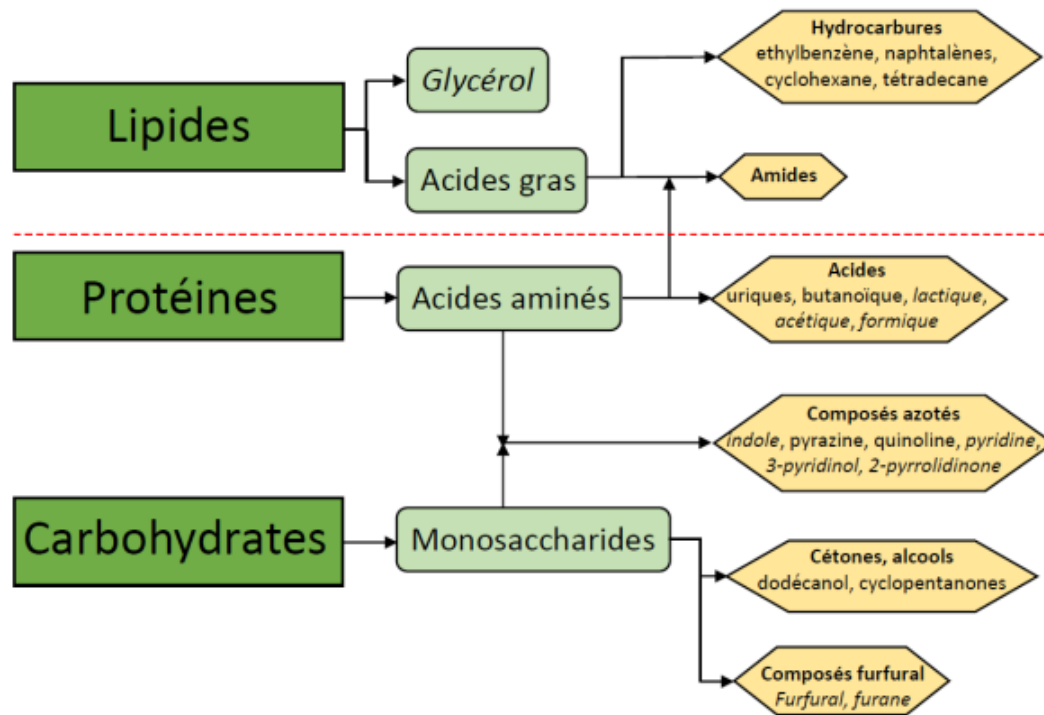


Figure 1 : Voies réactionnelles de biomasse algale en liquéfaction directe (en italique molécule plateforme)

En ce qui concerne l'oxydation partielle, l'hypothèse de recherche est basée tout d'abord sur les résultats expérimentaux obtenus en LD⁴ et en OVH⁵, montrant que *la teneur en oxygène* permet de faire varier les produits de la réaction. D'autre part, il a été démontré par *des calculs thermodynamiques que l'apport en O₂ exogène* permet d'orienter le rapport moléculaire C/H des molécules obtenus.⁶ En oxydant une partie du carbone en CO₂, il s'agit de rendre le rapport des atomes de C à celui de H égal à celui des molécules à valeur ajoutée (rapport de $n/(2n + 2)$) pour les alcanes C_nH_{2n+2} par exemple), à partir d'un rapport de départ très défavorable (manque de H). Expérimentalement, le lien entre l'évolution du rapport C/H, la teneur en O₂ (endogène) et le type de catalyseur est partiellement mis en évidence dans une étude de liquéfaction de microalgues⁷. Des résultats allant dans le sens de cette sélectivité ont été obtenus sur une autre biomasse aqueuse⁸. D'autre part, l'apport exogène d'O₂ génère de façon intrinsèque de la chaleur issue de l'exothermicité de la réaction d'oxydation, augmentant ainsi l'efficacité énergétique du procédé. En ce qui concerne l'utilisation des catalyseurs, l'hypothèse de recherche est basée sur l'efficacité de catalyseurs (hétérogènes) de référence dans les conditions LD et OVH.

La liquéfaction hydrothermale (P = 10-30 MPa, T = 150-300°C) est un procédé pertinent pour les biomasses algales car elle évite une étape de séchage (couteuse énergétiquement) et apporte une réelle différence de composition du produit par rapport à la pyrolyse. Néanmoins, sa composition rend difficile la standardisation des produits et des post-traitements sont nécessaires⁹. Plusieurs pistes ont été étudiées pour améliorer l'efficacité de la conversion : effet des conditions opératoires, substitution partielle de l'eau par des solvants et addition de catalyseur. Un article récent fait apparaître des résultats sur l'oxydation partielle de molécules simples non nécessairement biosourcées de type méthanol ou alcanes.¹⁰ Une étude appliquée à la liqueur noire a montré que l'oxydation partielle catalytique améliore le taux de conversion et conduit de façon plus sélective à des molécules plateformes : acides glycolique et lactique (biopolymère, base chimie).^{8,11} Cependant, aucune étude ne s'intéresse aux biomasses algales dans ce contexte.

En se basant sur des travaux antérieurs effectués au laboratoire M2P2⁶, il s'agira, sur les molécules modèles choisies, de déterminer les réactions possibles pour conduire à la formation de molécules plateformes en fonction de la teneur en oxygène exogène. Les conclusions (conditions P et T) permettront d'orienter le programme expérimental. Les essais expérimentaux seront en particulier conduits dans un réacteur parfaitement agité pour s'affranchir de la limitation au transfert d'oxygène gaz/liquide et obtenir les cinétiques chimiques. Tous les essais décrits ci-après seront conduits sur une micro-algue, la même micro-algue dé-lipidée afin d'avoir un spectre des composés obtenus selon les conditions opératoires (pression, température, durée d'expérience), et sur un composé modèle des protéines et un des sucres parmi ceux exposés précédemment afin de contribuer à l'établissement des voies réactionnelles selon les conditions opératoires.

Une première phase d'essais sera conduite en LD et en OVH. Ces résultats seront les bornes et les références entre lesquels le curseur de la stœchiométrie en oxygène sera déplacé pour l'oxydation partielle.

Une deuxième phase d'essais, en réaction de liquéfaction en oxydation partielle et catalysée, sera faite sur la base d'un plan d'expérience dont les paramètres d'entrée seront la pression, la température, la durée d'expérience et la stœchiométrie en oxygène (pour l'oxydation, l'air pourra être utilisé, mais aussi de l'oxygène pur pour un meilleur contrôle de l'oxydation). Des catalyseurs standards seront testés sur cette phase, en particulier un réputé pour ses effets en LD (de type K_2CO_3) et l'autre pour ces effets en OVH (de type Ru/TiO_2), pour orienter la sélectivité des réactions. Les paramètres de sortie seront le rendement de conversion et les composés obtenus