

## Article 10. Quelles caractéristiques chimiques pour la prédiction du Pouvoir Calorifique Supérieur de résidus organiques en milieu tropical ?

N. V. Rabetokotany-Rarivoson<sup>1</sup>, D. Bastianelli<sup>2</sup>, L. Bonnal<sup>2</sup>, L. Thuriès<sup>3</sup>,

<sup>1</sup>Mention Ingénierie Pétrolière, Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo, Université d'Antananarivo

<sup>2</sup>CIRAD, UMR SeLMeT, 34398 Montpellier, France

<sup>3</sup>CIRAD, UR Recyclage et Risque, 97408 Saint-Denis, La Réunion

Correspondant : nantenaina.rabetokotany@gmail.com

### Résumé

L'augmentation de la production de résidus organiques dans tous les pays notamment dans la zone Océan Indien est constatée à ce jour. Toutefois, ces résidus organiques peuvent être valorisables comme nouvelle source de biomasse pour la production d'énergie. Leur utilisation raisonnée comme nouvelles ressources exige toutefois une connaissance scientifique approfondie de leur nature et de leurs impacts sur l'environnement. Cette étude s'intéresse en particulier à la valorisation énergétique de 153 résidus organiques issus de l'île de La Réunion pour la production de chaleur. Pour ce faire, il est primordial de connaître leur pouvoir calorifique supérieur (PCS) avant le développement d'une unité de combustion proprement dite. Le principal objet du travail présenté ici est d'évaluer rapidement le PCS de ces résidus en milieu tropical à partir de leur teneur en carbone organique (C) et/ou en matières organiques (MO) et/ou en matières sèches (MS). Deux approches ont été développées notamment (i) l'utilisation des équations empiriques basées sur C, MO et MS issues de la littérature, (ii) le développement de régressions linéaires et non linéaires à partir des caractéristiques chimiques (C et/ou MO et/ou MS) de nos résidus. Parmi ces différentes approches, la prédiction du PCS par la nouvelle équation  $0,785 C - 0,007 C^2 + 3,464 C^{-1} - 0,050 MO + 0,0003 MO^2 - 46,83 MO^{-1} - 0,002 MS + 216,9 MS^2 - 71,13MS^{-1}$  semble la plus adéquate avec une erreur standard de prédiction (SEP) de 0,02 MJ.kg<sup>-1</sup>.

**Mots clés :** Carbone, Matières sèches, Matières organiques, Chaleur, Valorisation.

### 1. Introduction

La demande croissante de la consommation énergétique mondiale et la diminution des réserves d'énergies fossiles conduisent aujourd'hui à la valorisation de la biomasse ou des résidus organiques en tant que nouvelles ressources énergétiques. Avant toute installation de systèmes bioénergétiques de combustion, il est impératif de connaître le pouvoir calorifique de cette biomasse [1]. En effet, pour exprimer l'énergie contenue dans un fuel, le paramètre standard adopté est le pouvoir calorifique supérieur (PCS). La détermination de ce PCS est conduite expérimentalement dans une bombe calorimétrique adiabatique. Bien que la manipulation d'un tel appareil soit facile, peu de chercheurs ont encore accès à cet instrument et notamment les chercheurs en milieu tropical. Aussi de nombreuses approches permettant de connaître rapidement le PCS ont été développées [2], [3]. Les équations empiriques sont généralement établies à partir des caractéristiques élémentaires (carbone, hydrogène, oxygène, azote), des caractéristiques approximatives (cendres, matières organiques, matières sèches...) ou des caractéristiques biochimiques (soluble, hémicellulose, cellulose, lignine) des résidus organiques [4], [5].

Dans notre étude, nous nous proposons alors d'évaluer le PCS de 153 résidus organiques tropicales de la Réunion (i) en testant des équations trouvées dans la bibliographie, (ii) en développant de nouvelles corrélations via les caractéristiques chimiques comme le carbone (C) et les caractéristiques approximatives comme la matière organique (MO) et la matière sèche (MS) de ces résidus organiques. En effet, ces caractéristiques ont été choisies du fait qu'ils peuvent se mesurer dans presque tous les laboratoires: une simple étuve est nécessaire pour connaître la matière sèche, un four pour la détermination de la matière organique [6].

L'objectif de notre travail est d'estimer le PCS de ces résidus organiques à partir de paramètres facilement mesurables.

### 2. Matériels et Méthodes

#### a. Résidus organiques étudiés

153 échantillons de résidus organiques ont été étudiés. Les échantillons divers et variés comportent 113 effluents d'élevage, 31 effluents urbains, 6 effluents agroindustriels.

#### b. Analyses effectués

Tous les résidus organiques ont été séchés à 40°C avant d'être finement broyés à 1 mm pour les analyses. La teneur en C a été déterminée à partir de la méthode Dumas qui consiste en une combustion sèche, la teneur en MS est mesurée à la suite de séchage à 105°C des échantillons broyés dans une étuve, la teneur en matières organiques est obtenue après le passage des échantillons au four à 480°C. Le PCS est mesuré dans une bombe calorimétrique (C7000, IKA, Heitersheim, Germany),

#### c. Equations trouvées dans la littérature

Les 8 équations trouvées dans la littérature (ETL) qui ont été testées sont regroupées dans le Tableau 8. Ce tableau regroupe essentiellement les équations faisant intervenir le C, la MS ou la MO. Le biais et l'erreur standard de prédiction (SEP) sont calculés pour évaluer les performances de prédiction de ces équations.

**Tableau 8 : Equations trouvées dans la littérature**

	Paramètres concernés	Equations	Type de résidus organiques	Source
ETL-1	C	PCS= 0,3259 C + 3,4597	Large gamme de biomasse	[3]
ETL-2	C	PCS= 0,3699 C – 1,3178	Biomasses lignocellulosiques	[7]
ETL-3	C	PCS= 0,006 C <sup>2</sup> + 5,736	Résidus de récolte en serre	[8]
ETL-4	MS	PCS= 0,2679 MS – 0,4573	Déchets municipaux solides (particules > 100mm)	[9], [10]
ETL-5	MS	PCS= 0,2179 MS – 0,4017	Déchets municipaux solides (particules 25-100 mm)	[9], [10]
ETL-6	MO	PCS= 0,261 MO – 6,014	Résidus de récolte en serre	[8]
ETL-7	MO	PCS= 0,2196 MO – 1,893	Large gamme de biomasse	[11]
ETL-8	MO	PCS= 0,2253 MO – 3,5698	Paille de riz et de blé	[12]

#### d. Nouvelles corrélations développées (NCD)

De nouvelles corrélations développées (NCD) à partir de régressions linéaires multiples dont les paramètres sont linéaires C, MS et MO (NCD-1 à NCD-4) et non linéaires C<sup>-1</sup>, MS<sup>-1</sup>, MO<sup>-1</sup>; C<sup>2</sup>, MS<sup>2</sup>, MO<sup>2</sup> (NCD-5 à NCD-11) et la combinaison de tous ces paramètres (NCD-12) ont été établies.

La qualité des régressions est évaluée à travers les paramètres statistiques suivants : le coefficient de régression (R<sup>2</sup>), le critère d'Akaike(AIC) [13], le biais et l'erreur standard (SE). Le meilleur modèle étant celui avec le plus faible AIC et le plus faible SE.

Afin de pouvoir comparer les performances de ces NCD et des ETL, les calculs des biais et des SEP ont été effectués.

Toutes les procédures de développement des équations ainsi que l'appréciation des paramètres statistiques ont été menées sous R (version 3.4.2).

### 3. Résultats et discussion

#### a. Caractéristiques des résidus organiques étudiés

Les résultats d'analyses menés sur les résidus organiques sont présentés dans le Tableau 9. La variabilité des échantillons qui constituent notre base est traduite par une large gamme de PCS allant de 8,04 à 29,60 MJ.kg<sup>-1</sup>, de C comprise entre 22,95 et 64,18%, de MS s'étalant de 6,03 à 89,60% et de MO variant de 39,85 à 95,27%. Les caractéristiques des résidus de notre base se rapprochent de celles décrites par Yin [1] pour l'élaboration de corrélations en vue de prédire le PCS.

Le coefficient de corrélation de Pearson (r) a été calculé pour déterminer d'éventuelles corrélations entre les caractéristiques mesurées. Ainsi, le PCS est fortement corrélé à la teneur en C (r=0,91, p<0,0001), C et MO sont également très corrélés entre elles (r=0,90, p<0,0001). Les résultats sur les corrélations entre le PCS et C rejoignent celles trouvées dans la littérature [3], [5], [14].

#### b. Prédications à partir des équations trouvées dans la littérature

Le Tableau 10 résume les biais ainsi que les erreurs standard de prédiction (SEP) obtenus à partir des prédictions des valeurs de PCS partant des ETL. Les Figures 1 à 3 représentent les graphiques des valeurs mesurées de PCS comparées aux valeurs prédites par les ETL.

Les paramètres statistiques permettent de dire que les équations développées avec le C ont les plus faibles biais et les plus faibles SEP. Alors que celles obtenues à partir de la MS présentent les plus forts biais et les plus forts SEP.

#### c. Prédications à partir des nouvelles corrélations développées

En tout, 12 NCD pour prédire le PCS ont été établies à partir de nos échantillons. Ces NCD sont présentées dans le Tableau 11 : Paramètres statistiques des nouvelles corrélations développées

	Paramètres	Equations	R2	SE	AIC	Biais	SEP
Paramètres linéaires							
NCD-1	C	0,445 C – 2,402	0,83	0,97	-6,84	-2.10-15	0,648
NCD-2	MO	0,216 MO -1,510	0,62	1,46	117,73	-9.10-15	0,842
NCD-3	MS	0,006 MS + 15,200	-0,01	2,36	265,12	6.10-16	1,348
<b>NCD-4</b>	<b>C et MS</b>	<b>0,447 C – 0,008 MS - 2,015</b>	<b>0,83</b>	<b>0,97</b>	<b>-7,31</b>	<b>-2.10-15</b>	<b>0,633</b>
NCD-5	MO et MS	0,237 MO – 0,038 MS – 0,935	0,67	1,36	97,95	-8.10-15	0,754

Paramètres non linéaires							
NCD-6	C2	0,005 C2 + 6,543	0,86	0,89	-34,34	-6.10-15	0,608
NCD-7	MO2	0,002 MO2 + 6,002	0,64	1,41	106,73	-10-15	0,827
<b>NCD-8</b>	<b>MS2</b>	<b>0,027 MS2 + 8,794</b>	<b>0,96</b>	<b>0,48</b>	<b>-222,94</b>	<b>-10-16</b>	<b>0,271</b>
NCD-9	C-1	-578,077 C-1 + 30,117	0,69	1,32	86,30	-7.10-15	0,771
NCD-10	MO-1	-931,491 MO-1 + 27,539	0,53	1,62	150,40	8.10-16	0,868
NCD-11	MS-1	-211,11 MS-1 + 29,424	0,84	0,95	-13,61	-6.10-15	0,453
<b>NCD-12</b>	<b>Tous les paramètres</b>	<b>0,785 C – 0,007 C2 + 3,464 C-1 – 0,050 MO + 0,0003 MO2 – 46,83 MO-1 – 0,002 MS + 216,9 MS2 – 71,13MS-1</b>	<b>0,99</b>	<b>0,03</b>	<b>-1026</b>	<b>-7.10-15</b>	<b>0,020</b>

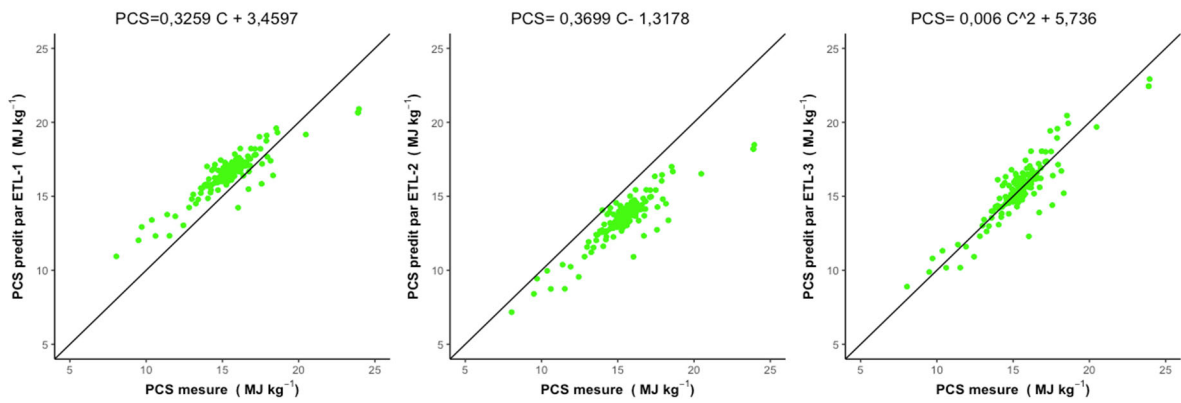


Figure 29 : PCS mesuré vs. PCS prédit par les ETL basées sur le C

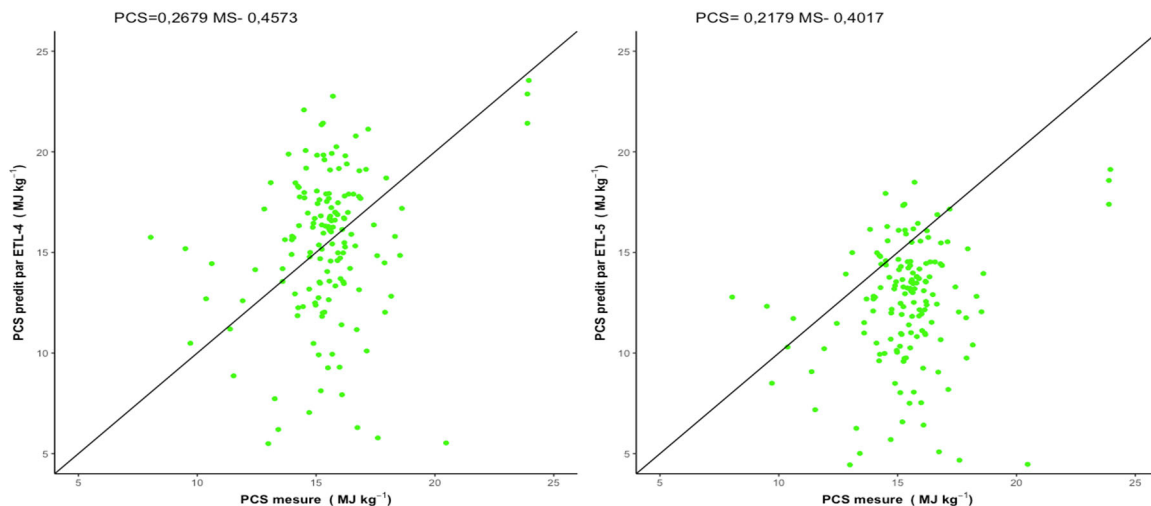


Figure 30 : PCS mesuré vs. PCS prédit par les ETL basées sur la MS

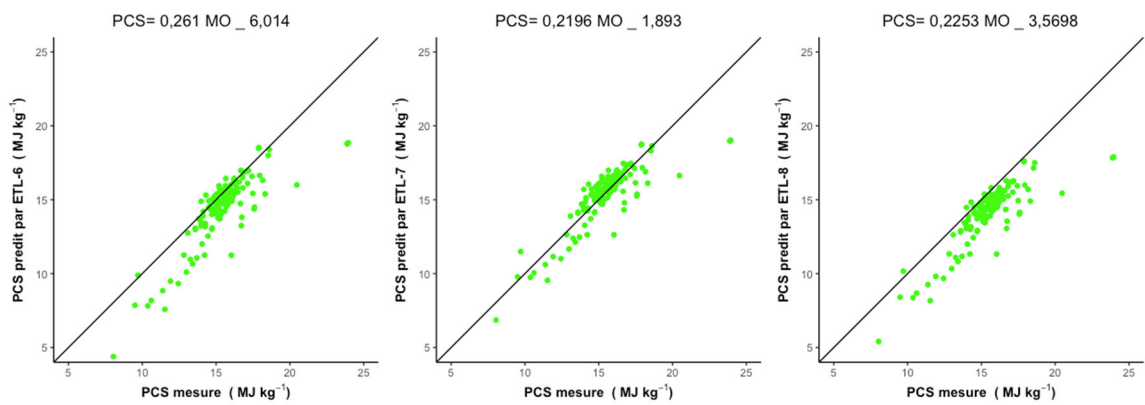


Figure 31 : PCS mesuré vs. PCS prédit par les ETL basées sur la MO

avec les paramètres statistiques permettant de comparer leur performance de prédiction. Les Figures 4 à 7

En partant des paramètres linéaires, la NCD-4 :  $0,447 C - 0,008 MS - 2,015$  permet d'obtenir des précisions de valeur de PCS avec une SEP de  $0,633 \text{ MJ.kg}^{-1}$ . Avec les paramètres non linéaires, la plus haute performance est attribuée à la NCD-7 :  $0,027 MS^2 + 8,794$ , avec laquelle nous enregistrons un SEP de  $0,271 \text{ MJ.kg}^{-1}$ . La combinaison de tous les paramètres aussi bien linéaires que non linéaires NCD-12 :  $0,785 C - 0,007 C^2 + 3,464 C^{-1} - 0,050 MO + 0,0003 MO^2 - 46,83 MO^{-1} - 0,002 MS + 216,9 MS^2 - 71,13MS^{-1}$  permet d'avoir la meilleure approche pour prédire le PCS des échantillons étudiés avec un SEP de  $0,02 \text{ MJ.kg}^{-1}$ .

Tableau 9 : Caractéristiques des échantillons étudiés

Paramètres	N	Moyenne	Ecart type	Minimum	Maximum
C (%)	153	40,29	4,82	22,95	64,18
MS (%)	153	58,39	14,76	6,33	89,60
MO (%)	153	78,86	8,57	39,85	95,27
PCS (MJ.kg <sup>-1</sup> )	153	15,55	2,36	8,04	29,60

**Tableau 10 : Paramètres statistiques des équations trouvées dans la littérature**

	<b>Equations</b>	<b>Biais</b>	<b>SEP</b>
ETL-1	PCS= 0,3259 C + 3,4597	1,04	0,68
ETL-2	PCS= 0,3699 C – 1,3178	-1,96	0,64
ETL-3	PCS= 0,006 C <sup>2</sup> + 5,736	0,07	0,63
ETL-4	PCS= 0,2679 MS – 0,4573	-0,36	3,15
ETL-5	PCS= 0,2179 MS – 0,4017	-3,23	2,71
ETL-6	PCS= 0,261 MO – 6,014	-0,98	0,98
ETL-7	PCS= 0,2196 MO – 1,893	-0,12	0,85
ETL-8	PCS= 0,2253 MO – 3,5698	-1,35	0,86

**Tableau 11 : Paramètres statistiques des nouvelles corrélations développées**

	<b>Paramètres</b>	<b>Equations</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>SE</b>	<b>AIC</b>	<b>Biais</b>	<b>SEP</b>
Paramètres linéaires							
NCD-1	C	0,445 C – 2,402	0,83	0,97	-6,84	-2.10 <sup>-15</sup>	0,648
NCD-2	MO	0,216 MO -1,510	0,62	1,46	117,73	-9.10 <sup>-15</sup>	0,842
NCD-3	MS	0,006 MS + 15,200	-0,01	2,36	265,12	6.10 <sup>-16</sup>	1,348
<b>NCD-4</b>	<b>C et MS</b>	<b>0,447 C – 0,008 MS - 2,015</b>	<b>0,83</b>	<b>0,97</b>	<b>-7,31</b>	-2.10 <sup>-15</sup>	<b>0,633</b>
NCD-5	MO et MS	0,237 MO – 0,038 MS – 0,935	0,67	1,36	97,95	-8.10 <sup>-15</sup>	0,754
Paramètres non linéaires							
NCD-6	C <sup>2</sup>	0,005 C <sup>2</sup> + 6,543	0,86	0,89	-34,34	-6.10 <sup>-15</sup>	0,608
NCD-7	MO <sup>2</sup>	0,002 MO <sup>2</sup> + 6,002	0,64	1,41	106,73	-10 <sup>-15</sup>	0,827
<b>NCD-8</b>	<b>MS<sup>2</sup></b>	<b>0,027 MS<sup>2</sup> + 8,794</b>	<b>0,96</b>	<b>0,48</b>	<b>-222,94</b>	<b>-10<sup>-16</sup></b>	<b>0,271</b>
NCD-9	C <sup>-1</sup>	-578,077 C <sup>-1</sup> + 30,117	0,69	1,32	86,30	-7.10 <sup>-15</sup>	0,771
NCD-10	MO <sup>-1</sup>	-931,491 MO <sup>-1</sup> + 27,539	0,53	1,62	150,40	8.10 <sup>-16</sup>	0,868
NCD-11	MS <sup>-1</sup>	-211,11 MS <sup>-1</sup> + 29,424	0,84	0,95	-13,61	-6.10 <sup>-15</sup>	0,453
<b>NCD-12</b>	<b>Tous les paramètres</b>	<b>0,785 C – 0,007 C<sup>2</sup> + 3,464 C<sup>-1</sup> – 0,050 MO + 0,0003 MO<sup>2</sup> – 46,83 MO<sup>-1</sup> – 0,002 MS + 216,9 MS<sup>2</sup> – 71,13MS<sup>-1</sup></b>	<b>0,99</b>	<b>0,03</b>	<b>-1026</b>	<b>-7.10<sup>-15</sup></b>	<b>0,020</b>

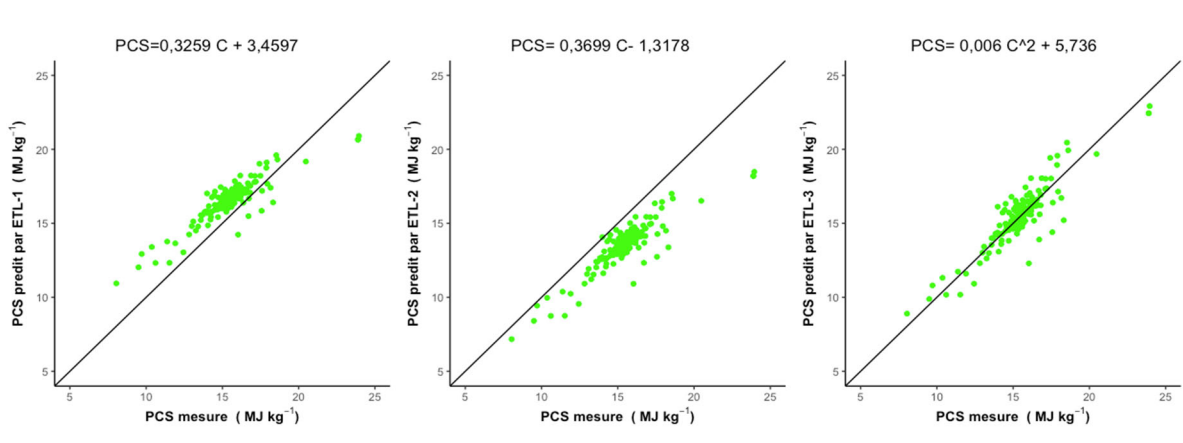


Figure 29 : PCS mesuré vs. PCS prédit par les ETL basées sur le C

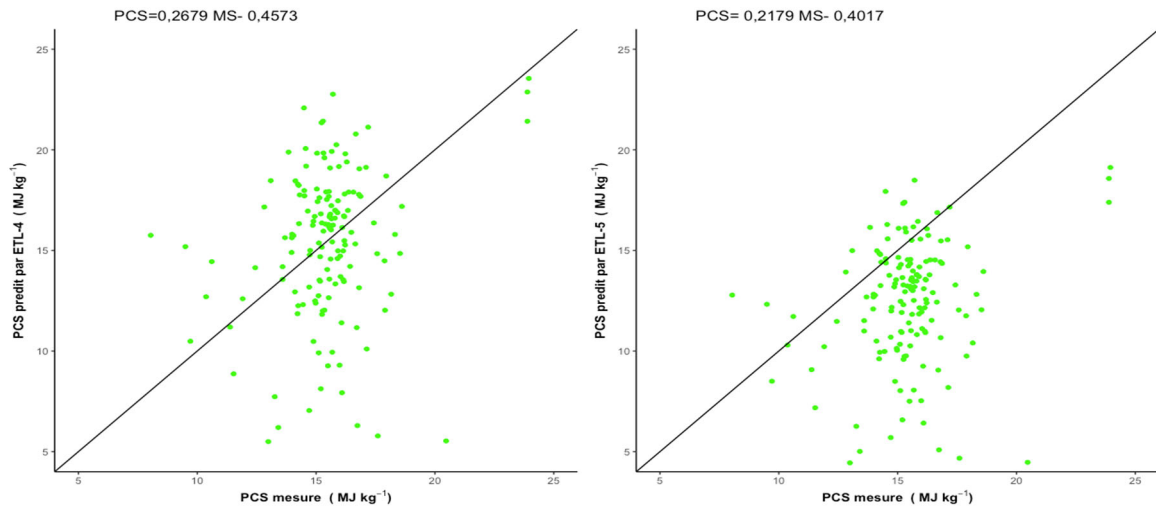


Figure 30 : PCS mesuré vs. PCS prédit par les ETL basées sur la MS

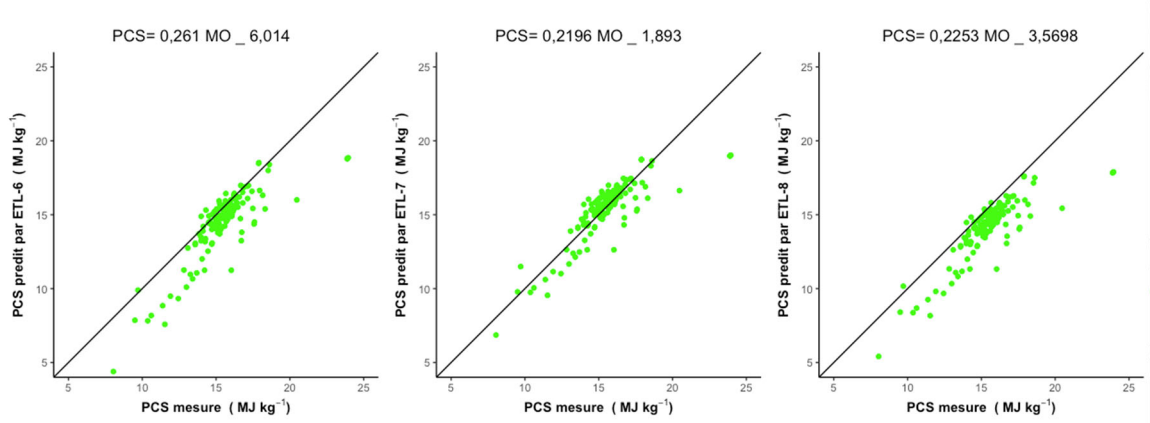


Figure 31 : PCS mesuré vs. PCS prédit par les ETL basées sur la MO

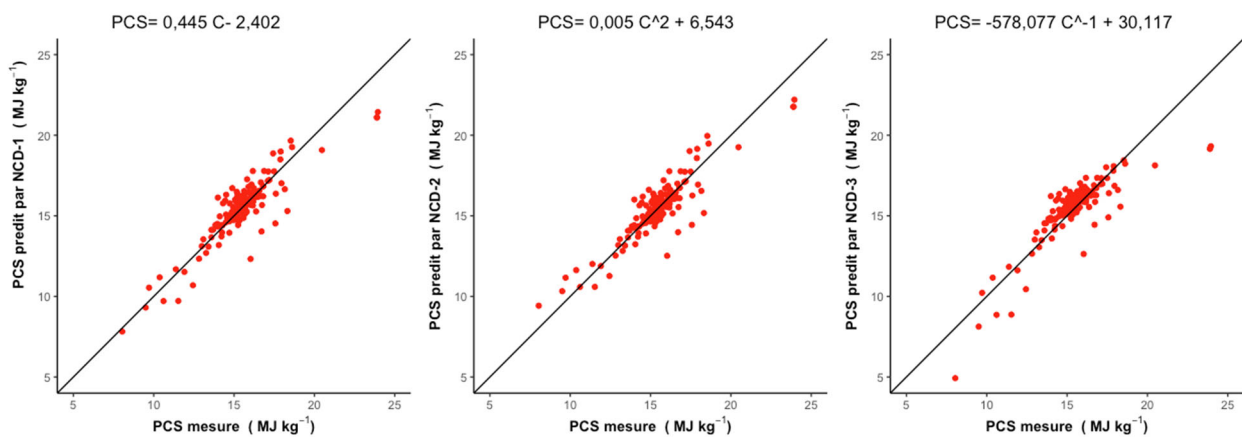


Figure 32 : PCS mesuré vs. PCS prédit par les NCD basées sur le C

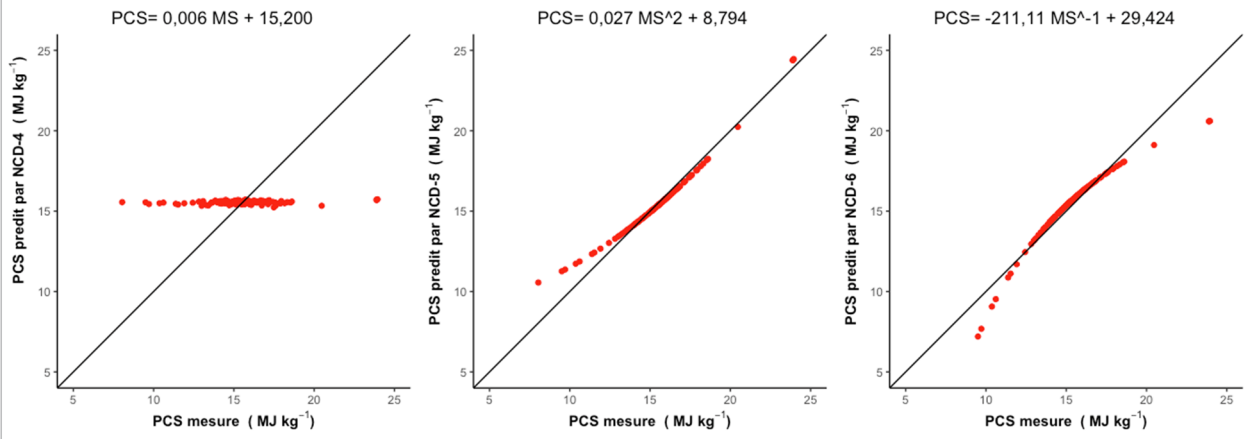


Figure 33 : PCS mesuré vs. PCS prédit par les NCD basées sur la MS

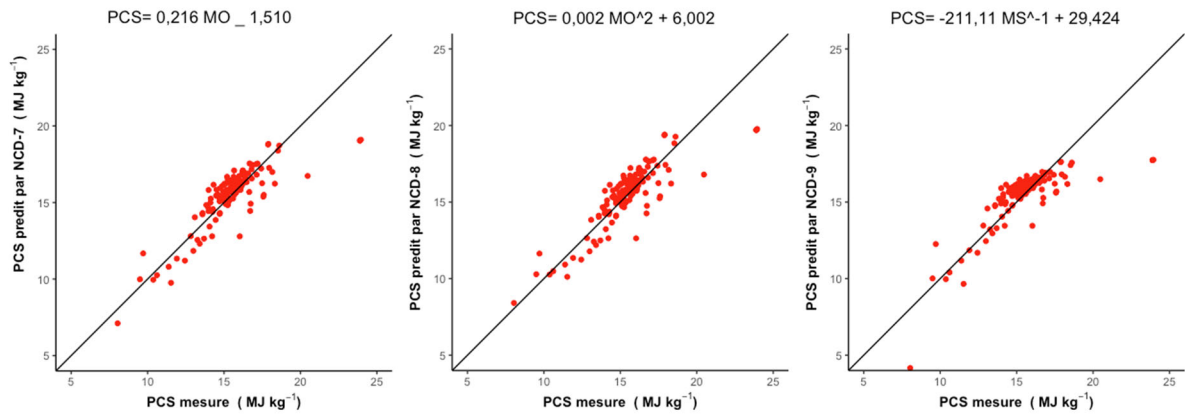


Figure 34 : PCS mesuré vs. PCS prédit par les NCD basées sur la MO

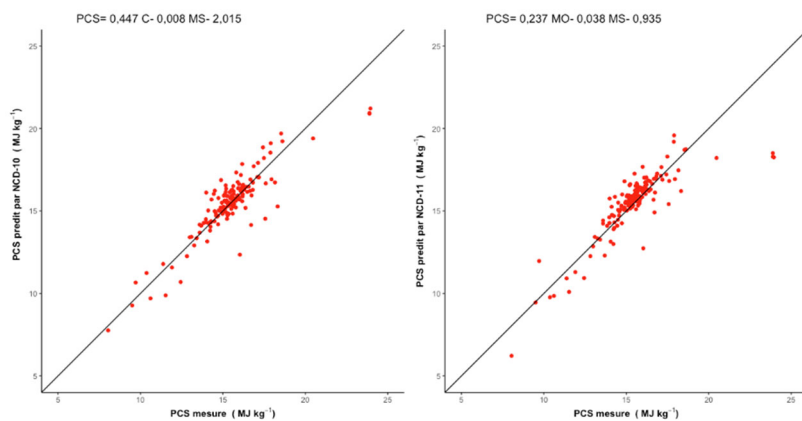


Figure 35 : PCS mesuré vs. PCS prédit par les NCD basées sur C et MS, Mo et MS

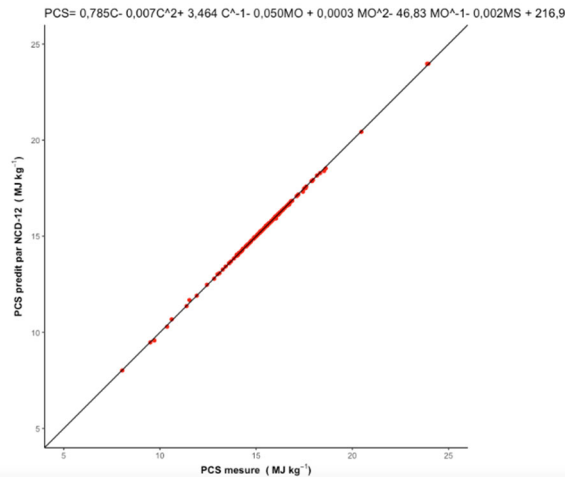


Figure 36 : PCS mesuré vs. PCS prédit par les NCD basées sur tous les paramètres

#### 4. Conclusion

Pour conclure, cette étude a montré que le PCS peut être prédit à partir de caractéristiques chimiques : C, MS et MO dont les mesures sont accessibles en milieu tropical. Les performances obtenues dépassent celles des équations trouvées dans la littérature. De nos jours, d'autres approches non destructives comme la spectrométrie proche infrarouge peuvent aussi être adoptées pour modéliser le PCS à partir d'un spectre de résidus organiques.

#### Références bibliographiques

- [1] C. Y. Yin, "Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses," *Fuel*, vol. 90, no. 3, pp. 1128–1132, 2011.
- [2] T. Cordero, F. Marquez, J. Rodriguez-Mirasol, and J. . Rodriguez, "Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis," *Fuel*, vol. 80, no. 11, pp. 1567–1571, 2001.
- [3] C. Sheng and J. L. T. Azevedo, "Estimating the higher value of biomass fuels from basic analysis data," *Biomass and Bioenergy*, vol. 28, pp. 499–507, 2005.
- [4] J. M. Vargas-Moreno, A. J. Callejón-Ferre, J. Pérez-Alonso, and B. Velázquez-Martí, "A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 5, pp. 3065–3083, 2012.
- [5] R. García, C. Pizarro, A. G. Lavín, and J. L. Bueno, "Spanish biofuels heating value estimation. Part I: Ultimate analysis data," *Fuel*, vol. 117, pp. 1130–1138, 2014.
- [6] A. Özyüçüran and S. Yaman, "Prediction of Calorific Value of Biomass from Proximate Analysis," *Energy Procedia*, vol. 107, pp. 130–136, Feb. 2017.
- [7] A. Demirbas and A. H. Demirbas, "Estimating the calorific values of lignocellulosic fuels," *Energy Explor. Exploit.*, vol. 22, no. 2, pp. 135–143, 2004.
- [8] A. J. Callejón-Ferre, B. Velázquez-Martí, J. A. López-Maerinez, and M.-A. F., "Greenhouse crop residues: energy potential and models for the prediction of their higher heating value," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, pp. 948–955, 2011.
- [9] P. Thipkhunthod, V. Meeyoo, P. Rangsunvigit, B. Kitiyanan, K. Siemanond, and T. Rirksomboon, "Predicting the heating value of sewage sludges in Thailand from proximate and ultimate analyses," *Fuel*, vol. 84, no. 7–8, pp. 849–857, May 2005.
- [10] N.-B. Chang, Y.-H. Chang, and W. C. Chen, "Evaluation of heat value and its prediction for refuse-derived fuel," *Sci. Total Environ.*, vol. 197, no. 1–3, pp. 139–148, Apr. 1997.
- [11] J. M. Ebeling and B. M. Jenkins, "Physical and chemical properties of biomass," *Trans ASAE*, vol. 28, pp. 898–902, 1985.
- [12] C. Huang, L. Han, X. Liu, and Z. Yang, "Models Predicting Calorific Value of Straw from the Ash Content," *Int. J. Green Energy*, vol. 5, no. 6, pp. 533–539, 2008.
- [13] H. Akaike, "Information Theory and an Extension of the Maximum Likelihood Principle," in *Selected Papers of Hirotugu Akaike*, E. Parzen, K. Tanabe, and G. Kitagawa, Eds. 1998, pp. 199–213.
- [14] Y. Yang, M. Sun, M. Zhang, K. Zhang, D. Wang, and C. Lei, "A fundamental research on synchronized torrefaction and pelleting of biomass," *Renew. Energy*, vol. 142, pp. 668–676, Nov. 2019.