DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **13 avril 2023**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur DA COSTA MAGALHAES Bruno**

Titre de la thèse : *« Hydroconversion catalytique d'huile d'algues pour la production de biocarburants »*

Résumé

Les micro-algues représentent une matière première intéressante pour la production de carburant de troisième génération en raison de leur capacité à fixer le CO_2, de la rapidité de leur croissance, et de la teneur élevée en lipides qui permet d'accéder à des hydrocarbures adéquats. La liquéfaction hydrothermale (HTL) est un processus thermochimique qui peut être utilisé pour la conversion de micro-algues en bio-huiles. Cependant, l'huile HTL de micro-algues contient une grande quantité d'hétéroatomes O, N et S, ce qui provoque des émissions nocives lors de la combustion et réduit la qualité du carburant. Par conséquent, un traitement est nécessaire pour convertir l'huile HTL en carburants. Le projet Rafbioalg explore la production de biocarburant depuis la croissance des algues jusqu'à la combustion, avec une analyse de cycle de vie (ACV) de toute la chaîne de valeur. Deux types de microalgues, *Chlorella sorokiniana* (riche en glucides) et *vulgaris* (riche en lipides) ont été cultivées (CEA Cadarache) et transformées en bio-huiles par HTL en continu (CEA Grenoble). L'objectif de ce travail était d'étudier l'hydrotraitement (HDT) catalytique de ces huiles algales pour la production de biocarburants. Dans ce contexte, nous avons optimisé les conditions opératoires et réalisé un criblage de catalyseurs sulfures de Mo, W, nitrures de Mo et phosphures de Ni pour la valorisation de ces huiles algales de différentes compositions. Une caractérisation avancée

(GC×GC et FT-ICR MS) a été utilisée en plus des techniques traditionnelles (analyse élémentaire, ^{13}C-NMR, GPC et SIMDIS) pour mieux comprendre l'influence de ces paramètres dans l'étape HDT. L'analyse des huiles a montré une grande quantité d'acides gras (C16-C18) qui sont convertis rapidement en composés aliphatiques de 15 à 18 carbones par hydrodésoxygénation (HDO) ou décarboxylation/décarbonylation (DCO) au cours de l'étape d'HDT. Les catalyseurs Ni_2P supportés favorisent la voie DCO, tandis que $NiMoN/Al_2O_3$ conduit majoritairement à la voie HDO. En outre, les amides grasses et les composés hétérocycliques oxygénés et azotés réfractaires tels que les phénols, les indoles, les pyrroles et les carbazoles ont été clairement identifiés et quantifiés. L'hydrotraitement catalytique permet d'améliorer la qualité de la bio-huile, notamment avec le $NiWS/Al_2O_3$, qui est le catalyseur le plus performant. Les teneurs en O, en N et en S de la bio-huile ont été réduites de 96 %, 94 % et 97 %, respectivement. La bio-huile HTL de la *C. vulgaris* permet d'obtenir le meilleur rendement en biocarburant directement lié à la teneur en lipides de la biomasse. Dans tous les cas, l'huile hydrotraitée rentre principalement dans la gamme d'un carburant diesel. Ainsi, une deuxième étape pourrait être utilisée pour favoriser les réactions de craquage/isomérisation et augmenter le rendement de la fraction légère utilisable pour la production de carburant d'aviation durable (SAF), par exemple.