



HAL
open science

Etude cinétique et mécanistique en liquéfaction directe du charbon : Impact des conditions opératoires et dusolvant donneur d'hydrogène

Caroline Besson Besson Blondel

► **To cite this version:**

Caroline Besson Besson Blondel. Etude cinétique et mécanistique en liquéfaction directe du charbon : Impact des conditions opératoires et dusolvant donneur d'hydrogène. Chimie inorganique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10191 . tel-01127603

HAL Id: tel-01127603

<https://theses.hal.science/tel-01127603>

Submitted on 7 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 191

Année 2013

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE LYON

DIPLOME DE DOCTORAT

(Arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le 16 Octobre 2013

par

Caroline BESSON BLONDEL

Ingénieur CPE Lyon

Étude cinétique et mécanistique en liquéfaction directe du charbon
Impact des conditions opératoires et du solvant donneur d'hydrogène.

Directeur de thèse : Mr. Christophe GEANTET (IRCE Lyon)

JURY :

Mr Jean-Marc LANCELIN	président
Mr Rafael KANDIYOTI	rapporteur
Mr Jean-Noël ROUZAUD	rapporteur
Mr Bertrand LIGOUIS	examinateur
Mr Christophe GEANTET	examinateur
Mr Damien HUDEBINE	examinateur
Mme Nadège CHARON	examinatrice

Résumé

Avec des réserves estimées à environ 861 Gt, le charbon est de très loin la première source de combustible fossile avec un rapport ressources sur production d'environ 112 ans [1] contre 35 ans actuellement pour le pétrole ou encore 60 ans pour le gaz. Aujourd'hui, la principale utilisation du charbon concerne la production d'électricité via les centrales à charbon et, à un moindre degré, l'utilisation comme source d'énergie en cimenterie et dans l'industrie. Cependant, dans le futur, il apparaît intéressant de pouvoir transformer le charbon en hydrocarbures liquides pour les applications de type transport notamment. Or le charbon possède un rapport H/C deux fois plus faible que celui d'un brut pétrolier et contient également de fortes teneurs en hétéroatomes, en particulier en oxygène et en azote. Les différents types de charbon doivent donc être traités par des procédés permettant d'augmenter la teneur en hydrogène dans les produits tout en éliminant les impuretés, et ceci afin de produire des liquides valorisables en carburants et/ou en bases pour la chimie.

Pour réaliser cette opération, l'une des voies potentiellement intéressantes consiste à liquéfier le charbon pour former un brut synthétique spécifique qui peut ensuite être hydrotraité/hydrocraqué pour en faire de préférence des bases carburants.

Parmi les procédés de liquéfaction directe, on trouve des procédés à une ou deux étapes, ces derniers permettant d'atteindre les meilleurs rendements avec une qualité de produits supérieure. Dans les procédés deux étapes développés jusqu'ici, le charbon est préalablement broyé puis mélangé avec un solvant en présence d'hydrogène avec ou sans catalyseur. D'un point de vue chimique, la liquéfaction primaire (dépolymérisation ou dissolution) s'effectue dans un premier réacteur par craquage thermique des ponts reliant des structures aromatiques de grande taille. Les radicaux libres ainsi créés sont stabilisés par apport d'hydrogène, et notamment par l'hydrogène apporté par le solvant. La présence de catalyseur dans cette première étape assure la fonction régénératrice du solvant par réhydrogénation. Un deuxième réacteur peut réaliser ensuite l'hydroconversion de cet effluent pour produire des distillats valorisables. A l'heure actuelle, les rendements en distillats en sortie de liquéfaction sont compris entre 3.5 et 5.0 barils par tonne de charbon (ce qui est élevé par rapport aux autres voies), mais la qualité des produits obtenus reste médiocre (forte concentration en naphthéno-aromatiques ainsi qu'en molécules azotées basiques et oxygénées). Cela rend nécessaires des étapes ultérieures d'hydrotraitement sous contraintes opératoires sévères (pression partielle hydrogène et temps de séjour élevés).

L'objectif de la thèse est de comprendre et de modéliser les principaux phénomènes chimiques qui gouvernent les performances du premier réacteur, et en particulier le rôle du solvant donneur d'hydrogène, ainsi que les interactions entre charbon, solvant, hydrogène gazeux et catalyseur. L'impact des conditions opératoires telles que la température, la pression d'hydrogène, le temps de séjour ainsi que l'impact de la qualité de la charge (type de charbon et teneur en cendres) et du type de solvant ont également été évalués. Ce travail s'articule autour d'une partie expérimentale réalisée en autoclave et d'une partie modélisation basée sur un schéma réactionnel simplifié et sur un regroupement par familles chimiques.

Dans un premier temps, la partie expérimentale a consisté à mettre au point une stratégie adaptée à l'étude. L'outil utilisé est un réacteur batch de type autoclave fonctionnant jusqu'à 25 MPa

et 450°C qui sont des conditions opératoires classiques en hydroliquéfaction du charbon. La charge de référence utilisée est un charbon Illinois n°6, bien connu dans la littérature. Le solvant utilisé est le 1,2,3,4-tétrahydronaphtalène (tétraline) qui est une molécule naphthéno-aromatique potentiellement donneuse d'hydrogène et qui a été couramment utilisée au laboratoire pour ce type d'étude. Enfin, un seul catalyseur sulfuré NiMo/Al₂O₃ a été testé, l'objectif de cette étude ne portant pas sur ce paramètre. Un protocole spécifique de post-traitement a été optimisé pour séparer les différentes fractions de liquéfiats produits, avant leur caractérisation. La démarche originale mise en place dans ce travail a consisté à fractionner les liquéfiats par microdistillation à bande tournante (50 plateaux théoriques) puis à fractionner la coupe résidu sous vide via des extractions par solvants. La microdistillation a ainsi permis de séparer les liquides en quatre coupes : Pi-230°C, 230-350°C, 350-450°C et 450°C+, avec une bonne performance de séparation, isolant notamment la quasi totalité du solvant dans la fraction légère, performance difficile à atteindre sur des outils plus classiques. Chacune de ces coupes a été analysée en distillation simulée par chromatographie gazeuse et par analyses élémentaires CHONS. Le résidu sous vide (450°C+) a ensuite été fractionné en huiles lourdes, asphaltènes et préasphaltènes, par solubilité dans l'heptane et le toluène respectivement.

Ce protocole a été appliqué à chacun des 66 essais de liquéfaction réalisés dans l'autoclave, ce qui a permis d'effectuer des bilans matières complets et d'évaluer l'impact des conditions opératoires, des interactions solvant-phase gaz-catalyseur et des différentes charges. Pour chaque bilan, le taux de conversion, les structures de rendements et les performances en hydrotraitement ont été déterminés ainsi que la répartition entre la phase gaz et le solvant dans l'hydrogénation du charbon.

L'étude de l'effet des conditions opératoires a consisté tout d'abord en une étude de l'impact de la température (380°C-420°C, 16 MPa, avec et sans catalyseur, 2 à 6h), puis de la pression partielle d'hydrogène (16-22 MPa, avec et sans catalyseur, 400°C, 2 à 6h) et de la présence ou non du catalyseur NiMo/Al₂O₃ (400°C, 16 MPa, 0 à 6h). Le tableau ci-dessous donne un aperçu des tendances observées, pour un temps de réaction de 3h. A noter que les fractions appelées valorisables sont les gaz hydrocarbonés, le naphta, le gazole et le distillat sous vide. L'impact de la température s'est révélé plus important sur la première phase de liquéfaction qui consiste en une dissolution du charbon, la pression d'hydrogène contrôlant essentiellement la qualité des produits. L'effet du catalyseur est également plus significatif sur l'étape d'hydrotraitement.

		Référence 400°C, 16 MPa, avec NiMo	Température 420°C, 16 MPa, avec NiMo	Pression H ₂ 400°C, 22 MPa, avec NiMo	Catalyseur 400°C, 16 MPa, sans NiMo
Conversion	%m/m dmmf	87.0	88.0	92.0	86.2
Rendement en fractions valorisables	%m/m dmmf	29.2	32.3	33.9	26.9
Teneur en asphaltènes du RSV	%m/m	82	79	46	95
Hydrodésoxygénation	%m/m	75	78	86	60
Consommation H₂	%m/m dmmf	3.7	4.0	4.6	2.1

Tableau 1: Synthèse des résultats obtenus lors de l'étude des conditions opératoires (température, pression et présence du catalyseur) sur l'hydroliquéfaction du charbon Illinois n°6 en présence de tétraline.

Afin d'étudier les interactions solvant-phase gaz-catalyseur, d'autres molécules modèles ont été testées, avec un pouvoir donneur d'hydrogène et une polarité différents, comme le n-undécane ou le diéthylbenzène. Des essais sous pression d'azote ont également été effectués. Le tableau ci-dessous donne un aperçu des tendances observées, à 400°C, 16 MPa, pour 3h de réaction. Le rôle du solvant

dans la première étape de dissolution du charbon a été clairement établi, l'impact de la phase gaz agissant plutôt sur la qualité des produits.

		Référence Tétraline, H ₂ , avec NiMo	Solvant Undécane, H ₂ , avec NiMo	Phase gaz Tétraline, N ₂ , avec NiMo
Conversion	%m/m dmmf	87.0	40.8	83.4
Rendement en fractions valorisables	%m/m dmmf	29.2	22.9	28.3
Teneur en asphaltènes du RSV	%m/m	82	-	89
Hydrodésoxygénation	%m/m	75	31	65
Consommation H₂	%m/m dmmf	3.7	1.3	2.3

Tableau 2 : Synthèse des résultats obtenus lors de l'étude des interactions solvant-phase gaz-catalyseur sur l'hydroliquéfaction d'un Illinois n°6.

Afin d'évaluer l'impact de la charge sur les résultats précédemment obtenus, trois autres charbons ont finalement été étudiés, un écossais, un sud-africain et un colombien, présentant des caractéristiques variées (teneur en macéraux, teneur en cendres, composition élémentaire etc). Ils ont été liquéfiés à 400°C, 16 MPa pour des temps de réaction de 2 à 6h, montrant notamment des différences de conversion significatives : 75.6%m/m dmmf, 57.0%m/m dmmf, et 78.6%m/m dmmf respectivement (à 3h de réaction). Les différences de réactivité observées ont été mises en relation avec les caractéristiques des charbons : teneur en macéraux et rang, propriétés physiques et chimiques (composition des cendres, teneur en soufre, rapport O/C).

Les résultats expérimentaux constituent une base de données au développement d'un modèle cinétique. Celui-ci tient compte des effets respectifs du solvant donneur d'hydrogène, de la pression d'hydrogène et du catalyseur. Dans une première étape, les macéraux vitrinite et exinite sont transformés en une espèce charbon*, intermédiaire réactionnel non suivi expérimentalement, avec des constantes cinétiques respectives de 3.221 et 0.347 h⁻¹. L'inertinite a été supposée non réactive. Ces constantes sont indépendantes des conditions opératoires (solvant, phase gaz, catalyseur) étudiées ici.

Le charbon*, qui disparaît aussitôt formé selon l'approximation de l'état quasi-stationnaire AEQS, génère trois produits : du coke, des préasphaltènes et des produits d'hydrotraitement (HDT). Le coke est formé indépendamment des conditions opératoires étudiées ici (constante de 0.0021). En revanche, la formation des préasphaltènes et de l'hydrotraitement est fortement dépendante du solvant, et dans une moindre mesure de la pression d'hydrogène et du catalyseur. Les asphaltènes (AS), le distillat sous vide (DSV), le gazole (GO), le naphta (NA) et le gaz (GAZ) sont formés à partir des préasphaltènes (PAS) uniquement, ce qui représente une approximation assez importante. En effet au cours du temps, il devrait y avoir formation de DSV à partir des AS, de GO à partir du DSV et ainsi de suite. Les constantes cinétiques ont été déterminées sur la base des essais dans la tétraline sous H₂ avec catalyseur, puis les proportions relatives ont été gardées constantes afin de limiter là encore le nombre de paramètres.

La littérature sur l'hydroliquéfaction du charbon est abondante, surtout sur la période 1975-1985. L'originalité de ces travaux réside tout d'abord dans le détail atteint sur le bilan matière, avec pour chaque bilan les rendements en sept fractions basés sur des différences de volatilité et de solubilité. D'autre part, peu de travaux rendent compte de l'étude d'autant de paramètres opératoires selon un même protocole expérimental, permettant de générer une base de données très complète et homogène.

Avant-propos

En premier lieu, je tenais à exprimer ma gratitude envers les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de rapporter ce travail, Mr Kandiyoti et Mr Rouzaud. Merci également à Mr Lancelin, président du jury et Mr Ligouis.

Mon travail de thèse s'est déroulé à IFP Energies nouvelles, dans le département Modélisation de réacteurs lui-même inclus dans la direction Conception et Modélisation de Procédés. À cette occasion, je tenais à remercier Luc Nougier, directeur de direction, Jean-François Joly et Christophe Boyer, chefs du département, pour leur accueil et pour leur intérêt envers mes travaux.

L'aboutissement et la réussite d'un travail de thèse sont tributaires d'un ensemble de facteurs : le sujet, l'étudiant, le laboratoire mais surtout les encadrants. J'ai énormément appris à leur côté et leur en suis reconnaissante.

Merci Damien d'avoir orienté mon travail tout en me laissant une grande autonomie. Tes conseils, toujours accompagnés d'humour, ont été précieux.

Merci Nadège pour ta disponibilité et tes questions toujours pertinentes, permettant d'avancer toujours un peu plus loin dans la compréhension.

Merci Christophe de m'avoir toujours forcée à prendre du recul sur le sujet.

Merci tous les trois de m'avoir écoutée (souvent râler), soutenue et remotivée lorsque le découragement menaçait.

Ce trio de choc a souvent été complété par Alain Quignard, Jérémy Ponthus et Robert Bacaud auxquels va ma gratitude.

Je tiens également à remercier mes collègues d'Elbaïte, qui ont supporté mes blouses sales, les produits malodorants et m'ont toujours aidée lorsque j'en avais besoin. Serge, Michel, Lionel, Amandine, Pauline, Souhem, Mickael, Moustafa, Sophie, Marion, Joris ...

Côté analyses, de nombreuses personnes ont contribué à l'accomplissement de ce travail. Je souhaite particulièrement remercier le laboratoire d'analyses pétrolières : Pierre Paul, Annabelle Duclaux, Florian Reynaud, Agnès, Maëlys, Alban, Denis, Yohan.... et le laboratoire de chromatographie en phase gaz.

Merci aux collègues de Malachite : Luis, Didier, Matthieu (les voisins/collègues de bureau), Romain, Madhi, Alberto, Sofien, Maïté, Sofia, Max, Leonel, la troupe de stagiaires, les secrétaires Martine, Clémence, Isabelle, Claire et Florence.

Cette expérience de thèse n'aurait pas été la même sans l'ADIFP, qui m'a permis de côtoyer des thésards tous plus géniaux les uns que les autres. Marie, Laure, Lilia, Jérémy, Vincent, Gabriel, Alex, Maria, Rim, Thibault, Guillaume, Régis, Déborah, Camille G., Manu, Cécile, Ferdaous, Alban, Agnès, Florine, Pierre. Je n'oublie pas les copines de lycée et amis CPEéens.

Enfin, merci à ma famille : mes parents Noël et Danielle, mon frère Jean-Yves sans oublier mon mari Antoine!

Table des matières

Résumé.....	3
Avant-propos.....	7
Table des matières.....	8
Glossaire.....	11
Introduction générale.....	13
Chapitre I : Généralités et état de l'art.....	15
Sommaire.....	16
1. Généralités sur le charbon.....	19
2. L'hydroliquéfaction directe du charbon.....	33
3. Impact de la charge et des conditions opératoires.....	41
4. Mécanismes réactionnels & interactions solvant-phase gaz-catalyseur.....	56
5. Modélisation.....	65
Conclusion.....	69
Chapitre II : Méthodologie et expérimentations.....	71
Sommaire.....	73
Introduction.....	75
1. Production des liquéfiats de charbon.....	77
2. Préparation et séparation des produits.....	82
3. Caractérisation des produits.....	88
4. Conditions opératoires étudiées au cours de l'expérimentation.....	94
5. Exploitation des données expérimentales.....	96
6. Essai de référence, reproductibilité et caractérisations détaillées.....	112
Conclusion.....	119
Chapitre III : Impact des conditions opératoires.....	121
Sommaire.....	123
Introduction.....	125
1. Effets des catalyseurs et du temps de réaction.....	127
2. Effet de la température.....	149
3. Effet de la pression d'hydrogène.....	159
Conclusion.....	168
Chapitre IV : Étude des interactions solvant-phase gaz-catalyseur.....	169
Sommaire.....	171
Introduction.....	172
1. Effets sur le bilan matière.....	174
2. Effets sur la qualité des produits.....	189
3. Effets sur les transferts d'hydrogène.....	200
Conclusion.....	204
Chapitre V : Modélisation cinétique.....	207

Sommaire	209
Introduction	210
1. Cinétique globale	211
2. Cinétique des sous-espèces (CHONS).....	229
Chapitre VI : Impact de la nature du charbon.....	237
Sommaire	238
Introduction	239
1. Caractérisation des charbons.....	240
2. Effets sur la structure-rendement des produits.....	245
3. Effets sur la qualité des produits	262
4. Effets sur les transferts d'hydrogène.....	269
Conclusion.....	274
Conclusion générale	275
Références	277
Annexes	289
1. Impact de la vitesse d'agitation.....	291
2. Performances de micro-distillation	292
3. Pollution des coupes gazoles.....	295
4. Données expérimentales chapitre III.....	300
5. Données expérimentales chapitre IV	307
6. Données expérimentales chapitre VI	314
7. Spectres IR des quatre charbons	318
8. Corrélations propriétés/réactivité des quatre charbons	321

Glossaire

Méthodes analytiques :

Acronyme anglais (ou français)	Explicitation (anglais)	Explicitation (français)
AED	Atomic Emission Detection	Détection d'émission atomique
DRIFT	Diffuse Reflectance Fourier-Transformed Infrared	
ESI	ElectroSpray Ionization	
FT-IR	Fourier-Transformed Infrared (spectroscopy)	(Spectroscopie) Infrarouge à Transformée de Fourier
GC	Gas Chromatography	Chromatographie en phase Gaz
GPC	Gel Permeation Chromatography	Chromatographie de Perméation de Gel
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	Chromatographie Liquide Haute Performance
LC	Liquid Chromatography	Chromatographie Liquide
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation	Désorption-Ionisation Laser assistée par matrice
MAS	Magic Angle Spinning	Rotation à l'angle magique
MS	Mass Spectrometry	Spectrométrie de Masse
NCD	Nitrogen Chemiluminescence Detector	Détecteur d'azote par Chimiluminescence
NMR (ou RMN)	Nuclear Magnetic Resonance	Résonance Magnétique Nucléaire
SAXS	Small Angles X-rays Scattering	Diffusion des rayons X aux petits angles
SANS	Small Angle Neutron Scattering	Diffusion de neutrons aux petits angles
SCD	Sulfur Chemiluminescence Detector	Détecteur de Soufre par Chimiluminescence
SEC	Size Exclusion Chromatography	Chromatographie d'Exclusion Stérique
SPE	Single Pulse Excitation	
TG	Thermogravimetry	Thermogravimétrie
TOF	Time-of-Flight (MS)	Analyseur à temps de vol
UV	Ultra violet (spectroscopy)	Ultra violet (spectroscopie)
XPS	X-ray Photoelectron Spectrometry	Spectrométrie photoélectronique X
XAS	X-Ray Absorption Spectroscopy	Spectroscopie d'absorption X
XRD (ou DRX)	X-Ray Diffraction	Diffraction de rayons X

Procédés :

IGCC	Integrated Gaseification
CTSL	Continuous Two Stage Liquefaction

EDS	Exxon Donnor Solvent	
SRC	Solvent Refined Coal	
ICL	Indirect Coal Liquefaction	Liquéfaction indirecte du charbon
DCL	Direct Coal Liquefaction	Liquéfaction directe du charbon

Molécules :

ATTM	Tetrathiomolybdate
DMP	Diméthylphtalate
NMP	N-métyl-2-pyrrolidinone
THF	Tetrahydrofurane
THN	Tétraline
C2-BT	Benzothiophène avec une chaîne alkyle à 2 carbones
C4-BT	Benzothiophène avec une chaîne alkyle à 4 carbones

Divers :

ASTM	American Society for Testing and Material	
HDT	Fraction "produits d'hydrotraitement" : H ₂ O, NH ₃ , H ₂ S, CO ₂ , CO	
GAZ	Fraction "gaz" : hydrocarbures de 1 à 5 atomes de carbones	
NA	Fraction "naphta"	
GO	Fraction "gazole"	
DSV	Fraction "distillat sous vide"	
RSV	Fraction "résidu sous vide"	
PAS	Fraction "préasphaltènes"	
AS	Fraction "asphaltènes"	
HL	Fraction "huiles lourdes"	
daf	Dried and ash free	Sec et sans cendres
maf	Moisture and ash free	Sans humidité et sans cendres
dmmf	Dried and mineral matter free	Sec et sans matière minérale
tep/j		tonne équivalent pétrole/jour
PRV		Pouvoir réflecteur de la vitrinite
SSL	Single Stage Liquefaction	Liquéfaction en une étape
TPL	Temperature Programmed Liquefaction	Liquéfaction à température programmée
TSL	Temperature Staged Liquefaction	Liquéfaction à température par paliers
DP		Méthode de Polanyi-Dubin
BET		Méthode de Brunauer, Emmet et Teller

Introduction générale

A l'échelle mondiale, le charbon est la première source d'énergie consommée, à l'origine de 40% de la production d'électricité, avec des réserves estimées à environ 112 ans au rythme de la production actuelle. Dans un contexte de raréfaction du pétrole, la liquéfaction du charbon apparaît comme une thématique de recherche stratégique dans l'optique de production de carburants diversifiés.

La voie directe de liquéfaction du charbon (DCL) permet notamment la transformation de cette ressource solide en un liquéfiat, qui par un traitement de raffinage approprié (hydrotraitement/hydroconversion) peut conduire à des bases carburants. Dans les procédés de type CSTL (Continuous Two Stage Liquefaction), la liquéfaction est réalisée en deux étapes dont la première consiste à « dissoudre » le charbon sous haute pression d'hydrogène (10-23 MPa) à 400-450°C, souvent en présence d'un catalyseur et dans un solvant donneur d'hydrogène. La seconde étape est dédiée à une hydroconversion du liquide primaire dont la coupe lourde est utilisée comme solvant de la première étape.

Les travaux de thèse présentés ici ont pour objectif d'apporter une meilleure compréhension des principaux phénomènes chimiques se déroulant lors de l'hydroliquéfaction du charbon.

Dans un premier temps, un état de l'art du sujet a été réalisé, présenté au chapitre I.

Cet état de l'art a permis de développer une méthodologie expérimentale adaptée à l'étude, présentée dans le chapitre II. Elle est centrée sur des expérimentations en autoclave permettant d'effectuer des bilans matière détaillés.

Cette méthodologie a tout d'abord été appliquée à l'étude de l'impact des conditions opératoires (catalyseur, température, pression), qu'il s'agisse du bilan matière ou des performances d'hydrotraitement. Les résultats sont rapportés au chapitre III.

Le chapitre IV quant à lui concerne l'étude des interactions solvant-phase gaz-catalyseur intervenant lors de la 1^{ère} étape (dissolution) ou de la 2^{ème} étape (conversion) de l'hydroliquéfaction du charbon.

Ensuite, les résultats expérimentaux présentés dans les parties précédentes ont été utilisés afin de développer un modèle cinétique présenté dans le chapitre V.

Enfin, une ouverture du sujet sera abordée dans le chapitre VI par une comparaison de la réactivité de quatre charbons, permettant de dégager des perspectives à ces travaux de recherche.

Chapitre I :

Généralités et état de l'art

Sommaire

Sommaire	16
1. Généralités sur le charbon	19
1.1. Les utilisations industrielles du charbon	19
1.1.1. Production de carburants par la voie indirecte	20
1.1.2. Production de carburants par la voie directe	20
1.2. Contexte énergétique.....	21
1.3. Impact du charbon sur l'environnement	23
1.4. Caractérisation analytique du charbon	24
1.4.2. Composition pétrographique.....	25
1.4.3. Les différentes classes de charbon	25
1.4.4. Propriétés physico-chimiques	26
Analyses élémentaires (<i>Ultimate Analyses</i>)	27
Analyses physiques (<i>Proximate Analyses</i>).....	27
Fraction minérale.....	28
Squelette hydrocarboné et aromaticité du charbon.....	29
Les hétéroatomes	31
1.4.5. Conclusion sur la caractérisation des charbons.....	31
2. L'hydroliquéfaction directe du charbon.....	33
2.1. Les réactions d'hydroliquéfaction.....	33
2.2. Les procédés d'hydroliquéfaction.....	34
2.3. La caractérisation analytique des liquéfiats de charbon.....	36
2.3.1. Fractionnement par distillation	36
2.3.2. Fractionnement par solvant.....	37
2.3.3. Caractérisation des liquéfiats de charbon.....	38
3. Impact de la charge et des conditions opératoires	41
3.1. Impact de la charge	41
3.1.1. Réactivité des différents macéraux	41
3.1.2. Réactivité en fonction du rang	42
3.1.3. Réactivité en fonction du taux de cendres.....	43
3.1.4. Autres effets de charge.....	44
Granulométrie.....	44
Séchage et impact de l'humidité.....	44
Prétraitement par gonflement	45
3.1.5. Conclusion	46
3.2. Impact des conditions opératoires.....	47
3.2.1. Temps de séjour	47
3.2.2. Température	48
Impact de la température sur les rendements	48
Impact de la température sur l'hydrogénation.....	49
Impact sur la qualité des produits.....	50
Lien avec les mécanismes réactionnels	51

Prétraitement thermique	52
3.2.3. Pression d'hydrogène	52
3.2.4. Autres paramètres opératoires	55
3.2.5. Conclusion	55
4. Mécanismes réactionnels & interactions solvant-phase gaz-catalyseur	56
4.1. Mécanismes réactionnels	56
4.1.1. Liquéfaction primaire : mécanisme d'homolyse	56
4.1.2. Liquéfaction primaire : mécanisme concerté	57
4.1.3. Conversion : mécanisme d'hydrocraquage, d'hydrotraitement	57
4.2. Catalyseurs de l'hydroliquéfaction du charbon	58
4.2.1. Autocatalyse par la matière minérale du charbon	58
4.2.2. Catalyseurs ajoutés	58
Catalyseurs au fer	59
Catalyseurs au molybdène	59
4.2.3. Conclusion sur les catalyseurs	60
4.3. Impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur la réaction	61
4.3.1. Solvant industriel et solvant d'étude	61
4.3.2. Impact du solvant sous N ₂ et sans catalyseur	62
4.3.3. Action simultanée de la phase gaz sur le solvant et le charbon	62
4.3.4. Effet de l'hydrogène gazeux	63
4.3.5. Conclusion	64
5. Modélisation	65
5.1. Modèle de Xu et Kandiyoti (1996)	65
5.2. Modèle de Douglas et al. (1994)	66
5.3. Équipe de Cronaeur et al.	66
5.3.1. Abichandani 1982 – Modèle global	66
5.3.2. Shah – Réactions d'élimination des hétéroéléments	67
5.4. Modèle de Brunson (1979)	67
5.5. Modèle de Gioia et al. (1993)	67
5.6. Conclusion	68
Conclusion	69

1. Généralités sur le charbon

Le charbon est une ressource connue depuis la plus haute Antiquité. Les premières lames en acier damassé (l'acier est un alliage de fer et de carbone provenant du charbon) existaient déjà probablement à l'époque d'Alexandre le Grand, au III^{ème} siècle av. J-C.

Le charbon a fortement marqué l'histoire du XIX^{ème} siècle avec la révolution industrielle : à cette époque, seul le charbon était capable de fournir les calories nécessaires aux machines à vapeur. Il devint ensuite le secteur phare de la lutte syndicale et des avancées sociales.

La matière première a donc connu de belles heures de gloire. Mais qu'en est-il aujourd'hui? Cette partie essaiera de répondre à cette question en effectuant tout d'abord un inventaire de ses utilisations industrielles, puis un état des lieux des enjeux énergétiques. Dans un second temps, une description d'un point de vue scientifique sera donnée, de manière à bien connaître ce charbon dont il sera question tout au long de la thèse.

1.1. Les utilisations industrielles du charbon

En 2006, la production mondiale de charbon était de l'ordre de 4050 Mt par an [1]. Il existe trois utilisations principales du charbon : la combustion (production d'électricité), la cokéfaction (production de fonte et d'aciers) et la conversion (production de carburants ou de produits chimiques), cette dernière voie restant encore marginale.

La principale utilisation du charbon est la production d'électricité, par combustion dans les centrales thermiques. Les plus répandues sont constituées d'une chaudière et d'une turbine à vapeur (Cycle de Rankine). La plupart sont de type "charbon pulvérisé", dans lesquelles le charbon est réduit très finement en poudre et injecté dans le foyer de la chaudière. Ce type de centrale a un rendement énergétique moyen de 29%. Les centrales les plus récentes possèdent un cycle vapeur supercritique, ce qui permet d'avoir des rendements atteignant 45%.

Une autre utilisation du charbon est la production de coke. Un coke est un carbonisat issu de charbon, concentré en carbone (95 à 99%/m). La réaction de cokéfaction consiste à éliminer les produits volatils du charbon, mais aussi à modifier sa structure par des étapes successives de fusion et de resolidification. Pour cela, un mélange de différents charbons (selon les propriétés désirées pour le coke) est broyé et travaillé pour former la pâte à coke, qui est ensuite enfournée durant 16 à 18 heures à 1000°C environ. Le coke ainsi produit peut par exemple être utilisé avec du minerai de fer dans des hauts-fourneaux pour donner de la fonte (alliage de fer et de carbone, précurseur de l'acier) par réduction des oxydes de fer.

La production d'électricité et la cokéfaction consomment la quasi totalité du charbon extrait chaque année. Cependant, le charbon peut aussi être utilisé pour la production de bases pétrochimiques et de carburants. Il existe deux voies principales de production de produits liquides issus du charbon [2] : la gazéification (ou voie indirecte) et la liquéfaction (ou voie directe).

Industriellement, ces différentes filières sont encore très marginales. Même avec un essor important, d'ici 2030, l'Agence Internationale pour l'Énergie estime qu'environ seulement 100000

teq/j de carburants ou bases pétrochimiques pourront être produits à partir de charbon, ce qui représentera seulement 1% de la capacité totale de raffinage mondiale [3].

1.1.1. Production de carburants par la voie indirecte

La voie dite "indirecte" (ICL : *Indirect Coal Liquefaction*) de production de liquides issus du charbon comporte principalement deux étapes : tout d'abord une étape de gazéification, puis une étape de synthèse [4].

De manière simplifiée, la gazéification [5] permet la production d'un gaz de synthèse (*syngas*), mélange composé de monoxyde de carbone et de dihydrogène, selon la réaction générale suivante :



Cette étape est parfois confondue avec la pyrolyse. Il s'agit de porter le charbon à haute température (800-1400°C), sous atmosphère inerte, ce qui permet d'obtenir des gaz, mais aussi des liquides (huiles). Le résidu solide peut être utilisé en cokéfaction. Le contrôle des conditions opératoires (pressions, températures) permet d'orienter la pyrolyse vers l'obtention majoritaire soit de liquide, soit de gaz.

Le syngas peut ensuite être utilisé pour les applications suivantes :

- Production d'électricité par combustion. Dans ce cas, il s'agit d'associer des turbines à vapeur (cf. combustion) et celles à gaz : on parle d'IGCC (*Integrated Gasification Combined Cycle*).
- Production de l'hydrogène, selon la réaction de gaz à l'eau (ci-dessous). Cette voie est très énergivore pour des rendements faibles.



- Production de bases chimiques, telles que l'ammoniac, le méthanol, l'acide acétique, le diméthyléther (DME).
- Production de carburants paraffiniques par la réaction de Fischer-Tropsch :



1.1.2. Production de carburants par la voie directe

La liquéfaction directe (DCL : *Direct Coal Liquefaction*) permet d'obtenir, entre 400 et 450°C, sous pression d'hydrogène et dans un solvant donneur d'hydrogène, un liquéfiant valorisable en carburant grâce à un raffinage spécifique [4]. C'est l'étude de cette dernière voie qui fait l'objet de cette thèse, elle sera donc détaillée dans les parties suivantes. Cette technologie est relativement ancienne, puisque le premier brevet sur le sujet a été déposé par Bergius en Allemagne en 1913 [6].

1.2. Contexte énergétique

Les trois principales utilisations du charbon (production d'électricité, cokéfaction et production de carburants) sont principalement liées au secteur de l'énergie. Cette partie vise à établir la place du charbon comme source d'énergie, afin de montrer son intérêt à moyen terme en tant que substitut au pétrole.

En 2007, le charbon assurait 27% du bilan énergétique primaire mondial, ce qui en fait une énergie presque aussi importante que le pétrole (Figure 1). En 2006, 4050Mt de charbon ont été extraites, correspondant à 38% d'augmentation sur les 20 dernières années [1].

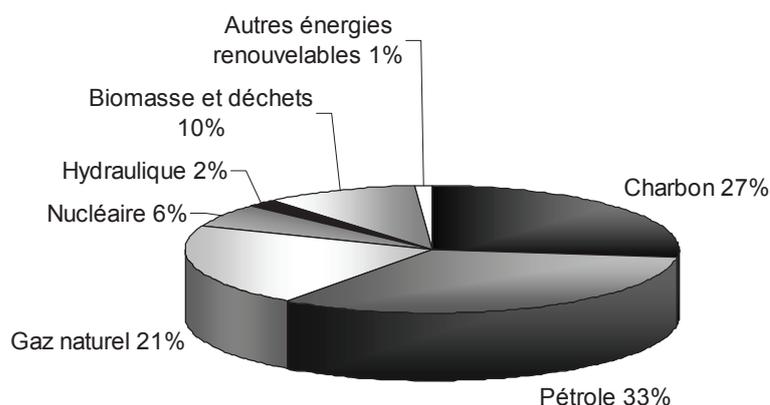


Figure 1 : Demande mondiale en énergie (2007). [7]

En ce qui concerne la production d'électricité, le charbon a fourni 40% de la demande mondiale en 2004 (Figure 2). La projection du WCI (*World Coal Institute*) montre que cette proportion devrait rester stable d'ici 2030. Cependant, si la proportion relative reste identique, la production en absolu devrait augmenter de 30% environ.

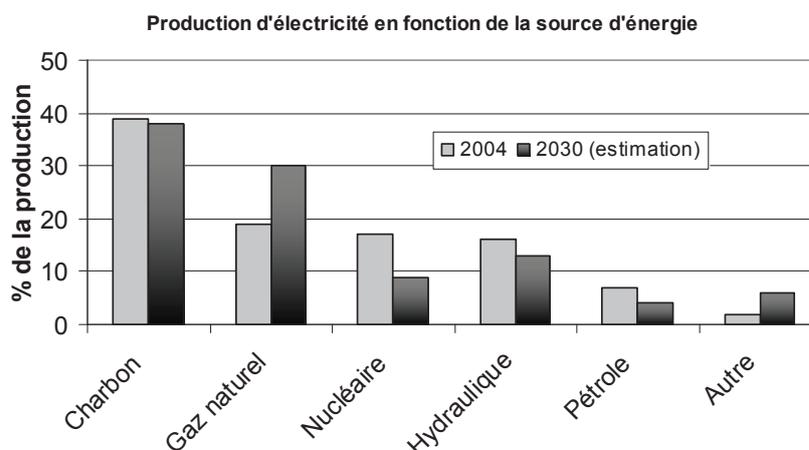


Figure 2 : Part du charbon dans la production mondiale d'électricité en 2001 et 2030 (projection WCI). [1]

Ainsi, l'augmentation de la production d'électricité et la nécessité de produire de nouveaux carburants indiquent que la consommation totale de charbon devrait croître significativement dans les prochaines années. Il est donc important de s'interroger sur la pérennité des réserves de charbon.

Les ressources mondiales prouvées dépassent les 1000 Gigatonnes (Gt), auxquelles pourraient être ajoutées 1770 Gt de ressources potentielles. Cela représenterait environ 145 ans de production au rythme de la production de 2005, soit plus que le pétrole (40 ans) ou le gaz naturel (65 ans) [7].

La distribution géographique de ces réserves est très différente de celle du pétrole. En effet, comme le montre la Figure 3, les trois zones Amérique du Nord, ex-URSS et Asie/Océanie renferment chacune 27 à 30% des réserves mondiales. De plus, les réserves de charbon fin 2005 sont concentrées dans six pays qui représentent à eux seuls 82% des réserves mondiales : les États-Unis, la Russie, la Chine, l'Australie, l'Inde et l'Afrique du Sud. Dans un climat géopolitique souvent tendu avec les pays producteurs de pétrole, on comprend l'intérêt de ces pays pour le charbon.

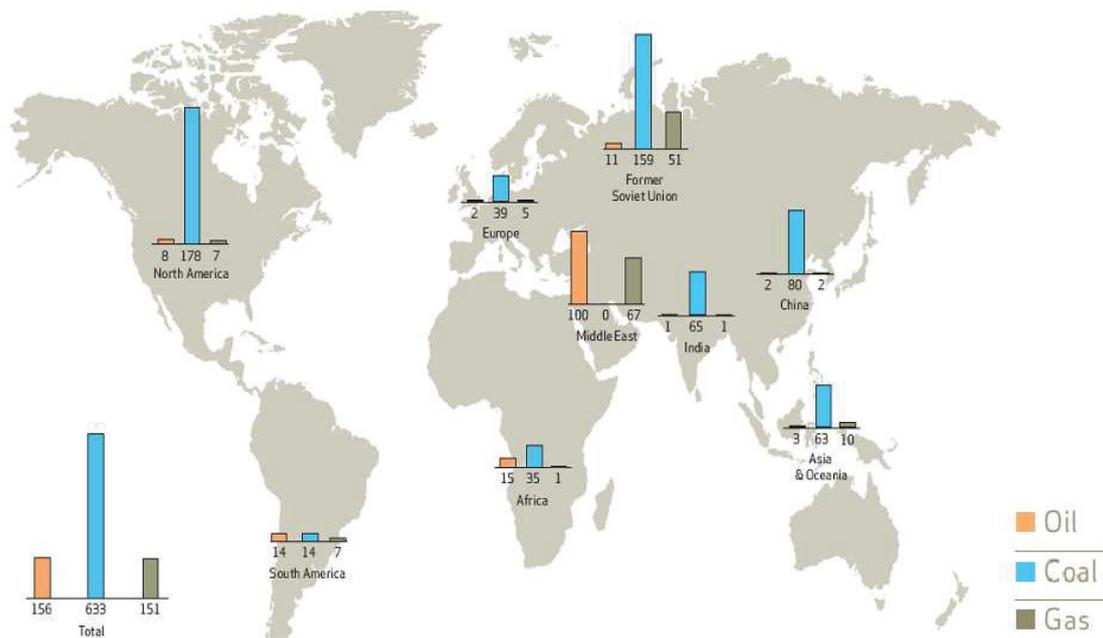


Figure 3 : Réerves mondiales en énergies fossiles (Gtep). [1]

1.3. Impact du charbon sur l'environnement

Comme le pétrole et le gaz, le charbon est une ressource fossile non renouvelable, dont l'utilisation massive a un fort impact sur l'environnement. Ainsi, le charbon est à l'origine de 70% des émissions de gaz carbonique du secteur de la production électrique, secteur qui représente actuellement près de 40% des émissions mondiales [7].

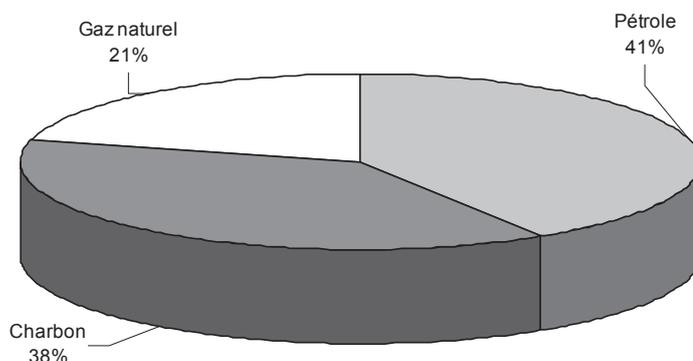


Figure 4 : Émissions mondiales de CO₂ en 2004 en fonction des sources d'énergie. [8]

Par unité d'énergie produite, la combustion du charbon émet 1.3 fois plus de CO₂ que le pétrole et 1.7 fois plus que le gaz naturel. Dans un contexte mondialisé de réduction des gaz à effet de serre, le développement d'énergies basées sur l'utilisation du charbon nécessite la mise en œuvre de technologies de captage et de stockage géologique du CO₂ sans lesquelles il sera difficile de contenir le réchauffement climatique.

En conclusion, le charbon est une ressource non renouvelable déjà très largement employée aujourd'hui, et dont les réserves sont encore suffisantes pour intéresser de grands consommateurs d'énergie tels que les États-Unis, la Chine ou l'Inde. Il est raisonnable de supposer que l'intérêt pour cet autre or noir sera croissant dans les prochaines années. Afin de limiter son impact sur l'environnement, il faudra lui associer des procédés de captage et de stockage du CO₂.

1.4. Caractérisation analytique du charbon

Le charbon est un matériau dont les propriétés de combustion ont été connues bien avant sa composition chimique. Tout comme le pétrole ou la biomasse qui sont également des ressources naturelles, le charbon ne peut être considéré comme un seul produit homogène de qualité figée. En effet, nous verrons dans cette partie que les mécanismes de sa formation tout d'abord, puis sa composition pétrographique, aboutissent à un classement des différents charbons. Enfin, la caractérisation de sa structure chimique, très variable, sera abordée.

1.4.1. Quelques notions sur la formation du charbon

La formation du charbon a commencé à la fin de l'ère primaire (250 à 300 millions d'années). La végétation, luxuriante dans certaines zones très humides, a été partiellement décomposée par l'air chargé en dioxyde de carbone. Des énormes quantités de débris végétaux se sont accumulées dans les eaux stagnantes de marécages et de lacs peu profonds subsidents, puis compactées par des sédiments alluvionnaires sur lesquels une nouvelle végétation s'est reconstituée, et le cycle a recommencé [188,189]. Un bassin houiller peut ainsi contenir plusieurs centaines de couches, correspondant à autant de cycles successifs. Le processus de houillification peut être divisé en deux étapes :

- *La diagenèse*, ou stade biochimique. Lors de cette période, la teneur en carbone sur matière sèche croît de 40-45% à plus de 60%, avec augmentation de l'aromaticité. Elle prend fin soit lorsque l'enfouissement du sédiment devient trop important (altération thermique prépondérante), soit lorsque l'acidité devient trop forte pour la survie des microorganismes.
- *La catagenèse* ou stade géochimique. Lors de cette étape, des transformations physico-chimiques ont lieu, sous l'influence prépondérante des facteurs de température et de temps.

Afin de mieux comprendre la structure du charbon, Whitehurst et al. [9] se sont intéressés aux matières végétales à l'origine du charbon (Figure 5). Les celluloses, les tannins et les lignines comportent des groupements alcools. Les terpènes et cires présentent des groupements carboxyliques.

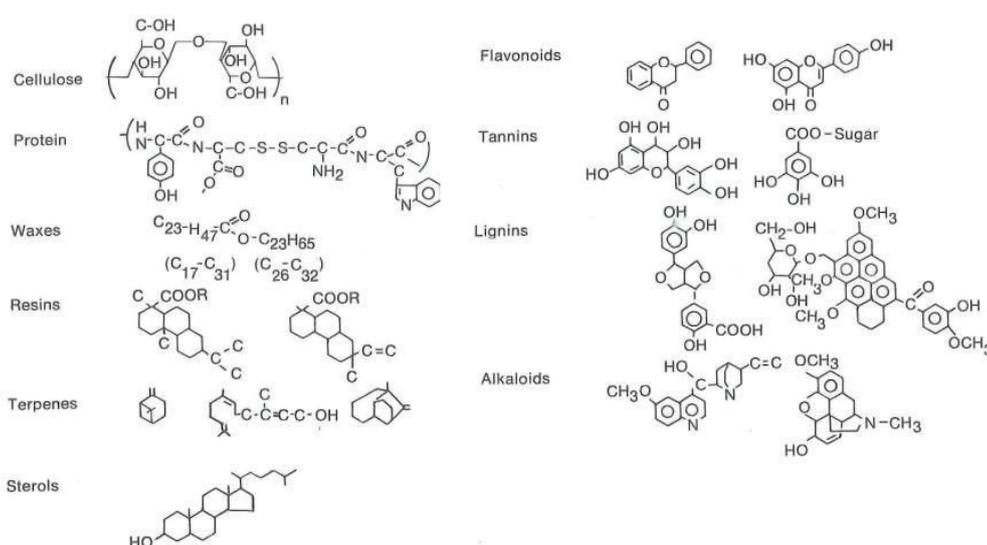


Figure 5 : Structures chimiques des principaux précurseurs du charbon. [9]

1.4.2. Composition pétrographique

La formation du charbon est un phénomène lent, sensible aux conditions environnantes, ce qui explique également l'hétérogénéité de sa structure. Il se compose d'une fraction organique et d'une fraction minérale, dont les proportions varient fortement en fonction de son origine (voir partie 1.4.4 p 26). A l'œil nu, l'apparence macroscopique des charbons humiques permet de distinguer quatre composants dans la fraction organique, appelés lithotypes et caractérisés par le suffixe -ain : vitrain, clarain, fusain et durain (Tableau 3).

Lithotype	Caractéristiques macroscopiques
Vitrain	noir, brillant, lisse, souvent fissuré, cassure conchoïdale
Clarain	semi-brillant, noir, bandes brillantes et mates finement interstratifiées
Fusain	tendre et friable, noir à éclat soyeux, fibreux, tache les doigts
Durain	Gris à brun noirâtre, dur, éclat mat à gras

Tableau 3 : Lithotypes des charbons humiques. [10]

A l'examen microscopique en lumière réfléchie, il est possible de distinguer trois composants, appelés groupes de macéraux, présentant différents niveaux de gris : la vitrinite en gris moyen, l'exinite (parfois aussi appelée liptinite) en noir ou brun et l'inertinite en gris clair ou blanc. Dans ces principaux groupes de macéraux, les structures observées sont ensuite classées en microlithotypes et submacéraux, mais ce niveau de détail ne sera pas abordé dans ce travail.

La vitrinite provient principalement des éléments structuraux des végétaux, composés de lignine et de cellulose : racines, troncs, écorce, tissus vasculaires des feuilles. Elle constitue en partie « l'enrobage » des autres macéraux et matières minérales. Ce groupe est majoritaire (teneur supérieure à 66%*m/m*) pour la plupart des charbons de l'hémisphère nord, dits de type « vitriques ».

L'exinite est issue entre autres des enveloppes externes des spores végétales et grains de pollens, des épidermes de feuilles, de différents matériaux résineux ou encore d'algues.

L'inertinite quant à elle comprend des tissus végétaux oxydés (issus de la carbonisation incomplète par le feu ou de la dégradation bactérienne, ou de l'action des champignons) et des sclérotides des champignons. Ce groupe est majoritaire (teneur supérieure à 33%*m/m*) pour la plupart des charbons de l'hémisphère sud, dits de type « fusiques ».

La composition des différents macéraux a été étudiée notamment par White et al. [11], à l'aide de méthodes d'analyses élémentaires ou physiques, de microscopie, de dilatométrie, de pétrologie et de spectroscopie infrarouge. Des données d'analyses élémentaires sont disponibles [9,12], ainsi que des analyses structurales (répartition des fonctions oxygénées). Il en résulte que l'hétérogénéité du charbon complique sa caractérisation, chaque macéral ayant une composition et des propriétés différentes. De plus la composition chimique des macéraux change avec l'accroissement de la houillification. Des détails seront donnés dans les parties ultérieures. La détermination des teneurs en macéraux fait l'objet de normes, notamment les normes ASTM D2799 et ISO 7404-33. La séparation des différents macéraux se fait le plus souvent par centrifugation dans le chlorure de césium, les macéraux n'ayant pas les mêmes densités [11].

1.4.3. Les différentes classes de charbon

Il vient d'être expliqué que le charbon possède une structure hétérogène car tous les charbons n'ont pas subi ni la même durée, ni les mêmes conditions d'houillification (en plus d'une origine végétale potentiellement différente). Les charbons sont donc plus ou moins matures et peuvent être classés par rang. Les charbons les moins matures sont les lignites, puis par ordre croissant se trouvent les charbons sub-bitumineux et bitumineux, et les anthracites.

Plusieurs paramètres permettent d'identifier le rang auquel un charbon appartient, tels que la teneur en carbone, le pouvoir calorifique ou le pouvoir réflecteur de la vitrinite, qui augmentent avec le rang. La teneur en matière volatile et la teneur en eau, au contraire, diminuent avec le rang.

Le pouvoir réflecteur de la vitrinite (PRV) ou réflectance de la vitrinite est le rapport entre la quantité de lumière réfléchiée par la vitrinite et celle réfléchiée par une référence. Comme la vitrinite est anisotrope, ce rapport dépend de l'angle d'observation, c'est pourquoi une valeur moyenne sur quelques centaines de points d'observation est généralement utilisée (norme ASTM D2798).

La Figure 6 montre à titre d'exemple deux classifications : celle selon la norme ASTM B388 se base sur les matières volatiles et le pouvoir calorifique et celle selon la norme NF-M10-001 se base sur la teneur en matières volatiles et l'indice de gonflement.

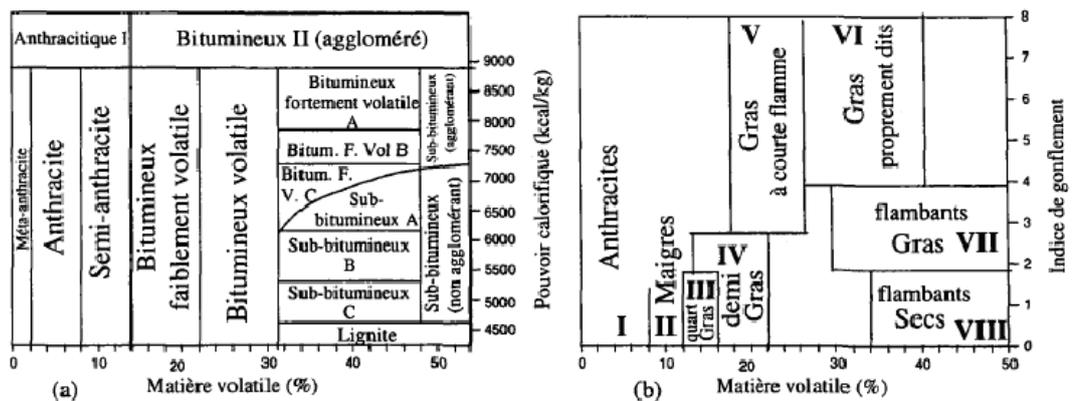


Figure 6 : Classification selon la norme américaine ASTM D388 (a) et française NF-M10-001 (b).

De plus, l'augmentation du rang dans la classification s'accompagne de modifications des propriétés, notamment visuelles (couleur, réflexion de la lumière), mécaniques (dureté, résistance mécanique) et physiques (porosité, perméabilité).

Les réserves mondiales de charbon sont constituées de 17% de lignite, 30% de subbitumineux, 52% de bitumineux et 1% d'anhracite [7]. L'impact du rang du charbon sur sa liquéfaction sera décrit p 41.

1.4.4. Propriétés physico-chimiques

Les caractérisations pétrographiques présentées précédemment ne donnent pas d'informations sur la structure chimique d'un charbon, notamment sur la composition de sa fraction organique. Cette partie a pour but de mettre en évidence les techniques ayant déjà été utilisées pour répondre à cette problématique.

Afin de comparer les données de différents auteurs, il est nécessaire de prendre en compte les bases sur lesquelles les analyses ont été effectuées. En effet, elles peuvent être réalisées sur le charbon "brut", qui contient toute son humidité et toutes ses cendres, ou sur le charbon sec et sans cendres. Les sigles suivants sont alors utilisés : "daf" (*dried and ash free*), "maf" (*moisture and ash free*) et "dmmf" (*dried and mineral matter free*). Les notions de charbon sec (dried) et sans humidité (moisture free) sont équivalentes. Les notions de charbon sans cendres (ash free) et sans matière minérale (mineral matter free) sont approximativement les mêmes, comme cela sera exposé en page suivante.

Il est à noter qu'une vaste campagne de caractérisation des charbons a été lancée aux États-Unis dans les années 1990. Huit charbons dits de référence ont été sélectionnés (*Argonne premium coal*) et utilisés comme base d'expérimentations de liquéfaction [13]. C'est le cas notamment de l'Illinois n°6, qui servira de référence au cours de la thèse présentée ici.

Les propriétés physico-chimiques qui seront abordées ici sont parmi les plus courantes pour le charbon : il s'agit des analyses élémentaires (*ultimate analyses*), des analyses physiques (*proximate analyses*) et de la détermination de la composition de la fraction minérale.

Analyses élémentaires (*Ultimate Analyses*)

Les analyses élémentaires donnent une indication sur la composition chimique du charbon. Le Tableau 4 présente des exemples d'analyses élémentaires C,H,O,N,S (carbone, hydrogène, oxygène, azote, soufre, les cinq éléments les plus abondants dans les matrices organiques). La composition du charbon varie en fonction du rang et de l'origine. Les hautes teneurs en oxygène s'expliquent par la présence de composés fortement oxygénés dans les composés précurseurs du charbon (végétaux) (voir partie 1.4.1 p 24). Les teneurs en azote, plus faibles, semblent aussi indiquer que cet élément provient des précurseurs végétaux. Le soufre, quant à lui, provient des microorganismes présents lors de la sédimentation, qui réduisent les sulfates présents dans le milieu environnant en ions HS⁻, ces derniers s'incorporant dans le charbon en réagissant avec les composés oxygénés.

Élément	Rang	Teneur massique en élément, pour le charbon (base sèche et sans cendres) :					
		Lignite	Lignite	Sub-bitumineux	Bitumineux	Bitumineux	Anthracite
	Provenance	Allemagne	Dakota	Montana	Illinois	Chine	Allemagne
C	%m/m	67.5	71	76.4	78.4	84.4	91.8
H	%m/m	5.0	4.3	5.6	5.4	4.4	3.6
O	%m/m	26.5	23.5	14.9	9.9	9.5	2.5
N	%m/m	0.5	1.1	1.7	1.4	0.9	1.4
S	%m/m	0.5	0.4	1.4	4.9	0.8	0.7

Tableau 4 : Exemples d'analyses élémentaires de charbons. [5]

Les analyses élémentaires appliquées aux charbons font l'objet de méthodes analytiques normalisées, par exemple la norme ASTM D3176 (Ultimate analyses), qui renvoie aux normes D3178 pour l'analyse du carbone et de l'hydrogène, D3179 pour l'azote et D3177, D2492 et D4239 pour le soufre.

D'autres éléments chimiques sont aussi présents dans le charbon, minoritairement, et se trouvent principalement dans la fraction minérale. Leurs teneurs dépendent elles aussi du rang du charbon considéré (voir ci-dessous).

Analyses physiques (*Proximate Analyses*)

Il a été vu en partie 1.4.3 que le rang d'un charbon dépend de paramètres tels que le pouvoir calorifique ou la teneur en carbone. Les "*Proximate Analyses*" du charbon permettent également de définir son rang. Il s'agit du taux d'humidité, du taux de matières volatiles, du taux de cendres et du taux de carbone fixe. Le Tableau 5 présente des valeurs typiques de ces analyses en fonction du rang du charbon. Il est à noter que le carbone fixé représente le complément à 100%m/m des quatre

analyses précédemment citées. Elles font l'objet de normes, notamment ASTM D3172 et D5142 (*Proximate Analyses*), D3173 et D3302 (Humidité), D3174 (Cendres) et D3175 (Matières Volatiles).

Rang	Teneur massique exprimée en %m/m			
	Humidité	Matières volatiles	Cendres	Carbone fixe
Lignite	38.8	25.7	6.1	29.4
Subbitumineux	21.8	32.3	8.6	37.3
Bitumineux	3.0	34.1	12.0	50.8
Bitumineux	0.7	41.7	7.0	50.6
Anthracite	3.1	5.1	10.0	81.8

Tableau 5 : Exemples de Proximate Analyses de charbons. [9]

Fraction minérale

En dehors de la fraction organique, le charbon se compose aussi d'une fraction minérale. Il faut distinguer la teneur en matières minérales du taux de cendres, qui peuvent être quelquefois confondus. En effet, la mesure de ce dernier nécessite une combustion impliquant une perte de poids (dégagement d'eau des aluminosilicates, de dioxyde de carbone par décomposition des carbonates et par transformation des sulfures en oxydes).

En première approximation, il est possible d'adopter la règle suivante pour relier la teneur en matières minérales à la teneur en cendres :

$$MM = 1.1 \times Ce \quad \text{Équation 4}$$

avec : MM : teneur en matières minérales (%m/m)
Ce : teneur en cendres (%m/m)

Afin de déterminer la composition de la fraction minérale, l'échantillon subit le plus souvent un procédé LTA (*Low Temperature Ashing*), qui permet l'élimination de la fraction organique sans modifier de manière notable la partie inorganique. Les principaux minéraux peuvent ensuite être déterminés par des méthodes de spectroscopie Infrarouge, FT-IR (*Fourier-Transformed Infrared*), ou de DRX (Diffraction des rayons X) [14,15].

Une analyse quantitative des minéraux d'un charbon Illinois n°6 par FT-IR est donnée en Tableau 6, montrant que ses minéraux principaux sont le quartz et la pyrite.

Minéral	Teneur massique en minéral, en %m/m dmmf	Minéral (suite)	Teneur massique en minéral, en %m/m dmmf
Kaolinite	9	Illite	11
Gypse	11	Montmorillonite	12
Quartz	22	Pyrite	18
Calcite	Trace		

Tableau 6 : Analyse quantitative des constituants minéraux d'un charbon Illinois [14].

L'analyse des composés minéraux fait l'objet de normes ASTM comme le dosage des éléments majeurs et mineurs dans les résidus de combustion du charbon (D3682 et D4326), les analyses des éléments à l'état de traces (D3683) et le dosage du mercure (D3684).

Squelette hydrocarboné et aromaticité du charbon

Les analyses élémentaires donnent des informations sur la composition chimique du charbon, mais pas sur sa structure chimique. Pour décrire celle-ci, d'autres techniques ont été utilisées.

Des études en DRX réalisées dans les années 50 ont mis en évidence des régions du charbon où le carbone est ordonné et d'autres où il est amorphe. Van Krevelen montre que les parties ordonnées sont constituées d'un squelette carboné arrangé dans des systèmes aromatiques plans ordonnés parallèlement, la quantité de matière ordonnée croissant avec le rang du charbon.

Ces systèmes polycycliques condensés forment des "unités monomères", reliées entre elles dans la macromolécule soit par des liaisons directes C-C, soit par l'intermédiaire de ponts, souvent éther. Les « unités monomères » peuvent être identifiées par pyrolyse ou par oxydation ménagée.

L'étude du squelette carboné en RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) a permis de caractériser les atomes de carbone et d'hydrogène du charbon. En RMN ^1H , la méthode "classique" de Brown et Ladner [16] permet de calculer l'aromaticité f_a , le degré de substitution σ et le degré de condensation ρ selon les équations suivantes.

$$f_a = \frac{C - \frac{H_\alpha}{x} - \frac{H_\beta}{x} - \frac{H_\gamma}{3}}{C} \quad \text{Équation 5}$$

$$\sigma = \frac{\frac{H_\alpha}{x} + O}{\frac{H_\alpha}{x} + O + H_{ar}} \quad \text{Équation 6}$$

$$\rho = \frac{\frac{H_\alpha}{x} + O + H_{ar}}{C - \frac{H_\alpha}{x} - \frac{H_\beta}{x} - \frac{H_\gamma}{3}} \quad \text{Équation 7}$$

avec :

- C : nb total d'atomes de carbone
- H_α : nb d'atomes d'hydrogène α
- H_β : nb d'atomes d'hydrogène β
- H_γ : nb d'atomes d'hydrogène γ
- H_{ar} : nb d'atomes d'hydrogène aromatique
- O : nb de groupements hydroxyls
- x : rapport atomique H/C

La RMN ^{13}C est difficile à utiliser à cause des effets d'anisotropie. L'utilisation de la technique MAS (*Magic Angle Spinning*), couplée à la SPE (*Single Pulse Excitation*) permet de résoudre ce problème, et de caractériser ainsi les atomes de carbone aromatique en différentes classes : atomes liés à un oxygène, alkylés, tertiaires ou condensés [17]. Grâce à cette technique, Solum et al. [18] ont établi un lien entre la fraction de carbone condensé et le nombre moyen d'atomes de carbone par unité monomère ou noyau aromatique. Le Tableau 7 présente ces résultats. Les charbons sont présentés par rang croissant. Le nombre d'atomes de carbone aromatique par noyau augmente avec le rang. Le poids moléculaire total d'un noyau dépend des groupements qui y sont rattachés.

Charbon	Fraction molaire des atomes de carbone condensé	Nombre d'atomes de carbone aromatique par noyau	Nombre de groupements attachés par noyau	Poids moléculaire total du noyau (Daltons)
North Dakota	0.17	9	3.2	277
Wyodak	0.29	14	5.6	410
Blind Canyon	0.31	15	5.2	359
Illinois n°6	0.31	15	5.0	316
Pittsburgh n°8	0.31	15	4.8	294
Stockton seam	0.29	14	4.9	275
Upper Freeport	0.36	18	5.2	302
Pocahontas	0.40	20	4.3	299

Tableau 7 : Caractérisation des noyaux aromatiques ou "unités monomères" de charbons (du plus bas au plus rang), par SPE/MAS ^{13}C -RMN. [18]

Ces résultats, obtenus en RMN, ont été corroborés par des études en FT-IR [9], en IR/UV [12]. Ces méthodes permettent de plus la caractérisation des liaisons C-O. La Figure 7 présente la distribution des atomes de carbone en fonction du rang du charbon. La part de carbone étheré est de plus en plus faible lorsque le rang augmente, et la part de carbone aromatique, au contraire, augmente. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés précédemment.

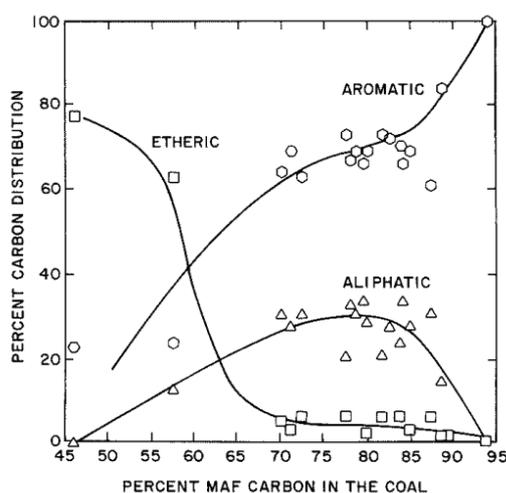


Figure 7 : Évolution des différents types de carbone en fonction du rang (base maf : moisture and ash free, équivalent à base dmmf). [9]

Les hétéroatomes

Le squelette hydrocarboné du charbon a été décrit ci-dessus mais il est important de noter que les charbons contiennent aussi des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote et le soufre.

L'oxygène apparaît principalement sous forme de phénols, d'acides carboxyliques et d'éthers. Le soufre se retrouve dans les dérivés du benzothiophène et l'azote dans des hétérocycles de type pyrrolique ou pyridinique. La Figure 8 présente de façon très schématique les différents groupements hétéroatomiques potentiellement présents dans les charbons.

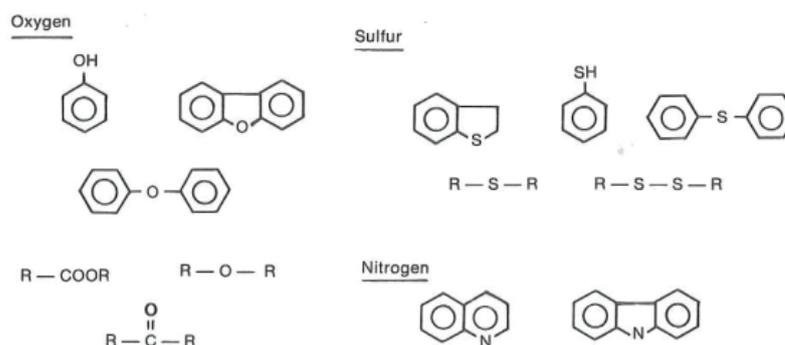


Figure 8 : Principaux groupements fonctionnels présents dans les charbons. [9]

1.4.5. Conclusion sur la caractérisation des charbons

Le charbon peut être décrit comme un ensemble de macromolécules complexes, formé d'une phase immobile et d'une phase mobile, dont la cohésion tridimensionnelle est assurée par des interactions aussi bien physiques que chimiques. Il est constitué d'un squelette hydrocarboné composé de petites unités naphthéno-aromatiques. Dans ces motifs sont incorporés les hétéroatomes sous forme d'alcools, d'éthers (furanes), d'acides carboxyliques, de thiophènes, ou encore de pyrroles et de pyridines. Le Tableau 8 ci-dessous résume les principales techniques de caractérisation utilisées pour les charbons. Il est à noter que Gupta [19] a réalisé en 2007 une revue très complète des différentes techniques de caractérisation appliquées aux charbons.

Type d'analyses	Méthodes ASTM	Techniques utilisées (normes ou autres)
Analyses élémentaires (<i>Ultimate Analysis</i>)	C,H,O,N,S	D3176
	C,H	D3178
	O	
	N	D3179
	S	D3177, D4239
Analyses physiques (<i>Proximate Analysis</i>)	Traces	D3683
	Humidité	D3173
	Matières Volatiles	D3175
	Cendres	D3174
Analyses structurales	Carbone fixe	D3172
	Squelette aromatique	
	Groupements fonctionnels	
		Récapitulatif des normes ci-après
		Combustion et absorption
		Complément à 100 de C,H,N,S
		Conversion en sels d'ammonium distillés et titrés
		<i>Total</i> : Méthode d'Eschka, Combustion + IR <i>Pyrritique</i> : calcul stœchiométrie avec Fe <i>Sulfate</i> : extraction par HCl puis gravimétrie
		Absorption atomique
		Séchage en four , Thermogravimétrie
		Thermogravimétrie
		Combustion, Thermogravimétrie
		Complément à 100 des précédentes
		RMN ¹³ C, ¹ H ; FT-IR / IR-UV ; DRX
		<i>Oxygène</i> : pyrolyse puis TG-FTIR, IR, XPS <i>Azote</i> : XPS <i>Soufre</i> : XAFS

Tableau 8 : Résumé des techniques utilisées pour la caractérisation des charbons.

En conclusion, s'il existe de nombreuses méthodes normalisées pour les caractérisations globales, il n'en existe pas pour les caractérisations structurales. La littérature est vaste sur le sujet, et la structure des charbons n'est pas encore complètement décrite. Deux exemples de représentation moléculaire du charbon sont donnés en Figure 9 à titre illustratif.

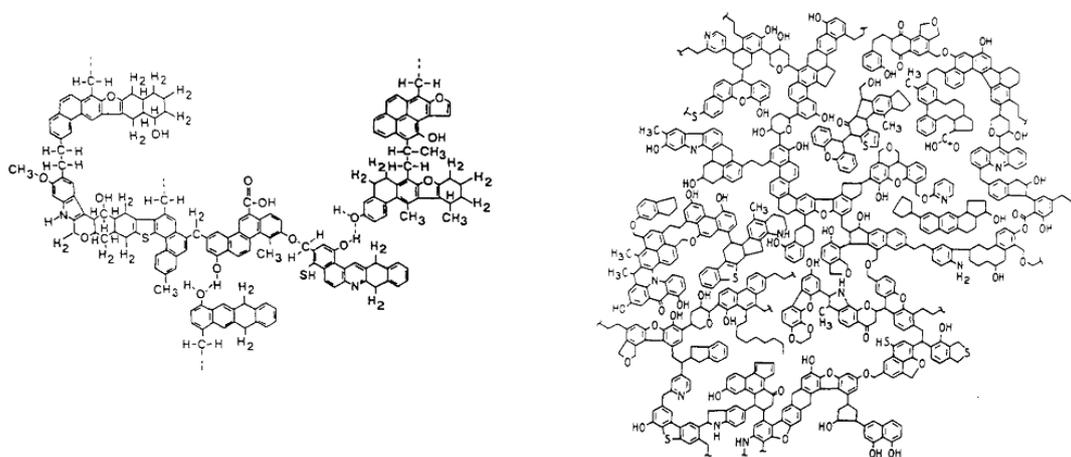


Figure 9 : Représentations structurales du charbon : à gauche: Solomon 1981 ; à droite : Shinn 1984.

2. L'hydroliquéfaction directe du charbon

Dans la partie précédente, les charbons ont été décrits en présentant leurs principales propriétés ainsi que les techniques analytiques permettant d'y accéder. L'hydroliquéfaction directe avait aussi été brièvement présentée, aspect qui va maintenant être développé. Pour cela, les réactions chimiques seront tout d'abord étudiées, puis les différents procédés existants seront décrits, et enfin les produits, appelés liquéfiats, seront caractérisés.

2.1. Les réactions d'hydroliquéfaction

L'hydroliquéfaction directe du charbon vise à produire des liquides hydrocarbonés valorisables en carburants grâce à un post-traitement proche du raffinage pétrolier. Les matières premières potentiellement valorisables en carburants sont caractérisées notamment par leur rapport atomique H/C et O/C. Le diagramme de van Krevelen présenté en Figure 10 permet de visualiser ces rapports pour différents charbons, ainsi que ceux des carburants.

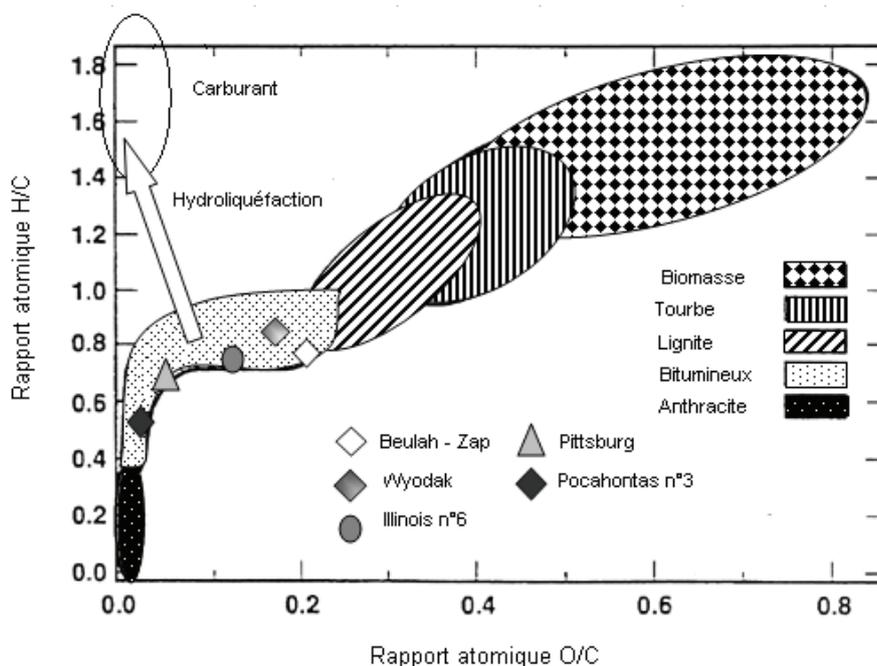


Figure 10 : Diagramme de van Krevelen. Modifié d'après [20].

Les réactions d'hydroliquéfaction consistent à hydrogéner du charbon pour augmenter le rapport H/C et à le désoxygéner pour diminuer le rapport O/C. Pour cela, les réactions s'opèrent sous forte pression d'hydrogène gazeux, à 400-470°C et en présence d'un solvant donneur d'hydrogène. Le

diagramme ne fait pas apparaître l'azote ni le soufre, mais idéalement, les produits devront être totalement désazotés et désulfurés si le but final est d'obtenir des carburants pour le transport.

Historiquement, la première production industrielle de carburants ex-charbon par la voie directe a été rapportée par Bergius en 1913. Cette technologie est donc relativement ancienne. Elle a principalement été utilisée en Allemagne entre les deux guerres mondiales et jusqu'à la fin de la seconde. Dans les années 80, suite aux chocs pétroliers, d'importants investissements de R&D, notamment aux États-Unis, ont permis des études sur unités pilotes, mais ce n'est qu'en 2008 que la première installation industrielle moderne a démarré, en Chine. La compagnie Shenhua produit aujourd'hui 24000 b/j, principalement sous la forme de gazole [21].

2.2. Les procédés d'hydroliquéfaction

Les procédés de liquéfaction du charbon fonctionnent généralement selon le schéma présenté en Figure 11. Le charbon est broyé puis mélangé à un solvant donneur d'hydrogène pour réagir en une ou plusieurs étapes. Les produits de la réaction sont ensuite distillés. La coupe de distillat sous vide est ensuite recyclée et devient ainsi le solvant de la réaction. Les autres produits subissent des réactions de raffinage (notamment hydrotraitement) afin de devenir des carburants.

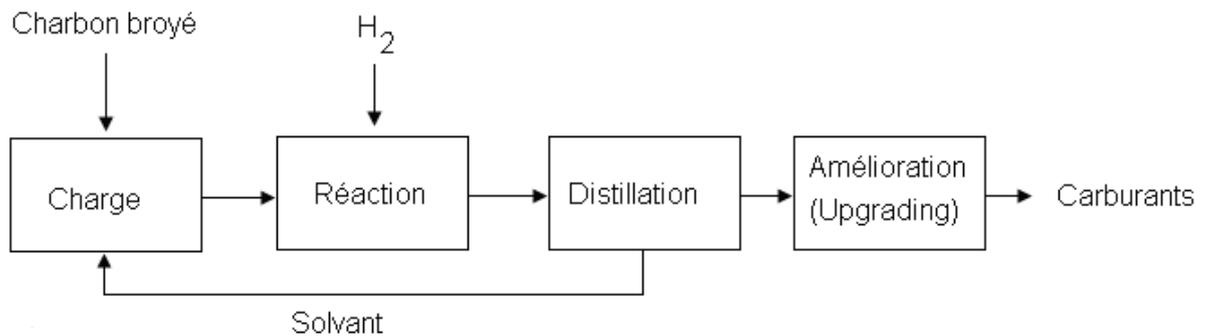


Figure 11 : Schéma simplifié des procédés d'hydroliquéfaction du charbon.

Deux types de procédés peuvent être distingués :

- Les procédés non catalytiques. Dans ce cas, le solvant donneur d'hydrogène est régénéré dans une unité externe. Les procédés SRC-1 (*Solvent Refined Coal*) et EDS (*Exxon Donor Solvent*) en sont des exemples.
- Les procédés catalytiques, qui permettent d'optimiser les rendements et la qualité des liquides. Le solvant est alors ré-hydrogéné simultanément à la liquéfaction. La liquéfaction est opérée à des pressions élevées (12-30 MPa) et des températures comprises entre 400 et 470°C. Les catalyseurs à base de cobalt, de molybdène, de fer, de nickel sont reconnus pour leurs très bonnes performances, tant pour l'hydrotraitement (élimination des hétéroatomes) que pour la régénération du solvant. Les procédés H-Coal et NEDOL en sont des exemples.

Il existe des procédés dits "une étape", tels que les procédés H-Coal ou Kohloel et des procédés "deux étapes", tels que le procédé CTSL (*Continuous Two Stage Liquefaction*). Dans cette dernière configuration, le premier réacteur est un réacteur dans lequel le charbon se liquéfie, et donne des liquéfiats très lourds. Le second est un réacteur de conversion, dans lequel les liquéfiats sont hydrogénés et craqués pour obtenir des produits plus légers, aux teneurs en hétéroatomes plus faibles.

Le Tableau 9 présente une liste des différents pilotes industriels d'hydroliquéfaction construits dans le monde depuis le 1^{er} choc pétrolier.

Pays	Procédé	Réacteur	Catalyseur	Capacité (t/j)	Période d'activité
USA	SRC-I	Slurry dissolvant	-	6	1974
	SRC-II	Slurry dissolvant	-	50/25	1974-1981
	EDS	Lit entraîné	Ni/Mo	250	1979-1983
	H-Coal	Lit fluidisé	Co-Mo/Al ₂ O ₃	600	1979-1982
	CTSL	Lit fluidisé	Ni/Mo	2	1985-1992
	HTI	Lit suspension	Fer	3	1990s
Allemagne	IGOR	Lit fixe	Boues rouges Ni-Mo/Al ₂ O ₃	200	1981-1987
	PYROSOL	Contre-courant	-	6	1977-1988
Japon	BCL	Lit fixe	Fer Ni-Mo/Al ₂ O ₃	50	1986-1990
	NEDOL	Lit fluidisé	Pyrite naturelle	150	1996-1998
UK	LSE	Réacteur agité, lit fluidisé	-	2.5	1983-1995
URSS	CT-5	-	Mo	7	1986-1990
Chine	Shenhua I	Lit en suspension	Fer	6	depuis 2002
	Shenhua II	Lit en suspension	Fer	3000	depuis 2004

Tableau 9 : Comparaison des différents pilotes industriels d'hydroliquéfaction du charbon. [22]

Bien qu'utilisant des réacteurs et des catalyseurs différents, ces pilotes permettent tous d'atteindre de très hautes conversions (90 à 97%/m/m), dans des conditions de température assez proches (440-470°C), mais de pressions variables (17 à 30 MPa). La consommation d'hydrogène est de l'ordre de 5 à 11%/m/m du charbon « daf » (dried and ash free : sec et sans cendres), ce que résume le Tableau 10.

	Unité	Procédé			
		HTI	IGOR	NEDOL	Shenhua
Charbon		Shenhua	Lignite Xianfeng	Shenhua	Shenhua
Température	(°C)	440-450	470	465	455
Pression	(MPa)	17	30	18	19
Débit de charge	(t/m ³ /h)	0.24	0.60	0.36	0.70
Conversion	(%/m/m daf)	93.5	97.5	89.7	91.7
C4+ huiles	(%/m/m daf)	67.2	58.6	52.8	61.4
Résidus	(%/m/m daf)	13.4	11.7	28.1	14.7
Consommation d'H₂	(%/m/m daf)	8.7	11.2	6.1	5.5

Tableau 10 : Principales conditions opératoires des procédés d'hydroliquéfaction du charbon. [22]

2.3. La caractérisation analytique des liquéfiats de charbon

La composition chimique des liquéfiats (tout comme celle du charbon) est complexe et pose de nombreux problèmes de caractérisation. En effet, il s'agit d'un mélange de molécules de tailles et de structures très variées, dont les proportions varient en fonction du charbon utilisé, du procédé et des conditions de production du liquéfiat. De plus, dans le cadre des essais en laboratoire, la réaction a souvent lieu dans un solvant "modèle" (généralement de la tétraline, molécule donneuse d'hydrogène représentant la coupe VGO utilisée industriellement). Les études sur liquéfiats de laboratoire (solvant modèle) et sur liquéfiats industriels (solvant industriel) ne peuvent donc pas être directement comparées. Dans cette partie, les différentes informations disponibles sur la caractérisation des liquéfiats seront passées en revue.

Comme les liquéfiats de charbon sont des mélanges complexes, il est nécessaire de les fractionner, afin d'isoler des familles de composés et de les analyser ensuite. Deux types de fractionnements sont rapportés ici : les distillations et les fractionnements par solvant.

2.3.1. Fractionnement par distillation

Le liquéfiat peut tout d'abord être fractionné par distillation, dans le cas où les recherches sont orientées vers des applications industrielles [23] [24] [25] [26]. En effet, les distillations nécessitent des volumes de liquéfiat importants qui ne peuvent être produits que sur des unités pilotes.

La Figure 12 donne un exemple de structures de rendement de distillation pour le pilote de Shenhua. Celles-ci sont assez sensibles aux conditions opératoires, non précisées dans l'étude [24].

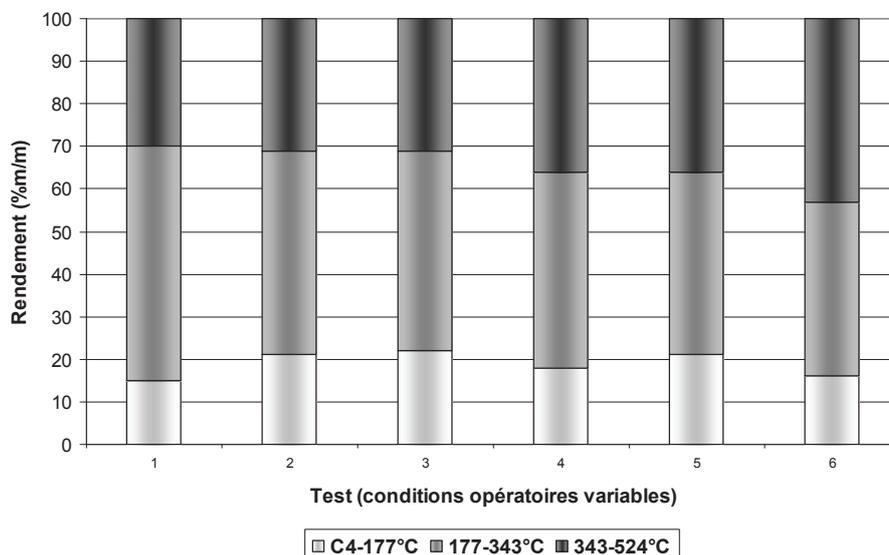


Figure 12 : Structure de rendement de distillation du procédé HTI de Shenhua. [27]

La coupe C4-177°C est une coupe naphta qui pourra être valorisée en essence ou servir de base pour la pétrochimie. Elle représente 15 à 22%/m du liquéfiat. La coupe 177-343°C est une coupe AGO (*Atmospheric Gas Oil*) qui sert à la production de kérosène et de gazole. Elle représente entre 30 et 55%/m du liquéfiat. Enfin, la coupe 343-524°C est la coupe VGO (*Vacuum Gas Oil*), recyclée pour servir de solvant à la réaction.

2.3.2. Fractionnement par solvant

Une autre approche de fractionnement consiste à effectuer des extractions liquide-liquide successives permettant de séparer le liquéfiant en fractions, grâce à des solvants de polarité différente. Les solvants utilisés et l'ordre dans lequel est effectuée l'extraction sont variables. Le Tableau 11 référence quelques méthodes utilisées dans la littérature.

Référence	Prétraitement	Schéma et Solvants (dans l'ordre d'utilisation)	Méthode
[28]	Centrifugation	Schéma C	Soxhlet
[29]	Centrifugation, Distillation de la tétraline	Schéma A (Hexane, Toluène)	Sonication
[30]	Aucun	Schéma B	Soxhlet
[31]	Aucun	Schéma D	Soxhlet
[32]	Distillation	Schéma A	Sonication

Tableau 11 : Quelques références de fractionnement par solvant.

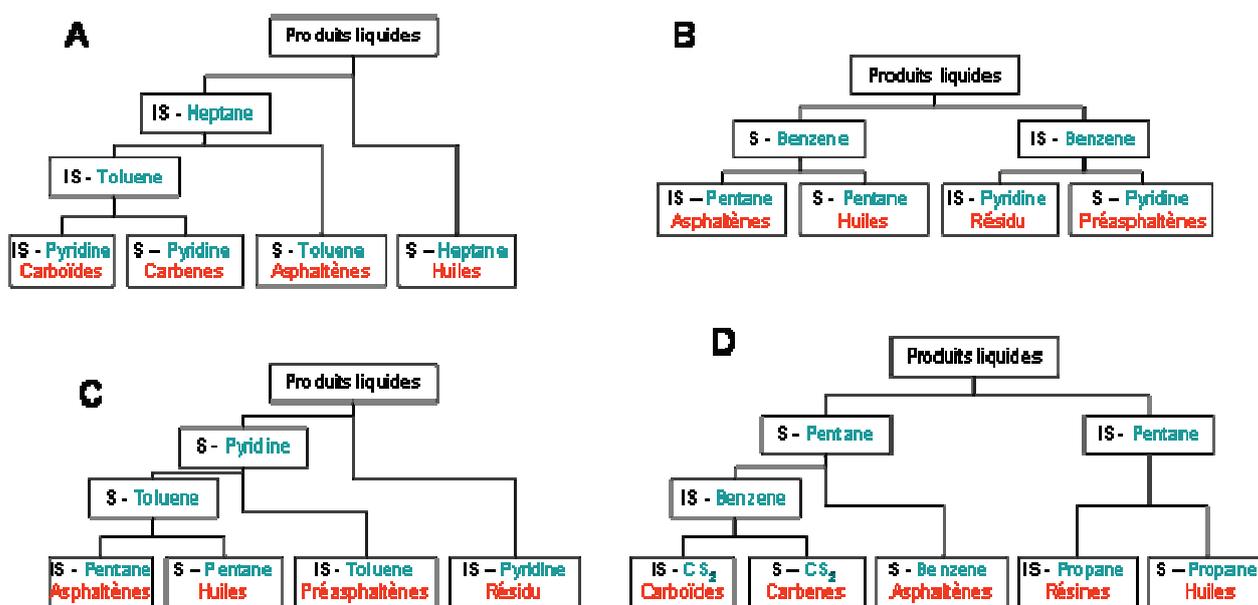


Figure 13 : Schéma de fractionnement par solvant. D'après [28-32].

Schultz et al. [33] comparent différents protocoles d'extraction et montrent qu'ils ne sont pas reproductibles entre eux. Des études réalisées par des équipes différentes ne peuvent donc pas être comparées entre elles.

Farcasiu et al. [34] listent quant à eux les problèmes inhérents à ce type de méthodes : la solubilité d'une substance dépend autant de la présence (ou de l'absence) des autres molécules du mélange que du solvant, ce qui impacte les résultats. De plus, même avec les meilleures techniques d'extraction, certains produits se distribueront entre chacune des phases. Ils proposent un autre type de fractionnement par solvant, utilisant la chromatographie préparative sur colonne à gel de silice, par élution séquentielle (SESC). Neuf solvants sont utilisés, permettant le fractionnement en familles de composés données dans le Tableau 12.

Fraction	Solvant d'éluion	Description classique	Composés majoritaires
1	Hexane	Huiles	Saturés
2	Hexane / 15% <i>m/m</i> Benzène		Aromatiques
3	Chloroforme	Huiles/Asphaltènes	Aromatiques polaires : N,O,S-Hétérocycles non basiques
4	Chloroforme/10% <i>m/m</i> Diethyl ether	Asphaltènes	Monophénols
5	Diethyl ether /3% <i>m/m</i> Ethanol	Asphaltènes/Composés multifonctionnels	N-Hétérocycles basiques
6	Méthanol	Composés multifonctionnels	Molécules >10% <i>m/m</i> d'hétéroatomes
7	Chloroforme / 3% <i>m/m</i> Ethanol		Polyphénols
8	THF / 3% <i>m/m</i> Éthanol		Molécules à haute teneur en O et N basique.
9	Pyridine / 3% <i>m/m</i> Éthanol		Non élués, composés non identifiés

Tableau 12 : Fractions obtenues par l'approche de Farcasiu et al.(SESC).[34]

Petrakis et al. [32,33] travaillent également à partir d'une élution SESC mais avec des solvants différents. Ces travaux de séparation et caractérisations très poussés ont permis de mieux connaître les espèces présentes dans les liquéfiats de charbon. Cependant, la reproductibilité des protocoles reste assez faible.

2.3.3. Caractérisation des liquéfiats de charbon

Presque toutes les techniques analytiques disponibles ont été appliquées à la caractérisation des liquéfiats de charbon.

La RMN (^1H et ^{13}C) a tout d'abord été largement utilisée pour déterminer la nature du squelette hydrocarboné. La présence d'une structure globalement aromatique et naphténo-aromatique a été montrée, ainsi que de chaînes aliphatiques. Les techniques chromatographiques telles que la GC (*Gas Chromatography*) et la GCxGC (chromatographie en phase gaz bidimensionnelle) ont ensuite permis de corroborer ces résultats, en identifiant les composés de manière plus précise, souvent en couplage avec la spectrométrie de masse. L'identification des hétéroatomes a été réalisée à l'aide d'analyses GC ou IR, toutes les variantes et évolutions de ces techniques étant possibles. L'oxygène est surtout présent sous forme de phénols et l'azote se retrouve incorporé dans les cycles (comme dans le charbon). Aucun détail de quantification ne sera donné ici. En effet, les résultats des auteurs dépendent trop du type de charbon employé pour obtenir les liquéfiats, du procédé, mais surtout de la technique de séparation utilisée pour séparer les fractions analysées. Le Tableau 13 présente quelques références d'auteurs, les techniques qui ont été utilisées et les principaux résultats obtenus.

Référence	Technique(s) analytique(s) utilisée(s)	Liquéfiat initial	Préparation de l'échantillon	Principaux résultats
[35] (et suivantes)	RMN	Extraits à 420°C par toluène supercritique	Huile/AS/PAS	Couplage RMN $^1\text{H}/^{13}\text{C}$. Observation de l'aromaticité et des chaînes aliphatiques.
[36]	GPC, IR	Pilote SYNTHOIL	Huile/AS/PAS puis acide/base et Séquence SESC de Farcaziu sur asphaltènes	Les auteurs déterminent les poids moléculaires de chaque fraction. Par IR, ils étudient la distribution relative des fonctions acides (-OH et -NH) dans les différentes fractions.
[37]	FT-IR	SCR	9 fractions de la Séquence SESC (Farcaziu)	Familles de composés présents dans chaque fraction. Qualitatif uniquement. Oxygénés et azotés.
[38]	RMN, IR,	SRC, HRI, SYNTHOIL	Asphaltènes, Fraction SESC d'asphaltènes	La triméthylsilylation des asphaltènes permet en RMN de quantifier les phénols. L'azote pyrrolique est quantifié par IR. L'oxygène (et l'azote) total est obtenu par analyses élémentaire. Les oxygénés non phénoliques sont par différence les éthers. Les azotés non pyrroliques sont par différence les azotés basiques.
[39]		Exxon	liquéfiat total	Densités, viscosités, tensions de surface.
[23]	RMN, FT-IR	SRC-II	Distillation puis Séquence SESC sur coupes 193-288°C et 288-482°C	Coupe 193-288°C : composés aromatiques à deux cycles, phénols, indoles et alcanes Coupe 288-482°C : composés tri ou tétra cycliques.
[40]	RMN, IR, MS	SCR-II	Séquence SESC d'une coupe lourde de distillation	Composés hétéroatomiques de l'azote (fractions basiques) et de l'oxygène (fractions acides et neutres). Aromaticité des fractions.
[41]	RMN, IR, GC-MS	SRC-II et H-Coal	Liquéfiat hydrotraité, fractionné acide/base puis fractions neutres en séquence SESC	Identifications de composés. Qualitatif.
[42]	RMN et analyses élémentaires	SCR-II	Séquence SESC d'une coupe lourde de distillation	Motifs structuraux principaux.
[43]	HPLC+UV	CONSOL HRI	Liquéfiat filtré sous pression atmosphérique	Détection des polycycliques aromatiques.
[44]	HPLC	HTI	Liquéfiat	Séparation et quantification des mono-bi-tri-tétra-aromatiques + composés polaires.
[45]	HPLC RMN ^{31}P		Molécules modèles	Phénols.

[46]	SEC, MALDI-TOF/MS	Pyrolyse	Goudrons	Informations quantitatives sur les familles et les composés.
[47]	GC-AED	NEDOL	Séquence SESC d'une coupe gazole de distillation	Identification des composés carbonés, azotés et soufrés.
[48]	RMN	Labo	Huile/AS/PAS	Présence de chaînes aliphatiques dans les fractions.
[49]	ESI-FT-ICR/MS	CONSOL	Extraits de charbon, Solubles à la pyridine d'un résidu de distillation, du liquide total	Distribution par "classes" d'hétéroatomes, notamment l'oxygène.
[50]	RMN, GC, GCxGC (AED, SCD, NCD)		PI-145°C, 145-220°C, 220-350°C	Composés hétéroatomiques du soufre et de l'azote. Structure globale aromatique et naphéno-aromatique.
[51]	Analyses élémentaires	Labo	Produits solubles et insolubles au THF	Analyses élémentaires sur les fractions asphaltènes, préasphaltènes...
[52]	GC-MS, GCxGC, SEC	British Coal Point of Ayr	Liquéfiat total?	Identification de composés et de dérivés du solvant avec une bonne résolution.
[24]	RMN, MS	CSTL?	Séquence SESC sur coupe 177-243°C	Structure aromatique et naphéno-aromatique, longues chaînes aliphatiques.
[53]	GC-AED		Fraction "neutre" d'un liquéfiat puis séparation de la fraction "O-PAC"	Identification et quantification des oxygénés dans les polycycliques aromatiques.
[54]	FT-ICR/MS	H-Coal?	VGO	Cycles polyaromatiques, Détection des composés hétéroatomiques.
[55]	GCxGC, ³¹ P RMN, FT-ICR/MS, UV	CTSL	Naphta, gazole	Focus sur les composés oxygénés
[56]	GCxGC, ¹³ C RMN	Labo	4 coupes de distillation	Compositions HL/AS/PAS sur chaque coupe, aromaticité des coupes.
[57]	Analyses élémentaires et ¹ H RMN	Labo	Fractions le liquéfiats séparées par solubilité	Aromaticité et analyses élémentaires, donnant une structure moyenne pour chaque fraction.

Tableau 13 : Quelques références de caractérisation analytique de liquéfiats de charbon.

3. Impact de la charge et des conditions opératoires

Après avoir étudié le charbon puis l'hydroliquéfaction de manière générale, l'influence du type de charbon sur sa réactivité en hydroliquéfaction va être montrée, ainsi que l'impact des conditions opératoires (température, pression, temps de séjour).

Pour évaluer les performances ou optimiser les réactions, il est nécessaire de distinguer deux aspects : l'impact sur les rendements d'une part, et l'impact sur la qualité des produits, c'est-à-dire leur composition chimique.

En ce qui concerne les rendements, les performances de la réaction sont souvent évaluées grâce à la conversion, qui peut avoir plusieurs définitions. Généralement, il s'agit du complément à 1 (ou à 100) du rapport de la masse de charbon non convertie sur la masse de charbon initiale. Sachant que les masses sont exprimées en base brute, sèche ou sans cendres, une comparaison entre les études est par conséquent difficile. Les structures de rendements en préasphaltènes, asphaltènes et huiles sont également souvent utilisées. La littérature rapporte beaucoup plus rarement des données sur les structures de rendement de distillation.

En ce qui concerne la qualité des produits, elle est évaluée principalement grâce aux teneurs en hétéroéléments ou aux analyses RMN.

3.1. Impact de la charge

3.1.1. Réactivité des différents macéraux

Les différences de réactivité des macéraux constituant le charbon ont été constatées de longue date. En cokéfaction, l'inertinite est réputée non réactive, d'où son nom. Given et al [58,59] ont séparé les macéraux par gradient de densité (voir partie 1.4.2 p 25) et préparé des mélanges aux teneurs connues. Ces mélanges ont ensuite été convertis pendant une heure, avec catalyseur, à 385°C et 24.1 MPa. Le solvant utilisé était une huile anthracénique avec un rapport massique solvant/charbon de 2/1. Les auteurs ont ainsi montré une corrélation entre la teneur en vitrinite + exinite (macéraux jusque là présumés réactifs) et la conversion en liquéfaction (Figure 14), confirmant les différences de réactivité observées en cokéfaction.

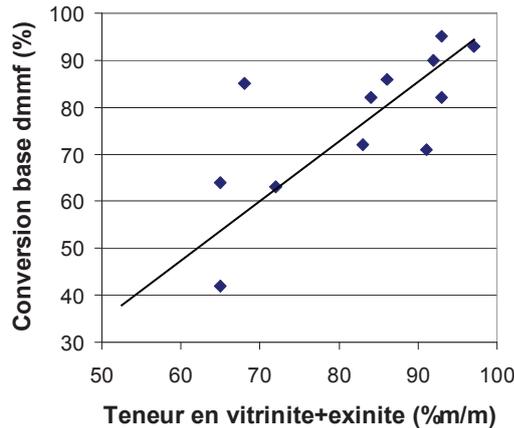


Figure 14 : Conversion en fonction de la teneur en vitrinite + exinite. Réaction à 385°C, 24.1 MPa, 1 heure pour un charbon bitumineux. [58,59]

De même, Neavel [60] a discuté de la réactivité des différents macéraux par observation des résidus non convertis. Il établit ainsi l'ordre de réactivité suivant : vitrinite>exinite>inertinite.

L'impact de la composition macérale sur la qualité des produits a été également étudié. Keogh et al. [61] ont séparé différentes fractions d'un même charbon (Lower Elkhorn) par gradient de densité pour récolter trois fractions riches respectivement en vitrinite, exinite et inertinite. Ils ont fait réagir 5g de charge pour 7.5g de tétraline à trois températures (385°C, 427°C et 445°C), sous 5.45 MPa (pression à froid) pendant 15 min. Ils montrent ainsi que pour des conversions basses, les trois macéraux conduisent aux mêmes teneurs en Huiles+Gaz, alors qu'à haute conversion, l'exinite conduit à des rendements en huiles plus élevées et l'inertinite à des rendements moins élevés. L'étude donne des analyses CHONS sur les huiles, asphaltènes et préasphaltènes (H/AS/PAS) et un fractionnement SAR (saturés, aromatiques, résines) sur les huiles. Ils montrent également un effet de synergie pour la réactivité des macéraux, puisque les sommes des conversions des macéraux seuls pondérées des compositions macérales sont inférieures à la conversion du charbon brut.

Cet effet de synergie n'est pas observé par Brodzki et al. [62]. En revanche, ils montrent également que l'exinite conduit à des rendements en huiles supérieurs, ce qui est expliqué par une réactivité supérieure provenant d'une étape de craquage "secondaire" (suivant la formation des radicaux). Ils montrent aussi une différence de composition moléculaire des huiles, avec la présence de plus de chaînes aliphatiques linéaires dans les huiles issues de la conversion de la vitrinite.

3.1.2. Réactivité en fonction du rang

Un autre paramètre impactant la réactivité des charbons, lié à la composition macérale, est le rang ou degré de houillification. Whitehurst et al. [9] ont rapporté une relation non linéaire entre la conversion et le rang du charbon, représenté par sa teneur en carbone (Figure 15). Cette conversion a été déterminée pour des temps de séjour faibles (3 minutes pour une quantité de charbon chargée de l'ordre du gramme), ce qui semble correspondre plutôt à l'étape de dissolution. Les charbons les plus réactifs sont ceux de rangs moyens, type subbitumineux ou bitumineux à haute teneur en matières volatiles.

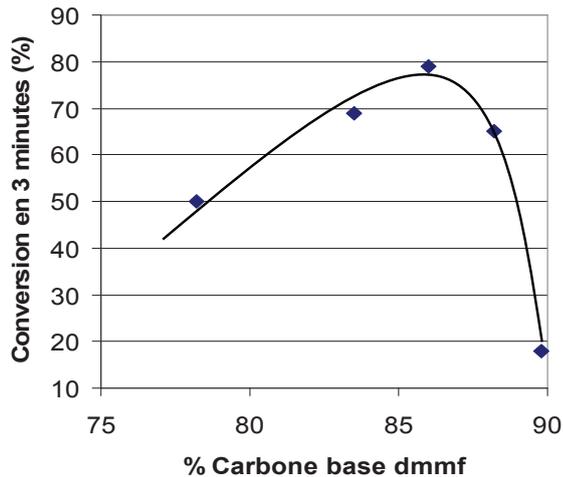


Figure 15 : Conversion en fonction du rang du charbon, ce dernier étant représenté par la teneur en carbone dans le charbon. [9]

Given et al. [53,54] obtiennent les mêmes tendances. Plus le rang augmente, plus le charbon est réactif, mais seulement jusqu'à une teneur en carbone de 85%*m/m* dmmf environ. Dans cette même série d'articles, des données qualitatives sont fournies en fonction du rang. Par oxydation sélective à l'acide pertrifluoroacétique, les produits de dégradation de huit charbons de rangs différents sont étudiés. Ils montrent ainsi que les rendements en diacides aliphatiques diminuent avec le rang du charbon. De plus, les analyses élémentaires et RMN des asphaltènes issus de ces mêmes charbons (liquéfaction à 427°C, sous azote pendant 30 min), montrent par exemple que la teneur en oxygène des asphaltènes varie linéairement avec le rang du charbon.

3.1.3. Réactivité en fonction du taux de cendres

Il est important de s'intéresser à la réactivité des charbons en fonction du taux de cendres. En effet, il sera vu en partie 4.2.1 p 58, que la partie minérale du charbon, contenant des éléments métalliques, a un effet auto-catalytique.

Whitehurst et al. [9] montrent que la conversion augmente avec la teneur en cendres, à partir d'un charbon subbitumineux (Wyodak) plus ou moins déminéralisé (Figure 16). La déminéralisation consiste en un traitement à l'acide, typiquement par HCl puis HF et à nouveau HCl. La température et les concentrations des acides ont été ajustées pour limiter l'altération de la partie organique du charbon. Ces travaux avaient été initiés par Radmacher (1955) et Bishop (1958).

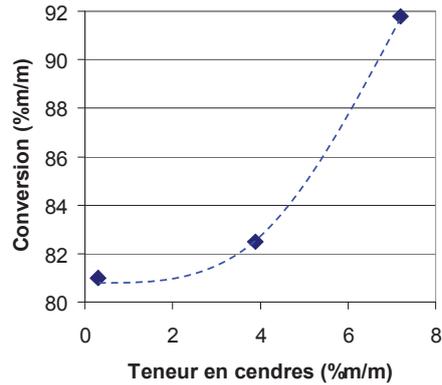


Figure 16 : Conversion en fonction de la teneur en cendres. [9]

3.1.4. Autres effets de charge

Granulométrie

Les travaux de Lytle et al. [7,56,57], de Derbyshire et al. [9,63] ou de Vitorovic et al. [64] indiquent que le broyage du charbon implique des différences de composition dans les différentes "fractions" collectées après broyages (et tamisages) successifs (Tableau 14).

En effet, le charbon étant composé de différents macéraux (de densité et de composition différentes), leur broyabilité aussi est différente. Des différences compositionnelles dans les différentes fractions du broyage sont donc logiquement observées. De plus, si les différents macéraux ont des réactivités différentes, le taux de cendres a également un impact, et celui-ci varie en fonction des fractions.

Il est donc difficile de déterminer si les différences de réactivité observées pour ces fractions proviennent d'un effet de la taille des particules ou bien de la variabilité de composition liée au broyage.

Élément	Teneur élémentaire (%m/m) des fractions de broyage (μm) pour 2 charbons :							
	Kentucky				Monterey (Illinois n°6)			
	<45	45-75	75-425	425-600	<45	45-75	75-425	425-600
C	69.99	66.91	64.63	66.92	64.57	63.09	69.96	69.10
H	4.31	4.43	4.27	4.42	3.74	3.89	4.30	4.20
O	10.07	10.89	10.39	10.03	9.15	8.65	10.42	10.01
N	1.46	1.55	1.64	1.65	1.14	1.31	1.28	1.26
S	2.43	3.45	3.97	3.08	4.71	6.26	4.02	3.93
Cendres	11.73	12.77	15.10	13.08	16.68	16.79	10.03	11.50

Tableau 14 : Analyses élémentaires de différentes fractions de broyage. [9]

Séchage et impact de l'humidité

Song et al. [65] rapportent que les charbons séchés sont moins réactifs, car ayant subi des changements de structure. De plus, des tests avec et sans catalyseur ont été effectués et ont montré que

l'effet du séchage est plus important sur les réactions non catalysées. Deux types de séchage, l'un sous vide et l'autre à l'air sous pression atmosphérique, permettent de distinguer l'effet du séchage de celui de l'oxydation. Le séchage (découplé de l'oxydation) a une influence, tout comme l'oxydation (Figure 17).

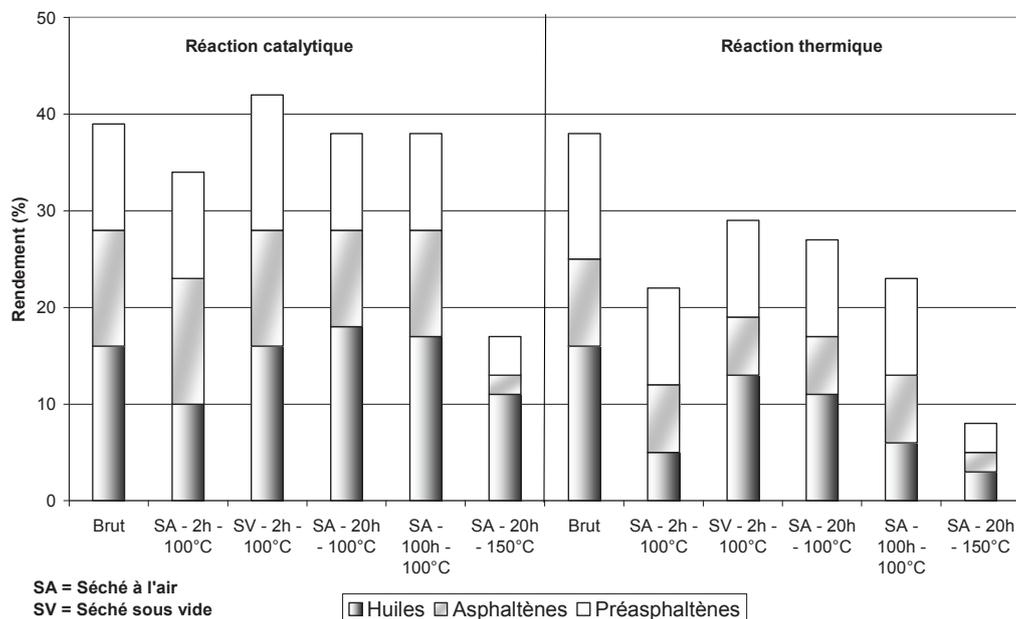


Figure 17 : Influence du séchage sur les structures de rendement (350°C, tétraline). [65]

L'humidité du charbon peut également avoir un impact, positif dans le cas d'une fragilisation des ponts éthers du charbon ou négatif par désactivation du catalyseur [66].

Prétraitement par gonflement

Afin d'améliorer la réactivité des charbons, des prétraitements par gonflement ont été étudiés. Il s'agit de mélanger le charbon à un solvant, en le chauffant à des températures comprises entre 40 et 250°C pendant plusieurs heures.

Le prétraitement par des solvants organiques a été étudié par Hu et al. [61] qui pensent que le gonflement facilite les transferts internes d'hydrogène dans les premières minutes de la dissolution, et évite les réactions de recombinaison. Pinto et al. [67] pensent que le gonflement par solvant permet d'augmenter la porosité du charbon et donc l'activité catalytique, dans le cas où le catalyseur est homogène et peut pénétrer dans les pores du charbon. La Figure 18 montre un accroissement global de la conversion (réaction à 400°C avec ppH₂ initiale de 7.9 MPa, réaction d'une heure). Le solvant est enlevé avant la réaction. Trois solvants de pré-gonflement ont été testés : l'éthanol, le THF et le TBAH (hydroxyde de tetrabutylammonium), ce dernier augmentant le rendement en huiles.

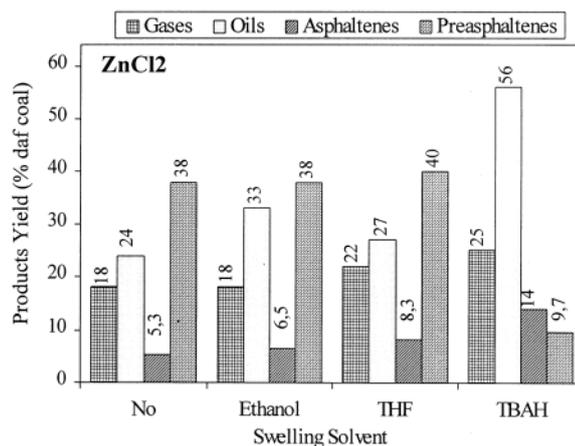


Figure 18 : Influence du gonflement par solvant sur les produits de conversion. [67]

3.1.5. Conclusion

Le charbon est une matière très hétérogène, d'un point de vue physique comme chimique, ce qui impacte énormément sa réactivité en liquéfaction. Le Tableau 15 récapitule les différents paramètres étudiés dans ce chapitre avec l'objectif de présenter des exemples illustratifs pertinents.

Paramètre	Études	Impact sur les rendements	Impact sur la qualité des produits
Macéraux	[59] [60] [61] [62]	Inertinite non réactive. Lorsque la teneur en exinite et vitrinite augmente, la conversion augmente.	La teneur en exinite favorise la production d'huiles, et notamment de paraffines.
Rang	[9] [59]	Conversion optimale pour les charbons de rang subbitumineux à bitumineux.	La teneur en oxygène des AS varie linéairement avec le rang
Taux de cendres	[9]	Lorsque la teneur en cendres du charbon augmente, la conversion augmente.	-
Autres paramètres : broyage, séchage et gonflement	[64] [65] [67]	Variables – Conclusions parfois contradictoires	-

Tableau 15 : Synthèse des paramètres de la charge impactant sa réactivité en liquéfaction.

3.2. Impact des conditions opératoires

La littérature sur l'impact des conditions opératoires est vaste, notamment sur l'influence de la température ou du temps de séjour. Cependant, il est extrêmement difficile de généraliser les résultats relevés. En effet, il faut considérer les autres paramètres : la nature du solvant, le ratio massique solvant/charbon, le catalyseur ou encore le procédé. Dans cette partie, les principales tendances seront dégagées.

3.2.1. Temps de séjour

Le temps de séjour impacte à la fois les rendements et la qualité des produits obtenus, effet largement décrit dans la littérature. Ici encore, il est difficile de comparer les auteurs. En effet, les temps de séjour doivent être rapportés aux quantités chargées (charbon et catalyseur) et dépendent du dispositif de test. De plus, l'effet du temps de séjour est souvent couplé à d'autres effets tels que la température ou la pression, comme nous le verrons dans les parties ultérieures.

A titre d'exemple, Huang et al. [68] ont étudié l'influence de la durée de réaction sur la conversion et les rendements en huiles, asphaltènes et préasphaltènes, dans la tétraline (Figure 19). 4g de charbon ont été convertis, durant 0 à 60 minutes, à 400°C, sous 7 MPa d'H₂ (pression à température ambiante avant la mise en chauffe). Dans la gamme de temps étudiés, la conversion et le rendement en huiles augmentent.

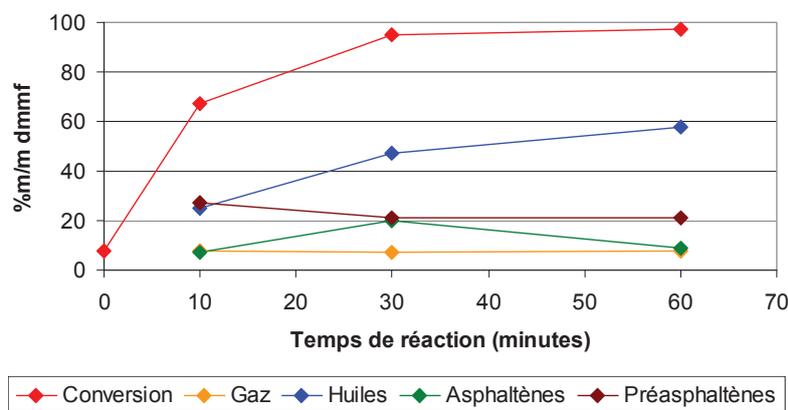


Figure 19 : Influence du temps de séjour sur la conversion et les structures de rendements. [68]

Agnew et al. [69] ont étudié l'influence du temps de séjour pour un réacteur de liquéfaction en continu, avec un débit de charge (mélange de Victorian Brown coal et de tétraline en rapport massique 1/3) de 1 L/h, avec et sans catalyseur (fer ou fer-étain) (Figure 20). En présence de catalyseur (à droite), les différents rendements atteignent un plafond pour 30 min de temps de séjour environ. Sans catalyseur (à gauche), ce palier n'est pas atteint.

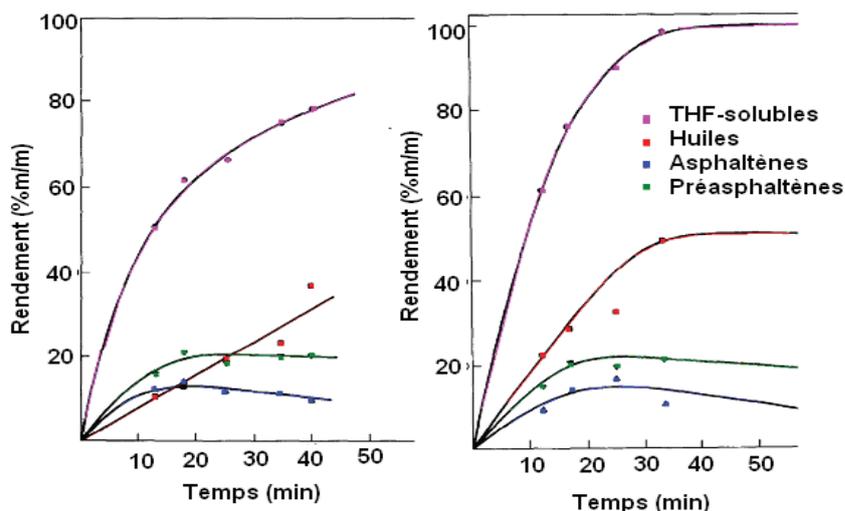


Figure 20 : Influence du temps de réaction sur la conversion et la répartition huiles/asphaltènes/préasphaltènes (395°C). A gauche : sans catalyseur, à droite : avec catalyseur. [69]

3.2.2. Température

L'impact de la température a également été largement étudié, à la fois sur les rendements et sur la qualité des produits. D'autres études montrent les mécanismes réactionnels à différentes températures et également l'impact d'un prétraitement thermique.

Impact de la température sur les rendements

Jusqu'à 400°C, une augmentation de température favorise systématiquement une augmentation de conversion, comme le montre par exemple la Figure 21, d'Agnew et al. [69]

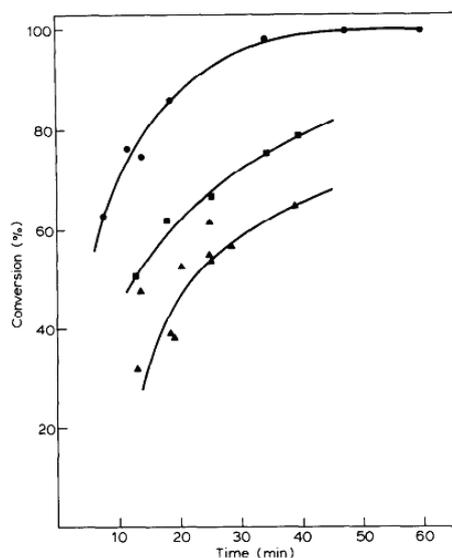


Figure 21 : Influence de la température sur la conversion en fonction du temps de séjour, sans catalyseur, à 27 MPa en fin de réaction. Ronds : 415°C, Carrés : 395°C et Triangles : 375°C. [69]

A des températures supérieures à 400°C, les effets sont plus contrastés et dépendent du type de charbon étudié. Methakhup et al. [26] ont suivi l'évolution de la conversion et des structures de rendements en produits liquides pour une réaction non-catalytique (rapport massique solvant/charbon de 1/1, solvant : mélange tétraline/toluène 30/70 massique, 12 MPa). Si à partir de 420°C, la conversion n'augmente que faiblement, le rendement en produits liquides diminue (augmentation de la production de gaz). La Figure 22 montre les structures de rendement obtenues par distillation simulée, pour différentes températures de réaction. L'importante fraction de kérosène est en partie due à la tétraline utilisée comme solvant. L'augmentation de température favorise la production de coupes légères par surcraquage.

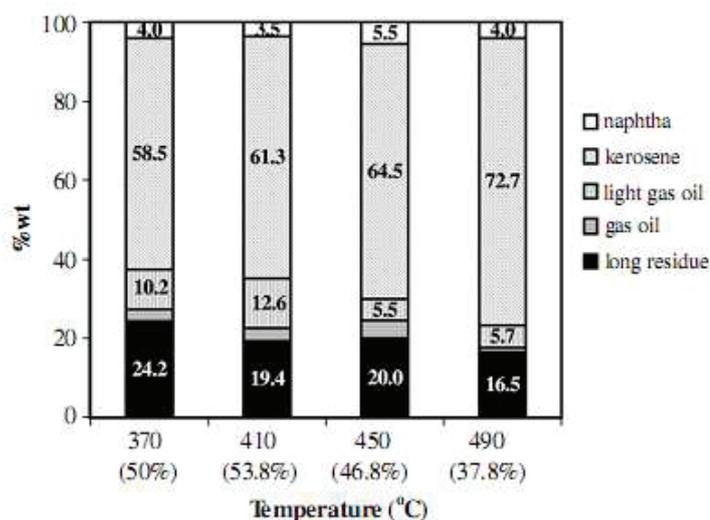


Figure 22 : Structure de rendement pour quatre températures de réaction. Réactions non-catalytiques, rapport solvant/charbon de 1/1, solvant : mélange tétraline/toluène 30/70 massique, 12 MPa. [26]

Impact de la température sur l'hydrogénation

Finseth et al. [70] ont étudié l'impact de la température sur l'utilisation de l'hydrogène gazeux. Les conditions de liquéfaction sont de 13.8 MPa d'H₂ avec un rapport massique solvant "industriel"/charbon de 1.5/1, sans catalyseur. Ils montrent ainsi qu'une élévation de température implique une consommation globale d'hydrogène croissante, que cela soit pour la production des gaz, l'hydrotraitement ou l'hydrogénolyse. Seule l'hydrogénation (des aromatiques en naphènes), passe par un maximum à 400°C. Cette inversion de tendance avec la température est liée aux équilibres thermodynamiques d'hydrogénation/déshydrogénation.

Mode of hydrogen consumption	Hydrogens consumed per 100 carbons in feed			
	375°C	400°C	425°C	450°C
Gas production	0	0	1	4
Heteroatom removal	2	2	3	4
Hydrogenation	0	7	3	2
Matrix cleavage	-2	-6	0	2
Total	0	3	7	12

Tableau 16 : Utilisation de l'hydrogène pour la liquéfaction d'un charbon du Kentucky, sur pilote en continu (4.5kg/jour). [70]

Impact sur la qualité des produits

Charlesworth et al. [71,72] ont étudié l'impact de la température sur la qualité des produits. Les conditions de liquéfaction sont les suivantes : rapport massique solvant (tétraline) / charbon (australien) de 4/1, à 10.4 MPa (froid) pendant 3h (pour 50g de charge). Ils montrent entre autres les distributions de l'oxygène dans les différentes fractions en fonction de la température (Figure 23). La proportion d'oxygène dans les huiles légères et lourdes passe par un maximum. De même le rapport H/C atomique des fractions PAS/AS/MA (MA : maltènes, fraction résiduelle soluble à la fois dans le toluène et l'heptane) de la fraction des huiles lourdes est étudié, montrant une diminution presque linéaire avec la température.

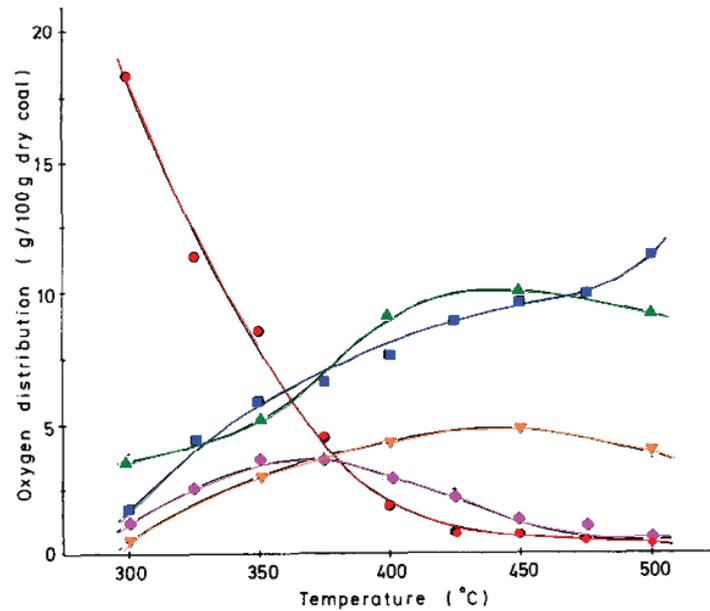


Figure 23 : Distribution de l'oxygène atomique dans les différentes fractions en fonction de la température. ● : résidu, ■ : eau, ▲ : COx, ▼ : huiles légères ◆ : huiles lourdes. [71,72]

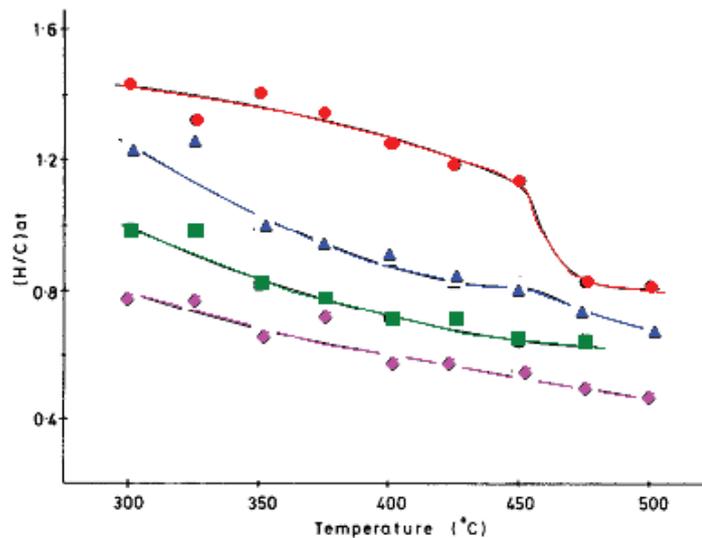


Figure 24 : Rapport H/C atomique des fractions PAS/AS/MA de la fraction huiles lourdes, ainsi que du résidu en fonction de la température. ● : MA, ■ : PAS, ▲ : AS, ◆ : résidu. [71,72]

Kershaw et al. [73] ont étudié également l'impact de la température sur la qualité des produits, notamment sur la nature des atomes d'hydrogène dans les huiles (Figure 25). On constate que la teneur en atomes d'hydrogène aromatique augmente avec la température au-dessus de 400°C, ce qui rejoint les conclusions de Finseth et al. précédemment montrées. Les conditions de liquéfaction sont les suivantes : 25g de charge sans solvant, 1%/m/m d'étain comme catalyseur, sous 25 MPa d'H₂ pendant 15 min.

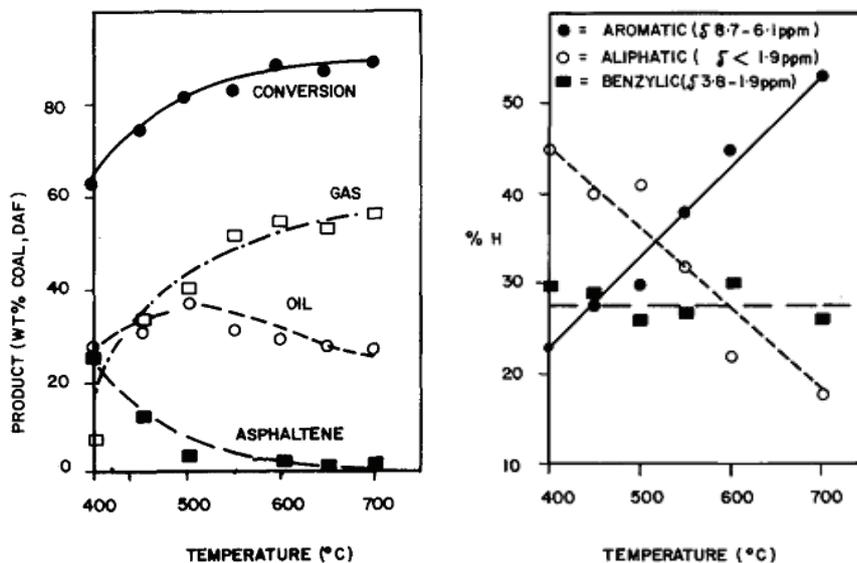


Figure 25 : A gauche : structures de rendement en fonction de la température, à droite: distribution des atomes d'hydrogène dans la fraction huiles. [73]

Lien avec les mécanismes réactionnels

Les travaux de Derbyshire [74] permettent de rendre compte de l'impact de la température sur les différents types de réaction observés en liquéfaction du charbon : génération de radicaux, hydrogénation (thermique et catalytique) et condensation, ce que schématise la Figure 26.

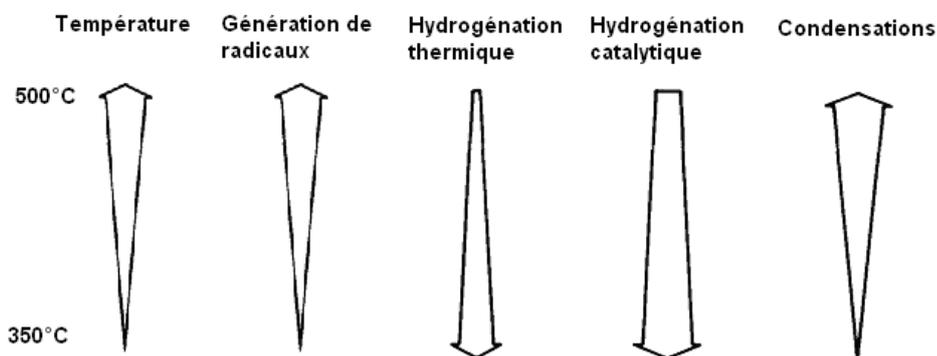


Figure 26 : Réactions se déroulant durant la liquéfaction du charbon en fonction de la température. [74]

Prétraitement thermique

La littérature rapporte également des études portant sur des changements de température en cours de réaction, ce qui rejoint partiellement l'idée de prétraitement par gonflement évoquée en partie 3.1.4 p 44.

Huang et al. [75] ont testé différents profils de température : les modes SSL (*Single Stage Liquefaction*), TPL (*Temperature Programmed Liquefaction*) et TSL (*Temperature Staged Liquefaction*) (Figure 27). Ils ont utilisé un rapport massique solvant/charbon de 1/1, le solvant étant un solvant industriel (Wilson middle distillate). Le catalyseur était l'ATTM (tetrathiomolybdate d'ammonium), de sorte que l'on avait 1% m/m daf de molybdène. La pression (d' H_2) initiale était de 7 MPa. La liquéfaction en température programmée (TPL) permet, en comparaison avec les deux autres liquéfactions, d'augmenter les conversions, mais aussi le rendement en huiles + gaz. Ces résultats sont à nuancer car avec ce type d'expérimentation, la durée totale de réaction est plus longue et le coût de revient total plus cher. Un optimum économique doit donc certainement être trouvé.

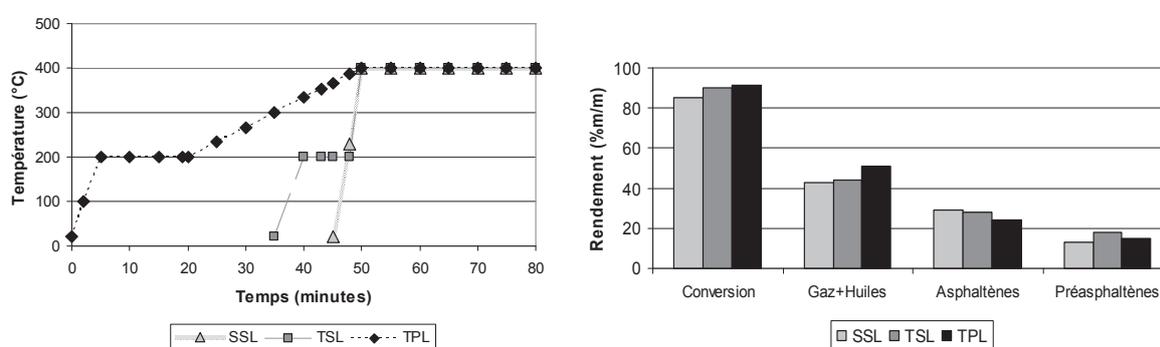


Figure 27 : Intérêt des changements de température au cours de la liquéfaction du charbon. [68]

3.2.3. Pression d'hydrogène

L'impact de la pression d'hydrogène sur l'hydroliquéfaction a également été assez largement étudié dans la littérature.

Methakhup et al. [26] (Figure 28) ont suivi l'évolution de la conversion et du rendement en produits liquides pour une réaction non-catalytique. Le rapport massique solvant/charbon était de 1/1. Le solvant utilisé était un mélange tétraline/toluène dans un rapport massique de 30/70. Deux pressions ont été étudiées : 10 MPa et 12 MPa. Ces pressions sont les pressions initiales (à froid) d' H_2 . On constate qu'en présence de solvant, l'impact de la pression partielle sur la conversion est faible.

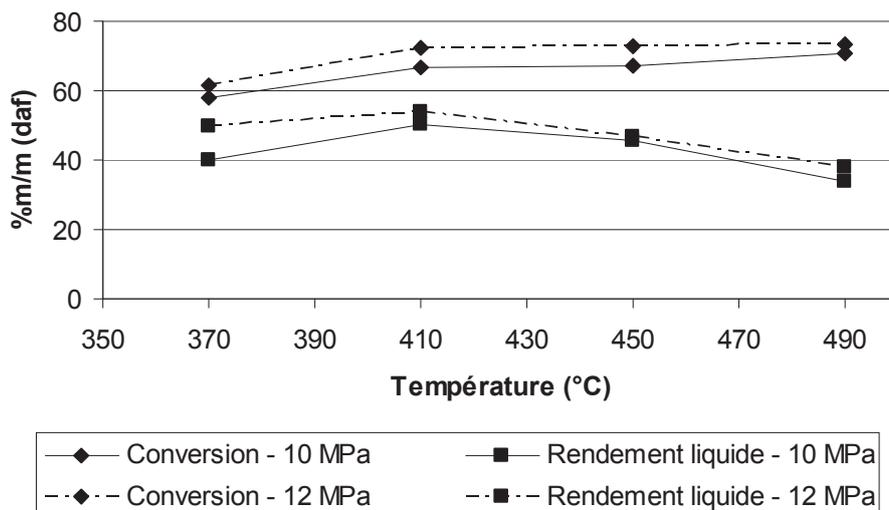


Figure 28 : Conversion et rendement en liquides en fonction de la température, pour une réaction non catalytique. [26]

Ouchi et al. [76] ont étudié l'effet couplé de la température et de la pression, pour une réaction sans solvant utilisant des boues rouges, riches en oxydes de fer, comme catalyseur (10%*m/m*). La Figure 29 montre leurs résultats : la pression impacte dans ces cas-là sévèrement la conversion et la production d'asphaltènes. A noter l'effet de pression à 3+7 MPa, (3 MPa est la pression d'hydrogène pour 7 MPa d'azote), donnant des conversions plus élevées et semblant indiquer un effet de la pression totale.

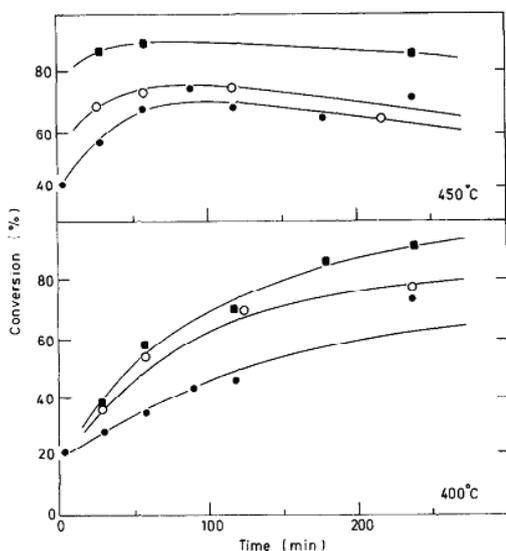


Figure 1 Change of conversion rate with reaction time.
 ■ 10 MPa; ● 3 MPa; ○ 3 + 7 MPa

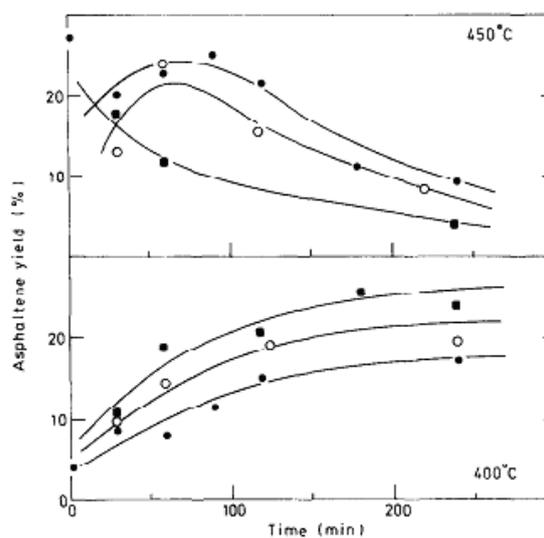


Figure 2 Change of asphaltene production with reaction time.
 Key as for Figure 1

Figure 29 : Impact de la pression d'hydrogène sur la conversion (à gauche) et la production d'asphaltènes (à droite), à deux températures données. [76]

Jones et al. [77] ont étudié également l'impact de la pression d' H_2 dans les conditions suivantes : 400°C, rapport massique solvant (tétraline) /charbon (australien) de 4/1, pendant 4h (pour

80g de charge), avec un catalyseur NiMo. Si la conversion est globalement peu impactée, on constate que la production d'huiles quant à elle varie linéairement avec la pression d' H_2 .

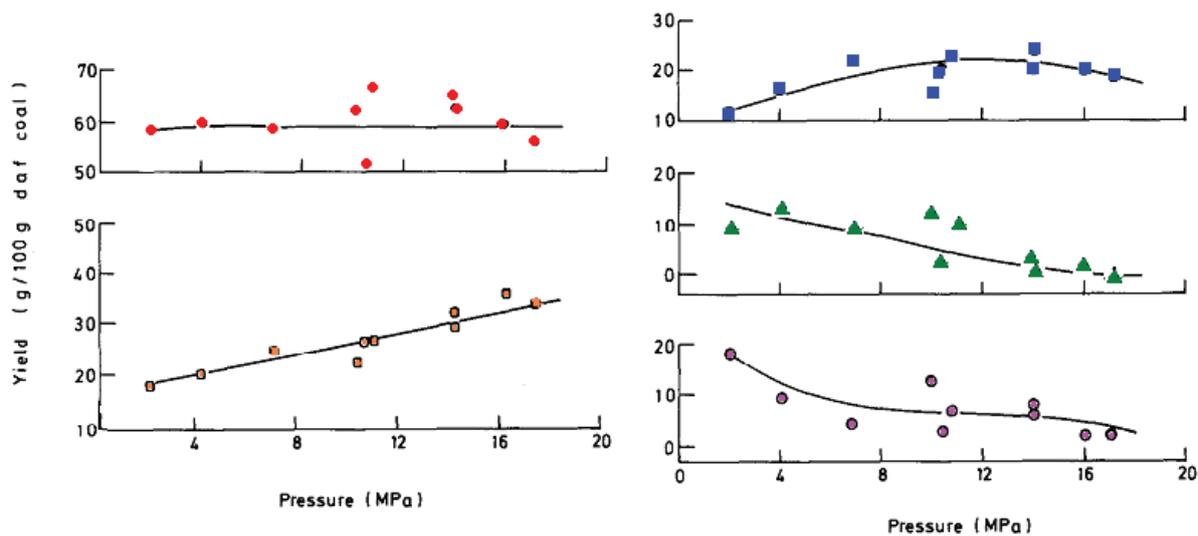


Figure 30 : Effet de la pression sur les rendements en différentes fractions issues d'un liquéfiant de charbon. . ● : total, ■ : "pitch" (résidu), ▲ : PAS, □ : huiles, ○ : AS. [77]

3.2.4. Autres paramètres opératoires

La température, la pression et le temps de réaction sont les principaux paramètres impactant l'hydroliquéfaction directe du charbon. Le rôle du solvant sera étudié en partie 4 de ce chapitre, avec les mécanismes réactionnels. D'autres effets ont été rapportés de manière plus anecdotique dans la littérature tels que le rapport solvant/charbon [78], l'effet de l'agitation [79] et l'effet de mémoire des parois du réacteur [80].

3.2.5. Conclusion

Les paramètres opératoires impactant la conversion, les structures de rendements et la qualité des produits ont été abordés dans cette partie. Le Tableau 17 récapitule les résultats, les références indiquées étant illustratives et la liste non exhaustive.

Paramètre	Études	Gammes	Impact sur les rendements	Impact sur la qualité des produits
Temps de séjour	[68] [69]	0 - 1h (pour 4g) 0-1h (pour 1L/h)	Augmentation de la conversion avec le temps	Amélioration de la qualité des produits
Température	[69] [26] [70] [71,72] [73]	300-500°C	Amélioration de la conversion avec la température, mais rendements en huiles passant par un maximum	Amélioration du rapport H/C des AS/PAS/MA Augmentation de l'aromaticité des huiles avec la température
Pression	[26] [76] [77]	4-20 MPa	Impact léger sur la conversion si présence de solvant	Rendements en AS/PAS très sensibles à la pression d'H ₂

Tableau 17 : Synthèse des paramètres opératoires impactant la liquéfaction du charbon.

4. Mécanismes réactionnels & interactions solvant-phase gaz-catalyseur

4.1. Mécanismes réactionnels

La liquéfaction directe s'opère en deux étapes, tout d'abord la dissolution ou liquéfaction primaire puis la conversion des produits primaires pour produire des liquides valorisables en carburants ou pouvant servir de bases pétrochimiques.

4.1.1. Liquéfaction primaire : mécanisme d'homolyse

D'un point de vue mécanistique, la liquéfaction primaire consiste en une fragmentation thermique de la structure macromoléculaire du charbon pour produire des radicaux qui sont ensuite stabilisés par l'hydrogène. Cet apport d'hydrogène peut être fait par le solvant, par la phase gaz H_2 via le transfert gaz/liquide ou par l'hydrogène du charbon lui-même. Si les radicaux ne sont pas stabilisés par l'hydrogène, des réactions de recombinaison ont lieu, générant du coke ou des goudrons.

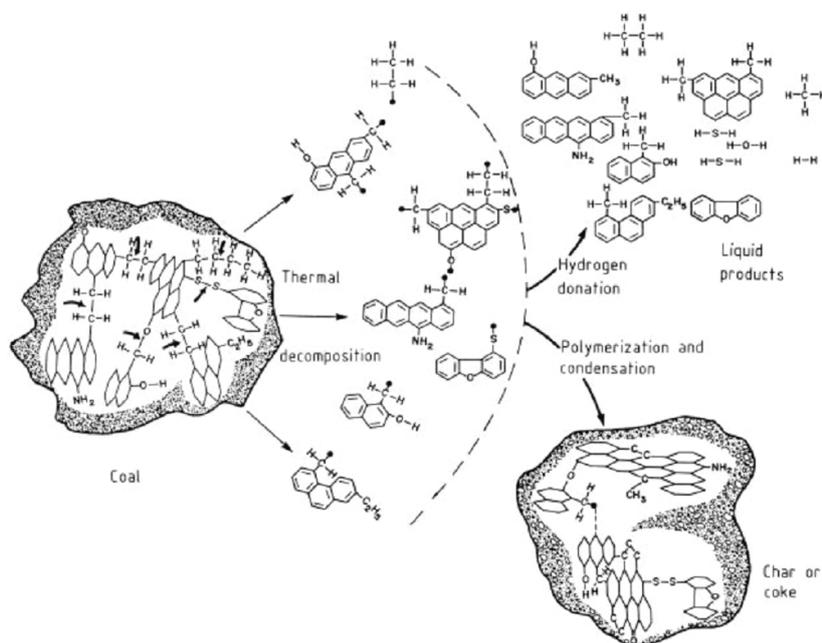


Figure 31 : Schéma simplifié du mécanisme de dissolution du charbon.[81]

De nombreux auteurs se sont intéressés à la fragmentation thermique des macromolécules de charbon, se heurtant à de nombreuses difficultés puisque la structure du charbon elle-même reste sujette à débat. Le consensus actuel va vers une structure composée de petites unités naphténo-

aromatiques à deux ou trois cycles et hétérocycles, liées entre elles par des ponts éthers, sulfurés ou aliphatiques. Sous l'effet de la température, les liaisons constituant ces ponts vont se rompre, à des températures comprises entre 400 et 450°C. Les liaisons étherées sont tout d'abord cassées. Le soufre et l'oxygène sont éliminés à des vitesses comparables [81]. Les espèces libérées par ces réactions de craquage sont des radicaux libres, comme cela a été observé pour la pyrolyse. Les travaux de Petrakis et al. [82-85] ont également confirmé la présence des radicaux par analyse par résonance paramagnétique électronique (RPE).

De l'hydrogène peut alors stabiliser la molécule radicalaire. Il peut provenir du solvant, de la phase gaz ou du charbon lui-même [86]. Ce mécanisme d'homolyse a été initialement proposé par Curran et al. [87,88] et est schématisé sur la Figure 32 pour la rupture d'une liaison C-C. Dans le cas de la rupture d'un pont éther par exemple, il est important de souligner que l'hydrogène va également stabiliser l'atome d'oxygène par formation d'une molécule d'eau.

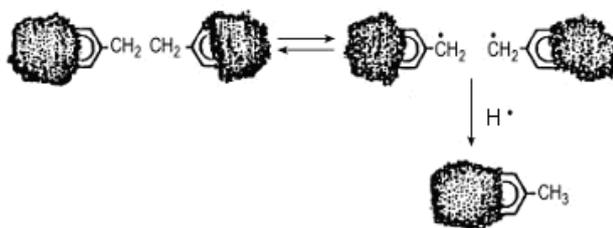


Figure 32 : Mécanisme d'homolyse, établi par Curran et al. [87,88]

4.1.2. Liquéfaction primaire : mécanisme concerté

Cependant ce mécanisme ne suffit pas à expliquer toutes les ruptures de liaisons, notamment les plus solides. C'est pourquoi un mécanisme appelé concerté a été proposé par McMillen et al [89,90], représenté sur la Figure 33. Dans ce cas l'hydrogène intervient sur la rupture de la liaison, qui n'est pas autogénérée.

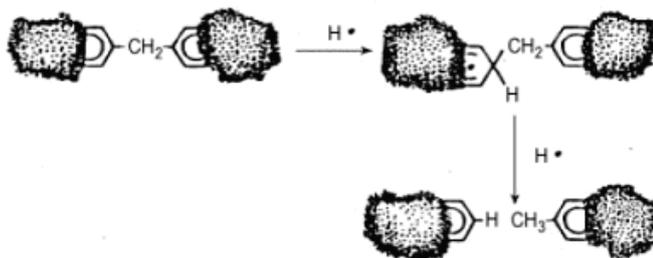


Figure 33 : Mécanisme concerté, proposé par McMillen et al. [89,90]

4.1.3. Conversion : mécanisme d'hydrocraquage et d'hydrotraitement

Les mécanismes précédemment décrits permettent de rendre compte principalement des mécanismes de l'étape de dissolution. Les mécanismes de conversion ont été moins étudiés, et semblent se rapprocher des mécanismes observés pour l'hydrotraitement des résidus sous vide pétroliers, avec des réactions d'hydrocraquage et d'hydrotraitement.

4.2. Catalyseurs d'hydroliquéfaction du charbon

Les rôles du catalyseur en hydroliquéfaction sont les suivants [91] :

- Il favorise l'hydrotraitement, c'est-à-dire l'élimination des hétéroatomes par hydrogénolyse, ainsi que l'hydrogénation des cycles aromatiques
- Il permet la régénération (réhydrogénation) du solvant
- Il facilite le transfert hydrogène gazeux - charbon

Les principaux catalyseurs utilisés sont hétérogènes, à base de fer ou de molybdène. Les catalyseurs NiMo sur alumine sont souvent pris comme références car plus performants.

4.2.1. Autocatalyse par la matière minérale du charbon

Il a été prouvé que certains constituants de la matière minérale du charbon ont une action catalytique en hydroliquéfaction. Mukherjee et al. [92,93] attribuent le rôle catalytique de la fraction minérale aux sulfures de fer, au titane et à la kaolinite. La Figure 34 montre que plus l'échantillon contient de matière minérale, meilleure est la conversion (à 400°C, 10 MPa de pression d'H₂, 3 heures). Pour faire varier la concentration en matière minérale, le charbon broyé a été centrifugé afin de récupérer différentes fractions de densité (et composition) différente.

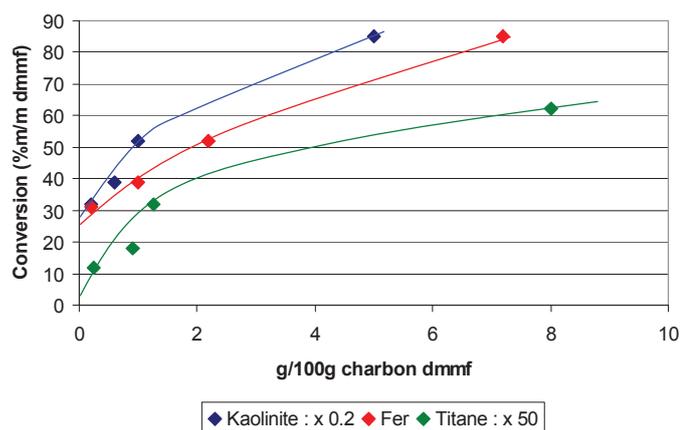


Figure 34 : Relation entre la concentration en fer (rouge), titane (vert), kaolinite (bleu) et la conversion. [92]

4.2.2. Catalyseurs ajoutés

Les procédés d'hydroliquéfaction du charbon sont réalisés soit en une étape, soit en deux. L'une et/ou l'autre de ces deux étapes peuvent être catalysées. Derbyshire [63], dans sa revue de 1989, affirme que le plus souvent, les catalyseurs utilisés pour l'étape de dissolution sont dispersés, alors que l'étape de conversion utilise plutôt des catalyseurs supportés.

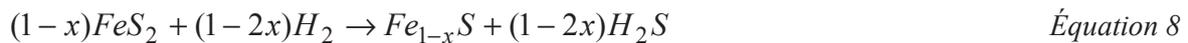
Les métaux utilisés en catalyse sont ajoutés au milieu sous forme d'oxydes, de sulfates ou de chlorures [17]. Le charbon peut être imprégné, ou le catalyseur simplement dispersé. Dans tous les cas, les composés introduits sont les précurseurs des formes actives. Il a été montré que les formes actives sont des dérivés sulfurés, générés in-situ en captant le soufre présent dans le milieu, ou préexistant comme la pyrite. L'efficacité du catalyseur dépendra alors de la présence d'H₂S et de composés soufrés dans le milieu.

Catalyseurs au fer

De part son coût très faible, le fer est un catalyseur attractif. Bergius a utilisé de l'oxyde de fer en 1910-1915. De même, les "boues rouges", déchets de la fabrication de l'alumine, très riches en oxydes de fer, ont été utilisées sur le pilote allemand IGOR.

Bien que peu cher, le fer a une activité catalytique plus faible que d'autres métaux type molybdène ou étain, et doit donc être utilisé en plus grande quantité [71,72]. Derbyshire et al. [94] ou Bacaud et al. [95] rapportent des recherches pour améliorer les performances des catalyseurs au fer.

Il est généralement admis que la pyrite FeS_2 (présente naturellement dans la matière minérale du charbon) est une des formes actives de la catalyse par les sulfures de fer. Mais pendant l'hydroliquéfaction, la pyrite est rapidement convertie en pyrrhotite $Fe_{1-x}S$ suivant la réaction :



La stœchiométrie exacte des sulfures de fer est fonction des conditions de réaction, en particulier de la pression partielle en H_2S et de la température. Le mécanisme de cette réaction ainsi que le rôle de l' H_2S dans la réaction ne font pas l'unanimité. Anderson et al. [96], Silver et al. [97], Methakhup et al. [26] montrent que la pyrite et/ou la pyrrhotite ont un effet hydrodésulfurant et hydrogénant. Montano et al. [98], Lambert [99], Stenberg et al. [100] et Baldwin et al. [101] suggèrent qu'à la fois la pyrrhotite et l' H_2S (produit par la réaction de réduction de la pyrite) ont un effet catalytique.

Catalyseurs au molybdène

L'effet hydrogénant et désulfurant du molybdène, découvert à l'origine pour ces applications de liquéfaction du charbon, est à présent mieux connu dans l'industrie pétrolière [102]. Ainsi les principaux catalyseurs d'hydrotraitement sont à base de molybdène.

Pour la liquéfaction du charbon, leurs performances sont reconnues meilleures que celles des catalyseurs à base de fer [71,72], bien que l'imprégnation ou le type de support ait une influence sur les résultats [103] [104].

Le molybdène est utilisé soit seul, soit couplé avec du cobalt ou du nickel, et parfois avec du phosphore, dans des proportions moindres [84,85].

Topsoe et Wivel [81-83] ont formalisé le mécanisme d'hydrodésulfuration des catalyseurs CoMo, en mettant en évidence la forme active : Co-Mo-S.

La sulfuration du catalyseur lors de la réaction d'hydroliquéfaction peut être faite avant la réaction ou in-situ, et le rôle de l' H_2S dans ce type de catalyse est contradictoire. En effet, sa présence est nécessaire pour maintenir les catalyseurs sous forme sulfurée, mais cinétiquement, il est inhibiteur des réactions d'hydrotraitement [105]. Ces résultats dépendent de la réaction étudiée ainsi que des conditions opératoires [81,90-93], ce qui rend difficile une généralisation.

La désactivation de ce type de catalyseurs a été étudiée par Da Silva et al. [106] ou Cable et al. [107]. Cable et al. ont étudié un catalyseur usé contenant 20%*m/m* de coke et 5%*m/m* de métaux poisons. Ce catalyseur a une performance diminuée par 5 comparée au même catalyseur neuf. Il semble que le coke soit responsable des pertes de performances sur le craquage et l'hydrogénation, alors que les métaux impactent plutôt l'hydrodésulfuration.

4.2.3. Conclusion sur les catalyseurs

L'hydroliquéfaction du charbon peut être catalysée par plusieurs familles de catalyseurs, selon le type de réaction à favoriser : craquage, hydrotraitement... Il s'agit principalement des catalyseurs au fer et au molybdène.

Mochida et al. [108] présentent les perspectives de développement de catalyseurs pour la réaction d'hydroliquéfaction du charbon. Pour les catalyseurs à base de fer, de la pyrite synthétique est étudiée, ainsi que des minerais sous formes d'hydroxydes. La broyabilité difficile de ceux-ci limite actuellement leur utilisation. Les catalyseurs à base de molybdène sont, comme il a été vu, très efficaces. De nouveaux supports sont à l'étude, comme des phases carbonées. Enfin, des catalyseurs mixtes Fer/Molybdène ou Fer/Nickel sont suggérés.

4.3. Impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur la réaction

4.3.1. Solvant industriel et solvant d'étude

Les mécanismes présentés précédemment font intervenir un solvant comme potentiel donneur d'hydrogène. Industriellement, le solvant de la réaction est composé des coupes lourdes de distillation des liquéfiats (typiquement 350-520°C) qui sont ainsi recyclées.

Boduszynski et al. [109] ont étudié deux solvants issus du procédé SRC-I : l'un provenant du charbon Wyodak, l'autre du charbon Kentucky 9/14. Le Tableau 18 présente quelques-unes de ces propriétés. Ces caractéristiques sont données à titre indicatif, elles dépendent à nouveau énormément du charbon et des conditions opératoires du procédé.

Teneur massique exprimée en %m/m :	Solvant issu du charbon Wyodak	Solvant issu du charbon Kentucky 9/14
C	87.4	87.7
H	7.5	7.7
O	3.6	2.8
N	0.9	1.2
S	0.1	0.3
Huiles	94.5 dont 62.9 hydrocarbures 8.9 cycles azotés 23.3 phénols	91.8 dont 61.5 hydrocarbures 11.4 cycles azotés 18.9 phénols
Asphaltènes	4.3	5.9
Préasphaltènes	0.6	2.3

Tableau 18 : Données analytiques sur la composition de deux solvants industriels de liquéfaction du charbon. [109]

Des solvants modèles sont souvent utilisés à la place des solvants industriels pour simplifier l'étude, notamment la tétraline (1,2,3,4-tétrahydronaphtalène). Sa forme hydrogénée est la décaline (isomères cis et trans), sa forme déshydrogénée le naphthalène. Dans les conditions opératoires classiques d'hydroliquéfaction, les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation de la tétraline sont équilibrées. L'introduction initiale de tétraline comme solvant peut donc conduire à la présence de décalines et/ou de naphthalène en fin de réaction. L'utilisation d'un catalyseur d'hydrogénation comme les catalyseurs NiMo/Al₂O₃ permettent d'accélérer ces réactions.

Hooper et al. [110] ont étudié la dégradation thermique (non catalytique) de la tétraline entre 300 et 450°C tandis que Bounaceur et al. ont modélisé son craquage [111]. DeVlieger et al. [112] ou plus récemment, Li et al. [113], ont étudié quant à eux sa décomposition dans les conditions de la liquéfaction, montrant la formation de nombreux composés, notamment le 1-méthylindane (isomérisation) ou le n-butylbenzene (ouverture de cycle) (Figure 35).

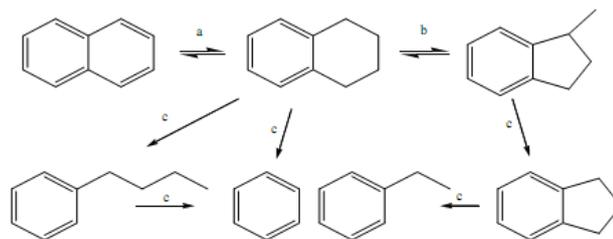


Figure 35 : Produits de dégradation de la tétraline.

4.3.2. Impact du solvant sous N₂ et sans catalyseur

Neavel [60] a étudié l'impact de trois solvants sur la conversion : le dodécane, le naphthalène et la tétraline, sous atmosphère d'azote (Figure 36). Il montre qu'en tout début de réaction, le solvant n'a que peu d'importance (la génération des radicaux est donc non sensible au solvant), mais rapidement, dans les solvants non donneurs, des réactions de condensation conduisent à des différences de conversion très marquées.

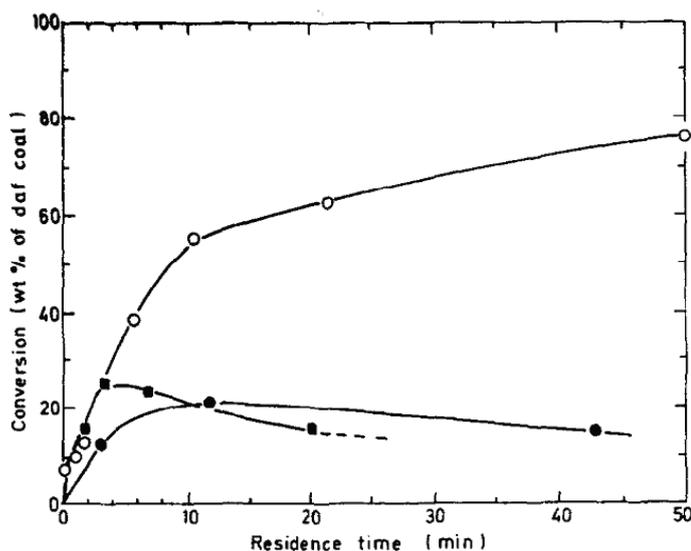


Figure 36 : Conversion de 1.5g de charbon sub-bitumineux à haute teneur en matières volatiles dans 3g de solvant (rapport massique 2/1), sous atmosphère non hydrogénée, à 400°C. Les solvants sont le dodécane (points ronds pleins), le naphthalène (points carrés) et la tétraline (points ronds vides). [60]

4.3.3. Action simultanée de la phase gaz sur le solvant et le charbon

Le Tableau 19 montre les résultats obtenus par l'équipe de Klein [114,115]. Les conversions obtenues dans la tétraline et dans le méthyl-naphthalène (utilisé à la place du naphthalène car liquide à température ambiante) sont du même ordre de grandeur. Il semble donc y avoir une hydrogénation rapide du méthyl-naphthalène en tétraline, ce qui permet au solvant de jouer son rôle de donneur. Dans ce cas, il n'y a pas d'impact du catalyseur.

	Conversion (%m/m)	
	Avec catalyseur	Sans catalyseur
Tétraline	57.2	55.4
Méthyl-naphtalène	54.8	55.2

Tableau 19 : Conversion d'un charbon Illinois n°6 à 420°C, 6.8 MPa d'H₂, avec et sans catalyseur NiMo, dans la tétraline ou le méthyl-naphtalène (rapport massique solvant/charbon =8/1), pendant 30min (pour 4g de charge). [114,115]

Une autre étude de l'équipe de Ouchi [116] sur des molécules modèles, le dibenzyl et le benzylphényléther, montre les résultats présentés dans le Tableau 20. L'impact du catalyseur sur la conversion de ces molécules est dans ce cas très marqué. A noter que d'autres publications montrent l'impossibilité de convertir la tétraline en naphtalène en l'absence de catalyseur [87,117]. L'action du catalyseur sur l'hydrogénation du solvant durant l'hydroliquéfaction est toujours sujette à débat.

	Conversion (en %mol) du :			
	Dibenzyl		Benzylphényléther	
	Avec catalyseur	Sans catalyseur	Avec catalyseur	Sans catalyseur
Tétraline	100	0	100	65.6
Naphtalène	84.3	0	100	71.3

Tableau 20 : Conversion du dibenzyl et du diphényléther (1.25mol) dans la tétraline et le naphtalène (rapport molaire 1/5), à 400°C, 3 MPa pendant 15min, avec et sans catalyseur (Ni stabilisé). [116]

4.3.4. Effet de l'hydrogène gazeux

L'effet de l'hydrogène sur la dissolution a été observé par Guin et al. [118], qui se sont intéressés à l'observation au microscope des particules de charbon après liquéfaction dans une huile paraffinique (Figure 37). Dans un solvant non donneur, on constate un impact significatif de la phase gaz sur la taille des particules de charbon.

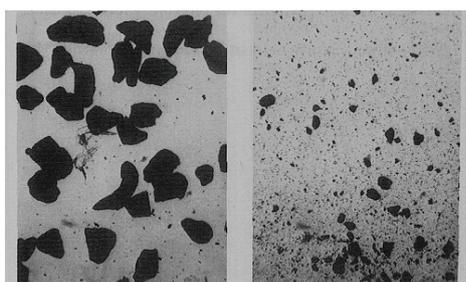


Figure 37 : Effet de l'hydrogène gazeux sur la dissolution des particules de charbon : tests à 400°C, pendant 2h dans une huile paraffinique, à gauche sous N₂, à droite sous H₂. [118]

Citons également les travaux de Tomic [119], qui travaillant sans solvant et sans catalyseur, voit la conversion passer de 14%m/m sous N₂ à 19%m/m sous H₂ (conversion à 400°C, sans catalyseur, pendant 30min pour 2.5g de charge).

Enfin, il est possible de noter les travaux de Gözmen [120], qui travaillant sans solvant, à 400°C sur 2.5g de charbon, obtient en 30min une conversion de 93.3%m/m avec catalyseur (heptamolybdate d'ammonium), contre 89.7%m/m sans catalyseur.

4.3.5. Conclusion

Les publications concernant les mécanismes réactionnels ou les interactions solvant-phase gaz-catalyseur sont très nombreuses dans la littérature. Le Tableau 21 présente quelques-unes de ces références, en fonction de l'effet étudié. Le solvant comme la phase gaz jouent un rôle dans l'hydroliquéfaction du charbon, différent si l'autre est présent ou non, et dépendant fortement des autres conditions expérimentales.

		Études
Impact du solvant	Avec H ₂ sans catalyseur	Tomic 1996 [119] Naraln 1985 [121] Ishihara 1990-2005 [122,123] Skowronski 1984 [124] Cronaeur 1978-1982 [125-127] Wei 2000 [128] Kamyia 1986 [129]
	Avec H ₂ avec catalyseur	Klein 2000 [114,115] Cronaeur 1978-1982 [125-127] Wei 2000 [128]
	Sans H ₂	Neavel 1976 [60] Klein 2000 [114,115] Tomic 1996 [119] Cronaeur 1978-1982 [125-127] Kamyia 1986 [129] Mochida 1978,1988 [130,131] Curtis 1979-1985 [132-134] Naraln 1985 [121]
Impact de la phase gaz	Sans solvant, avec catalyseur	Gozmen 2002 [120] Tomic 1996 [119]
	Sans solvant, avec catalyseur	Derbyshire 1981-1986 [135-137] Gozmen 2002 [120] Tomic 1996 [119]
	Avec solvant non donneur	Tomic 1996 [119] Guin 1976 [118]
	Avec solvant donneur sans catalyseur	Vernon 1982 [86] Naraln 1985 [121] Tomic 1996 [119] Skowronski 1984 [124]

Tableau 21 : Synthèse des études portant sur les interactions solvant-phase gaz-catalyseur.

5. Modélisation

L'hydroliquéfaction du charbon a été modélisée dès les années 1950, avec les travaux de Weller et al. [138,139], qui proposent le schéma réactionnel suivant :

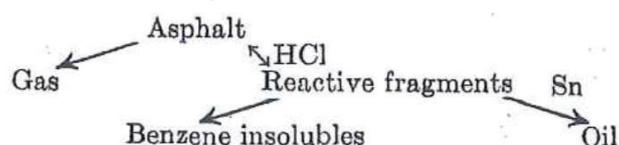


Figure 38 : Schéma réactionnel proposé par Weller et al. dans les années 1950. [138,139]

Ils introduisent la notion de "fragments réactifs", que Curran et al. [87,88] montreront par la suite être des radicaux, et s'intéressent à une catalyse par le chlore et l'étain.

Par la suite, de nombreux autres modèles vont être proposés, suivant différents schémas réactionnels. Cette partie a pour but de montrer quelques exemples, parmi les plus récents, mais la liste n'est pas exhaustive. Les modèles moléculaires ont volontairement été mis de côté, car trop éloignés de la démarche de la thèse.

5.1. Modèle de Xu et Kandiyoti (1996)

Xu et Kandiyoti [140] proposent un modèle en deux étapes (Figure 39 avec A : fraction convertie dans la tétraline avant le début de l'étape de craquage "intensif" des liaisons covalentes, B : fraction convertie dans la tétraline après le début de cette étape, et C : fraction non convertie dans la tétraline à 450°C au temps maximal).

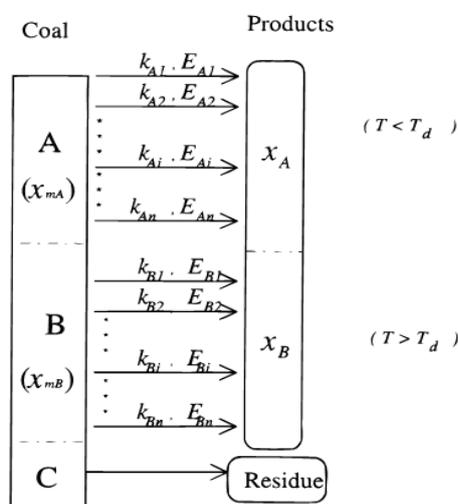


Figure 39 : Schéma réactionnel proposé par Xu et Kandiyoti (1996). [140]

La première étape représente les réactions ayant lieu avant le début du craquage "intensif" des liaisons covalentes, et la deuxième les réactions ayant lieu après. La séparation entre ces deux étapes est liée à un critère de température (350°C ou 375°C). Lors de chaque étape, de multiples réactions en parallèle ont lieu, indépendantes, irréversibles et du premier ordre. Le modèle permet de calculer des énergies d'activation pour chaque étape, respectivement comprises entre 35 et 80 kJ.mol⁻¹ pour la première étape et 160 et 275 kJ.mol⁻¹ pour la deuxième. A noter que différentes charges ont été utilisées, dans un large excès de tétraline, sous N₂.

5.2. Modèle de Douglas et al. (1994)

Le schéma réactionnel du modèle de Douglas et al. [141,142] est représenté en Figure 40. Il représente la liquéfaction du charbon dans le réacteur de dissolution du pilote de Wilsonville (procédé ITSL, *integrated two stage liquefaction*). Les effets expérimentaux suivants ont entre autres été étudiés : le temps de réaction, la température, la pression, la quantité de catalyseur au fer, le rapport solvant/charbon.

Ce modèle, assez complet, présente l'avantage d'une bonne description des produits et d'intégrer de nombreux paramètres de réaction, mais l'inconvénient de ne s'intéresser qu'aux rendements (pas de qualité des produits) et sur une seule charge.

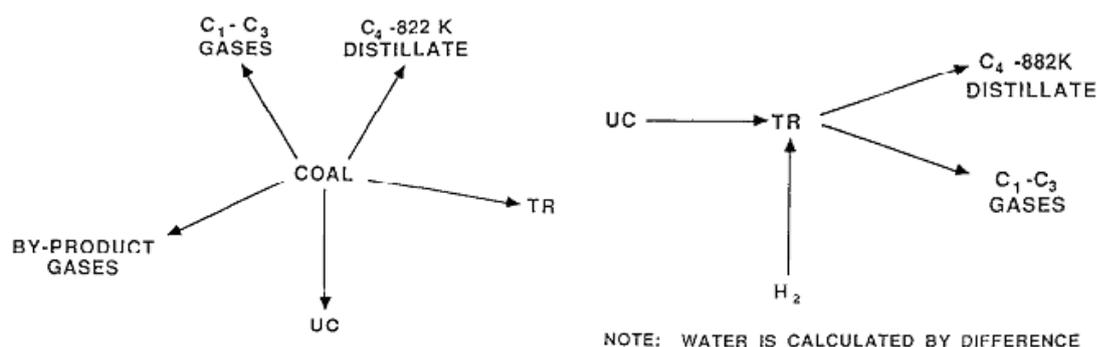


Figure 40 : Schéma réactionnel proposé par Douglas et al. (1994). TR = thermal resid et UC : unconverted coal.[141,142]

5.3. Équipe de Cronaeur et al.

5.3.1. Abichandani 1982 – Modèle global

Le schéma cinétique proposé par Abichandani et al. [143-146] est représenté sur la Figure 41. Ce modèle fait intervenir le solvant à travers la réaction Charbon + Huiles (incluant le solvant) donne une espèce plus réactive (appelée C1 sur la Figure). Les autres conditions opératoires ne sont pas étudiées ici.

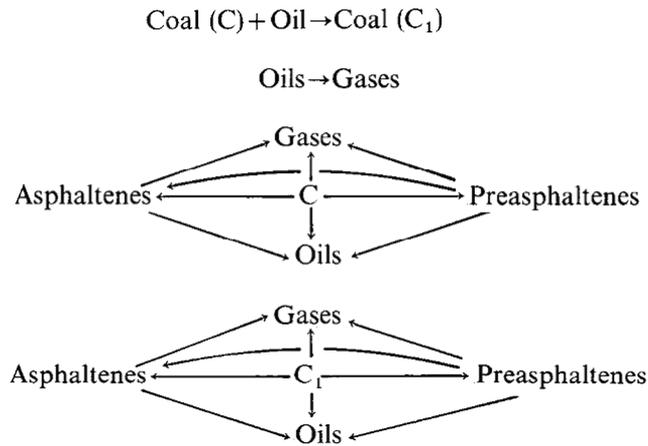


Figure 41 : Schéma réactionnel proposé par Abichandani et al. (1994). [143-146]

5.3.2. Shah – Réactions d'élimination des hétéroéléments

Les cinétiques d'élimination des hétéroéléments ont été étudiées principalement sur molécules modèles. Shah et al. [78,147] présentent une revue très complète, quoique déjà un peu ancienne, sur ces réactions. Les effets de rang et de catalyseur sont pris en compte.

5.4. Modèle de Brunson (1979)

Brunson et al. [148] proposent un schéma réactionnel représenté en Figure 42. Le charbon initial est découpé en sous-espèces différenciées par volatilité. Les constantes cinétiques déterminées dépendent de la température et de la pression, mais ont été obtenues à partir de points expérimentaux purement thermiques.

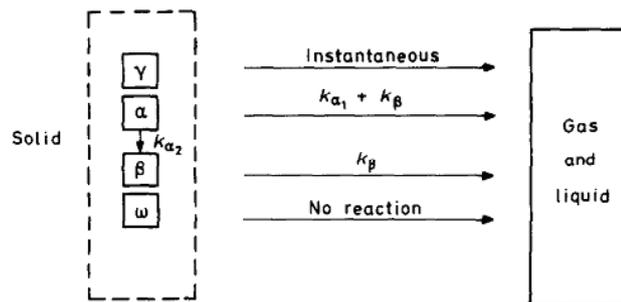


Figure 42 : Schéma réactionnel proposé par Brunson et al. (1979). [148]

5.5. Modèle de Gioia et al. (1993)

Gioia et al. [149] présentent des résultats originaux car ils suivent les concentrations en azote et en soufre, grâce à des caractérisations expérimentales par GC-NCD et GC-SCD (Figure 43). La cinétique utilisée est décrite dans les équations ci-après.



avec :

M	"Molécules" de charbon : unités structurales naphthéno-aromatiques
A_i	Produit final
M^*	Radical issu des "molécules"
A_i^*	Radical précurseur du produit final
T	Tétraline
N	Naphtalène
α	Coefficient stœchiométrique
β	Coefficient stœchiométrique

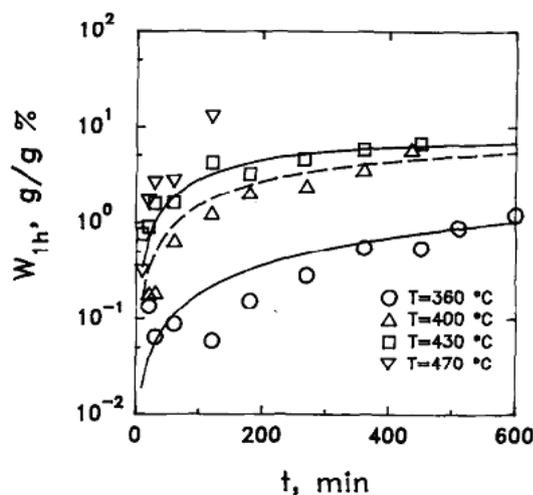


Figure 43 : Modélisation de l'évolution des teneurs en composés au cours du temps à différentes températures. Gioia et al.(1993) [149]

5.6. Conclusion

De nombreux modèles cinétiques de l'hydroliquéfaction du charbon existent. La plupart sont basés sur des fractionnements par solubilité, et ne décrivent que les rendements bruts, en intégrant quelques effets de conditions opératoires. Les effets de solvant et d'hydrogénation sont relativement peu pris en compte dans ces modèles. La qualité des produits, notamment au travers de la modélisation de la disparition des hétéroéléments est également peu rapportée.

Conclusion

Ce résumé bibliographique sur l'hydroliquéfaction du charbon s'est articulé autour des parties suivantes : tout d'abord, le charbon a été décrit et caractérisé. Puis l'hydroliquéfaction a été étudiée, en termes de procédés et de caractérisation des produits. L'impact de la nature de la charge et des conditions opératoires a ensuite été passé en revue. Les aspects mécanistiques et cinétiques ont été développés en présentant quelques modèles de la littérature.

Cette étude a permis de mettre en évidence les verrous suivants :

- Les rôles respectifs du solvant donneur d'hydrogène, de l'hydrogène moléculaire, du catalyseur dans l'hydrogénation ne sont pas complètement décrits. De plus, les études sur le sujet sont difficilement comparables.
- De la même manière, bien que les effets des conditions opératoires aient été largement décrits dans la littérature, on note un manque d'homogénéité dans les mises en œuvre expérimentales, et les effets sur les qualités des produits ne sont que parcellaires.
- La caractérisation des liquéfiats est compliquée. On trouve notamment peu d'informations sur les structures de rendement de distillation, et peu de bilans matières complets. Un protocole robuste devra être utilisé afin d'obtenir les informations les plus complètes possibles.
- De nombreux modèles cinétiques existent dans la littérature. Cependant le nombre de fractions descriptives est souvent limité aux huiles, asphaltènes et préasphaltènes, et peu de données sur les cinétiques d'élimination des hétéroatomes sont rapportées.

La littérature sur l'hydroliquéfaction du charbon est vaste. Des équipes de toutes nationalités ont travaillé sur le sujet depuis plus de cinquante ans. Néanmoins, la complexité de la charge d'une part, et les progrès techniques récents permettent d'envisager encore de nombreuses recherches pour l'amélioration des procédés.

Chapitre II :

Méthodologie et expérimentations

Sommaire

Sommaire	73
Introduction	75
1. Production des liquéfiats de charbon.....	77
1.1. Description de l'unité.....	77
1.2. Les réactifs	80
1.3. Protocole opératoire	81
2. Préparation et séparation des produits.....	82
2.1. Déchargement des gaz	83
2.2. Déchargement du mélange liquide/solide et préparation pour la distillation.....	84
2.3. Distillation du liquéfiat	86
2.4. Fractionnement HL/AS/PAS.....	87
3. Caractérisation des produits.....	88
3.1. Analyses CHONS	89
3.2. Analyse des gaz par GC	90
3.3. Distillation simulée	92
3.4. Analyse moléculaire par GC-FID	93
4. Conditions opératoires étudiées au cours de l'expérimentation.....	94
5. Exploitation des données expérimentales	96
5.1. Conversion et composition du solide non converti	96
5.1.1. Conversion	96
5.1.2. Composition du résidu non converti	97
5.2. Structures de rendement de distillation	99
5.3. Rendements en gaz et consommation d'hydrogène	100
5.3.1. Calcul de la quantité de gaz produits	100
5.3.2. Calcul de la quantité d'hydrogène gazeux consommé par les réactions d'hydroliquéfaction (hydrogénation du solvant incluse)	101
5.4. Composition du solvant et rendement en naphta	103
5.5. Rendement en H ₂ O, H ₂ S et NH ₃	105
5.6. Huiles lourdes/Asphaltènes/Préasphaltènes.....	108
5.7. Synthèse : bilan-matière et validation.....	109
6. Essai de référence, reproductibilité et caractérisations détaillées.....	112
6.1. Étude et reproductibilité des résultats expérimentaux	112
6.1.1. Conversion	112
6.1.2. Consommation d'hydrogène	112
6.1.3. Structures de rendement.....	113
6.1.4. Qualité des produits	113

6.1.5. Fractionnement Huiles lourdes/Asphaltènes/Préasphaltènes	114
6.1.6. Analyse des gaz.....	115
6.2. Caractérisation détaillée.....	116
6.2.1. GCxGC et RMN ³¹ P sur la coupe gazole	116
6.2.2. RMN ³¹ P et RMN ¹³ C sur les autres coupes.....	117
6.3. Conclusion	118
Conclusion.....	119

Introduction

L'étude bibliographique présentée dans le chapitre I a permis de mettre en évidence les verrous scientifiques et techniques bloquant la compréhension des mécanismes réactionnels d'hydroliquéfaction du charbon. Tout d'abord, malgré des données abondantes couvrant de très larges gammes de conditions opératoires, les études sont peu comparables les unes par rapport aux autres, principalement du fait des différences de mises en œuvre expérimentales. De plus, peu d'études s'attachent à présenter des bilans matières complets, et moins encore fournissent des informations détaillées sur la qualité des produits.

Afin de lever ces verrous, les travaux de thèse présentés dans ce mémoire visent à comprendre et à modéliser le rôle des conditions opératoires, telles que la température, la pression, et le rôle du solvant, ainsi que les interactions entre charbon, solvant, hydrogène gazeux et catalyseur. Pour ce faire, un protocole expérimental a été développé et a permis l'acquisition de données nécessaires à la construction d'un modèle cinétique basé sur des regroupements de composés chimiques. La stratégie globale mise en place est présentée schématiquement dans la Figure 44.

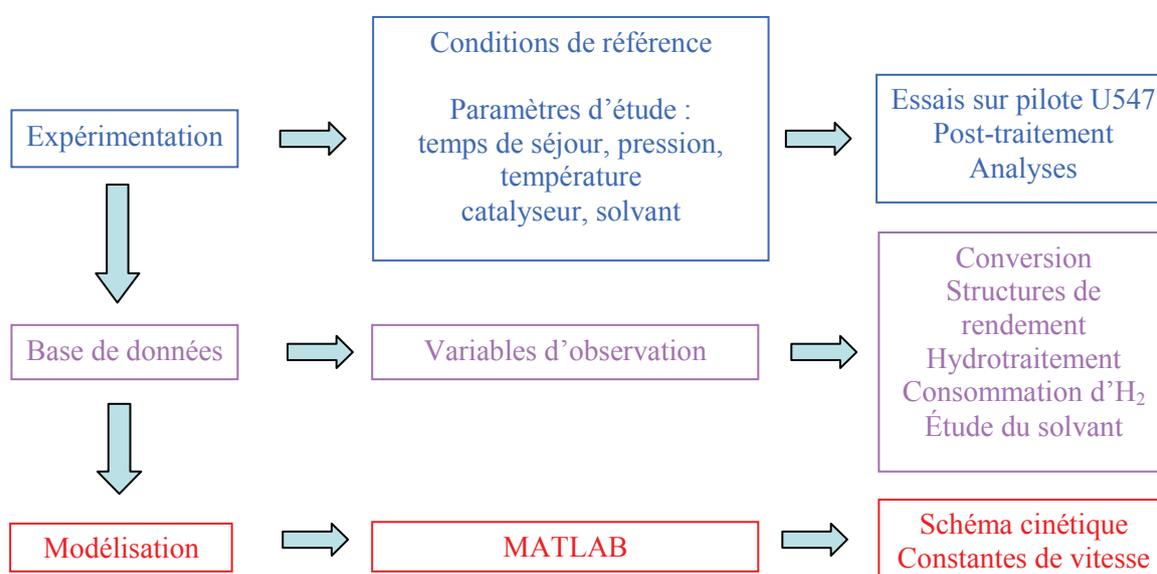


Figure 44 : Stratégie de la thèse : expérimentation, production d'une base de données et modélisation.

De manière plus détaillée, la première étape de la thèse consiste en une partie expérimentale réalisée dans un outil autoclave fonctionnant à haute pression (jusqu'à 22 MPa) et haute température (jusqu'à 450°C). Cette mise en œuvre, à l'échelle du laboratoire, de l'hydroliquéfaction du charbon, transposition du procédé industriel, est décrite au paragraphe 1 de ce chapitre. La production de

liquéfiats dans de multiples conditions expérimentales a ainsi pu être réalisée en suivant toujours le même protocole.

Dans un deuxième temps, afin d'évaluer le plus précisément possible l'impact de ces différentes conditions expérimentales sur les structures de rendement et la qualité des produits, un protocole de séparation et de caractérisation des produits a été mis en place et appliqué aux différents liquéfiats. Ce protocole, complexe et original, est détaillé dans les paragraphes 2 et 3. Il a pour objectif principal de déterminer pour chaque condition opératoire sélectionnée, la conversion du charbon, la consommation d'hydrogène associée, les structures de rendement en coupes de distillation typiques du raffinage pétrolier, les performances d'hydrotraitement et les structures de rendement en huiles lourdes, asphaltènes et préasphaltènes.

La synthèse de toutes ces données issues de l'unité pilote et du post-traitement analytique permet alors d'établir un bilan matière complet et cohérent pour chacune des conditions étudiées. Les hypothèses et les choix effectués pour traiter ces données sont décrits dans le paragraphe 5 de ce chapitre, en s'appuyant sur l'exemple des tests effectués dans les conditions dites de référence (400°C, 16 MPa, 3 h de temps de séjour).

Finalement les différentes conditions opératoires testées durant la thèse sont présentées dans le paragraphe 4. Ces conditions opératoires ont été classées en trois grandes familles qui feront l'objet de trois chapitres du mémoire de thèse. Le chapitre III étudiera l'impact des conditions opératoires sur l'hydroliquéfaction : présence d'un catalyseur NiMo, effet de la température, effet de la pression d'hydrogène, effet du temps de séjour, etc. Le chapitre IV sera plus orienté sur l'étude des interactions solvant-phase gaz-catalyseur grâce à l'utilisation de plusieurs solvants (tétraline, naphthalène, n-undécane, diéthylbenzène (mélange d'isomères)), d'essais sous H₂ ou sous N₂, en présence ou non d'un catalyseur supporté NiMo/Al₂O₃. Le dernier chapitre expérimental, noté VI, aura pour principal objectif de présenter les travaux préliminaires réalisés sur l'impact de la nature du charbon (Illinois #6, écossais, colombien et sud-africain) sur l'hydroliquéfaction.

1. Production des liquéfiats de charbon

Il a été montré dans le chapitre précédent que les procédés de liquéfaction du charbon fonctionnent en continu, et le plus souvent avec un recyclage des produits lourds qui servent alors de solvant au procédé. Afin de réaliser l'étude à l'échelle du laboratoire dans un outil autoclave, des adaptations ont donc été nécessaires :

- L'outil utilisé est un réacteur autoclave de 500 mL, permettant de réaliser des essais en mode batch (voir partie 1.1). Il est à noter que ce type d'outil a souvent été utilisé dans la littérature pour étudier l'hydroliquéfaction des charbons.
- Le solvant industriel (normalement un recyclage d'une fraction lourde du liquéfiat de charbon) est remplacé par une molécule modèle, la tétraline, molécule naphthéno-aromatique ayant la capacité de donner de l'hydrogène. D'autres molécules modèles ont aussi été utilisées durant la thèse afin d'étudier les effets plus ou moins donneurs d'hydrogène des solvants (naphtalène, n-undécane et diéthylbenzène (mélange d'isomères)).
- Le catalyseur employé est un catalyseur commercial d'hydrotraitement NiMo sur Al_2O_3 . Ce catalyseur a été préalablement sulfuré avant emploi selon la méthode Totsucat[®] de l'entreprise Eurecat. Ce catalyseur a été le seul utilisé durant la thèse.

L'ensemble des détails relatifs aux réactifs (charbons, solvants, catalyseur) est donné dans la partie 1.2 p 80. Le protocole opératoire est fourni quant à lui dans la partie 1.3 p 81.

1.1. Description de l'unité

L'unité autoclave (U547) dont la Figure 45 fournit un schéma simplifié est constituée principalement d'un réacteur de 500 mL permettant de travailler à très haute pression et très haute température. Ce dernier est alimenté par un réseau en azote ou en hydrogène à 10 MPa. Comme la majorité des essais nécessite des pressions supérieures à 15 MPa, un surpresseur permet de stocker le gaz vecteur dans un ballast d'1 L jusqu'à une pression maximale de 25 MPa. Lors des essais d'hydroliquéfaction, cette réserve de gaz permet de compenser les possibles consommations d'hydrogène dans le réacteur et de conserver ainsi une pression totale constante durant l'expérimentation. Le contrôle de la pression est réalisé par un régulateur de type BROOKS. Le suivi de la pression et de la température du ballast permet de déterminer la quantité de gaz qui est injecté au cours du temps.

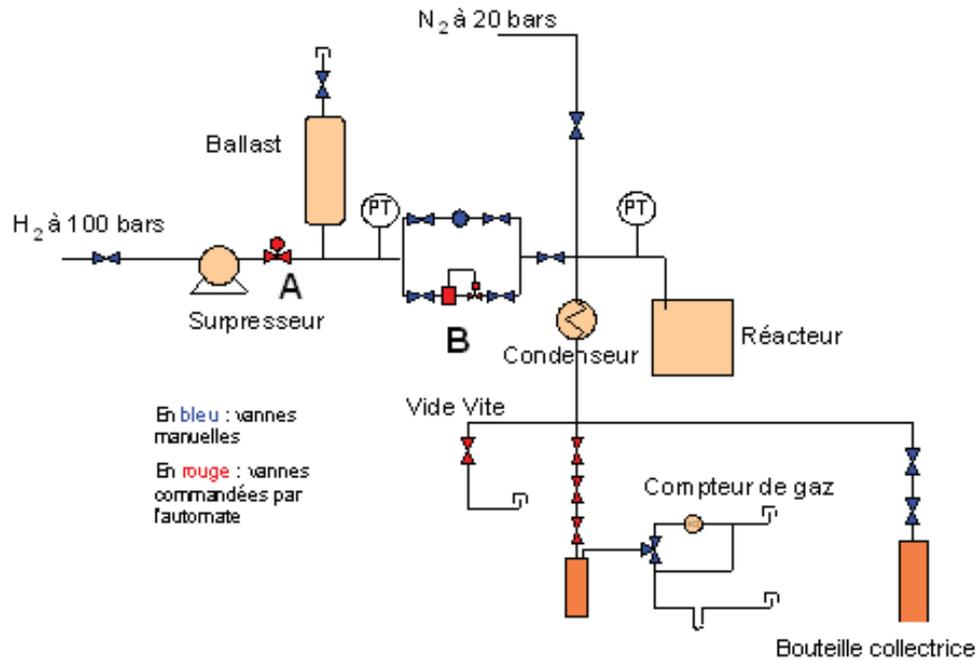


Figure 45 : Schéma simplifié de l'unité U547.

Le réacteur est constitué d'une chemise en Inconel 718 d'une capacité de 502 mL. Il possède aussi des volumes morts de 35 mL qui correspondent aux tubulures des systèmes annexes. Le réacteur a été dimensionné pour travailler jusqu'à 450°C sous des pressions pouvant aller jusqu'à 25 MPa. Si la pression est contrôlée à l'aide du régulateur BROOKS, le contrôle de la température dans le réacteur est assuré quant à lui par deux thermocouples et deux sources de chaleur différentes :

- La source principale est gérée par des cartouches chauffantes situées dans les parois de l'autoclave et est réglée par un thermocouple mesurant la température de la phase liquide.
- La source secondaire est gérée par des cartouches chauffantes situées dans la bride supérieure de l'autoclave et est réglée par un thermocouple mesurant la température de la phase gaz.

Le refroidissement est assuré par un vortex d'air de débit 170 Nm³/h (20°C, 1 atm.) passant entre la chemise et le corps métallique de l'unité. Le temps de chauffe dépend fortement des paramètres PID employés. Après optimisation de ceux-ci, pour une consigne de température de 400°C, le temps de chauffe est de 22 min. Le refroidissement est de l'ordre de 30°C/min sur les premiers 200°C de refroidissement. Il permet donc de diminuer la température de consigne en dessous de 200°C en moins de 8 min.

Au niveau de l'agitation, le réacteur est équipé d'un mobile à écoulement radial de type turbine de Rushton. Les vitesses d'agitation peuvent atteindre 2000 tr/min et le moteur est refroidi par un circuit fermé d'eau froide. Ce mobile est auto-aspirant, c'est-à-dire qu'il est creux et que des trous situés au niveau des pales et en haut de la tige permettent d'aspirer le ciel gazeux et de l'injecter dans le liquide, assurant ainsi un bon contact entre la phase gazeuse et la phase liquide (Figure 46).

Après réaction, le prélèvement de la recette gazeuse est réalisé par décompression du réacteur dans une bouteille Grayel de 15 L préalablement tirée sous vide. Ce volume important permet de ne pas dépasser 0.2 MPa de pression dans la bouteille et de pouvoir prélever un échantillon des gaz dans

un ballon boudruche pour analyse en chromatographie gazeuse. A noter que la décompression des gaz peut également être réalisée à travers un débitmètre gaz.

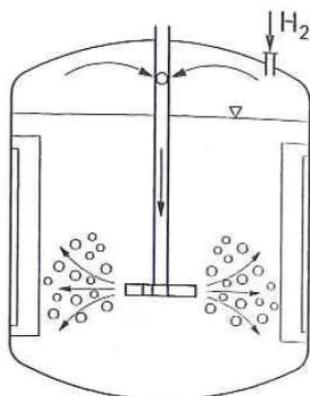


Figure 46 : Principe du mobile auto-aspirant.



Figure 47 : Photographie du réacteur U547.

Pour l'ensemble des travaux de la thèse, les capteurs considérés comme critiques sont ceux destinés à la mesure de la température de la phase liquide, la température de la phase gaz et la pression dans le réacteur. Les erreurs maximales tolérées (E.M.T.) sont de 5°C pour la température et de 0.2 MPa pour la pression.

1.2. Les réactifs

Pour un essai standard d'hydroliquéfaction, la charge est composée de 70 g de charbon (broyé à 250 μm et séché), 105 g de solvant et, si nécessaire, 15 g de catalyseur NiMo/Al₂O₃ sulfuré. Ces quantités ont été optimisées d'une part afin de produire des quantités de liquéfiat suffisantes pour effectuer le post-traitement et les analyses associées, et d'autre part afin de laisser suffisamment de ciel gazeux dans le réacteur pour ne pas limiter les réactions. Le rapport massique solvant/charbon est de 1.5 et permet une bonne mouillabilité du charbon par le solvant.

Le charbon de référence pour notre étude est un charbon Illinois n°6. Lors de l'étude de l'impact de la charge (chapitre VI), trois autres charbons ont aussi été utilisés : un écossais, un colombien et un africain du sud. Les principales caractéristiques de ces charbons sont données dans le Tableau 22 ; leur caractérisation détaillée sera incluse dans le chapitre VI. Certaines analyses présentées dans le tableau sont exprimées en base dmmf pour *dried and mineral matter free*, c'est-à-dire en base sèche et sans cendres.

	Charbon Illinois n°6	Charbon Écossais	Charbon Colombien	Charbon Sud-africain
Rang	Sub-bitumineux	Bitumineux	Bitumineux	Bitumineux
Teneur en cendres (%m/m)	9.5	2.6	9.4	11.5
C (%m/m dmmf)	72.9	78.7	78.5	78.3
H (%m/m dmmf)	5.9	5.3	5.3	4.
O (%m/m dmmf)	16.3	13.8	13.6	14.1
N (%m/m dmmf)	1.55	1.68	1.74	2.03
S (%m/m dmmf)	3.33	0.45	0.79	0.90

Tableau 22 : Principales caractérisations des charbons.

La granulométrie des charbons (250 μm) a été choisie pour des aspects pratiques : elle est suffisamment fine pour la liquéfaction, sans être trop contraignante pour sa préparation (temps de broyage, oxydation lors du broyage). Il a aussi été choisi de sécher le charbon afin d'avoir une charge la plus homogène possible. En effet, une perte d'humidité très rapide est observée au cours du temps. L'intervalle de temps entre le broyage et l'utilisation pouvant difficilement être constant, il a été décidé de travailler à partir d'un charbon sec et stocké dans des sacs sous vide thermoscellés.

Le charbon brut se présentait sous forme de morceaux de tailles variées allant du grain au kilogramme. Il a tout d'abord été concassé manuellement, à l'aide d'un maillet. Puis un premier broyage a été réalisé sur un broyeur Retsch ZM200 Ultracentrifuge, à 6000tr/min, avec une grille de 2mm. Puis un second broyage, sur le même appareil, avec une grille à 250 μm est effectué. La totalité du charbon broyé a ensuite été séché à 75°C, sous air, jusqu'à ce que la masse de charbon devienne constante.

Le solvant de référence pour notre étude est la tétraline (1,2,3,4-tétrahydronaphtalène) à 97% de pureté, fourni par Alfa Aesar. D'autres solvants ont également été utilisés, dont les principales caractéristiques sont données dans le Tableau 23.

Molécule	Tétraline	Naphtalène	n-Undécane	Diéthylbenzène
	C ₁₀ H ₁₂	C ₁₀ H ₈	C ₁₁ H ₂₄	C ₁₀ H ₁₄
N°CAS	119-64-2	91-20-3	1120-21-4	25340-17-4
Référence	Alfa Aesar 97%	Alfa Aesar, 99.6%	Alfa Aesar, 99%	Alfa Aesar
Point d'ébullition (°C)	208	218	196	184
Densité à 20°C	0.97	1.16	0.74	0.86

Tableau 23 : Caractéristiques des solvants utilisés.

Le catalyseur est un catalyseur commercial NiMo sur alumine, issu d'un même lot, présulfuré selon le procédé Totsucat[®] (Eurecat).

Ce catalyseur étant commercial, peu de détails seront donnés ici en termes de caractérisation. Les teneurs en nickel et en molybdène sont respectivement de 3.35%/m et 6.22%/m.

1.3. Protocole opératoire

Le charbon, le solvant, et si nécessaire le catalyseur, sont tout d'abord pesés et introduits dans la chemise du réacteur. La chemise est ensuite placée dans le réacteur et la bride supérieure est fermée. L'étanchéité entre la chemise et la bride supérieure est assurée à l'aide d'un joint métallique et par 6 écrous serrés avec un couple final de 130 N.m. Trois purges à l'azote (montée à 1.5 MPa suivie d'une dépressurisation) sont effectuées successivement. Trois autres purges, cette fois-ci à l'hydrogène (montée à 2 MPa suivie d'une dépressurisation), permettent de chasser l'azote. Finalement le réacteur est mis sous pression d'hydrogène au moins équivalente à celle de la réaction (typiquement 16 MPa) pour un test d'étanchéité de 12 heures. Si moins de 0.02 MPa/h de perte de pression est constatée, le réacteur est considéré comme étanche.

Il est alors décomprimé jusqu'à 5 MPa environ, puis le système de chauffe est démarré, l'agitation étant fixée à 1200 tr/min. Le choix de la vitesse d'agitation a été déterminé par l'étude de l'impact de ce paramètre sur la consommation d'hydrogène (Annexe 1). Lorsque la consigne de température est atteinte (typiquement 400°C), la pression est ajustée à la valeur souhaitée (typiquement 16 MPa). A noter que cette étape d'ajustement peut provoquer des variations de température dans le réacteur non négligeables (de l'ordre de 20°C), la stabilisation par régulation peut alors prendre jusqu'à 10 minutes supplémentaires. A la fin du temps de réaction (typiquement 3 h), le système de chauffe est arrêté, l'agitation est diminuée à 300 tr/min et le réacteur est rapidement refroidi par circulation d'air comprimé autour de la chemise.

2. Préparation et séparation des produits

En fin de réaction, le milieu réactionnel est multiphasique. La phase gazeuse est composée des gaz produits par la réaction et de l'hydrogène introduit en excès. La phase solide est composée du charbon non converti et du catalyseur. Théoriquement, deux phases liquides pourraient être observées, l'une organique (solvant et produits liquides issus du charbon) et l'autre aqueuse. En effet, de l'eau est produite par désoxygénation du charbon. Cependant, il s'est avéré extrêmement difficile de quantifier expérimentalement cette phase aqueuse. La séparation des phases gazeuse, solide et organique, relativement simple d'exécution, constitue le premier niveau d'information de ce bilan matière, et fera l'objet des parties 2.1 (p 83) et 2.2 (p 84).

Dans un second temps, la séparation des composés venant du solvant et des composés issus de l'hydroliquéfaction du charbon constitue un challenge car le solvant masque une partie des propriétés du liquéfiat. Une étape de distillation s'impose donc, présentée en partie 2.3 (p 86). Elle donne accès à un second niveau d'information en classant les composés issus de la liquéfaction selon 4 coupes de volatilité croissante : naphta (Point initial Pi-230°C), gazole (230-350°C), distillat sous vide (350-450°C) et résidu sous vide (450°C+).

Afin d'obtenir un troisième niveau d'information, une séparation par solubilité dans différents solvants est réalisée sur le résidu de distillation, afin de quantifier les préasphaltènes et asphaltènes contenus dans cette coupe lourde. Cette étape sera décrite en partie 2.4 (p 87).

Ce protocole de séparation est représenté schématiquement sur la Figure 48. Assez lourd expérimentalement, il est original par rapport à la littérature et permet d'établir le bilan matière de la réaction de manière très détaillée. La combinaison de l'approche "distillation" et "fractionnement par solvants" est peu courante. La distillation était en effet jusque là réservée à des études sur pilotes avec des quantités de produit élevées.

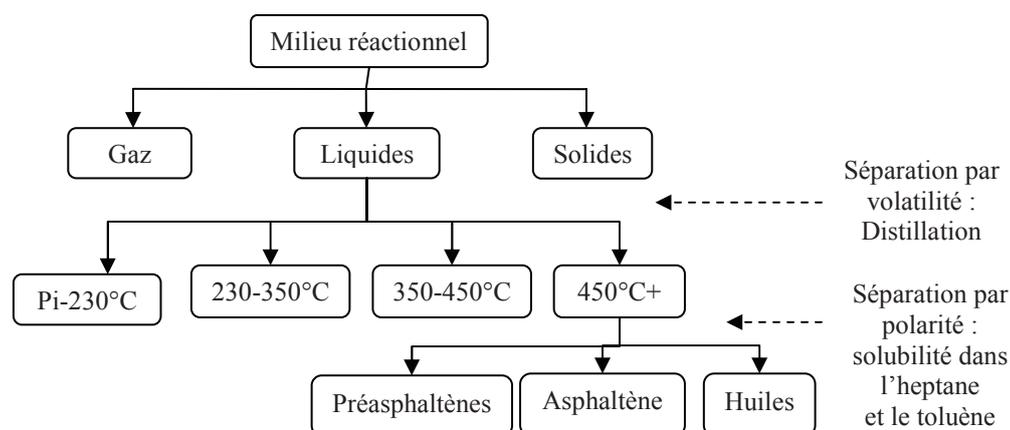


Figure 48 : Schéma simplifié de la maquette de préparation et séparation des produits.

2.1. Déchargement des gaz

En fin de réaction, lorsque le réacteur est à température ambiante, la pression est de l'ordre de 5 MPa. Les gaz de réaction sont décomprimés dans la bouteille Grayel de 15 L qui a été préalablement tirée sous vide (de l'ordre de 500Pa), jusqu'à l'équilibre des pressions. La pression d'équilibre dépend de la quantité de gaz transférée et la température dans la bouteille ne peut pas être mesurée. Elle est de l'ordre de 0.1-0.3 MPa. La température des gaz dans la bouteille n'a pas pu être mesurée expérimentalement, aucun piquage pour thermocouple n'étant possible sur la bouteille Grayel.

A noter que certains composés très volatils tels que le pentane par exemple peuvent être présents dans les deux phases, liquide et gaz, répartis de manière différente selon les essais, puisque la pression d'équilibre varie.

De plus, la décompression des gaz entraîne également la condensation d'une partie de l'eau produite par la réaction dans les lignes allant du réacteur à la bouteille. Cette quantité d'eau ne peut hélas pas être quantifiée expérimentalement et il est donc nécessaire de faire des hypothèses lors de la mise en place du bilan matière (voir partie 6 p 112).

Une fois les gaz collectés dans la bouteille Grayel, un prélèvement dans une baudruche d'1L est effectué pour analyses.

2.2. Déchargement du mélange liquide/solide et préparation pour la distillation

Une fois les gaz décomprimés, le réacteur est ouvert et la chemise extraite. Les produits liquides et solides sont préparés comme schématisé en Figure 49. Ils sont transférés dans des tubes de centrifugation. De l'acétone est utilisée pour laver la chemise et maximiser la quantité de produits récupérés. Les produits de lavage sont ajoutés aux tubes de centrifugation. La centrifugation (20 min à 3327G) a été retenue comme méthode de séparation solide/liquide car elle est plus simple et plus rapide que la filtration. Des tests de comparaison ont cependant été effectués au début de la thèse sur des échantillons de référence montrant des écarts relatifs inférieurs à 5% entre les deux types de séparation, ce qui a permis de valider cette technique. La phase surnageante est collectée dans un ballon et la phase résiduelle est lavée avec de l'acétone frais, par remise en suspension et agitation. Puis les tubes sont centrifugés de nouveau (20 min à 3327G). La deuxième phase surnageante est ajoutée à la première dans le ballon.

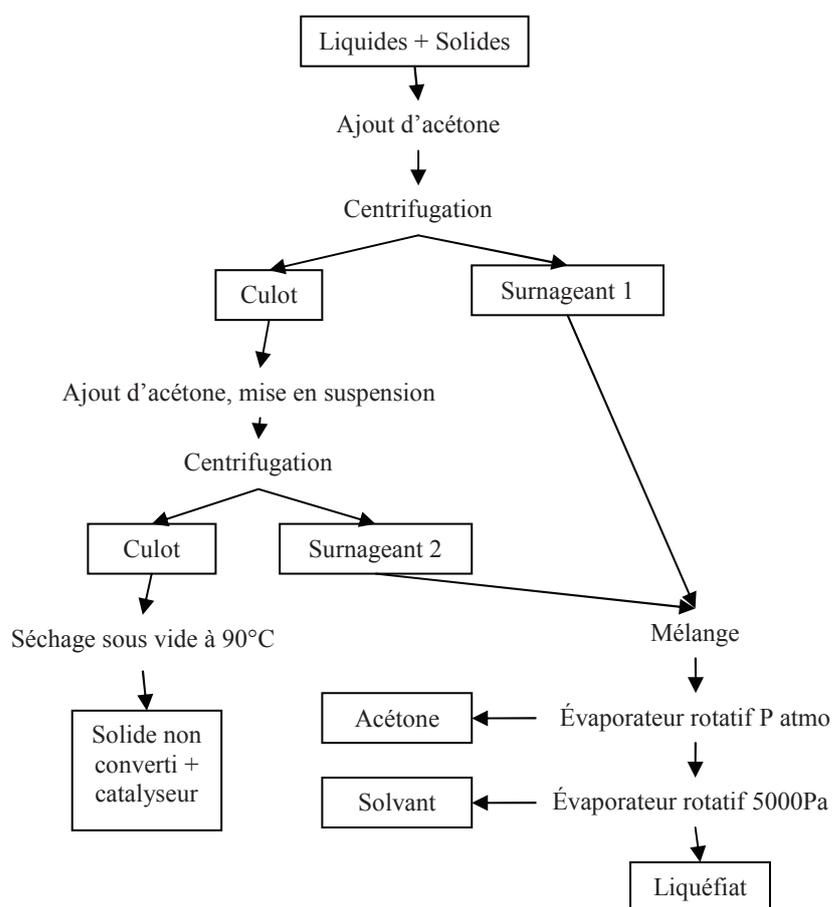


Figure 49 : Schéma du protocole de préparation des liquéfiats.

La phase solide résiduelle, qui contient les extrudés de catalyseur et le charbon non converti, est séchée sous vide à 90°C pendant 12 heures. Une séparation par tamisage des extrudés de catalyseur et

du charbon non converti a été essayée, mais s'est révélée peu efficace : d'une part le catalyseur est très coké et d'autre part une partie de ce catalyseur a été érodée par l'agitation dans le réacteur et se retrouve sous la forme de fines, indissociables du résidu de charbon non converti. Par la suite, la masse de charbon non converti a été calculée en soustrayant à la masse de solide résiduel la masse de catalyseur mis initialement dans le réacteur.

Le choix de l'acétone comme solvant de lavage est aussi critique vis à vis de cette thèse. En effet, si les produits "liquides" et organiques de la liquéfaction étaient relativement légers, la séparation liquide/solide serait simple et indubitable. Cependant, les produits organiques "liquides" sont souvent lourds et solides à température ambiante. Il a donc fallu définir un critère de solubilité pour distinguer le charbon non converti de ces produits lourds. Dans notre cas, c'est l'acétone qui a été retenue. La littérature utilise plus fréquemment le tétrahydrofurane (THF), connu pour bien solubiliser les résidus sous vide pétroliers par exemple. Cependant, l'évaporation de ce solvant n'est pas autorisée dans nos laboratoires. Pour valider ce choix non conventionnel, une comparaison sur quelques échantillons a été effectuée, montrant des écarts relatifs de moins de 10% en termes de rendement. Il a donc été convenu de déterminer la conversion du charbon en se basant sur l'extraction à l'acétone au lieu du THF même si les insolubles à l'acétone et les insolubles au THF sont probablement chimiquement différents.

Les liquides collectés dans le ballon subissent pour leur part une évaporation afin d'enlever le solvant de lavage (acétone) et une partie du solvant d'hydroliquéfaction (tétraline dans le cas de référence). Cette étape est réalisée au laboratoire à l'aide d'un évaporateur rotatif. Tout d'abord, l'acétone est collectée à 130°C sous pression atmosphérique. Cette température élevée permet d'entraîner également l'eau ainsi que l'H₂S et le NH₃ solubilisés dans la fraction liquide. Cette déshydratation du liquide est indispensable avant l'étape de distillation qui suit. En effet, avant d'appliquer cette méthode, de nombreux problèmes de "flash" de colonne avaient lieu. Cette manière de procéder présente cependant le défaut de ne pas permettre la quantification des espèces très légères (point d'ébullition <130°C).

Ensuite, la pression de l'évaporateur rotatif est diminuée à 5 kPa afin d'extraire une partie du solvant utilisée pour l'hydroliquéfaction. Cette étape est arrêtée lorsqu'environ la moitié du solvant a été séparée, afin de ne pas entraîner trop de produits ex-charbon légèrement plus lourds. Cependant, malgré ces précautions, l'évaporateur rotatif n'est pas un outil de séparation très performant et il aurait probablement été plus rigoureux de ne pas séparer la moitié du solvant de cette manière. Les avantages de cette manière de procéder sont :

- un gain de temps important au niveau de l'étape suivante de distillation.
- une élimination des dernières traces d'acétone résiduelles (l'acétone attaque les joints de la distillation et doit donc être éliminée intégralement).
- une concentration en produits ex-charbon du mélange chargé en distillation, grâce à l'élimination d'une partie du solvant, ce qui permet des analyses du liquéfiant plus sensibles.

La phase de solvant collectée sous vide est conservée.

2.3. Distillation du liquéfiat

La distillation est une étape classique de séparation dans le domaine pétrolier. Des noms similaires seront utilisés ici pour les coupes obtenues, bien que la nature des espèces chimiques qui les composent puisse être très différente. De plus, la présence de solvant en grandes quantités rend difficile la bonne séparation des produits par volatilité. Une méthode dédiée de microdistillation a donc été développée pour les liquéfiats de charbon par la Direction Physique et Analyses d'IFPEN.

L'appareil utilisé est une microdistillation BR18, de marque BR Instrument Corp. Il est composé d'une colonne de 45 cm de haut, de diamètre interne 7 mm contenant une bande tournante en inox (1500 tr/min). Le pouvoir de séparation est de 50 plateaux théoriques. Il semble que ce type d'outil n'ait jamais été utilisé sur des produits dont les points de coupe sont aussi élevés que ceux utilisés durant la thèse et l'évaluation des performances de séparation sera détaillée en Annexe 2.

Dans le cas des essais à conversion élevée (>70%*m/m*), quatre coupes ont été séparées :

- Point initial (Pi)-230°C, contenant le solvant et le naphta (NA),
- 230°C-350°C ou coupe gazole (GO)
- 350°C-450°C ou coupe distillat sous vide (DSV)
- 450°C+ (fond non distillé) ou résidu sous vide (RSV)

Les principaux paramètres de la méthode sont donnés en Tableau 24. La coupe Pi-230°C distillée est ensuite mélangée avec la fraction collectée par l'évaporateur rotatif.

Coupe	Unité	Pi-230°C	230-350°C	350-450°C	450°C+
Puissance de chauffe initiale	%	20 à 25	10 à 25	30 à 55	50
Temps d'équilibrage	min	10	10	10	10
Pression	Pa	1.01.10 ⁵	933	133	13
Température d'ouverture	°C	120	60	60	113
Reflux		10:1 à 30:1	10:1 à 30:1	30:1 à 60:1	30:1 à 100:1
Température de fermeture	°C	230	94.4	152.2	188.4

Tableau 24 : Paramètres de la distillation.

Dans le cas des essais à faible conversion (<70%*m/m*), des difficultés ont cependant été rencontrées. En effet, le liquéfiat est alors composé essentiellement de solvant (Pi-230°C) et de résidu sous vide (450°C+). Quelle que soit la puissance de chauffe employée, il n'y avait pas suffisamment de vapeurs en tête de colonne pour distiller correctement. Dans ces cas-là, il a donc été décidé d'arrêter la distillation après avoir récupéré la coupe Pi-230°C. L'accès aux structures de rendement sera toutefois possible grâce à la distillation simulée (voir partie 5.2 p 99).

2.4. Fractionnement HL/AS/PAS

Après distillation, la coupe 450°C+ est fractionnée par polarité, grâce à des extractions par solvant (Figure 50). Étant solide à température ambiante, elle est tout d'abord broyée grossièrement au mortier. Puis deux échantillons d'environ exactement 2.5 g de cette coupe 450°C+ sont introduits dans un erlen contenant 150 mL de solvant, respectivement de l'heptane et du toluène. Ces mélanges sont placés dans un bain d'ultra-sons pendant 30 min, puis filtrés sous vide (50kPa) sur membrane PTFE 5 µm. Deux extractions par essai sont donc réalisées :

- Celle au toluène permet d'isoler dans le gâteau les préasphaltènes. La fraction est alors notée PAS.
- Celle à l'heptane permet d'isoler dans le gâteau les asphaltènes et les préasphaltènes, respectivement AS et PAS. Le filtrat contient la fraction huiles lourdes (HL) diluée dans le solvant. Comme il est très difficile d'éliminer totalement ce dernier, aucune analyse n'est effectuée sur les huiles lourdes.

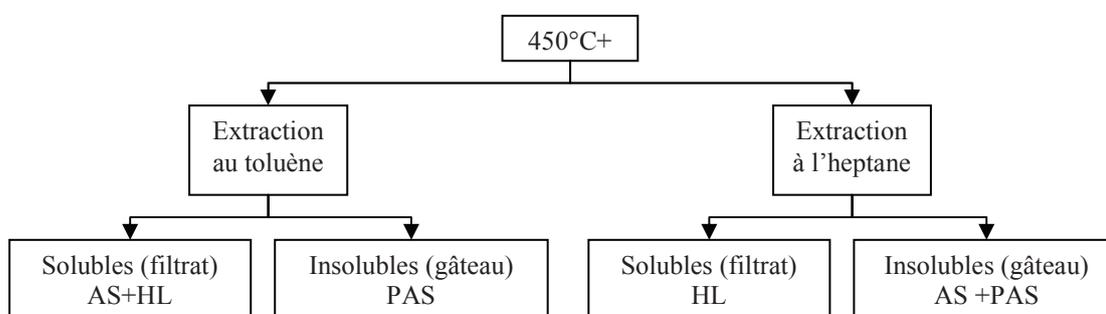


Figure 50 : Schéma du fractionnement HL/AS/PAS.

Les gâteaux humides sont séchés sous vide à 90°C pendant 12 heures afin d'éliminer toute trace de solvant. Ce protocole diffère sensiblement de ceux présentés dans la partie bibliographique. Le fractionnement "en parallèle" plutôt que "successif" a été retenu car plus reproductible et plus simple à mettre en œuvre (Tableau 25), bien que ne permettant pas d'isoler les asphaltènes seuls. Il sera montré en partie 5.6 que l'accès aux rendements huiles lourdes/asphaltènes/préasphaltènes est possible par le calcul.

		Séparation parallèle	Séparation successive
Écart relatif moyen sur 5 essais des rendements en :	PAS	± 8%	± 7%
	AS+PAS	± 12%	-
	HL	-	± 32%
Avantages		Gain de temps	Isole les asphaltènes seuls
Inconvénients			Dépend de la fraction précédente : quantité, qualité du séchage...

Tableau 25 : Choix du mode de fractionnement HL/AS/PAS : écarts relatifs.

3. Caractérisation des produits

Le protocole de séparation des produits présenté en partie 2 permet pour chaque essai de quantifier physiquement les fractions suivantes :

- Gaz
- Solides : mélange contenant le charbon non converti et le catalyseur usé
- Liquéfiat : produits issus de la liquéfaction du charbon et mélangés avec une partie du solvant
- Pi-230°C : mélange contenant le solvant et la fraction naphta
- Gazole
- Distillat sous vide
- Résidu sous vide
- Préasphaltènes seuls
- Asphaltènes + préasphaltènes

Deux familles de caractérisation ont été utilisées systématiquement sur ces fractions. Tout d'abord les analyses élémentaires CHONS, dont les méthodes sont décrites en partie 3.1 (p 89), permettent d'évaluer les performances d'hydrotraitement, et indirectement de quantifier les quantités d'H₂O, NH₃ et H₂S formées par la réaction (partie 5 p 96). Ensuite, la chromatographie en phase gazeuse (GC pour *Gas Chromatography*) a été utilisée avec des approches différentes : détermination de la composition des gaz après liquéfaction (partie 3.2 p 90), utilisation de distillations simulées afin de corriger les points de coupe de la distillation physique (partie 3.3 p 92) et obtention de la composition moléculaire de la coupe Pi-230°C (partie 3.4 p 93).

D'autres méthodes ont aussi été utilisées mais de manière plus ponctuelle ; elles seront donc décrites directement dans les parties concernées.

3.1. Analyses élémentaires CHONS

Les analyses élémentaires CHONS ont été réalisées par un laboratoire extérieur selon leurs méthodes internes.

Le principe de la mesure carbone/hydrogène/azote est basé sur une combustion suivie d'une analyse par conductibilité thermique. La combustion a lieu sous oxygène à 1050°C et les produits sont élués sous courant d'hélium. Les gaz de combustion passent tout d'abord sur une garniture d'oxyde de cuivre à 850°C pour former du CO₂, de l'H₂O et des oxydes d'azote. Les halogénés et soufrés éventuels sont retenus sur de la laine d'argent. L'oxygène de combustion en excès est retenu sur une garniture de cuivre préalablement réduit à 450°C tandis que les oxydes d'azote sont réduits en parallèle en diazote. Les trois espèces CO₂, H₂O et N₂ sont séparées sur colonne chromatographique à 86°C puis quantifiées par conductibilité thermique dans un catharomètre.

La teneur en oxygène est déterminée expérimentalement et non déduite par différence comme cela est fait la plupart du temps dans la littérature, surtout dans le cas des travaux les plus anciens. L'échantillon est pyrolysé à 1050°C sous courant d'azote. Du monoxyde de carbone est formé par passage sur une garniture de charbon amorphe à 1120°C. Les halogénés et soufrés éventuels sont retenus sur de la laine d'argent. Le monoxyde de carbone est transformé en dioxyde par passage sur une garniture d'oxyde de cuivre à 550°C, ce dernier étant dosé par spectroscopie infrarouge.

La teneur en soufre est déterminée par une méthode similaire à celle de l'oxygène sauf qu'il s'agit d'une oxydation. La combustion a lieu à 1350°C, formant du CO₂ et du SO₂. Contrairement au dosage de l'oxygène, ce dernier n'est pas éliminé sur laine d'argent. Il est dosé par spectroscopie infrarouge également, le CO₂ étant éliminé par neutralisation préalable.

Le Tableau 26 montre les incertitudes et limites de détection de ces analyses.

	Carbone (%m/m)		Hydrogène (%m/m)		Oxygène (%m/m)		Azote (%m/m)		Soufre (%m/m)	
Domaine	0.3 < C < 100		0.2 < H < 20		0.1 < O < 50		0.05 < N < 70		0.1 < S < 100	
Incertitudes	> 30 :	± 0.4	> 1 :	± 0.2	> 25 :	± 0.4	> 20 :	± 0.3	> 23 :	± 0.4
	< 30 :	± 0.3	< 1 :	± 0.1	15-25 :	± 0.35	1-20 :	± 0.2	13-23 :	± 0.3
					10-15 :	± 0.3	0.8-1 :	± 0.06	3-13 :	± 0.2
					1-10 :	± 0.2	< 0.8 :	± 0.03	0.3-3 :	± 0.1
					< 1 :	± 0.1			< 0.3 :	± 0.05

Tableau 26 : Domaine d'application et incertitudes des analyses élémentaires CHONS.

L'analyse élémentaire CHONS est effectuée aussi bien sur des fractions liquides que sur des solides, à partir de quantités très faibles d'échantillon (quelques dizaines de milligrammes). Toutes les fractions ont été analysées systématiquement, à l'exception des fractions Pi-230°C. En effet, après que les premières coupes Pi-230°C analysées aient montré des teneurs en oxygène, azote et soufre trop faibles pour être détectées, à cause notamment de la présence du solvant, les analyses n'ont plus été effectuées. Le solide non converti n'a été analysé que dans les cas des essais sans catalyseur. En effet, l'oxygène du support faussait complètement la mesure (voir §5.1.2 p 97).

3.2. Analyse des gaz par chromatographie en phase gazeuse

Comme précisé en partie 2.1, les gaz de réaction sont déchargés dans une bouteille Grayel à partir de laquelle il est possible de prélever une baudruche qui est ensuite analysée par chromatographie en phase gazeuse (GC).

L'appareil de chromatographie utilisé dans le cadre de cette thèse permet la quantification d'un grand nombre de gaz : CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂, CO, CO₂, N₂, H₂ et O₂. Il s'agit d'un Agilent 7890A équipé de cinq colonnes distinctes :

- HP-Plot Q : longueur 30 m, diamètre interne 0.32 mm, épaisseur du film 20 µm
- HP-Plot 5A : longueur 30 m, diamètre interne 0.32 mm, épaisseur du film 1 µm
- PONA : longueur 50 m, diamètre interne 0.2 mm, épaisseur du film 0.5 µm
- Deux tamis moléculaires 5Å

Les composés sont élués en utilisant l'hélium et l'argon comme gaz vecteurs. Ils sont ensuite détectés avec un détecteur à ionisation de flamme (FID) pour les hydrocarbures et deux détecteurs à conductibilité thermique (TCD) pour les autres composés. Le schéma du circuit d'analyse est montré sur la Figure 51.

Le programme de température du four est le suivant : après un plateau initial de 7.5 min à 30°C, une rampe de 20°C/min est appliquée jusqu'à 200°C, température maximale qui est maintenue 4 minutes. Puis un refroidissement de 120°C/min a lieu jusqu'à atteindre 30°C, température minimale qui est maintenue 20 min. La durée totale de l'analyse est de donc de 42 min.

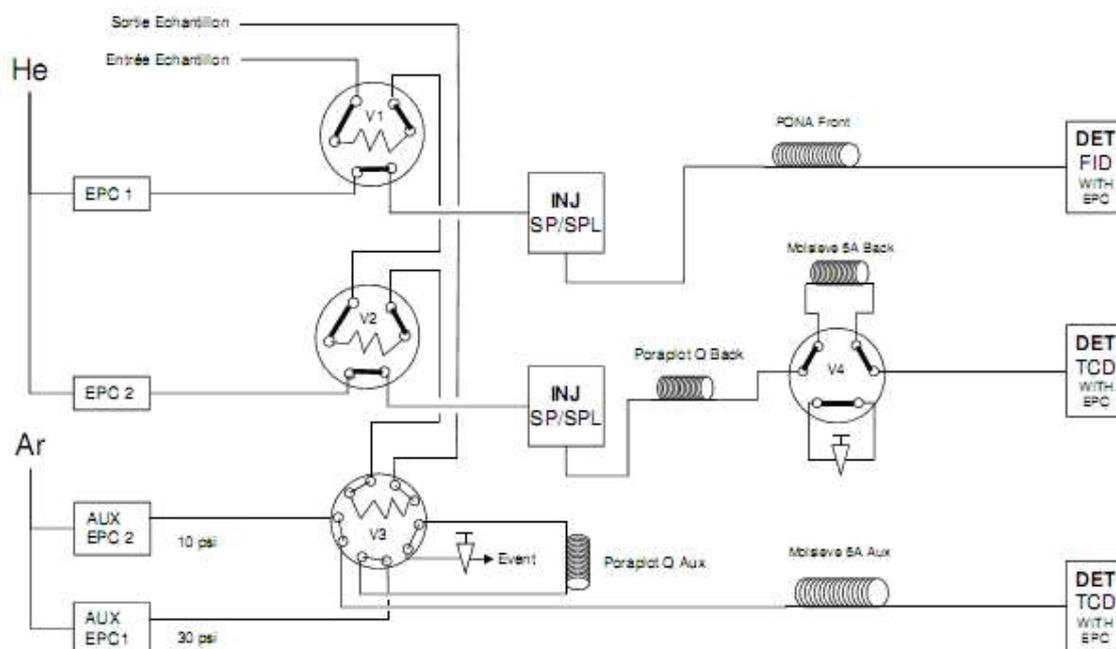


Figure 51 : Schéma du circuit de GC.

Pour permettre la calibration de l'analyseur, deux bouteilles de gaz étalon de compositions proches de nos gaz expérimentaux ont été utilisées (Tableau 27). Un étalonnage par semaine a été effectué tout au long de la phase expérimentale de la thèse.

Composé	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	CO	CO ₂	N ₂	H ₂	O ₂
Teneur (%v/v) bouteille 1	10.00	1.99	1.99	1.99	2.00	1.99	2.00	2.00	76.00	-
Teneur (%v/v) bouteille 2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	5.0	5.0	85.5	1.0	1.0

Tableau 27 : Composition des bouteilles étalons utilisées pour l'analyse des gaz.

La reproductibilité de la méthode a été testée, et les incertitudes correspondantes (de l'ordre de 1% maximum) considérées comme négligeables par rapport aux incertitudes liées à la prise d'échantillon (de l'ordre de 10-15%).

Il est à noter que cette méthode ne permet pas de quantifier ni l'eau, ni l'H₂S, ni le NH₃. Cependant, ces composés sont également présents dans la fraction liquide (solubilisés en partie dans la phase organique), et ne sont pas quantifiés non plus sous cette forme. Leur détection dans la phase gaz n'apparaît donc pas comme critique, puisqu'une quantification totale n'est pas possible.

3.3. Distillation simulée

La distillation simulée est une technique de chromatographie en phase gaz très utile. Elle permet un accès aux structures de rendement à partir de quantités très faibles d'échantillon. Dans cette étude, elle a été utilisée sur plusieurs fractions :

- sur le liquéfiant complet pour s'assurer que la distillation physique est possible et que les fractions légères seront en quantité suffisante pour pouvoir être analysées
- sur les coupes de distillation gazole, DSV et RSV afin de corriger les rendements obtenus physiquement (voir §5.2)

La distillation simulée a été réalisée suivant la méthode ASTM D2887 adaptée sur un chromatographe Agilent Technologies 6890N. Le principe de la méthode est le suivant : l'échantillon est dilué dans un solvant (CS_2) et injecté dans le chromatographe en phase gazeuse. Ce dernier est équipé d'un injecteur *on-column* et d'une colonne capillaire greffée avec une phase stationnaire non polaire et à revêtement métallique. Les composés sont élués à l'hélium utilisé comme gaz vecteur en fonction de leur point d'ébullition puis sont détectés avec un détecteur à ionisation de flamme.

La température d'ébullition correspondant à chaque pourcentage massique de produit élué est calculée à partir d'une courbe d'étalonnage obtenue en injectant un mélange de paraffines normales (de C_5 à C_{80}) dont les points d'ébullition couvrent le domaine de température d'ébullition de l'échantillon. Le four du chromatographe assure une programmation de température de $35^\circ C$ à $420^\circ C$ à $10^\circ C/min$.

Dans le cas des fractions très lourdes (RSV ou $450^\circ C+$), le principe de la méthode de distillation simulée utilisé est le même, mais elle a été légèrement modifiée pour éviter tout problème de rétention des composés dans la colonne en fin d'analyse.

Il est à noter que la distillation simulée entraîne un biais pour les composés aromatiques ou comportant des hétéroéléments. En effet, pour une même température d'ébullition, du fait de leur polarité, ils ont moins d'affinité pour la phase stationnaire que les normales paraffines équivalentes et seront donc élués plus tôt.

3.4. Analyse moléculaire par GC-FID

La chromatographie en phase gaz peut également être appliquée à la coupe légère (Pi-230°C).

Une méthode dédiée aux coupes essences pétrolières, permettant d'obtenir le détail moléculaire de ces coupes, a été utilisée. Pour cette méthode, appelée "Carburane" (norme ASTM D6730), un pouvoir résolutif du système satisfaisant est obtenu en utilisant des colonnes capillaires de faible diamètre interne et de grande longueur (100 m). Les différents constituants sont identifiés par leurs temps de rétention, liés à ceux des composés de référence. Ils sont ensuite quantifiés en se basant sur les rapports d'aires pondérés de coefficients de réponse.

Cette méthode, très robuste dans le cas des essences pétrolières, peut être utilisée pour les coupes Pi-230°C issues des liquéfiats de charbon, en gardant à l'esprit les remarques suivantes :

- Cette coupe Pi-230°C est composée essentiellement de solvant, c'est-à-dire de quelques composés majoritaires. Les pics correspondant à ces composés étant donc très larges, ils englobent des pics d'autres constituants ex-charbon présents en quantités plus faibles, ayant pour conséquence de surestimer la quantité de molécules issues du solvant.
- La base de données de composés de référence ne comporte que très peu de composés oxygénés, azotés ou soufrés. Du fait du grand nombre de composés, les coélutions sont nombreuses et les pics non identifiés seront regroupés et classés sous un terme du type "C10-naphtène". Le détail moléculaire donné par l'analyse est donc relativement approximatif dans le cas des liquéfiats de charbon.

L'objectif de l'utilisation d'une telle méthode dans le cadre de l'hydroliquéfaction est double. En quantifiant les composés issus du solvant (voir partie 5.4), on a accès d'une part à la quantité d'hydrogène échangée par celui-ci, et d'autre part à la concentration en composés "non-solvant" dans le liquéfiat, moyennant quelques hypothèses, notamment que la réaction n'a pas conduit à des molécules de type "mixte", c'est-à-dire provenant d'une recombinaison entre composés ex-charbon et ex-solvant. Le détail moléculaire de la coupe Pi-230°C "naphta" ne sera pas exploité plus en avant au vu des problèmes précédemment cités.

4. Conditions opératoires étudiées au cours de l'expérimentation

Les protocoles détaillés en parties 1 et 2 ont été appliqués à 62 jeux de conditions opératoires différents, donnés dans le Tableau 28. Les paramètres qui ont été étudiés sont :

- La température : 380, **400** et 420°C
- La pression d'hydrogène : **16**, 19 et 22 MPa
- La nature de la phase gaz : **hydrogène** ou azote
- L'ajout de catalyseur : **avec** ou sans NiMo, **avec** ou sans fer dans les cendres
- La nature du solvant : **tétraline**, naphthalène, undécane, diéthylbenzène
- Le temps de réaction : 0, 0.5, 1, **2**, **3** et **6** heures
- La nature du charbon : **Illinois n°6**, Écossais, Sud-Africain, Colombien

Pour chacun de ces paramètres, la valeur de référence correspondant au point de référence est indiquée en gras. Les paramètres constants sont le rapport massique solvant/charbon de 1.5/1, le rapport massique catalyseur/charbon de 0.24 et la vitesse d'agitation de 1200 tr/min.

		Charbon	Solvant	Pression (bar)	Température (°C)	Catalyseur NiMo/Al ₂ O ₃	Phase gaz	Temps (h)
Référence - catalytique	1	Illinois n°6	Tétraline	160	400	oui	H ₂	0
	2	Illinois n°6	Tétraline	160	400	oui	H ₂	0.5
	3	Illinois n°6	Tétraline	160	400	oui	H ₂	1
	4	Illinois n°6	Tétraline	160	400	oui	H ₂	2
	5	Illinois n°6	Tétraline	160	400	non	H ₂	3
	6	Illinois n°6	Tétraline	160	400	oui	H ₂	6
Référence – non catalytique	7	Illinois n°6	Tétraline	160	400	non	H ₂	1
	8	Illinois n°6	Tétraline	160	400	non	H ₂	2
	9	Illinois n°6	Tétraline	160	400	non	H ₂	3
	10	Illinois n°6	Tétraline	160	400	non	H ₂	6
Naphtalène	11	Illinois n°6	Naphtalène	160	400	oui	H ₂	3
	12	Illinois n°6	Naphtalène	160	400	non	H ₂	3
Undécane	13	Illinois n°6	Undécane	160	400	oui	H ₂	2
	14	Illinois n°6	Undécane	160	400	Non	H ₂	2
	15	Illinois n°6	Undécane	160	400	oui	H ₂	3
	16	Illinois n°6	Undécane	160	400	Non	H ₂	3
	17	Illinois n°6	Undécane	160	400	oui	H ₂	6
	18	Illinois n°6	Undécane	160	400	non	H ₂	6
Diéthylbenzène	19	Illinois n°6	Diéthylbenzène	160	400	oui	H ₂	2

	20	Illinois n°6	Diéthylbenzène	160	400	oui	H ₂	3
	21	Illinois n°6	Diéthylbenzène	160	400	oui	H ₂	6
N₂ (tétraline)	22	Illinois n°6	Tétraline	160	400	oui	N ₂	2
	23	Illinois n°6	Tétraline	160	400	oui	N ₂	3
	24	Illinois n°6	Tétraline	160	400	oui	N ₂	6
	25	Illinois n°6	Tétraline	160	400	non	N ₂	2
	26	Illinois n°6	Tétraline	160	400	non	N ₂	3
	27	Illinois n°6	Tétraline	160	400	non	N ₂	6
N₂ (naphtalène)	28	Illinois n°6	Naphtalène	160	400	oui	N ₂	3
Température	29	Illinois n°6	Tétraline	160	420	oui	H ₂	2
	30	Illinois n°6	Tétraline	160	420	oui	H ₂	3
	31	Illinois n°6	Tétraline	160	420	oui	H ₂	6
	32	Illinois n°6	Tétraline	160	420	non	H ₂	2
	33	Illinois n°6	Tétraline	160	420	non	H ₂	3
	34	Illinois n°6	Tétraline	160	420	non	H ₂	6
	35	Illinois n°6	Tétraline	160	380	oui	H ₂	2
	36	Illinois n°6	Tétraline	160	380	oui	H ₂	3
	37	Illinois n°6	Tétraline	160	380	oui	H ₂	6
	38	Illinois n°6	Tétraline	160	380	oui	H ₂	3
	39	Illinois n°6	Tétraline	160	380	non	H ₂	2
	40	Illinois n°6	Tétraline	160	380	non	H ₂	3
	41	Illinois n°6	Tétraline	160	380	non	H ₂	6
Pression	42	Illinois n°6	Tétraline	190	400	oui	H ₂	2
	43	Illinois n°6	Tétraline	190	400	oui	H ₂	3
	44	Illinois n°6	Tétraline	190	400	oui	H ₂	6
	45	Illinois n°6	Tétraline	220	400	oui	H ₂	2
	46	Illinois n°6	Tétraline	220	400	oui	H ₂	3
	47	Illinois n°6	Tétraline	220	400	oui	H ₂	6
	48	Illinois n°6	Tétraline	220	400	non	H ₂	2
	49	Illinois n°6	Tétraline	220	400	non	H ₂	3
	50	Illinois n°6	Tétraline	220	400	non	H ₂	6
Charge	51	Écossais	Tétraline	160	400	oui	H ₂	2
	52	Écossais	Tétraline	160	400	oui	H ₂	3
	53	Écossais	Tétraline	160	400	oui	H ₂	6
	54	Sud-africain	Tétraline	160	400	oui	H ₂	2
	55	Sud-africain	Tétraline	160	400	oui	H ₂	3
	56	Sud-africain	Tétraline	160	400	oui	H ₂	6
	57	Colombien	Tétraline	160	400	oui	H ₂	2
	58	Colombien	Tétraline	160	400	oui	H ₂	3
	59	Colombien	Tétraline	160	400	oui	H ₂	6
Cendres	60	Illinois n°6 Déminéralisé	Tétraline	160	400	non	H ₂	2
	61	Illinois n°6 Déminéralisé	Tétraline	160	400	non	H ₂	3
	62	Illinois n°6 Déminéralisé	Tétraline	160	400	non	H ₂	6

Tableau 28 : Conditions opératoires des essais réalisés.

5. Exploitation des données expérimentales

Tout d'abord, il est important de rappeler que le protocole de préparation et de séparation des produits présenté en partie 2 de ce chapitre permet de quantifier physiquement les fractions suivantes pour chaque essai :

- Gaz
- Solides : mélange contenant le charbon non converti et le catalyseur usé
- Liquéfiat : produits issus de la liquéfaction du charbon et mélangés avec une partie du solvant
- Pi-230°C : mélange contenant le solvant et la fraction naphta
- Gazole
- Distillat sous vide
- Résidu sous vide
- Préasphaltènes seuls
- Asphaltènes + préasphaltènes

Pour pouvoir obtenir un bilan matière complet de chaque essai, plusieurs définitions, méthodes de calcul et hypothèses ont dû être posées. Elles sont donc décrites de manière détaillée dans la présente partie. La méthode de calcul de la conversion, de détermination de la composition du solide non converti sera d'abord développée (partie 5.1), puis les structures de rendement de distillation (partie 5.2), les rendements en gaz et l'hydrogénation (partie 5.3), la composition du solvant et la quantification de la coupe naphta (partie 5.4), la quantification d'H₂O, du NH₃ et du H₂S (partie 5.5), et enfin la structure de rendements huiles lourdes/asphaltènes/préasphaltènes (partie 5.6).

Une synthèse de ces informations sera montrée dans la partie 5.7, ainsi que la validation de la méthodologie employée au travers du bouclage des bilans.

5.1. Conversion et composition du solide non converti

5.1.1. Conversion

La conversion est calculée à partir de la masse de solides obtenue après liquéfaction (insolubles à l'acétone). Comme cela a déjà été partiellement explicité, cette fraction contient à la fois le charbon non converti et le catalyseur usé, et il s'avère très difficile de séparer les deux. Afin de contourner cette difficulté, il a été supposé que la masse de catalyseur introduite à l'état initial est intégralement conservée, c'est à dire que les dépôts de coke sur le catalyseur ont été considérés comme du charbon non converti. La conversion du charbon peut alors se calculer selon l'équation ci-après.

$$Conv = 100 - \left(\frac{m_{A-INS} - m_{cata_i}}{m_{charbon_i}} \times 100 \right) \quad \text{Équation 13}$$

avec :

$Conv$	(%m/m)	Conversion
m_{A-INS}	(g)	Masse d'insolubles à l'acétone
m_{cata_i}	(g)	Masse de catalyseur initiale
$m_{charbon_i}$	(g)	Masse de charbon initiale

D'autre part, un autre mode de calcul très fréquent dans la littérature considère la conversion en base "sèche et sans cendres", notée dmmf (*dried and mineral matter free*). Dans ce cas, la masse de cendres est calculée comme étant le produit de la teneur en cendres (obtenue par analyse) et la masse de charbon introduite (pesée). Cette masse de cendres est considérée comme égale avant et après la liquéfaction, d'où l'équation suivante :

$$Conv_{dmmf} = 100 - \left(\frac{m_{A-INS} - m_{cata_i} - m_{cendres}}{m_{charbon_i} - m_{cendres}} \times 100 \right) \quad \text{Équation 14}$$

avec :

$Conv_{dmmf}$	(%m/m)	Conversion en base dmmf
$M_{cendres}$	(g)	Masse de cendres

5.1.2. Composition du résidu non converti

Afin d'évaluer l'évolution de la composition du charbon lors de sa conversion, il est intéressant de déterminer la composition CHONS du charbon non converti, pour sa partie organique. Or, la fraction physique est composée des insolubles à l'acétone (résidu non converti + catalyseur). Les résultats des analyses ne sont donc pas exploitables directement pour les essais catalytiques car l'oxygène de l'alumine est alors quantifié et il est impossible de distinguer ce dernier de celui du charbon non converti. En revanche, pour les essais non catalytiques, l'analyse CHONS est exploitable mais ne boucle pas à 100%. Il a donc été considéré que le complément à 100% constituait la fraction de cendres.

Afin d'obtenir la composition CHONS de la fraction organique des essais catalytiques, il a été supposé que cette composition dépendait essentiellement de la conversion et que le catalyseur n'intervenait pas sur la qualité du charbon non converti. Cette hypothèse est valable car la conversion du charbon en préasphaltènes est considérée comme purement thermique et que le catalyseur n'y joue pas de rôle. En se basant sur les expérimentations réalisées sans présence de catalyseur, il est donc possible d'obtenir des corrélations permettant d'estimer les teneurs en hydrogène, oxygène, azote et soufre, ainsi que la conversion. La Figure 52 représente ces corrélations, résumées dans le Tableau 29. On note deux zones distinctes :

- Pour les conversions inférieures à 70% m/m dmmf, la composition CHONS du charbon non converti est constante. Une valeur moyenne a donc été utilisée pour tous les essais dont la conversion était inférieure à 70% m/m dmmf.

- Pour les conversions supérieures à 70%/m, des corrélations linéaires dont les équations sont données en Tableau 29 ont été utilisées. Les valeurs des coefficients de régression R^2 ne sont pas très bonnes (maximum 0.44). Cette méthode d'estimation reste donc très approximative, mais la meilleure à notre disposition.

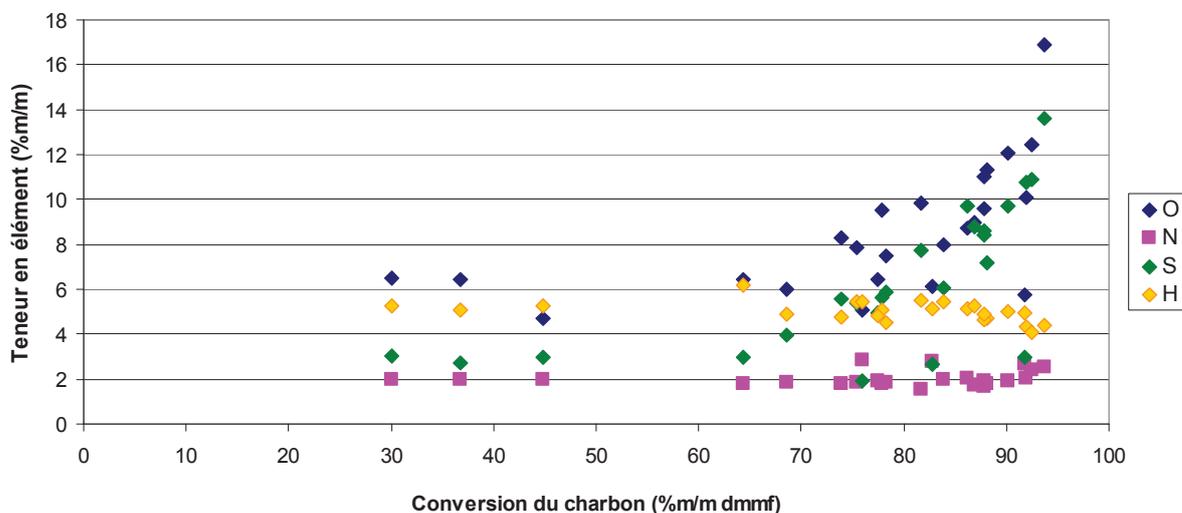


Figure 52 : Corrélation entre la teneur en élément des insolubles à l'acétone et la conversion.

		Conversions <70%/m/m dmmf (=x)	Conversions >70%/m/m dmmf
Valeur de la teneur en élément (%m/m)	H	5.20	$y = -0.003x + 7.6$
	O	6.40	$y = 0.265x - 13.1$
	N	1.96	$y = 0.013x + 0.04$
	S	2.90	$y = 0.316x - 19.5$

Tableau 29 : Corrélations utilisées pour estimer la composition CHONS du résidu non converti.

5.2. Structures de rendement de distillation

Les rendements en gazole, DSV et RSV sont obtenus physiquement dans le cas des essais à conversion élevée ou par distillation simulée de la coupe 230°C+ dans le cas des essais à faible conversion.

Dans le cas particulier de la distillation physique, les rendements ont dû être corrigés pour tenir compte de l'imperfection de cette étape de séparation (cf. Annexe 2). Pour cela, les distillations simulées de chaque coupe ont permis de déterminer les fractions de composés qui auraient dû être soit dans la fraction plus légère, soit dans la fraction plus lourde et de corriger par conséquent les rendements de la distillation physique. Les équations sont alors les suivantes :

$$m_{GO} = m_{GObrute} + m_{GO/DSV} - m_{NA/GO} \quad \text{Équation 15}$$

$$m_{DSV} = m_{DSVbrute} + m_{DSV/GO} + m_{DSV/RSV} - m_{GO/DSV} - m_{RSV/DSV} \quad \text{Équation 16}$$

$$m_{RSV} = m_{RSVbrute} + m_{RSV/DSV} - m_{DSV/RSV} \quad \text{Équation 17}$$

avec :

m_{GO}	(g)	Masse réelle de coupe gazole
$m_{GObrute}$	(g)	Masse de coupe gazole séparée physiquement
$m_{GO/DSV}$	(g)	Masse de gazole dans la coupe DSV (par distillation simulée)
$m_{NA/GO}$	(g)	Masse de naphta dans la coupe gazole (par distillation simulée)
m_{DSV}	(g)	Masse réelle de coupe DSV
$m_{DSVbrute}$	(g)	Masse de coupe DSV séparée physiquement
$m_{DSV/GO}$	(g)	Masse de DSV dans la coupe GO (par distillation simulée)
$m_{RSV/DSV}$	(g)	Masse de RSV dans la coupe DSV (par distillation simulée)
M_{RSV}	(g)	Masse réelle de coupe RSV
$m_{RSVbrute}$	(g)	Masse de coupe RSV séparée physiquement
$m_{DSV/RSV}$	(g)	Masse de DSV dans la coupe RSV (par distillation simulée)

Les masses distillées ont ensuite été rapportées à la quantité de liquéfiant "produite" et non distillée, les prélèvements pour analyses et transvasements induisant des pertes relativement importantes.

5.3. Rendements en gaz et consommation d'hydrogène

Le bilan gaz de la réaction comporte deux aspects. Il s'agit tout d'abord d'estimer la quantité de gaz produits par les réactions de liquéfaction, puis d'estimer la quantité d'hydrogène gazeux consommé par ces mêmes réactions (hydrogénolyse du charbon, hydrogénation des produits issus de la liquéfaction du charbon et hydrogénation du solvant).

5.3.1. Calcul de la quantité de gaz produits

L'analyse des gaz est effectuée par chromatographie en phase gaz, qui donne la fraction volumique (%v/v) des différents composés dans l'échantillon. La masse de composé i (m_i), exprimée en grammes, est déterminée par l'équation suivante, issue de l'équation des gaz parfaits, qui peut s'appliquer ici au vu des faibles pressions dans la bouteille Grayel :

$$m_i = \frac{\%v_i \times V_t \times P_t \times MM_i}{R \times T} \quad \text{Équation 18}$$

avec :

m_i	(g)	Masse de composé i
$\%v_i$		Fraction volumique du composé i dans l'échantillon
V_t	(m ³)	Volume de la bouteille Grayel : 0.015 m ³
P_t	(Pa)	Pression dans la bouteille Grayel
MM_i	(g/mol)	Masse molaire du composé i
R	(J/mol/K)	Constante des gaz parfaits : 8.314 J/mol/K
T	(K)	Température des gaz dans la bouteille Grayel fixée par défaut à 298K (20°C)

L'indice i peut correspondre aux composés suivants : CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂, CO, CO₂, N₂, H₂ et O₂. Les hypothèses suivantes sont alors faites :

- L'azote et l'oxygène seront considérés comme des impuretés et non comptés dans le bilan matière, les quantités étant généralement négligeables (de l'ordre du pourcent volumique).
- Les masses de CO + CO₂ seront ajoutées à celles de H₂O, H₂S et NH₃ (voir partie 5.5) car ces composés ne seront pas considérés dans des produits valorisables, mais plutôt comme des coproduits de l'hydrotraitement.
- Les masses de CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂ seront sommées pour former la fraction "gaz hydrocarbures", fraction qui peut être valorisable sous la forme d'énergie pour l'auto-consommation du procédé.
- Enfin, la quantité d'hydrogène présente en sortie sera utilisée pour le calcul de la consommation d'hydrogène qui sera expliquée dans le paragraphe suivant.

5.3.2. Calcul de la quantité d'hydrogène gazeux consommé par les réactions d'hydroliquéfaction (hydrogénation du solvant incluse)

Lors de l'hydroliquéfaction du charbon, le système autoclave est maintenu à pression constante par ajout d'hydrogène pour compenser la consommation liée aux réactions de liquéfaction. La quantité d'hydrogène ajoutée est quantifiée facilement à partir des variations de pression du ballast. La quantité d'hydrogène consommée par la réaction est alors égale à :

$$m_{H_2 \text{ conso}} = m_{H_2 i} + m_{H_2 \text{ ajust}} + m_{\text{conso test}} - m_{H_2 \text{ sortie}} \quad \text{Équation 19}$$

avec :

$m_{H_2 \text{ conso}}$	(g)	Masse d'hydrogène consommée par la réaction
$m_{H_2 i}$	(g)	Masse d'hydrogène initiale à froid (environ 5 MPa)
$m_{H_2 \text{ ajust}}$	(g)	Masse d'hydrogène introduite pour ajuster la pression à chaud
$m_{\text{conso test}}$	(g)	Masse d'hydrogène introduite lors de l'essai via le ballast pour conserver la pression totale constante
$m_{H_2 \text{ sortie}}$	(g)	Masse d'hydrogène dans les gaz de sortie

Les quantités de matière présentes dans le réacteur ou le ballast ont été calculées par l'équation de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{n^2 \times a}{V^2} \right) (V - n \times b) = n \times R \times T \quad \text{Équation 20}$$

avec :

n	(mol)	Quantité de matière
V	(m ³)	Volume de gaz
P	(Pa)	Pression
R	(J/mol/K)	Constante des gaz parfaits : 8.314 J/mol/K
T	(K)	Température
a	(Pa.m ⁶ /mol ²)	Coefficient pour l'hydrogène (référence Handbook of Chemistry and Physics) : 2.47x10 ⁻² Pa.m ⁶ /mol ²
b	(m ³ /mol)	Coefficient pour l'hydrogène (référence Handbook of Chemistry and Physics) : 2.66x10 ⁻⁵ m ³ /mol

Pour déterminer $m_{H_2 i}$ (masse d'hydrogène initiale à froid), le calcul est effectué sur le réacteur avec un volume de ciel gazeux dépendant du solvant utilisé (Tableau 30). Ce volume de ciel gazeux a été estimé très approximativement à partir des densités des solvants. A noter que l'incertitude sur ce volume est importante, et que la présence ou non de catalyseur n'a pas été prise en compte.

Solvant	Tétraline	Naphtalène	Diéthylbenzène	Undécane
Volume (L)	0.370	0.388	0.356	0.337

Tableau 30 : Volume de ciel gazeux utilisé en fonction des conditions opératoires.

Pour déterminer $m_{H_2 \text{ ajust}}$ (masse d'hydrogène introduite pour ajuster la pression à chaud) et $m_{\text{consotest}}$ (masse d'hydrogène introduite via le ballast lors de l'essai), le calcul est effectué sur le ballast avec $V=1.0L$. La détermination de $m_{H_2 \text{ sortie}}$ (masse d'hydrogène dans les gaz de sortie) a été explicitée dans la partie 5.3.2 p 101.

La consommation d'hydrogène ainsi établie correspond à la consommation d'hydrogène gazeux, qui a pu être utilisé soit pour l'hydrogénation des produits, soit pour l'hydrogénation du solvant. Il est donc nécessaire d'avoir une autre manière de calculer l'hydrogénation du solvant pour pouvoir distinguer la répartition de l'hydrogène entre les produits issus de la liquéfaction et le solvant. Cela fera l'objet de la prochaine partie.

5.4. Composition du solvant et rendement en naphta

Expérimentalement, la coupe Pi-230°C est produite en deux temps : tout d'abord à l'évaporateur rotatif, puis par distillation. Elle est composée du solvant ainsi que du naphta ex-charbon. Comme les pertes opératoires, notamment lors de l'évaporation sous vide, sont importantes, 80-90 g de solvant seulement sont récupérés à la fin du post-traitement alors que 105 g ont été introduits initialement.

Pour contourner cette difficulté, il a été considéré qu'il y avait conservation molaire du solvant, c'est-à-dire que les 105g chargés se retrouvent intégralement en sortie, aux variations dues à l'hydrogénation près. Les quantités d'hydrogène échangées par le solvant sont déterminées grâce aux hypothèses suivantes.

L'analyse moléculaire par chromatographie GC donne accès à la composition massique de la coupe Pi-230°C, et notamment aux pics correspondant aux molécules de solvant. Le Tableau 31 montre la nature de ces espèces ainsi que la quantité d'hydrogène échangée avec la molécule de départ.

Solvant	Pics de dégradation	Justification	mol d'H ₂ échangée par mol de solvant
Tétraline	Naphtalène	Équilibre d'hydro/déshydrogénation	-2
	Cis et trans décaline	Équilibre d'hydro/déshydrogénation	3
	n-butylbenzène	Craquage	1
	1-méthylindane	Isomérisation	0
Naphtalène	Tétraline	Équilibre d'hydro/déshydrogénation	2
	Cis et trans décaline	Équilibre d'hydro/déshydrogénation	5
	n-butylbenzène	Craquage	3
	1-méthylindane	Isomérisation	2
Undécane	Décane	Craquage	1
	Nonane	Craquage	1
Diéthylbenzène	Diméthyléthylbenzène	Isomérisation	0
	Diéthylcyclohexane	Équilibre d'hydro/déshydrogénation	3

Tableau 31 : Molécules issues des solvants.

Selon les conditions opératoires, en fin de réaction, le solvant est plus ou moins hydrogéné qu'au départ. Cependant, il est important de noter que ce n'est pas parce que le solvant, en fin de réaction, a consommé de l'hydrogène gazeux qu'il n'a pas joué un rôle donneur tout au long de la réaction, puisque le catalyseur permet de le régénérer. Cet aspect sera repris en détails lors de l'exploitation des résultats.

La masse d'H₂ ayant servi à hydrogéner le solvant, ou bien libérée par le solvant, appelée $m_{H_2 \text{ échangée}}$, pouvant donc être positive ou négative, est calculée grâce à l'équation suivante :

$$m_{\text{H}_2 \text{ échangée}} = \sum_i \frac{2 \times k_i \times w_i \times (m_{\text{solvant } i} + m_{\text{H}_2 \text{ échangée}})}{MM_i} \quad \text{Équation 21}$$

avec :

$m_{\text{H}_2 \text{ échangée}}$	(g)	Masse d'hydrogène ayant servi à hydrogéner le solvant ou bien libérée par le solvant
k_i		Nombre de mol d' H_2 échangée par mol de solvant (cf. dernière colonne du Tableau 31)
MM_i	(g/mol)	Masse molaire du composé i
$m_{\text{solvant } i}$	(g)	Masse de solvant mis initialement : 105 g
w_i		Fraction massique du composé i Voir équation 22

$$w_i = \frac{W_{\text{icarburane } i}}{\sum_i W_{\text{icarburane } i}} \quad \text{Équation 22}$$

avec :

$W_{\text{icarburane } i}$	Fraction massique du composé i obtenue par l'analyse Carburane
----------------------------	--

Cette dernière équation permet de tenir compte du fait qu'en dehors des pics de dégradation du solvant présentés ici, de nombreux autres pics sont observés, en quantités bien moindre, mais dont la somme sera supposée correspondre à la quantité de naphta dans notre liquéfiant.

5.5. Rendement en H₂O, H₂S et NH₃

Les réactions d'hydrodésoxygénation, d'hydrodésazotation et d'hydrodésulfuration produisent respectivement de l'H₂O, du NH₃ et du H₂S, composés qui n'ont pas pu être quantifiés expérimentalement. Pour contourner cette difficulté, des bilans élémentaires sur l'oxygène, l'azote et le soufre respectivement ont été réalisés pour chaque point expérimental, en considérant que tout ce qu'on ne retrouvait pas dans les autres fractions correspondait à ces composés. Ainsi les quantités d'H₂O, de NH₃ et de H₂S sont calculées respectivement grâce aux équations ci-dessous. Toutes les masses, notées m, sont exprimées en grammes.

$$m_{H_2O} = \frac{18}{16} \times m_{O \text{ charbon dmmf}} - m_{O \text{ produits}} \quad \text{Équation 23}$$

avec :

m_{H_2O}	(g)	Masse d'H ₂ O
$m_{O \text{ charbon dmmf}}$	(g)	Masse d'atomes d'oxygène dans le charbon initial (voir Équation 24)
$m_{O \text{ produits}}$	(g)	Masse d'atomes d'oxygène dans les produits (voir Équation 25)

$$m_{O \text{ charbon dmmf}} = w_{O \text{ charbon dmmf}} \times m_{\text{charbon initial}} \quad \text{Équation 24}$$

avec :

$w_{O \text{ charbon dmmf}}$		Fraction massique d'oxygène dans le charbon dmmf (analyse)
$m_{\text{charbon dmmf}}$	(g)	Masse de charbon dmmf initial

$$m_{O \text{ produits}} = m_{O \text{ 230+}} + m_{O \text{ nc dmmf}} + m_{O \text{ gaz}} \quad \text{Équation 25}$$

avec :

$m_{O \text{ 230+}}$	(g)	Masse d'atomes d'oxygène dans la coupe 230+ (voir Équation 26)
$m_{O \text{ nc dmmf}}$	(g)	Masse d'atomes d'oxygène dans la fraction non convertie (cendres exclues) (voir Équation 27)
$m_{O \text{ gaz}}$	(g)	Masse d'atomes d'oxygène dans les gaz (voir Equation 28)

$$m_{O \text{ 230+}} = w_{O \text{ 230+}} \times (m_{NA} + m_{GO} + m_{DSV} + m_{RSV}) \quad \text{Équation 26}$$

$$m_{O \text{ nc dmmf}} = w_{O \text{ nc dmmf}} \times m_{\text{nc dmmf}} \quad \text{Équation 27}$$

$$m_{O\text{ gaz}} = \frac{8}{11} \times m_{CO_2} + \frac{8}{14} \times m_{CO} \quad \text{Équation 28}$$

avec :

$w_{O\ 230+}$		Fraction massique d'oxygène dans la fraction 230+ Voir Équation 29 et discussion ci-dessous
m_{NA}	(g)	Masse de naphta
m_{GO}	(g)	Masse de gazole
m_{DSV}	(g)	Masse de distillat sous vide
m_{RSV}	(g)	Masse de résidu sous vide
$w_{O\ nc\ dmmf}$		Fraction d'oxygène dans la fraction non convertie
$m_{nc\ dmmf}$	(g)	Masse de la fraction non convertie (cendres exclues)
m_{CO_2}	(g)	Masse de CO ₂
m_{CO}	(g)	Masse de CO

$w_{O\ 230+}$ peut être obtenue soit par mesure directe (cas des essais distillés en 230+ seulement), soit par l'équation :

$$w_{O\ 230+} = \frac{w_{O\ GO} \times m_{GO} + w_{O\ DSV} \times m_{DSV} + w_{O\ RSV} \times m_{RSV}}{m_{GO} + m_{DSV} + m_{RSV}} \quad \text{Équation 29}$$

avec :

$w_{O\ 230+}$		Fraction massique d'oxygène dans la fraction 230+
$w_{O\ GO}$		Fraction d'oxygène dans le gazole
$w_{O\ DSV}$		Fraction d'oxygène dans le distillat sous vide
$w_{O\ RSV}$		Fraction d'oxygène dans le résidu sous vide

Cette manière de calculer $w_{O\ 230+}$ implique une hypothèse : la teneur en oxygène dans la coupe naphta est nulle, ce qui est inexact mais non mesurable expérimentalement. En effet, le naphta n'est pas séparé physiquement du solvant, et sa dilution dans celui-ci fait que les teneurs en oxygène dans la Pi-230°C sont en dessous des seuils de détection.

Les mêmes types d'équations ont été utilisés pour le calcul des masses de NH₃ et de H₂S en faisant le bilan sur le soufre et l'azote respectivement.

Des difficultés ont cependant été rencontrées avec le bilan sur le soufre. En effet, des valeurs aberrantes ont été relevées dans les coupes gazoles, de manière totalement aléatoire. Par exemple, pour l'essai dans les conditions de référence, réalisé cinq fois pour estimer la reproductibilité (voir partie 6), le Tableau 32 donne les teneurs en soufre relevées dans les coupes. Vues les teneurs dans les autres coupes, des valeurs de l'ordre de 0.1 à 0.2%*m/m* sont attendues pour la coupe gazole, ce qui est le cas pour les essais 1 et 2, mais pas les essais 3, 4 et 5 qui ont pourtant été produits dans les mêmes conditions.

Teneur (%m/m)	Coupe 230-350°C	Coupe 350-450°C	Coupe 450°C+
Essai 1	0.18	0.15	0.24
Essai 2	0.16	0.13	0.23
Essai 3	1.45	0.11	0.19
Essai 4	1.48	0.13	0.16
Essai 5	1.44	0.11	0.17

Tableau 32 : Teneurs en soufre des essais réalisés dans les conditions de référence, mise en évidence de valeurs aberrantes.

Afin de comprendre le problème, une analyse par GC-SCD (détecteur spécifique du soufre) des coupes gazoles ayant des teneurs anormales en soufre a été effectuée. Seuls deux pics ont été relevés, correspondant à deux molécules précises, permettant de supposer que ces teneurs anormales sont dues à un polluant. (voir Annexe 3). Le problème n'ayant été rencontré qu'avec l'Illinois n°6, la pollution provenant du charbon a été alors mise en cause. Cependant, cette conclusion n'est arrivée qu'en toute fin des travaux, puisque l'effet de charge a été le dernier effectué. A ce stade, un changement de charge de référence n'était plus possible. Pour contourner la difficulté lors des calculs, toutes les teneurs en soufre dans les coupes gazoles issues de l'hydroliquéfaction du charbon Illinois #6 ont été fixées à 0.

A partir de ces rendements en H₂O, H₂S et NH₃, il est possible de calculer les performances d'hydrotraitement. Dans le cas de l'oxygène, l'HDO est calculée selon l'équation ci-dessous. Le CO₂ et le CO produits par la réaction ont été considérés comme des composés issus des réactions d'hydrodésoxygénation. Il est à noter que ce terme d'hydrodésoxygénation tel que défini ici n'a pas rigoureusement la même signification que dans le domaine pétrolier de l'hydroconversion des résidus. En effet, les charges étant différentes, les mécanismes réactionnels ne sont pas les mêmes. Le terme sera tout de même employé lors de l'étude, en gardant à l'esprit qu'il s'applique ici au charbon. Il en va de même pour l'hydrodésazotation et l'hydrodésulfuration.

$$\text{HDO} = \frac{m_{\text{O H}_2\text{O}} + m_{\text{O CO}_2} + m_{\text{O CO}}}{m_{\text{O charbon dmmf}}} \times 100 \quad \text{Équation 30}$$

avec :

$m_{\text{O H}_2\text{O}}$ (g) Masse d'oxygène dans l'H₂O

$$m_{\text{O H}_2\text{O}} = \frac{8}{9} \times m_{\text{H}_2\text{O}}$$

$m_{\text{O CO}_2}$ (g) Masse d'oxygène dans le CO₂

$$m_{\text{O CO}_2} = \frac{8}{11} \times m_{\text{CO}_2}$$

$m_{\text{O CO}}$ (g) Masse d'oxygène dans le CO

$$m_{\text{O CO}} = \frac{8}{14} \times m_{\text{CO}}$$

L'H₂N et l'H₂S sont calculées selon des méthodes similaires.

5.6. Huiles lourdes/Asphaltènes/Préasphaltènes

La procédure expérimentale décrite en partie 2.4 permet de séparer deux fractions : les insolubles au toluène (PAS) et les insolubles à l'heptane (PAS+AS) (voir aussi Figure 50). Les préasphaltènes (PAS) sont donc quantifiés directement. Les masses, exprimées en grammes, d'asphaltènes (AS) et d'huiles lourdes (HL) peuvent être déduites grâce aux équations suivantes :

$$m_{PAS} = m_{T-IS} \quad \text{Équation 31}$$

$$m_{AS} = m_{H-IS} - m_{T-IS} \quad \text{Équation 32}$$

$$m_{HL} = m_{RSV} - m_{H-IS} \quad \text{Équation 33}$$

avec :

m_{PAS}	(g)	Masse de préasphaltènes
m_{AS}	(g)	Masse d'asphaltènes
m_{HL}	(g)	Masse d'huiles lourdes
m_{T-IS}	(g)	Masse d'insolubles au toluène
m_{H-IS}	(g)	Masse d'insolubles à l'heptane
m_{RSV}	(g)	Masse de résidu sous vide

De la même manière, les analyses élémentaires des fractions HL/AS/PAS peuvent théoriquement être déduites de celles des fractions RSV, PAS et PAS+AS. Cependant, les résultats obtenus lors des premiers essais ont parfois montré des résultats incohérents. Les valeurs obtenues n'ont donc pas été utilisées systématiquement pour l'exploitation des résultats. La Figure 53 illustre ces incohérences, en présentant l'évolution au cours du temps des teneurs en azote de la fraction huiles lourdes.

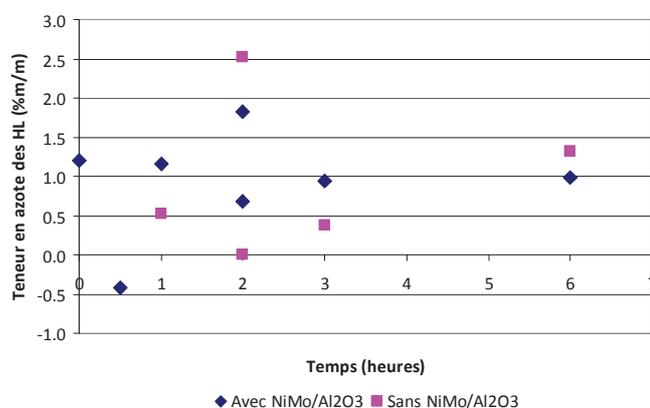


Figure 53 : Exemple d'incohérence des teneurs calculées en azote pour les huiles lourdes.

5.7. Synthèse : bilan-matière et validation

Les différentes hypothèses présentées dans les parties précédentes permettent d'obtenir le bilan matière massique complet de la réaction, comme synthétisé en Figure 54.

Ce mode de calcul a été appliqué à chacun des essais produits. Bien que très différent du bilan que l'on peut établir "physiquement", deux validations sont possibles :

- Comparaison de la somme des masses entrées calculées et des masses sorties calculées
- Comparaison des masses d'hydrogène entrée et sortie

La Figure 55 permet d'illustrer la comparaison sur le bilan matière. Les points expérimentaux sont en bleu, la ligne rouge correspond à une égalité entrée/sortie, les lignes orange en trait plein montrent l'intervalle de l'écart-type, les lignes orange pointillés deux fois l'écart-type. Cet écart-type est de 2.8 g pour des charges de l'ordre de 66 g, ce qui est très satisfaisant.

La Figure 56 illustre la qualité du bilan élémentaire sur l'hydrogène, solvant inclus. Les points expérimentaux sont en bleu, la ligne rouge correspond à une égalité entrée/sortie, les lignes orange en trait plein montrent l'intervalle $\pm 5\%$, les lignes orange pointillés $\pm 10\%$. L'écart-type n'a pas été retenu pour la comparaison, car la série est effectuée pour des solvants différents, une moyenne n'a donc pas de sens physique. La plupart des points sont situés à $\pm 10\%$ de la droite de parité, ce qui est là encore très satisfaisant.

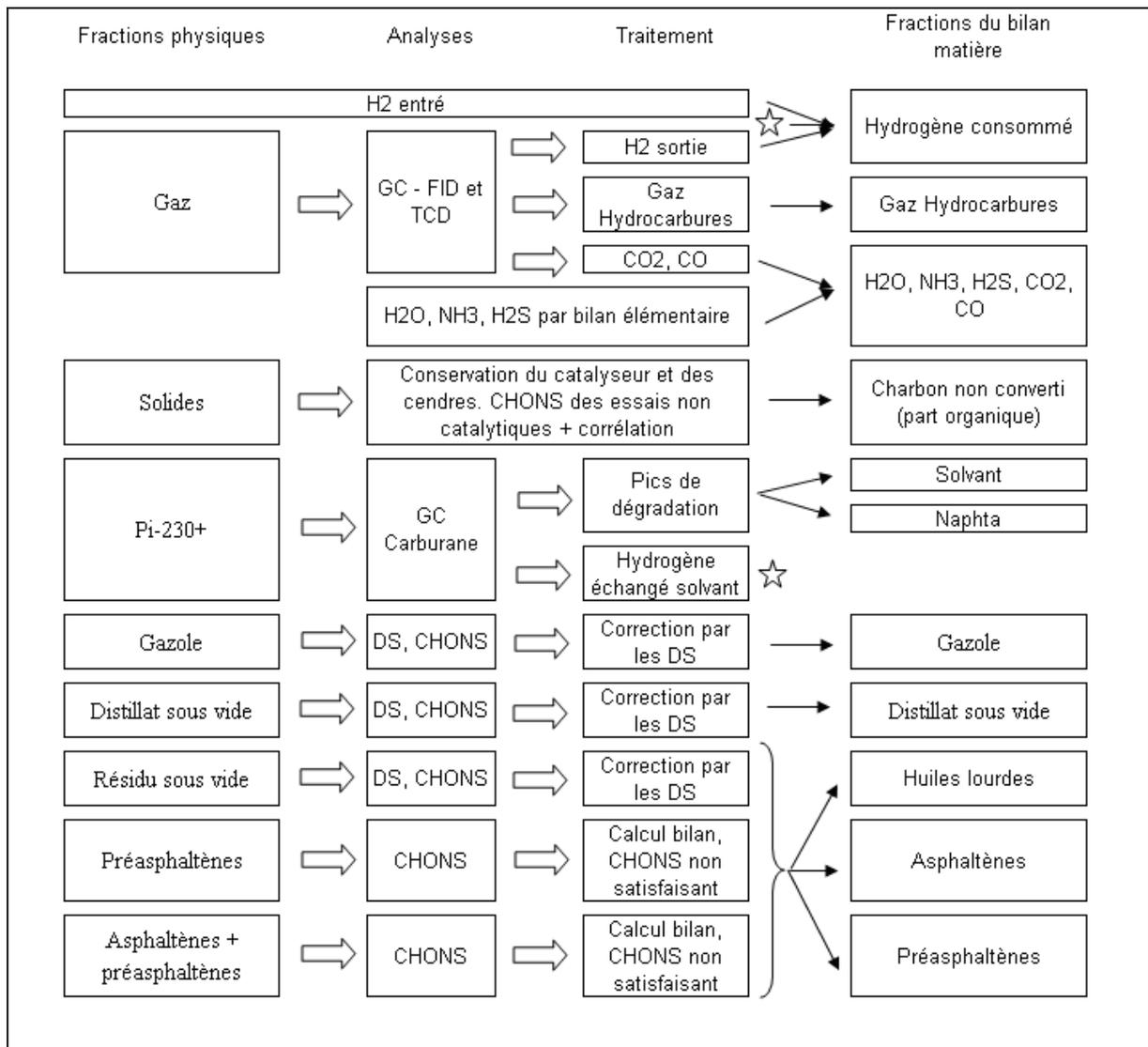


Figure 54 : Schéma de synthèse de l'établissement du bilan matière. Pour la compréhension : les deux étoiles sont sensées être liées par une flèche.

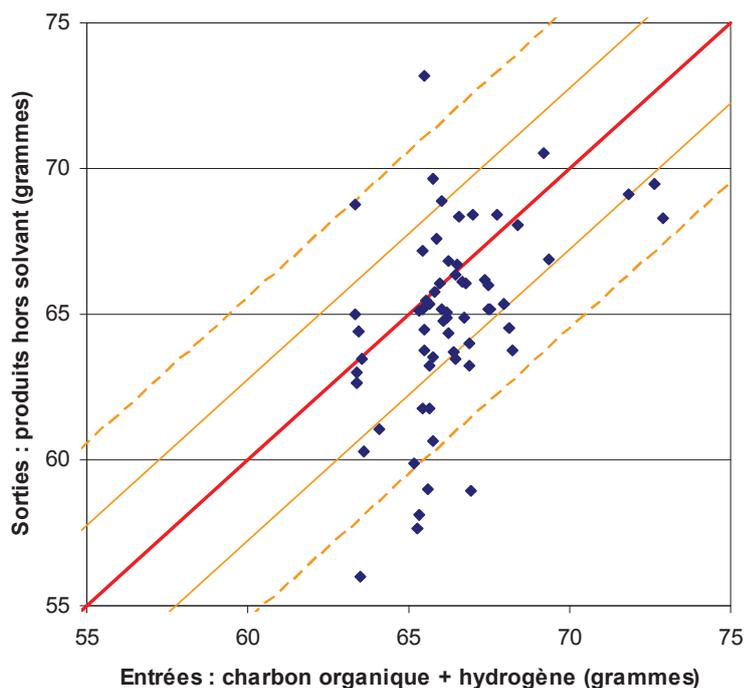


Figure 55 : Écarts entrées/sorties sur le bilan matière, hors solvant, hors cendres et hors catalyseur. Points bleus expérimentaux. Ligne rouge : égalité entrées/sorties. Ligne orange pleine : égalité \pm l'écart-type. Ligne orange pointillée : égalité \pm deux fois l'écart-type.

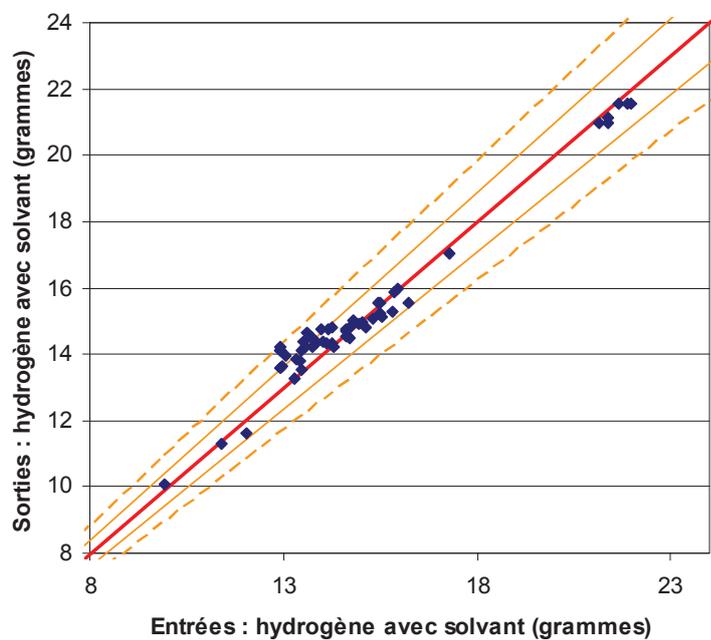


Figure 56 : Écarts entrées/sorties sur le bilan hydrogène, avec solvant, hors cendres et hors catalyseur. Points bleus expérimentaux. Ligne rouge : égalité entrées/sorties. Ligne orange pleine : égalité \pm 5%. Ligne orange pointillée : égalité \pm 10%.

6. Essai de référence, reproductibilité et caractérisations détaillées

Afin d'étudier l'impact des conditions opératoires sur l'hydroliquéfaction du charbon, des conditions "de référence" ont été choisies, les effets étudiés par la suite consistant en des variations de l'un des paramètres autour de ces conditions de référence. Ainsi, une température de 400°C, une pression d'hydrogène de 16 MPa, un catalyseur NiMo sur alumine et un temps de séjour de 3 h ont été retenus. Le rapport massique solvant/charbon est de 1.5/1 et le rapport massique catalyseur/charbon de 0.24/1. Dans cette partie, les résultats obtenus pour ces conditions de référence sont présentés, notamment l'étude de la reproductibilité (sur cinq tests dans les conditions de référence) ainsi que des caractérisations analytiques détaillées.

6.1. Étude et reproductibilité des résultats expérimentaux

6.1.1. Conversion

Dans les conditions de référence, la conversion est égale à 87.4%/m/m, avec un écart-type de 1.1%/m/m sur une base dmmf. Cette valeur est relativement élevée compte tenu des conditions peu sévères (d'hydroliquéfaction du charbon) employées. Il semble donc que ce charbon Illinois n°6 soit un charbon très réactif.

6.1.2. Consommation d'hydrogène

La consommation d'hydrogène n'a pas pu être calculée sur tous les points utilisés pour déterminer la reproductibilité. En effet, les données de GC n'étaient pas encore disponibles à l'époque où cette phase du travail a été effectuée. Néanmoins, afin d'estimer la reproductibilité, la masse d'hydrogène *entrée dans le système* a été calculée. Les valeurs sont données dans le Tableau 33. L'écart-type est de 0.2 g soit moins de 5% relatif.

Essai	1	2	3	4	Moyenne	Écart-type
Masse entrée (g)	3.2	3.2	3.6	3.5	3.4	0.2

Tableau 33 : *Reproductibilité des masses d'hydrogène "entrées" dans le système réactionnel, dans les conditions de référence : 400°C, 16 MPa, 3h.*

L'analyse gaz a pu tout de même être réalisée sur un essai et a permis de calculer une consommation d'hydrogène de 3.1 g pour 100 g de charbon dmmf.

6.1.3. Structures de rendement

La structure de rendements est présentée sur la Figure 57. Les conditions employées conduisent à un rendement élevé en résidu sous vide (41.4%/m/m).

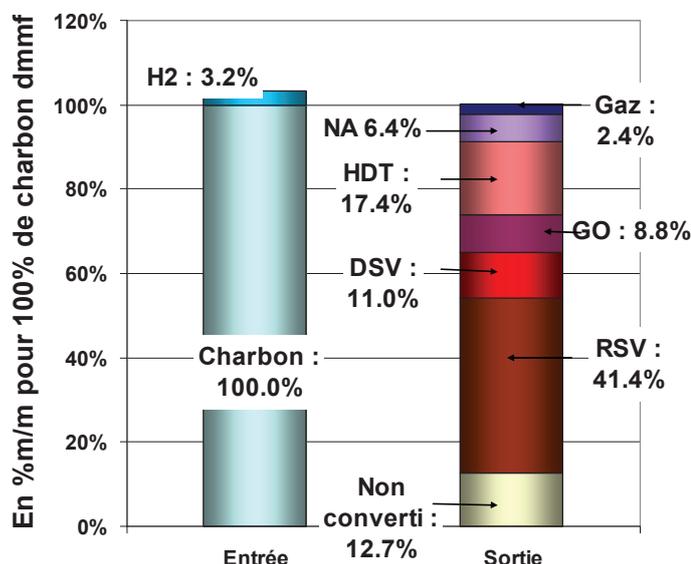


Figure 57 : Structure de rendements de l'essai de référence : 400°C, 16MPa, 3h. NA : naphta, GO : gazole, DSV : distillat sous vide, RSV : résidu sous vide, HDT : somme des produits H₂O, NH₃, H₂S, CO₂ et CO.

6.1.4. Qualité des produits

Les teneurs en hétéroéléments, oxygène, azote et soufre (en %m/m) des coupes de distillation sont données sur la Figure 58. Pour l'oxygène, les valeurs sont comprises entre 1.8%/m/m et 2.1%/m/m, $\pm 0.2\%/m/m$. Elles diminuent faiblement lorsque le point de coupe augmente. Pour l'azote, l'incertitude sur les valeurs est de l'ordre de $\pm 0.05\%/m/m$ pour des teneurs comprises entre 1.00%/m/m et 1.60%/m/m. Elles augmentent avec le point de coupe. Les teneurs en soufre des coupes gazoles présentent quelques résultats aberrants, comme discuté en partie 5.5 et en Annexe 3, c'est pourquoi la valeur a été par hypothèse fixée à 0.

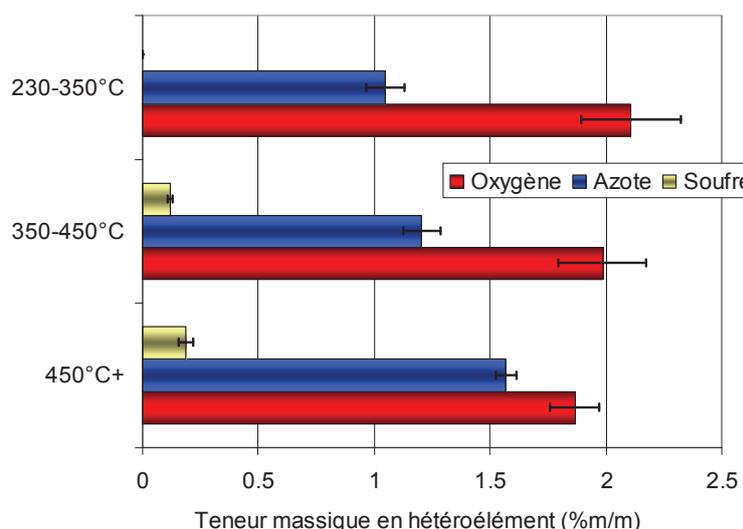


Figure 58 : Reproductibilité des teneurs massiques en hétéroéléments des coupes de distillation, dans les conditions de référence : 400°C, 16MPa, 3h.

Le Tableau 34 présente les valeurs d’HDO, HDN et HDS pour l’essai de référence. Il est à noter que malgré un écart-type correct, les performances d’HDS restent très incertaines, car les teneurs en soufre du gazole ont été fixées à 0 pour tenir compte des valeurs aberrantes déjà mentionnées précédemment. L’HDN est très peu performante par rapport à l’HDO et l’HDS.

	HDO (%m/m)	HDN (%m/m)	HDS (Soufre gazole = 0) (%m/m)
Moyenne des essais de référence	78.2	24.9	76.5
Écart-type	0.6	2.5	1.1

Tableau 34 : Reproductibilité de l’hydrotraitement, dans les conditions de référence : 400°C, 16 MPa, 3h.

6.1.5. Fractionnement Huiles lourdes/Asphaltènes/Préasphaltènes

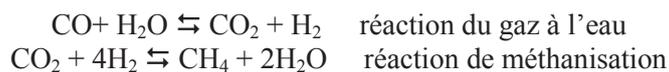
La coupe 450°C+ a été fractionnée en huiles lourdes, asphaltènes et préasphaltènes. Le Tableau 35 montre la reproductibilité de ces structures de rendement pour les essais dans les conditions de référence. L’écart-type maximal est de 9.3%/m, ce qui paraît élevé. Néanmoins, cette incertitude est rapportée à la coupe 450°C+. Rapporté au charbon initial, l’écart-type maximal devient 3.6%/m, ce qui est tout-à-fait acceptable.

	PAS	AS	HL
Rendement rapporté à la coupe 450°C+ (%m/m)	6.8	68.0	25.3
Écart-type (%m/m)	3.2	6.1	9.3

Tableau 35 : Reproductibilité des structures de rendements en HL/AS/PAS des coupes 450°C+, dans les conditions de référence : 400°C, 16 MPa, 3h.

6.1.6. Analyse des gaz

Pour l'essai de référence, la masse de gaz produits (CO₂, CO, hydrocarbures) par la réaction est de 2.0 g, ce qui, rapporté au charbon, représente 3.2 g/100g de charbon dmmf. La composition massique de ces gaz est donnée dans le Tableau 36. Ces rendements en gaz ne sont pas directement représentatifs des produits de la réaction. En effet, il faut considérer les réactions de gaz à l'eau (*Water Gas Shift*) et de méthanisation susceptibles de se produire dans ces conditions. De plus, une partie du méthane formé peut provenir du craquage de la tétraline. Par hypothèse, le CO₂ et CO produits seront considérés comme des produits issus de l'hydrotraitement, comptabilisés dans la fraction H₂O, NH₃, H₂S, CO₂ et CO et les autres hydrocarbures dans la fraction gaz.



	Méthane	Éthane	Propane	n-Butane	Pentane	Autres Hydrocarbures	CO ₂	CO
%m/m	42.1	20.8	10.0	2.2	0.4	1.3	20.2	3.0

Tableau 36 : Composition massique des gaz, dans les conditions de référence : 400°C, 16 MPa, 3h.

Il est rappelé ici que l'analyse gaz n'a pu être faite qu'une seule fois sur les cinq points de reproductibilité et qu'il n'a donc pas été possible d'en déduire une reproductibilité moyenne

6.2. Caractérisations détaillées

6.2.1. GCxGC et ^{31}P RMN sur la coupe gazole

La coupe gazole (230-350°C) de l'essai de référence a été analysée par chromatographie en phase gaz bidimensionnelle (GCxGC) selon une méthode adaptée aux liquéfiats de charbon, développée par B. Omais dans le cadre de ses travaux de thèse [150]. La composition élémentaire CHONS de cette coupe est donnée en Tableau 37.

Élément	C	H	O	N	S
Teneur en élément (%m/m)	84.7	9.53	1.32	0.87	3.13

Tableau 37 : Composition élémentaire de la coupe gazole de l'essai de référence (400°C, 16 MPa, 3h).

Le chromatogramme est donné en Figure 59. La quantification approximative est la suivante : paraffines 2%/m, naphènes 9%/m, aromatiques 65%/m et phénols 24%/m. Il est à noter que la famille des phénols se trouve certainement co-élués avec des composés azotés voir soufrés. Dans les conditions peu sévères (pour l'hydroliquéfaction du charbon) employées ici, il y a eu peu d'hydrogénation des aromatiques en naphènes, en tout cas dans la coupe gazole.

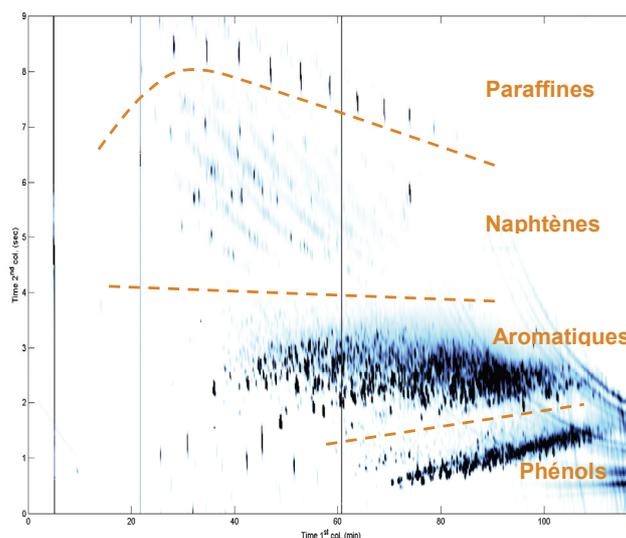


Figure 59 : Chromatogramme GCxGC de la coupe gazole de l'essai de référence (400°C, 16 MPa, 3h).

Cette même coupe gazole a été analysée par ^{31}P RMN, après dérivation des protons labiles des groupes fonctionnels de type alcool (-OH), acides carboxyliques (-COOH) par du 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyldioxaphospholane (DPP). Les résultats sont donnés dans le Tableau 38. Ils sont ainsi comparés avec les résultats obtenus pour un gazole issu d'un liquéfiat industriel. Les fonctions oxygénées contenant des protons labiles sont majoritairement des phénols et les oxygénés ainsi détectés représentent la quasi-totalité de l'oxygène total.

Gazole	%m/m O		g OH / g échantillon			mol OH / g échantillon		
	Analyse élémentaire	Oxygène issu des OH libres analysés par RMN	OH phénol	OH alcool	OH acides carb.	OH phénol	OH alcool	OH acides carb.
Industriel	0.8	0.71	0.61	0.09	0.02	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$0.5 \cdot 10^{-4}$	$0.1 \cdot 10^{-4}$
IFPEN	1.91	1.83	1.34	0.41	0.08	$7.9 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$0.4 \cdot 10^{-4}$

Tableau 38 : Analyses par ^{31}P RMN de coupes gazole issues de la liquéfaction du charbon.

6.2.2. RMN ^{31}P et RMN ^{13}C sur les autres coupes

La même technique de dérivation suivie d'une analyse par RMN ^{31}P a été appliquée aux coupes DSV et RSV du liquéfiat de charbon obtenu dans les conditions de référence. Les résultats sont donnés dans le Tableau 39. L'oxygène correspondant aux OH libres analysés par RMN ^{31}P représente quasiment tout l'oxygène élémentaire de la coupe gazole, 75% de l'oxygène élémentaire de la coupe DSV et seulement 25% de la coupe 450°C+, ce qui peut donner une idée de la nature des espèces réfractaires de hauts points d'ébullition, peut-être de type furanique.

Coupe	%m/m O		g OH / g échantillon			mol OH / g échantillon		
	Analyse élémentaire	Oxygène issu des OH libres analysés par RMN	OH phénol	OH alcool	OH acides carb.	OH phénol	OH alcool	OH acides carb.
Pi-230°C	1.91	1.83	1.34	0.41	0.08	$7.9 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$0.4 \cdot 10^{-4}$
350-450°C	1.74	1.31	0.98	0.26	0.07	$5.8 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$0.4 \cdot 10^{-4}$
450°C+	1.71	0.46	0.20	0.20	0.07	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$0.4 \cdot 10^{-4}$

Tableau 39 : Résultats de ^{31}P RMN sur les coupes gazole, DSV et RSV issues de la liquéfaction du charbon, dans les conditions de référence : 400°C, 16MPa, 3h.

Les trois coupes ont également été analysées en ^{13}C RMN afin d'obtenir des détails sur le squelette hydrocarboné. Les résultats sont donnés dans le Tableau 40. Lorsque le point de coupe augmente, l'aromaticité de l'échantillon augmente. Ceci s'explique par le fait que l'hydrogénation (qui permet de passer de la structure très aromatique du charbon à des produits plus saturés) est plus aisée lorsque le point de coupe est faible.

	Atomes de carbone aromatique (%at.)			Atomes de carbone saturé (%at.)					
	C quaternaire			CH	Total	CH	CH ₂	CH ₃	Total saturé
	condensé	substitué	total						
230-350°C	8.4	18.1	26.5	18.3	44.8	10.9	36.2	8.2	55.2
350-450°C	13	22.3	35.4	15.9	51.3	10.3	31.3	7	48.7
450°C+	20.5	24.5	45	19.4	64.4	7.2	23.7	4.7	35.6

Tableau 40 : Résultats de ¹³C RMN sur les coupes GO, DSV et RSV issues de la liquéfaction du charbon, dans les conditions de référence : 400°C, 16 MPa, 3h.

6.3. Conclusion

Le Tableau 41 montre une synthèse des informations collectées sur l'essai de référence (400°C, 16 MPa, 3h).

Paramètre	Valeur
Conversion	87.4% dmmf
Consommation d'H ₂	3.2g/100g charbon dmmf
HDO	78.2%/m
HDN	24.9%/m
HDS	76.5%/m
Rendement en NA+GO+DSV	≈ 30%/m
Rendement en AS, rapporté au RSV	68.0%/m

Technique (fraction)	Principaux résultats
GCxGC (gazole)	24%/m phénols
RMN ¹³ C (3 coupes)	45 à 65% de carbones aromatiques
RMN ³¹ P (3 coupes)	75% d'oxygène phénolique parmi les labiles

Tableau 41 : Synthèse des informations collectées sur l'essai de référence (400°C, 16 MPa, 3h).

L'étude de la reproductibilité montre des résultats très satisfaisants. Néanmoins un bémol doit être apporté. En effet, il est raisonnable de supposer que l'incertitude des essais à conversion élevée (>70%/m) est la même que celle de l'essai de référence. Cependant, pour les essais à conversion plus faibles, les étapes de séparation (distillation notamment) ont été plus difficiles, conduisant à des incertitudes probablement plus élevées.

Conclusion

Ce chapitre s'est attaché à décrire la méthodologie développée au cours de cette thèse.

Dans un premier temps, les protocoles expérimentaux ont été décrits. L'hydroliquéfaction du charbon est réalisée dans un réacteur autoclave de 500 mL, en présence d'un solvant (molécule modèle type tétraline), avec ou sans catalyseur (NiMo sur Alumine). Les conditions opératoires classiques sont de 400°C, 16 MPa de pression d'H₂ pour des temps de séjour allant de 0 à 6 heures.

Un protocole de séparation et de préparation complexe a été développé afin de lever un verrou technique clé, à savoir la présence d'une quantité importante de solvant dans les effluents, compliquant l'interprétation des résultats.

Les hypothèses effectuées pour établir le bilan matière ont également été présentées. Pour chaque jeu de conditions opératoires testées, neuf fractions sont quantifiées et caractérisées par analyse élémentaire CHONS, ce qui est relativement détaillé par rapport à la littérature, et donne accès à une base de données homogène.

L'exemple des conditions de référence (400°C, 16 MPa, 3h) a été détaillé afin d'étudier la reproductibilité de cette stratégie expérimentale, montrant des résultats satisfaisants. De plus, des caractérisations plus détaillées sur certaines fractions ont été montrées.

Les perspectives d'amélioration au niveau expérimental sont nombreuses. Les points-clés sont donnés ci-dessous.

- Le charbon de référence, l'Illinois n°6, s'est révélé très réactif. Un charbon avec une réactivité plus faible aurait certainement permis d'avoir une meilleure sensibilité au niveau des bilans matière, avec des conversions plus faibles à temps de séjour égal.
- L'étape de post-traitement utilisant l'évaporateur rotatif pour éliminer une partie du solvant, bien qu'indispensable au début des travaux de thèse pour des gains de temps, n'est pas idéale, puisqu'elle induit de nombreuses incertitudes expérimentales.
- L'utilisation de la micro-distillation pour les coupes aux points d'ébullition supérieurs à 250°C s'est montrée difficile à appliquer aux essais à faible conversion. Une méthode de distillation simulée adaptée aux effluents ex-liquéfaction du charbon serait probablement un outil très utile pour contourner cette difficulté.

Chapitre III :

Impact des conditions opératoires

Sommaire

Sommaire	123
Introduction	125
1. Effets des catalyseurs et du temps de réaction	127
1.1. Impact du catalyseur NiMo/Al ₂ O ₃ et du temps de réaction sur le bilan matière.....	127
1.1.1. Impact sur la conversion	127
1.1.2. Structure de rendements.....	129
1.1.3. Conclusion	131
1.2. Effets du catalyseur NiMo/Al ₂ O ₃ et du temps de réaction sur la qualité des produits	132
1.2.1. Teneur en oxygène de la coupe 230°C+	132
1.2.2. Teneur en azote de la coupe 230°C+	133
1.2.3. Teneur en soufre de la coupe 230°C+	135
1.3. Effets du catalyseur NiMo/Al ₂ O ₃ et du temps de réaction sur les transferts d'hydrogène.....	137
1.3.1. Composition du solvant	137
1.3.2. Hydrogénation.....	138
1.4. Impact de la matière minérale.....	140
1.4.1. Protocole de déminéralisation du charbon	141
1.4.2. Caractérisations du charbon déminéralisé.....	141
1.4.3. Impact sur le bilan matière.....	143
1.4.4. Impact sur la qualité des produits.....	145
1.5. Conclusion de l'impact de la catalyse et du temps de réaction sur l'hydroliquéfaction du charbon.....	148
2. Effet de la température.....	149
2.1. Impact sur le bilan matière.....	149
2.1.1. Impact sur la conversion	149
2.1.2. Structure de rendements.....	150
2.2. Effets sur la qualité des produits.....	152
2.2.1. Teneur en oxygène de la coupe 230°C+	152
2.2.2. Teneur en azote de la coupe 230°C+	153
2.2.3. Teneur en soufre dans la coupe 230°C+	154
2.3. Effets sur les transferts d'hydrogène.....	155
2.3.1. Composition du solvant	155
2.3.2. Hydrogénation.....	156
2.4. Conclusion sur l'impact de la température sur l'hydroliquéfaction du charbon	158
3. Effet de la pression d'hydrogène	159
3.1. Impact sur le bilan matière.....	159
3.1.1. Impact sur la conversion	159
3.1.2. Structure de rendements.....	160
3.2. Effets sur la qualité des produits.....	162
3.2.1. Teneur en oxygène de la coupe 230°C+	162
3.2.2. Teneur en azote de la coupe 230°C+	163

3.2.3. Teneur en soufre dans la coupe 230°C+	164
3.3. Effets sur les transferts d'hydrogène.....	165
3.3.1. Composition du solvant	165
3.3.2. Hydrogénation.....	166
3.4. Conclusion sur l'impact de la pression d'hydrogène sur l'hydroliquéfaction du charbon.....	167
Conclusion	168

Introduction

Les procédés d'hydroliquéfaction du charbon présentés en partie bibliographique de ce mémoire fonctionnent à partir de charges variées, pour lesquelles les conditions opératoires ont été optimisées. Ces conditions opératoires, telles que le catalyseur, la température ou la pression partielle d'hydrogène ont un rôle prépondérant, à la fois sur les structures de rendement des produits, mais également sur leur qualité. De nombreuses études de la littérature ont depuis longtemps étudié ces effets, apportant de la compréhension quant aux mécanismes réactionnels et formalisant les résultats observés afin de les transposer à l'échelle sinon industrielle, du moins du pilote [26,68-73,76,77].

Il serait donc tout à fait inapproprié de penser que ce chapitre, qui traite de l'impact des conditions opératoires telles que le catalyseur, la température ou la pression d'hydrogène sur l'hydroliquéfaction du charbon, soit complètement novateur. Néanmoins, il permet une première discussion sur les expérimentations réalisées durant la thèse et apporte des compléments intéressants aux études antérieures.

Tout d'abord, peu d'études décrivent ces effets de manière aussi détaillée, avec un bilan matière faisant intervenir neuf fractions. L'effet des conditions opératoires sur la qualité des produits est notamment parcellaire dans la littérature et dépend fortement des outils analytiques disponibles à l'époque de l'étude. De plus, les données présentées dans ce chapitre servent de base pour la construction du modèle cinétique qui sera présenté au chapitre V, modèle qui est, quant à lui, original par rapport à la littérature.

Les trois parties principales de ce chapitre traitent des effets de trois paramètres opératoires sur l'hydroliquéfaction d'un charbon Illinois n°6 : impact des catalyseurs (NiMo et matière minérale) et du temps de réaction, impact de la température et impact de la pression d'hydrogène.

En ce qui concerne l'impact des catalyseurs (NiMo et matières minérales) et du temps de réaction, le plan d'expérience retenu est présenté dans le Tableau 42. Les autres conditions opératoires utilisées sont fixées à 400°C pour la température, 16 MPa pour la pression d'hydrogène, 1.5/1 pour le rapport massique solvant (tétraline) / charbon et 0.24 pour le rapport massique catalyseur / charbon.

	Temps de réaction					
	0h	0.5h	1h	2h	3h	6h
Avec catalyseur NiMo	Oui (distillé en 230°C+)	Oui (distillé en 230°C+)	Oui	Oui	Oui	Oui
Sans catalyseur NiMo	Non	Non	Oui (distillé en 230°C+)	Oui	Oui	Oui
Sans catalyseur NiMo et sans matière minérale	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui

Tableau 42 : Plan d'expériences pour l'étude des catalyseurs et du temps de réaction.

Les temps de réaction de 2, 3 et 6h sont considérés comme les temps standards de cette étude. Pour ces temps, la conversion du charbon Illinois n°6 est élevée et les produits obtenus ont pu suivre la

procédure de fractionnement "complète" décrite dans le chapitre II, c'est-à-dire que la distillation n'a pas posé de problème et que toutes les fractions ont été séparées physiquement. En ce qui concerne les temps de réaction les plus faibles, du fait d'une faible conversion du charbon, les produits obtenus étaient très lourds et n'étaient pas distillables. Seule la fraction solvant a pu être séparée. Les structures de rendement ont alors été obtenues grâce aux distillations simulées des fractions 230°C+. L'étude de l'impact des catalyseurs (NiMo et matière minérale) se décline en deux volets : tout d'abord l'impact du catalyseur NiMo/Al₂O₃, puis l'impact de la matière minérale du charbon.

Le plan d'expériences concernant l'effet de température est présenté dans le Tableau 43. Trois températures ont ainsi été testées : 380, 400 et 420°C, avec et sans catalyseur NiMo/Al₂O₃ et pour des temps de réaction de 2, 3 et 6h. Les autres conditions opératoires ont été fixées à 16 MPa pour la pression d'hydrogène, 1.5/1 pour le rapport massique solvant (tétraline) / charbon, et 0.24 pour le rapport massique catalyseur / charbon. L'ensemble des points a fait l'objet d'un post-traitement avec distillation en coupes Pi-230°C, 230-350°C, 350-450°C et 450°C+.

	Temps de réaction		
	2h	3h	6h
380°C	Avec et sans NiMo	Avec et sans NiMo	Avec et sans NiMo
400°C	Avec et sans NiMo	Avec et sans NiMo	Avec et sans NiMo
420°C	Avec et sans NiMo	Avec et sans NiMo	Avec et sans NiMo

Tableau 43 : Plan d'expériences pour l'étude de la température.

Enfin, le plan d'expériences concernant l'effet de la pression d'hydrogène est présenté dans le Tableau 44. Trois pressions ont ainsi été testées : 16, 19 et 22 MPa, avec et sans catalyseur NiMo/Al₂O₃ et pour des temps de réaction de 2, 3 et 6h. Les autres conditions opératoires ont été fixées à 400°C pour la température, 1.5/1 pour le rapport massique solvant (tétraline) / charbon, et 0.24 pour le rapport massique catalyseur / charbon. Là encore, l'ensemble des points a fait l'objet d'un post-traitement avec distillation en coupes Pi-230°C, 230-350°C, 350-450°C et 450°C+.

	Temps de réaction		
	2h	3h	6h
16 MPa	Avec et sans NiMo	Avec et sans NiMo	Avec et sans NiMo
19 MPa	Avec NiMo	Avec NiMo	Avec NiMo
22 MPa	Avec et sans NiMo	Avec et sans NiMo	Avec et sans NiMo

Tableau 44 : Plan d'expériences pour l'étude de la pression d'H₂.

L'ensemble des données expérimentales utilisées dans cette partie est donné en Annexe 4. Les résultats des trois effets étudiés (température, pression, catalyseur) sont présentés selon la même logique. Tout d'abord l'impact sur le bilan matière sera proposé en donnant notamment la conversion du charbon ainsi que les structures rendement associées. Par la suite, l'impact sur la qualité des produits sera étudié en suivant plus particulièrement la composition élémentaire de la coupe 230°C+. Enfin, une étude des échanges d'hydrogène sera présentée afin de dégager les grandes tendances en termes d'hydrogénation par la phase gaz ou par le solvant.

1. Effets des catalyseurs et du temps de réaction

Le premier effet étudié dans ces travaux concerne l'impact du temps de réaction et du catalyseur NiMo/Al₂O₃, catalyseur commercial utilisé pour l'hydroconversion des résidus sous vide pétroliers. Les temps de réaction varient entre 0 et 6h, ce qui est une plage suffisamment large pour observer l'ensemble des phénomènes ayant lieu lors de l'hydroliquéfaction.

Dans un premier temps, l'impact du temps de réaction et du catalyseur NiMo sur le bilan matière sera évalué, au travers de la conversion et des structures de rendement. Leur impact sur la qualité des produits sera ensuite étudié en suivant l'évolution des teneurs en hétéroéléments et des performances d'hydrotraitement. Enfin, une dernière partie traitera de l'impact catalytique de la matière minérale, et plus particulièrement de la pyrite sur la réactivité de l'Illinois n°6.

1.1. Impact du catalyseur NiMo/Al₂O₃ et du temps de réaction sur le bilan matière

1.1.1. Impact sur la conversion

Pour bien interpréter les résultats, il est nécessaire de rappeler au préalable quelques détails mécanistiques (voir également chapitre I). Les macromolécules de charbon, sous l'action principale de la température, produisent des radicaux, ou fragments de taille plus petite qui sont eux-mêmes transformés soit en molécules stables dans le cas où de l'hydrogène est présent, soit en coke (par condensation) si peu ou pas d'hydrogène est présent (Figure 31). Cette première étape mécanistique est souvent appelée liquéfaction primaire, dissolution ou dépolymérisation, bien que les deux derniers termes ne soient pas rigoureusement appropriés. Dans la suite de l'étude, le terme de dissolution sera utilisé et assimilé à celui de liquéfaction primaire.

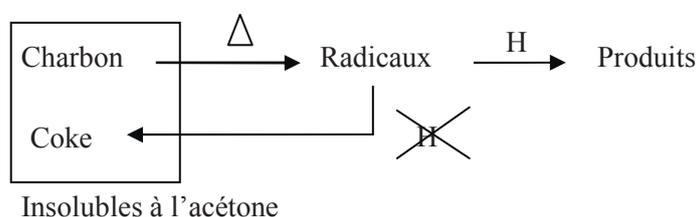


Figure 60 : Schéma simplifié du mécanisme de dissolution du charbon.

Pour revenir à l'étude, l'impact du catalyseur NiMo/Al₂O₃ sur la conversion est présenté sur la Figure 61. Au temps considéré comme initial, c'est-à-dire au moment où les consignes de température (400°C) et de pression d'hydrogène (16 MPa) sont atteintes (en une vingtaine de minutes), la conversion est de 48%/m/m, ce qui est relativement élevé.

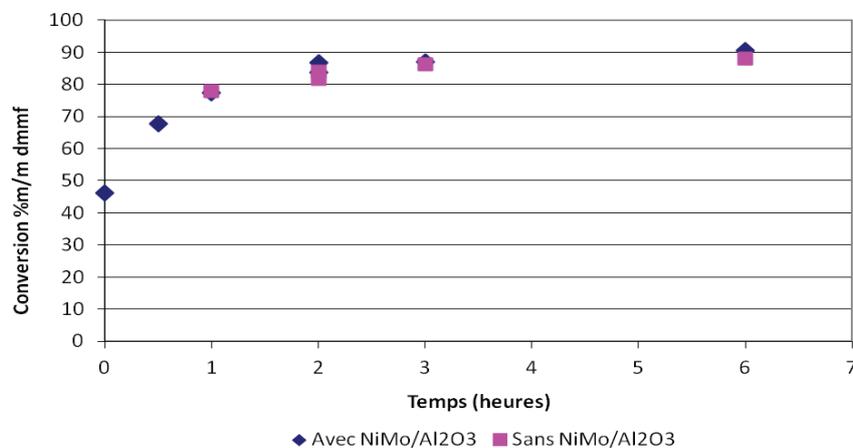


Figure 61 : Impact du catalyseur NiMo/Al₂O₃ sur la conversion de l'Illinois n°6, à 400°C, 16 MPa.

La conversion permet de rendre compte de la première étape de l'hydroliquéfaction du charbon, aussi appelée dissolution. La conversion de presque 50% observée au temps initial montre que la dissolution du charbon est un phénomène très rapide, commençant à des températures inférieures à 400°C, lors de l'étape de montée en température du réacteur.

A 2h de réaction, la conversion est de 88%/m/m dmmf avec NiMo/Al₂O₃ et semble tendre vers un maximum. En effet, à 6h de temps de réaction, la conversion avec NiMo/Al₂O₃ est de 92%/m/m dmmf, soit 4 points de plus seulement qu'à 2h. Ce maximum n'atteint pas 100%/m/m dmmf, pour les raisons suivantes :

- Une part du charbon est réfractaire à l'hydroliquéfaction. D'après la littérature, il existe un lien (voir également chapitre VI) entre la composition macérale du charbon et sa réactivité, avec notamment l'inertinite qui est réputée non réactive [59-62]. L'Illinois n°6 en contient 10%v/v en base totale, ce qui correspond approximativement à la valeur du charbon « non converti » observée à 6h de temps de réaction.
- La fraction « non convertie » contient d'une part la fraction de charbon qui n'a pas été convertie, mais également le coke, c'est-à-dire la fraction comprenant les fragments de macromolécules non stabilisés par l'hydrogène, s'étant recombinaison pour former ces produits très lourds insolubles à l'acétone. Cependant, ce phénomène de condensation est très sensible à la température, et à 400°C, la littérature montre que les réactions de recombinaison sont limitées [74].

Afin de conforter l'une, l'autre ou les deux explications, une analyse macérale de la fraction « non convertie » a été réalisée, pour le point à 3h, avec NiMo/Al₂O₃. Les résultats de cette analyse sont donnés dans le Tableau 45. Dans les conditions opératoires employées, la fraction "non convertie" est composée principalement des macéraux ayant plus ou moins réagi (85%v/v), mais très peu de coke (0.8%v/v). Cela confirme que la conversion maximale de 90%/m/m dmmf est liée principalement à la présence d'inertinite qui ne se convertit pas ou peu.

Fraction	Commentaire	Teneur (%v/v) dans l'échantillon
Macéraux n'ayant pas réagi	Uniquement de l'inertinite	19.0
Macéraux ayant réagi	Principalement des résidus granulaires contenant des particules fines d'inertinite	66.4
Résidus carbonisés	Semi-coke	0.8
Solides inorganiques	Dont pyrite 9.6%v/v	13.8

Tableau 45 : Analyse macérale de la fraction « non convertie » d'un essai d'hydroliquéfaction de l'Illinois n°6, à 400°C, 16 MPa, pour 3 heures de réaction.

Pour revenir à la Figure 61, le catalyseur NiMo/Al₂O₃ ne semble avoir qu'un impact très faible sur la conversion du charbon Illinois n°6, avec des gains de conversion de l'ordre de 2%/m/m dmmf en présence de NiMo/Al₂O₃. Comme la conversion représente l'étape de dissolution des macromolécules de charbon en fragments de taille plus petite, il est relativement simple d'expliquer ce faible impact du catalyseur. En effet, d'une part le mécanisme généralement admis pour la dissolution est radicalaire et essentiellement thermique, et d'autre part la taille des fragments engagés à ce stade de la réaction est probablement largement supérieure à celle des pores du catalyseur, rendant celui-ci peu actif. Ces observations sont comparables à ce qui a été établi par Oberson dans ces travaux de thèse [151].

Une autre hypothèse pourrait expliquer à la fois la conversion élevée et rapide du charbon Illinois n°6, et le faible impact du catalyseur NiMo/Al₂O₃. Il s'agit de la teneur élevée en matière minérale du charbon, matière elle-même riche en fer, élément actif catalytiquement [9,152-157]. La partie 1.4 de ce chapitre rapporte les travaux effectués pour étayer ou infirmer cette hypothèse.

1.1.2. Structure de rendement

Les structures de rendement obtenues avec et sans catalyseur NiMo/Al₂O₃, pour les différents temps de réaction étudiés, sont présentées sur la Figure 62. Il s'agit des rendements massiques en préasphaltènes (PAS), asphaltènes (AS), huiles lourdes (HL), distillat sous vide (DSV), gazole (GO), naphtha (NA) et gaz (GAZ).

La somme de ces fractions augmente avec le temps, avec ou sans catalyseur NiMo/Al₂O₃, passant de 35% à 72%/m/m dmmf de 0h à 6h, ce qui suit l'augmentation de la conversion. Il est à noter que cette somme est parfois supérieure dans le cas des essais sans catalyseur que dans le cas des essais avec catalyseur. Cela s'explique par le fait que les réactions sans catalyseur ont été moins hydrotraitées (voir partie 0), les teneurs présentées contiennent donc plus d'hétéroéléments dont la masse augmente les rendements.

Les structures de rendement semblent en revanche très sensibles à la présence de catalyseur, notamment les rendements en préasphaltènes et asphaltènes. Par exemple à 1h de temps de réaction, le fait de retirer le catalyseur NiMo fait passer les rendements de 25.8%/m/m à 13.0%/m/m pour les asphaltènes, et de 13.0%/m/m à 29.9%/m/m pour les préasphaltènes.

Deux types de réactions sont impliqués dans la transformation des préasphaltènes en asphaltènes et des asphaltènes en huiles lourdes : le craquage (thermique ou catalytique) et l'hydrotraitement (thermique ou catalytique). Le craquage implique une diminution de la taille des molécules par rupture de liaisons carbone-carbone et l'hydrotraitement modifie à la fois la polarité des molécules par élimination des hétéroéléments et dans une moindre mesure, la taille des molécules par rupture de certaines liaisons carbone-oxygène ou carbone-soufre.

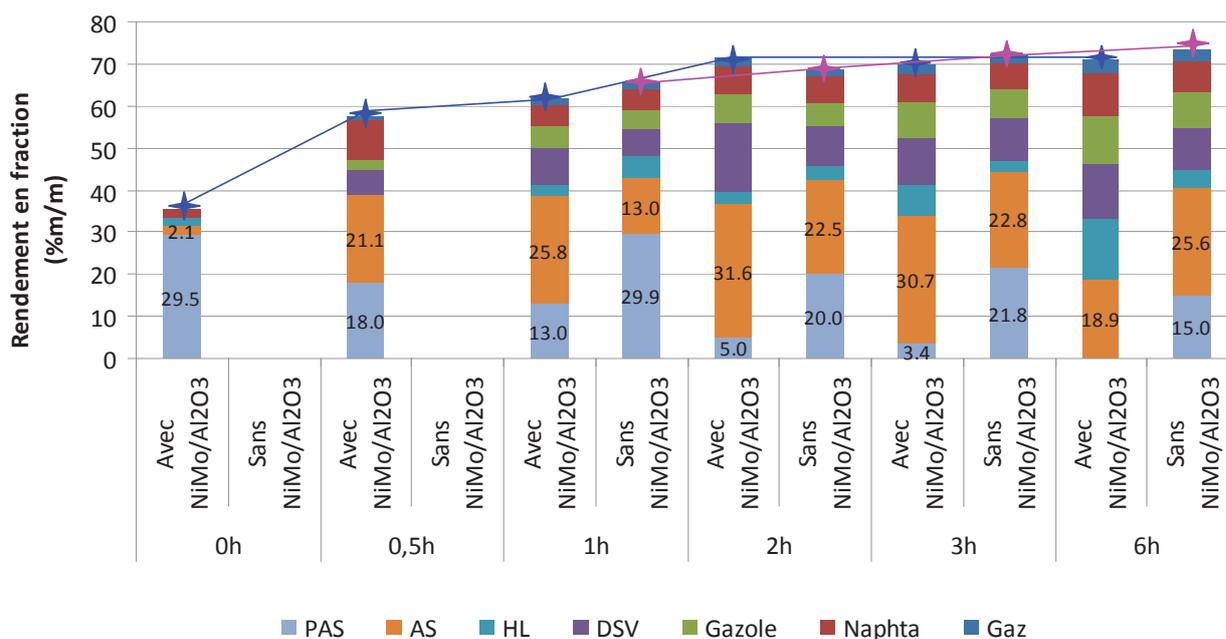


Figure 62 : Impact du catalyseur NiMo/Al₂O₃ sur les structures de rendement dans l'hydroliquéfaction du charbon Illinois n°6, à 400°C et 16 MPa

Les différences notables de rendements en préasphaltènes, asphaltènes et huiles lourdes entre points expérimentaux avec et sans catalyseur NiMo et leur évolution au cours du temps s'expliquent donc par le fait que l'hydrotraitement transforme les préasphaltènes et les asphaltènes en molécules moins polaires et de plus petite taille qui, probablement, se retrouvent ensuite dans la fraction des asphaltènes ou des huiles lourdes. Le craquage catalytique est quant à lui très limité car le catalyseur possède un support peu acide (alumine) qui ne favorise pas les réactions d'isomérisation et de craquage [158]. Le craquage thermique est aussi limité par le choix de la température de réaction qui est assez basse : 400°C.

Le détail des structures de rendement pour les fractions "valorisables", c'est-à-dire les fractions distillat sous vide (DSV), gazole (GO), naphta (NA) et gaz hydrocarbonés (GAZ) est donné sur la Figure 63. Là encore, la somme cumulée des fractions valorisables montre que la présence du catalyseur NiMo/Al₂O₃ augmente significativement les rendements, passant de 22%/m à 31%/m de fractions valorisables à 2h de temps de réaction par exemple.

Comme pour les fractions lourdes, les deux types de réactions, craquage et hydrotraitement peuvent avoir lieu. Cependant, la modification de la polarité des molécules due à l'hydrotraitement n'impliquera pas ici un changement de fraction, puisque le critère de fractionnement est basé uniquement sur la volatilité. Cependant, comme expliqué sur la figure précédente, des ruptures de liaisons de type carbone-oxygène ou carbone-soufre, favorisées par le catalyseur d'hydrotraitement, peuvent conduire à la formation de molécules de taille plus petite, augmentant ainsi les rendements en fractions valorisables.

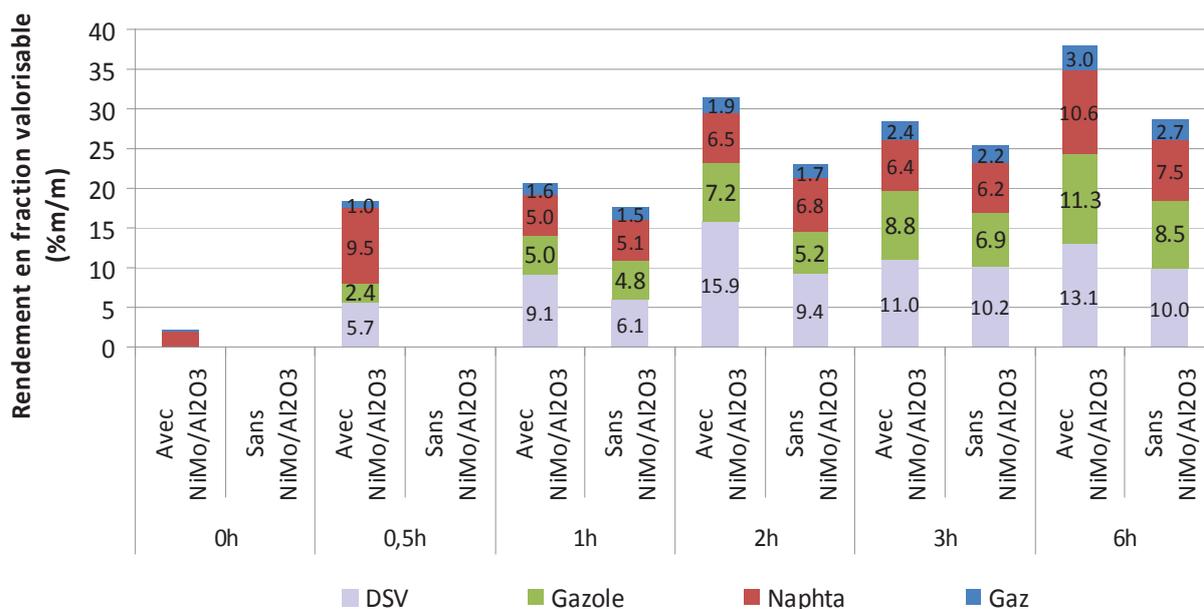


Figure 63 : Impact du catalyseur NiMo/Al₂O₃ sur les rendements en fractions valorisables dans l'hydroliquéfaction du charbon Illinois n°6, à 400°C et 16 MPa.

Ces résultats permettent de mettre en évidence le rôle du catalyseur NiMo/Al₂O₃ sur la seconde étape de l'hydroliquéfaction du charbon, c'est-à-dire la transformation des produits primaires en fractions valorisables. Il est à noter que cette deuxième étape est souvent qualifiée de conversion, mais il convient de ne pas confondre ce terme avec celui de "conversion" utilisé en partie 1.1.1 p 127 pour évaluer la dissolution du charbon.

1.1.3. Conclusion

En conclusion, l'hydroconversion du charbon se passe en deux étapes successives. Tout d'abord le charbon est transformé rapidement en préasphaltènes. Simultanément ces préasphaltènes sont transformés partiellement en produits plus légers grâce à des réactions faciles de déoxygénation et de désulfuration. Ces réactions sont rapides (moins de 2h dans ce cas), purement thermiques et permettent d'obtenir une structure de rendement primaire assez similaire aux résultats obtenus sans présence de catalyseur NiMo. Les ruptures de liaisons C-O et C-S se font principalement sur les fonctions les plus fragiles (i.e. ponts éther ou esters pour l'oxygène, ponts sulfure ou disulfure pour le soufre présents dans les macromolécules de charbon et dans les préasphaltènes).

Dans un deuxième temps, le catalyseur NiMo (lorsqu'il est présent) permet l'hydrotraitement des fonctions oxygénées, sulfurées et azotées les plus réfractaires. Cet hydrotraitement permet alors de modifier la polarité des composés présents et de modifier la répartition PAS/AS/HL. Les réactions d'hydrotraitement sont plus lentes (plusieurs heures), nécessitent la présence d'un catalyseur d'hydrotraitement comme le catalyseur NiMo/Al₂O₃ et d'une phase gaz H₂ sous pression.

La littérature décrit largement l'impact du catalyseur sur la deuxième étape d'hydroliquéfaction, et en particulier avec un NiMo/Al₂O₃. Bien que réalisés dans des conditions différentes (charge, température etc.), les résultats publiés montrent des tendances comparables à celles obtenues ici [158-163]. L'impact du catalyseur sur le bilan matière est donc établi. A présent, son impact sur la qualité des produits va être présenté, en étudiant les teneurs en hétéroéléments (oxygène, azote, soufre) et les performances d'hydrotraitement.

1.2. Effets du catalyseur NiMo/Al₂O₃ et du temps de réaction sur la qualité des produits

1.2.1. Teneur en oxygène de la coupe 230°C+

La Figure 64 présente les teneurs en oxygène de la coupe 230°C+. Cette coupe n'a été isolée physiquement que dans les cas à 0 et 0.5h, en présence du catalyseur NiMo, et à 1h sans le catalyseur. En effet, les faibles quantités converties ne permettraient pas de distiller dans les conditions « classiques », en allant jusqu'à 450°C. Sur ces trois points particuliers, la teneur en oxygène a donc été analysée sur la fraction 230°C+, et le résultat est présenté ici. Sur tous les autres points, les teneurs en oxygène ont été déterminées sur les coupes 230-350°C (gazole ou GO), 350-450°C (distillat sous vide ou DSV) et 450°C+ (résidu sous vide ou RSV). Les teneurs « de la fraction 230°C+ » présentées ici résultent donc d'une moyenne des teneurs en oxygène mesurées sur chacune des coupes pondérées par les masses respectives de ces mêmes coupes.

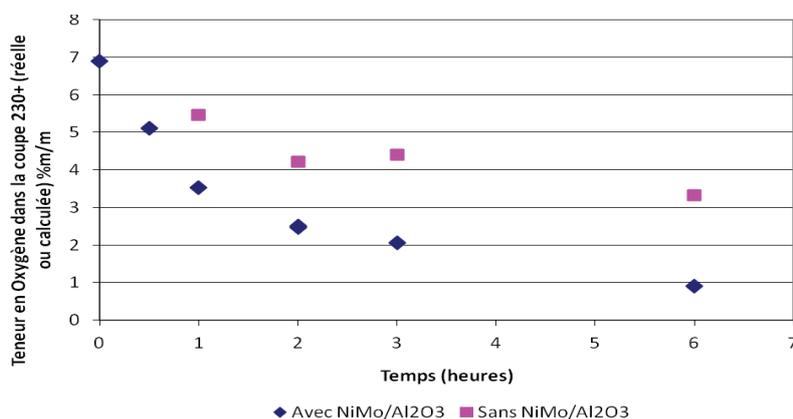


Figure 64 : Impact du catalyseur NiMo/Al₂O₃ et du temps de réaction sur la teneur en oxygène de la coupe 230°C+ (charbon Illinois n°6, 400°C, 16 MPa).

Pour compléter ces informations, la Figure 65 présente les performances d'hydrodésoxygénation (HDO), toujours en fonction de la présence de catalyseur NiMo/Al₂O₃ et du temps de réaction. L'HDO a été définie comme le rapport entre la masse d'oxygène contenu dans les produits de l'hydrotraitement (H₂O, CO₂ et CO) et la masse d'oxygène dans le charbon initial. Il est à noter que ce terme d'hydrodésoxygénation tel que défini ici n'a pas rigoureusement la même signification que dans le domaine pétrolier de l'hydroconversion des résidus. En effet, les charges étant différentes, les mécanismes réactionnels ne sont pas les mêmes. Le terme sera tout de même employé lors de l'étude, en gardant à l'esprit qu'il s'applique ici au charbon. Il en va de même pour l'hydrodésazotation et l'hydrodésulfuration.

Les teneurs en oxygène de la fraction 230°C+ sont comprises entre 1 et 7%_{m/m}, sachant que la teneur initiale dans le charbon est de 15%_{m/m}. Les valeurs d'HDO sont quant à elles comprises entre 64 et 87%_{m/m}.

A t = 0h, la teneur en oxygène dans la fraction 230°C+ est de 7%_{m/m}, correspondant à une désoxygénation de 64%_{m/m}, ce qui est élevé et surprenant au premier abord. Plus de la moitié de

l'oxygène contenu dans la structure du charbon a donc été éliminée dès la phase de montée en température du réacteur. Cela confirme les observations faites dans le cas général de la conversion. En effet, il a été montré en partie 1.1.1 (p 127) que la première étape de l'hydroliquéfaction du charbon, l'étape de dissolution, était extrêmement rapide et commençait à des températures inférieures à 400°C. Or, lors de cette étape de dissolution, les réactions mises en jeu font intervenir notamment des ruptures de ponts éthers qui lient les unités naphthéno-aromatiques des macromolécules de charbon (voir chapitre I). Deux cas de figure se présentent pour l'élimination de ces atomes d'oxygène libérés dès les premières minutes de la réaction. Ils sont soit stabilisés par l'hydrogène présent dans le milieu pour former des molécules d'eau, de CO₂ ou de CO, soit ils se recombinent pour reformer du coke. C'est ce qui explique l'HDO initiale aussi élevée.

Les données expérimentales ne permettent pas de conclure sur l'impact du catalyseur sur cette étape, car le point sans catalyseur au temps 0h n'a pas été réalisé. On peut cependant supposer que la présence du catalyseur NiMo n'impacte pas l'HDO initiale puisque l'étape de dissolution est majoritairement thermique.

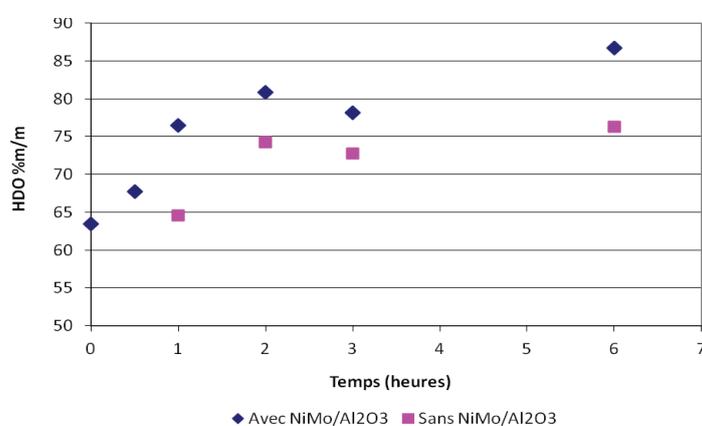


Figure 65 : Impact du catalyseur NiMo/Al₂O₃ sur l'hydrodesoxygénation - Hydroliquéfaction du charbon Illinois n°6, à 400°C et 16 MPa.

Au cours du temps, les teneurs en oxygène dans la coupe 230°C+ diminuent régulièrement lorsque le catalyseur NiMo est présent, et l'HDO augmente de manière similaire. Les réactions de désoxygénation qui se produisent alors sont liées à la désoxygénation des unités naphthéno-aromatiques du charbon qui sont devenues des produits liquides. L'impact du catalyseur sur cette phase est très important : à 6h de réaction par exemple, l'HDO catalytique est 87% pour 76% dans le cas non catalytique, et les teneurs en oxygène dans la coupe 230°C+ passent de 1.0 à 3.2%m/m respectivement. Enfin, cette deuxième étape de désoxygénation semble assez lente : à 6h de temps de réaction, le minimum vers lequel semblent tendre les teneurs en oxygène dans la fraction 230°C+ n'est pas encore atteint. Ces résultats sont comparables à ce qui a déjà été décrit dans la littérature [147,163-168]. Il est à noter que la teneur en oxygène de la coupe 230°C+ n'évolue quasiment plus en fonction du temps lorsqu'il n'y a pas de catalyseur (environ 4 %m/m) ce qui confirme l'hypothèse que c'est le catalyseur NiMo qui permet de diminuer les teneurs en oxygène dans les produits lors de l'étape de conversion des produits primaires en fractions valorisables.

1.2.2. Teneur en azote de la coupe 230°C+

Les Figure 66 et Figure 67 présentent respectivement les teneurs en azote de la coupe 230°C+ et les performances d'hydrodésazotation. Comme pour l'oxygène, la teneur est soit mesurée directement

(0 et 0.5h avec catalyseur NiMo et 1h sans catalyseur NiMo), soit calculée (pour tous les autres points).

Il est à noter des valeurs négatives d'HDN dans certaines conditions, ce qui n'est bien sûr pas possible expérimentalement. Cela s'explique par le fait que l'HDN est calculée comme le rapport entre la masse d'azote contenue dans les produits d'hydrotraitement (NH_3) et la masse d'azote dans le charbon initial. Or, cette fraction "produits d'hydrotraitement" n'est pas quantifiée par pesée directe, mais déduite par différence sur le bilan élémentaire de l'azote (voir Chapitre II). Dans certains cas, notamment les cas des essais non catalytiques, l'incertitude expérimentale est importante, la quantité de NH_3 produite apparaît comme négative et par conséquent la désazotation également. Celle-ci sera logiquement considérée comme nulle dans la suite du mémoire.

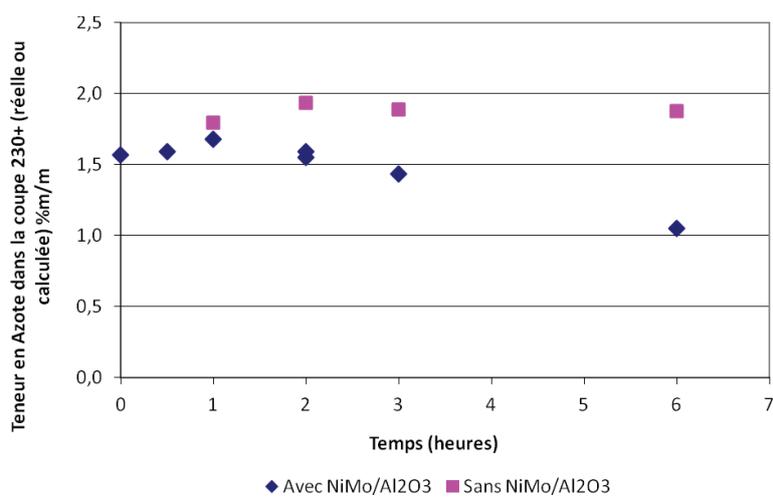


Figure 66 : Impact du catalyseur $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et du temps de réaction sur la teneur en azote de la coupe $230^\circ\text{C}+$ (charbon Illinois n°6, 400°C et 16 MPa).

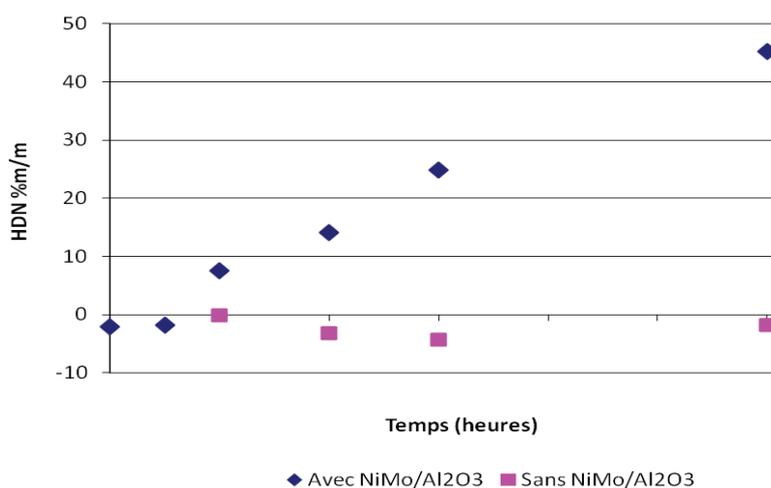


Figure 67 : Impact du catalyseur $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sur l'hydrodésazotation - Hydroliquéfaction du charbon Illinois n°6, à 400°C et 16 MPa.

Les teneurs en azote de la fraction 230°C+ sont comprises entre 1.0 et 2.0%/m, sachant que la teneur initiale dans le charbon est de 1.5%/m. Les valeurs d'HDN quant à elles sont comprises entre 0 et 45%/m.

L'évolution des teneurs en azote et de l'HDN au cours du temps est quelque peu différente de celle des oxygénés. En effet, en considérant les valeurs au temps initial tout d'abord, la teneur en azote de la fraction 230°C+ est de 1.5%/m, ce qui est très proche de la teneur initiale dans le charbon, impliquant une HDN nulle au temps 0, alors que dans le cas de l'oxygène la valeur initiale d'HDO était élevée. Cela s'explique par la nature des espèces azotées du charbon. Il n'y a pas de fonctions azotées facilement éliminables par craquage thermique, c'est-à-dire dans les "ponts" liant les unités naphthéno-aromatiques des macromolécules de charbon. Les atomes d'azote sont plutôt contenus à l'intérieur des structures naphthéno-aromatiques sous la forme de cycles aromatiques de type pyrrolique ou pyridinique (Chapitre I). Du coup, il n'y a pas, comme pour l'oxygène, d'atomes d'azote libérés lors de la dissolution thermique du charbon, et l'HDN initiale est nulle.

Une diminution au cours du temps de la teneur en azote de la fraction 230°C+, c'est-à-dire une augmentation de l'HDN, n'a lieu que dans le cas catalytique, et dans des proportions modestes puisque cette dernière, au temps maximal étudié, n'atteint que 42%. La désazotation semble donc plus difficile que la désoxygénation, en tout cas avec le catalyseur et les conditions opératoires employés. Ces résultats sont proches de ce qui est observé dans la littérature [147,163,165-170].

1.2.3. Teneur en soufre de la coupe 230°C+

Les Figure 68 et Figure 69 présentent respectivement les teneurs en soufre de la coupe 230°C+ et les performances d'hydrodésulfuration (HDS). L'HDS est le rapport entre la masse de soufre contenus dans les produits d'hydrotraitement sous forme d'H₂S et la masse de soufre dans le charbon initial, sachant que la masse de soufre dans le charbon initial inclut le soufre pyritique (voir Chapitre II). De plus, comme discuté dans le chapitre II (voir aussi Annexe 3), des problèmes ont été rencontrés sur les valeurs du soufre dans les gazoles. Afin de contourner cette difficulté, la teneur en soufre dans toutes les coupes gazoles a été fixée arbitrairement à 0.

Les teneurs en soufre dans la coupe 230°C+ varient entre 1.5%/m et 0.1%/m, sachant que la teneur en soufre du charbon est initialement de 3.2%/m. Les valeurs d'HDS quant à elles varient de 29 à 81%/m.

La discussion concernant l'HDS va donc se rapprocher de celle de l'HDO. En effet, des atomes de soufre sont présents dans des ponts sulfures qui assurent la cohésion de la macromolécule de charbon, bien que de manière moins importante que les ponts éthers.

Ainsi, l'HDS initiale est de 29%/m, car une partie des atomes de soufre du charbon a été libérée lors de la rupture des ponts sulfures lors des premières minutes de la réaction, c'est-à-dire pendant la montée en température correspondant à la dissolution du charbon. Ces atomes de soufre ont réagi avec l'hydrogène du milieu pour former de l'H₂S.

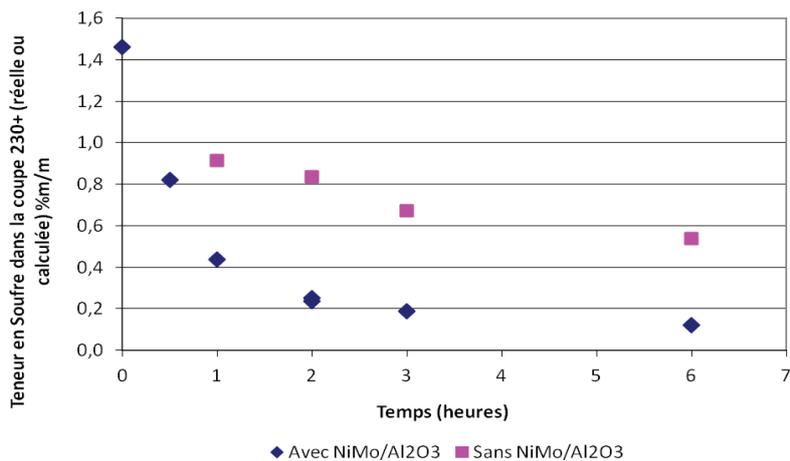


Figure 68 : Impact du catalyseur NiMo/Al₂O₃ et du temps de réaction sur la teneur en soufre de la coupe 230°C+ (charbon Illinois n°6, 400°C, 16 MPa).

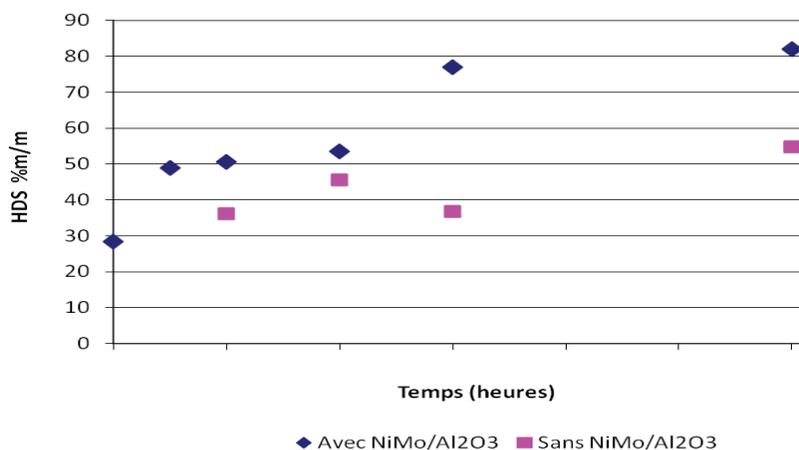


Figure 69 : Impact du catalyseur NiMo/Al₂O₃ sur l'hydrodésulfuration - Hydroliquéfaction du charbon Illinois n°6, à 400°C et 16 MPa.

Ensuite, les teneurs en soufre dans la coupe 230°C+ diminuent régulièrement au cours du temps, et l'HDS augmente de la même manière. Les réactions de désulfuration se produisant sont alors liées à la désulfuration des unités naphthéno-aromatiques du charbon (composés thiophéniques notamment) qui sont devenues des produits liquides. L'impact du catalyseur sur cette phase est à nouveau très important : à 6h de réaction par exemple, l'HDS catalytique est 82% pour 53% dans le cas non catalytique et les teneurs en soufre dans la coupe 230°C+ passent de 0.18 à 0.56%_{m/m} respectivement. Ces résultats sont proches de ce qui est observé dans la littérature [105,147,163,165-168].

1.3. Effets du catalyseur NiMo/Al₂O₃ et du temps de réaction sur les transferts d'hydrogène

Dans les paragraphes précédents, les impacts du catalyseur NiMo/Al₂O₃ et du temps de réaction sur le bilan matière et sur la qualité des produits ont été mis en évidence. L'étape suivante consiste à tenter de quantifier les échanges d'hydrogène ayant lieu lors de l'hydroliquéfaction.

Pour cela, la composition du solvant en fin de réaction sera tout d'abord étudiée, permettant d'estimer la quantité d'hydrogène transférée par le solvant en fin de réaction aux produits ou à la phase gaz. Dans un second temps, les quantités d'hydrogène transférées aux produits issus du charbon seront montrées, en déterminant les participations respectives du solvant et de la phase gazeuse.

1.3.1. Composition du solvant

Dans le chapitre II, les hypothèses permettant d'estimer, dans la coupe Pi-230°C, quels composés proviennent du solvant et quels composés proviennent du charbon ont été établies. La Figure 70 présente la composition calculée de la coupe solvant "pure", c'est-à-dire le naphta ex-charbon exclu.

Quatre composés issus de la tétraline ont été considérés : la décaline (formes cis et trans) et le naphtalène sont issus de l'équilibre d'hydro/déshydrogénation de la tétraline. Le n-butylbenzène provient d'une réaction d'ouverture de cycle (craquage) et le méthylindane d'une isomérisation.



Figure 70 : Composition de la fraction solvant en fonction du temps de réaction et de la présence de NiMo/Al₂O₃. Hydroliquéfaction du charbon Illinois n°6, à 400°C et 16 MPa.

Les teneurs en produits de craquage (n-butylbenzène) et d'isomérisation (méthylindane) augmentent au cours du temps (de 0 à 5,5%/m) et dépendent peu de la présence de catalyseur, ce qui semble cohérent avec le fait que le catalyseur n'est pas spécifique de ce type de réactions [158].

La teneur en décalines augmente au cours du temps (de 0.7 à 4.8%/m/m) dans le cas catalytique, ce qui semble montrer que l'équilibre thermodynamique de la réaction tétraline \leftrightarrow décalines n'est pas encore atteint, même à 6h. Il y a un impact du catalyseur qui accélère la cinétique de formation des décalines, puisqu'à temps égal (par exemple 6h), la teneur en décalines n'est que d'environ 1%/m/m dans le cas non catalytique, contre plus de 4%/m/m dans le cas catalytique.

En présence de catalyseur, quel que soit le temps de réaction, les teneurs en naphthalène sont comprises entre 9.5 et 13.9%/m/m, ce qui représente des variations assez importantes. Il est probable que l'incertitude sur la teneur en naphthalène de la fraction solvant soit assez élevée. En effet, ce composé est solide à température ambiante, ce qui a provoqué des pertes variables selon les essais sur les parois des verreries utilisées. Il est raisonnable de supposer que la teneur réelle de l'échantillon est constante, montrant que l'équilibre de la réaction tétraline \leftrightarrow naphthalène est atteint dès le temps 0 de la réaction.

Sans catalyseur, le premier temps de réaction étudié est d'1h, temps auquel la teneur en naphthalène est de 11.8%/m/m, c'est-à-dire proche de la valeur d'équilibre. Il n'est donc pas possible de vérifier que le catalyseur accélère la vitesse de réaction tétraline \leftrightarrow naphthalène, les temps nécessaires à la mise à l'équilibre étant inférieurs à 1h de réaction. Pour observer un éventuel impact du catalyseur sur le temps de mise à l'équilibre de la tétraline et du naphthalène, il aurait fallu réaliser des essais sans charbon, avec et sans catalyseur à 0h de réaction.

En conséquence de l'augmentation des teneurs en méthylindane, n-butylbenzène, et décalines, la teneur en tétraline de la fraction solvant diminue au cours du temps. Elle passe ainsi de 89.9%/m/m au temps initial à 80.8%/m/m à 6h dans le cas catalytique.

DeViegler et al. [112] étudient le comportement de la tétraline pendant les essais d'hydroliquéfaction, à des temps de réaction relativement élevés. Si ces travaux ne permettent pas de comparer directement les vitesses auxquelles les équilibres thermodynamiques sont atteints, ils montrent des tendances similaires à ce qui a été observé ici.

Cette composition de la fraction solvant permet de calculer la quantité d'hydrogène échangée par celui-ci à la fin de la réaction, ce que présente le paragraphe suivant.

1.3.2. Hydrogénation

La Figure 71 présente les quantités d'hydrogène transférées par le solvant aux produits ex-charbon. Cette quantité a été calculée à partir de la composition de la fraction solvant en fin de réaction et du bilan stœchiométrique sur l'hydrogénation/déshydrogénation de la tétraline (voir Chapitre II). Or, il a été montré dans le paragraphe précédent les difficultés de quantification du naphthalène, dont la teneur impacte fortement les échanges d'hydrogène du solvant. C'est cette incertitude expérimentale qui explique le manque de cohérence apparent de la Figure 71.

Il est à noter que cette quantité d'hydrogène donnée par le solvant, de l'ordre de 0.4 à 0.6g pour 100g de charbon dmmf, est faible par rapport aux quantités d'hydrogène totales transférées au charbon (Figure 72), montrant une participation beaucoup plus importante de l'hydrogène gazeux.

Ce bilan sur les participations respectives du solvant et de l'hydrogène gazeux dans l'hydrogénation des produits ex-charbon, réalisé pour chaque test en fin de réaction, ne représente pas la totalité des échanges ayant eu lieu et ne permet pas de conclure quant aux mécanismes d'incorporation de l'hydrogène aux produits. En effet, des cycles d'hydrogénation du solvant (par la phase gaz), qui transfère cet hydrogène aux produits, puis est à nouveau hydrogéné et ainsi de suite sont possibles, tout comme une hydrogénation directe de la phase gaz vers les produits ex-charbon. L'étude de ces interactions solvant-phase gaz-catalyseur fait l'objet du chapitre IV de ce manuscrit.

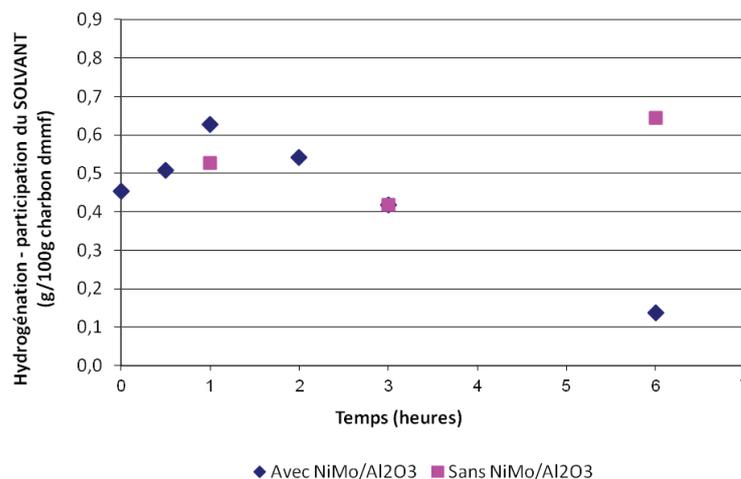


Figure 71 : Quantités d'hydrogène transférées du solvant vers les produits ex-charbon en fonction du temps de réaction et de la présence de NiMo/Al₂O₃. (charbon Illinois n°6, 400°C et 16 MPa).

Les quantités totales d'hydrogène transférées aux produits ex-charbon sont comprises entre 1 et 5g pour 100g de charbon dmmf. L'augmentation observée dépend à la fois du temps et de la présence ou non de catalyseur. En effet, jusqu'à 1.5h environ, la consommation d'hydrogène augmente, que la réaction soit catalytique ou non : lors de la première étape de dissolution, de l'hydrogène est nécessaire pour stabiliser les fragments issus du craquage thermique des macromolécules de charbon.

Ensuite, la consommation d'hydrogène augmente fortement dans le cas catalytique, et beaucoup moins dans le cas non-catalytique : au temps de réaction final étudié, 6h, le catalyseur a pratiquement permis de doubler la quantité d'hydrogène ajoutée aux produits ex-charbon. Cela correspond à la deuxième étape de conversion des produits primaires en fractions valorisables, qui est sensible à la présence de catalyseur. Lors de la deuxième étape, cet hydrogène est utilisé principalement dans les réactions d'hydrotraitement (hydrogénation des cycles aromatiques, élimination des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote et le soufre).

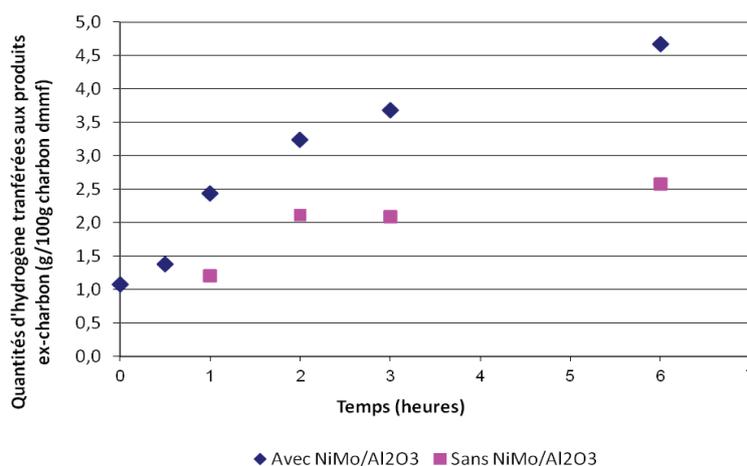


Figure 72 : Quantités totales (solvant+phase gaz) d'hydrogène transférées vers les produits ex-charbon en fonction du temps de réaction et de la présence de NiMo/Al₂O₃. (charbon Illinois n°6, 400°C et 16 MPa).

1.4. Impact de la matière minérale

Les parties 1.1 et 1.2 ont montré l'impact du catalyseur NiMo/Al₂O₃ sur le bilan matière et sur la qualité des produits. L'une des conclusions proposait que le catalyseur NiMo/Al₂O₃ n'avait que peu d'impact sur la première étape de l'hydroliquéfaction, c'est-à-dire la dissolution du charbon. Cette dissolution a été considérée pour le moment comme étant une étape purement thermique. Cependant elle pourrait en réalité être catalysée par les métaux de la fraction inorganique présents naturellement dans les charbons (en particulier la pyrite) et connus dans la littérature pour avoir un impact catalytique sur les réactions d'hydroliquéfaction (chapitre I). Dans les conditions utilisées pour cette étude, le charbon employé (Illinois n°6) contient 10% m/m de cendres, dont 18.9% m/m de pyrite, ce qui paraît a priori non négligeable. Afin de discriminer l'impact du catalyseur NiMo/Al₂O₃ de l'impact des cendres, il existe plusieurs possibilités.

Tout d'abord, il est possible de travailler à partir d'un charbon pauvre en matière minérale (idéalement n'en contenant pas du tout), ce qui pose le problème suivant : à partir de quelle teneur en matière minérale l'impact catalytique de celle-ci devient-il sensible? Ne connaissant a priori pas la réponse, et ne disposant pas du temps nécessaire aux essais préliminaires, cette manière de procéder a été écartée.

Il est également possible de déminéraliser le charbon [157], c'est-à-dire de l'attaquer chimiquement afin de dissoudre ses minéraux, en supposant que ce traitement n'impactera pas ou peu la partie organique, et qu'ainsi celle-ci restera représentative du charbon original. C'est cette méthode qui a été retenue dans le cadre de cette étude.

En d'autres termes, l'obtention d'une charge « sans catalyseur intrinsèque » représente un challenge. Ce travail n'a donc pas pour objectif de répondre totalement à la problématique, mais plutôt d'en initier la compréhension en dégageant les points bloquants, qu'il s'agisse de verrous techniques, analytiques ou scientifiques.

Le temps imparti pour investiguer cet effet ayant été restreint (en toute fin du travail expérimental), l'étude se limite à l'effet de la pyrite, de formule FeS₂, qui semble, d'après la bibliographie, le minéral le plus actif catalytiquement, bien que certains calcites ou silicates semblent également jouer un rôle [135]. L'étude se concentre donc sur la « dépyritisation » du charbon, qui ne peut être effectuée d'après la littérature que par attaque à l'acide nitrique, les réactions étant lentes et équilibrées [157].



Le protocole de déminéralisation du charbon mis au point pour ces travaux est présenté en partie 1.4.1. La partie suivante (1.4.2) présente les caractérisations effectuées en vue de déterminer d'une part l'efficacité de la dépyritisation du charbon, et d'autre part l'impact de celle-ci sur la partie organique du charbon. Ensuite, les performances du charbon déminéralisé en hydroliquéfaction seront comparées à celles obtenues sur le charbon « brut », c'est-à-dire le charbon « avec cendres » préparé

comme décrit en chapitre II (broyé et séché). L'impact sur le bilan matière (partie 1.4.3) puis l'impact sur la qualité des produits (partie 1.4.4) seront étudiés successivement.

1.4.1. Protocole de déminéralisation du charbon

Le protocole appliqué pour obtenir le charbon déminéralisé ou dépyritisé est le suivant. Pour effectuer trois essais d'hydroliquéfaction, 3×70g de charbon déminéralisé sont nécessaires. Ces quantités relativement importantes ont nécessité de réaliser les déminéralisations par batches de 50g qui ont ensuite été mélangés et homogénéisés.

50g de charbon brut (broyé et séché) sont introduits dans un bécher, auxquels on ajoute 200g de solution d'acide nitrique à 3.45%*m/m*. Le mélange est chauffé à 70°C sous agitation magnétique pendant 3 heures, temps après lequel il est refroidi jusqu'à température ambiante (environ 1 heure).

Le mélange est ensuite filtré sous vide, sur fritté avec un filtre en PTFE de porosité 5µm résistant aux acides. Le pH du filtrat est relevé. Le gâteau est collecté et remis en suspension dans 200mL d'eau déminéralisée. Le mélange est agité pendant une heure, afin de favoriser la désorption de l'acide, puis il est à nouveau filtré et le pH du filtrat mesuré. L'opération de lavage est répétée dix fois, après quoi, le pH du filtrat n'évoluant plus (voir Tableau 46), le gâteau est collecté pour séchage à 105°C jusqu'à masse constante, ce qui prend 48 heures environ.

Lavage		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Batch	1	1.0	2.3	2.8	3.4	4.5	4.8	5.0	5.2	5.2	5.2
	2	1.0	2.3	2.7	3.5	4.8	5.0	5.1	5.1	5.2	5.3
	3	1.0	2.4	2.8	3.6	4.6	4.8	5.1	5.1	5.2	5.2
	4	1.0	2.8	3.0	3.5	4.5	4.9	5.2	5.2	5.3	5.4
	5	1.0	2.3	2.8	3.3	4.5	4.8	5.1	5.2	5.2	5.2

Tableau 46 : Suivi du pH du filtrat pour le lavage du charbon déminéralisé.

Il est à noter que ce protocole n'a pas fait l'objet d'une optimisation poussée. Après quelques essais satisfaisants en termes de teneurs en fer et CHONS, le passage à l'étape de production a été décidé, malgré un lavage perfectible et des conditions (concentration d'acide, température et temps de réaction) probablement non optimales. En effet, cette étude est intervenue à la toute fin du travail de thèse, et représente plus une ébauche qu'un travail complètement abouti.

1.4.2. Caractérisation du charbon déminéralisé

Afin d'évaluer l'efficacité de l'attaque à l'acide nitrique pour dissoudre la pyrite du charbon, un échantillon "brut", c'est-à-dire avec sa fraction minérale intacte, et un échantillon de charbon déminéralisé ont été analysés par ICP-AES afin d'évaluer leur teneur respective en élément fer. De plus, afin d'évaluer l'impact des opérations de déminéralisation sur la partie organique du charbon, c'est-à-dire la partie réagissant en liquéfaction, des analyses CHONS et de porosité ont également été réalisées. Les résultats sont présentés dans le Tableau 47.

		Illinois brut	Illinois démminéralisé
Teneur en fer	%m/m	1.21	0.34
Complément à 100 de l'analyse CHONS	%m/m	8.6	6.3
Teneur en carbone	%m/m	74.3	72.9
Teneur en hydrogène	%m/m	5.4	4.9
Teneur en azote	%m/m	1.6	2.8
Teneur en oxygène	%m/m	15.5	17.0
Teneur en soufre	%m/m	3.2	2.4
Porosité	%	47	46
Diamètre médian des pores	µm	9.7	11.9

Tableau 47 : Caractérisation des charbons Illinois n°6 brut et déminéralisé.

Lors de la déminéralisation, la teneur en fer a fortement diminué, passant de 1.21%/m à 0.34%/m, ce qui correspond à un rendement de "déferritisation" de 72%. Le rendement n'est pas maximal pour les raisons suivantes :

- Le temps de réaction n'est peut-être pas suffisant.
- Les réactions étant équilibrées, il aurait été nécessaire de réaliser plusieurs étapes de déminéralisation/lavage.
- La pyrite peut être incluse dans des macéraux et difficile d'accès pour l'acide.
- Le fer peut être présent sous d'autres formes que la pyrite, formes non attaquées par l'acide.

A noter que la teneur en fer obtenue par ICP-AES ici sur le charbon brut est quelque peu différente de celle effectuée lors de la détermination globale de la composition des cendres (voir chapitre VI). La teneur en fer était de 18.9%/m dans des cendres, qui représentent elles-mêmes 9.5%/m du charbon, ce qui conduit à une teneur en fer dans le charbon de 1.80%/m, soit un écart relatif entre la détermination par ICP sur le charbon total et la détermination sur les cendres de 38%. Pour expliquer ce résultat, il faut tenir compte du fait que les batchs de charbon sur lesquels ont été réalisées les analyses n'étaient pas les mêmes, et que malgré tout le soin apporté à la production d'une charge homogène pour l'ensemble de la thèse, celle-ci présente tout de même quelques variations, notamment au niveau des teneurs en cendres.

En ce qui concerne l'analyse CHONS des charbons "brut" et déminéralisé, le complément à 100 de cette analyse (qui regroupe tous les autres éléments contenus dans les cendres) est inférieur dans le cas déminéralisé (6.3%/m) au cas brut (8.6%/m), soit une baisse de 38%, correspondant à la perte du fer, mais également d'autres éléments, puisque la diminution est largement supérieure aux 20% de fer qui était contenu initialement dans les cendres.

Ensuite, il est difficile d'évaluer l'impact de la déminéralisation sur la fraction organique. En effet, la hausse de la teneur en azote (passant de 1.6 à 2.8%/m) peut s'expliquer par la présence dans le charbon de traces d'acide nitrique résiduel. Ces restes d'acide nitrique font également varier la teneur en oxygène. Or, c'est par la variation de la teneur en oxygène qu'il était possible de vérifier si une oxydation ou non du charbon avait eu lieu lors de la déminéralisation. Des réactions d'oxydation ont néanmoins eu probablement lieu en constatant la diminution de la teneur en hydrogène qui passe de 5.4%/m à 4.9%/m.

Enfin, la variation de la teneur en soufre, qui passe de 3.2%/m à 2.4%/m est également intéressante. Il est possible d'envisager plusieurs explications pour cette variation :

- Dans le dosage du soufre dans le charbon, on a supposé que tout ce soufre était organique, ce qui n'est pas exact [171]. La diminution de la teneur en soufre est donc au moins en partie liée à la disparition de la pyrite.

- Les teneurs en soufre des coupes gazole ont montré des valeurs aberrantes (voir chapitre II), et une pollution du charbon Illinois n°6 a été établie (Annexe 3). Les espèces polluantes, situées à la surface du charbon, ont pu se solubiliser facilement dans la solution d'acide nitrique. Pour confirmer cette hypothèse, un échantillon de charbon a été lavé à l'eau déminéralisée, puis sa teneur en soufre a été déterminée, ainsi que celle des eaux de lavage. Les résultats ont montré la présence de soufre dans l'eau de lavage et confirment une baisse de la teneur en soufre dans le charbon (2.0%/m/m de soufre dans le charbon lavé).

Il n'est pas possible, avec les incertitudes liées aux problèmes d'hétérogénéité de la charge de charbon, d'effectuer un bilan matière plus détaillé de la nature des espèces soufrées présentes dans le charbon, mais une telle étude permettrait, en plus de répondre à la présente question, d'aider à lever un important verrou en termes de relations structures/propriétés.

Il existe une autre hypothèse pour expliquer la variation de composition élémentaire entre l'échantillon brut et le déminéralisé. Lors de l'étape de déminéralisation, la "phase mobile" du charbon a pu être en partie éliminée par solubilisation dans l'acide ou dans l'eau de lavage [172]. Cette phase mobile peut être de composition élémentaire moyenne différente de celle du charbon brut. En supposant que le charbon brut comprend phase mobile et phase stationnaire, et que le charbon déminéralisé contient uniquement la phase stationnaire, cela signifierait que la phase mobile est moins concentrée en azote et oxygène que la phase stationnaire, et plus concentrée en hydrogène et en soufre. Afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse, il faudrait réaliser un lavage du charbon, à l'eau déminéralisée sans acide, afin d'évaluer l'impact du lavage seul sur la composition élémentaire du charbon. Cela n'a pas pu être réalisé pour des questions de temps.

En ce qui concerne les résultats de porosité, celle-ci semble peu impactée en termes de volume de pores (47 et 46%/v dans les cas brut et déminéralisé respectivement). Le diamètre médian des pores semble avoir légèrement augmenté après déminéralisation, passant de 9.7µm à 11.9µm, ce qui peut montrer un effet de "gonflement" du charbon déjà observé en milieu aqueux dans la littérature [67,68]. Cependant le fait que cette augmentation de diamètre médian ne se répercute pas sur le volume poreux laisse à penser que l'effet est relativement faible.

Ces analyses ne permettent pas de conclure de manière satisfaisante quant à l'impact de la déminéralisation du charbon sur la fraction organique de celui-ci. Pour répondre à cette problématique, d'autres caractérisations devront être envisagées, en particulier la RMN.

1.4.3. Impact sur le bilan matière

Trois essais d'hydroliquéfaction ont été effectués à partir du charbon déminéralisé. Les conditions employées sont les suivantes : 400°C pour la température, 16 MPa pour la pression d'hydrogène, 0.5/1 pour le rapport massique solvant (tétraline) / charbon. Les temps de réaction sont de 2, 3 et 6h.

La Figure 73 présente les résultats de conversion obtenus. Les points réalisés avec le charbon sans cendres sont comparés aux essais avec cendres et sans NiMo/Al₂O₃ et avec cendres et sans NiMo/Al₂O₃.

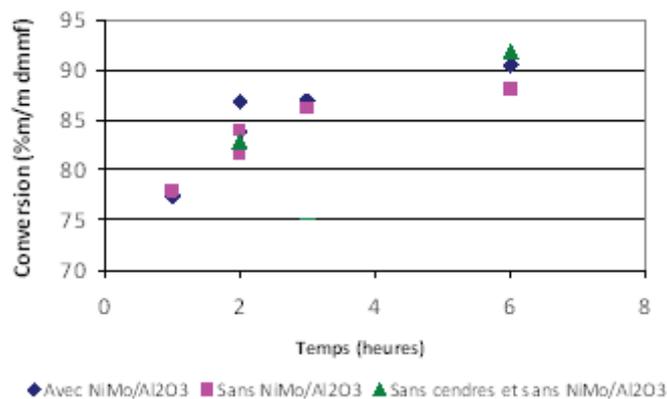


Figure 73 : Impact des cendres sur la conversion. Liquéfaction du charbon Illinois n°6, à 400°C et 16 MPa.

Sur les trois essais réalisés, deux points, à 2h et 6h, présentent des conversions du même ordre de grandeur (respectivement 84 et 90%/m/m dmmf) que celles observées avec et sans NiMo/Al₂O₃, ce qui confirme le caractère thermique des mécanismes de dissolution. Le point à 3h n'est pas représenté, car malheureusement par erreur, la fraction d'insolubles à l'acétone de ce test a été éliminée avant d'être pesée pour déterminer la conversion. Une interpolation entre les points à 2h et 6h a été utilisée pour compléter le bilan matière.

La Figure 74 présente l'impact des cendres sur les rendements en fractions naphta, gazole, distillat sous vide, asphaltènes et préasphaltènes. L'impact des cendres sur ces rendements est très marqué. Tout d'abord, les teneurs en préasphaltènes sont beaucoup plus élevées sans cendres qu'avec, passant de 32%/m/m à 15%/m/m à 6h de réaction. A l'inverse, toutes les autres fractions : naphta, gazole, DSV et asphaltènes ont des rendements inférieurs dans le cas sans cendres aux rendements avec cendres. A 6h de réaction par exemple, on passe de 8.2 à 6.9%/m/m de gazole, de 10 à 8%/m/m de DSV et de 25 à 12%/m/m d'asphaltènes. Il semble donc que les cendres du charbon ont un impact positif sur la deuxième étape de liquéfaction du charbon, qui consiste à convertir les produits primaires en fractions plus légères.

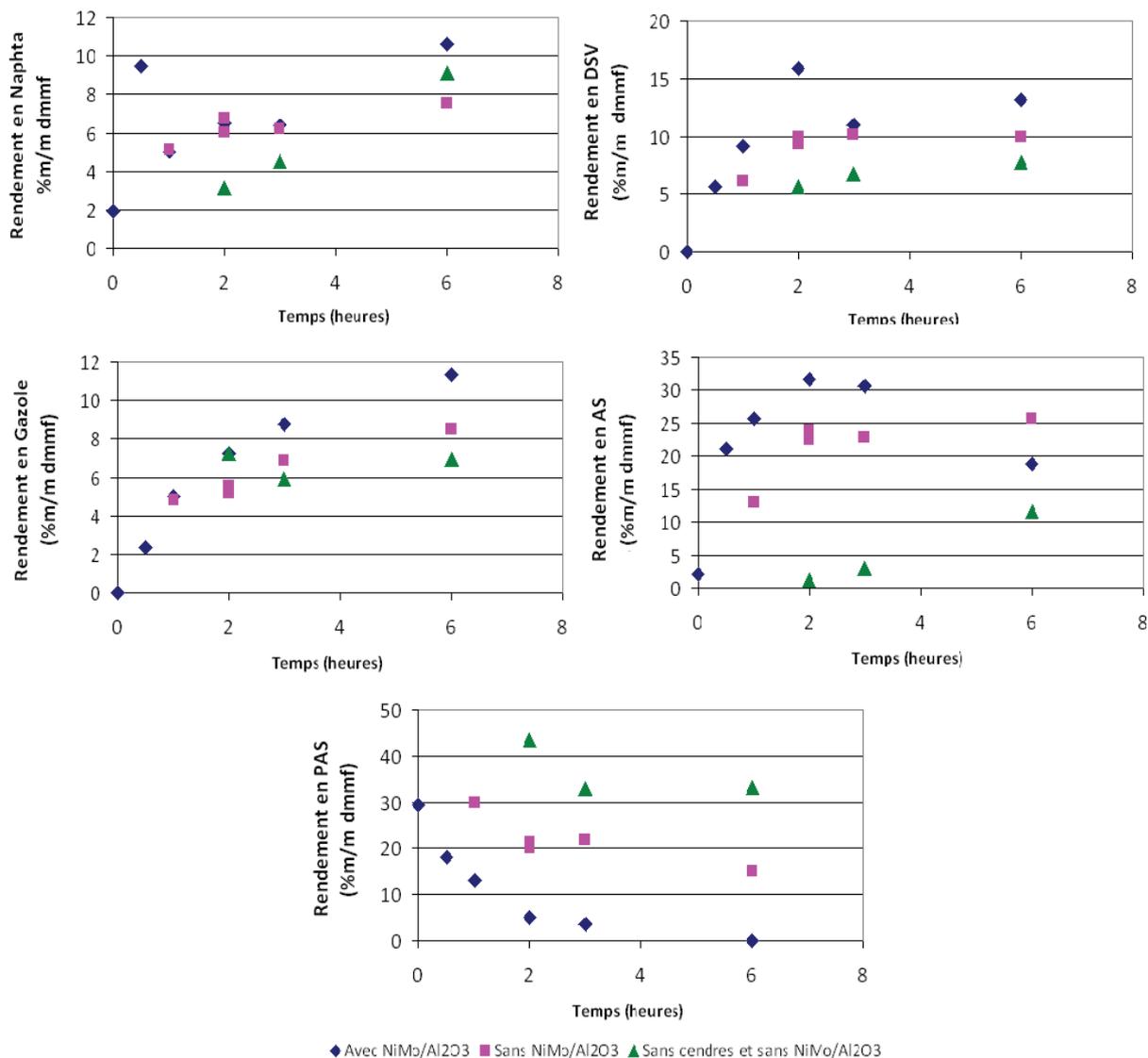


Figure 74 : Impact des cendres sur les rendements. Hydroliquéfaction du charbon Illinois n°6, à 400°C et 16 MPa.

1.4.4. Impact sur la qualité des produits

La partie précédente a permis de découpler les effets du catalyseur NiMo/Al₂O₃ et de la pyrite sur le bilan matière de l'hydroliquéfaction du charbon. A présent, les effets de ces mêmes paramètres sur la qualité des produits vont être exposés, en étudiant les teneurs en hétéroéléments (oxygène, azote et soufre) des fractions 230°C+.

La Figure 75 montre l'impact des cendres sur les teneurs en oxygène de la coupe 230°C+. Les valeurs pour les points réalisés sur le charbon sans cendres sont intermédiaires entre celles avec et sans NiMo/Al₂O₃ (avec cendres). A 3h de réaction par exemple, la teneur est de 4.3%/m sans NiMo, 3.2%/m sans cendres et 2.0%/m avec NiMo.

Ce résultat est assez surprenant. Lors de la déminéralisation, l'oxydation (ou la dépyritisation elle-même) a sans doute fragilisé la structure du charbon. Or il a été montré qu'une part importante de la désoxygénation a lieu lors du craquage thermique de cette structure. Une structure fragilisée du

charbon pourrait donc théoriquement libérer plus d'oxygène que dans le cas où la structure est intacte. En conséquence, cela expliquerait que les teneurs en oxygène dans la coupe 230°C+ soient inférieures à celles relevées sans NiMo/Al₂O₃. En revanche, les valeurs restent supérieures à celles relevées dans le cas avec NiMo/Al₂O₃, puisque le catalyseur permet de désoxygéner les molécules du squelette hydrocarboné non attaquées par la déminéralisation.

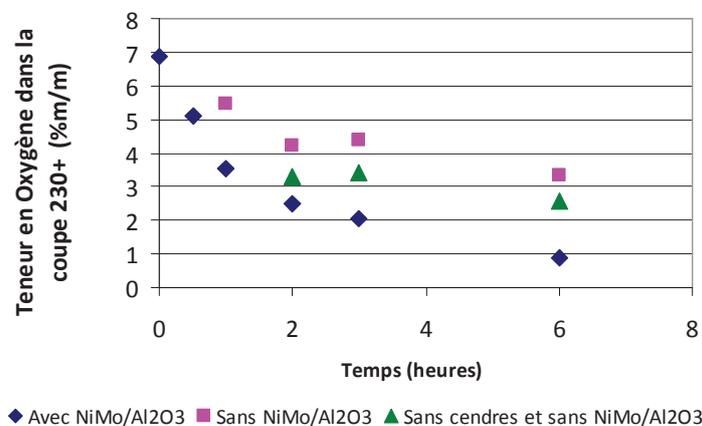


Figure 75: Impact des cendres sur la teneur en oxygène dans la coupe 230°C+ (charbon Illinois n°6, 400°C et 16 MPa).

La Figure 76 montre l'impact des cendres sur les teneurs en azote de la coupe 230°C+. Les valeurs obtenues pour les essais avec le charbon sans cendres sont très largement supérieures à celles relevées avec et sans NiMo, ce qui de premier abord amène à conclure à un impact positif de la pyrite sur les réactions de désazotation. Il faut toutefois nuancer le résultat. Dans le cas des essais avec et sans NiMo/Al₂O₃, la teneur en azote initiale dans le charbon est de 1.6%/m/m, alors que dans le cas sans cendres, la teneur est de 2.5%/m/m. Quel que soit le système catalytique, il semble que la teneur initiale en azote dans les fractions 230°C+ suive la teneur initiale en azote du charbon.

Les teneurs élevées en azote dans le charbon déminéralisé avaient été attribuées soit à la présence d'acide nitrique, soit à une modification de la composition du charbon due à la libération de la phase mobile. Dans le premier cas, cela signifie que l'acide nitrique a réagi avec le charbon et que l'azote a été incorporé au système réactionnel. Dans le second cas, cela signifie que la phase mobile n'a pas la même composition que le reste du squelette hydrocarboné, comme cela a déjà été évoqué.

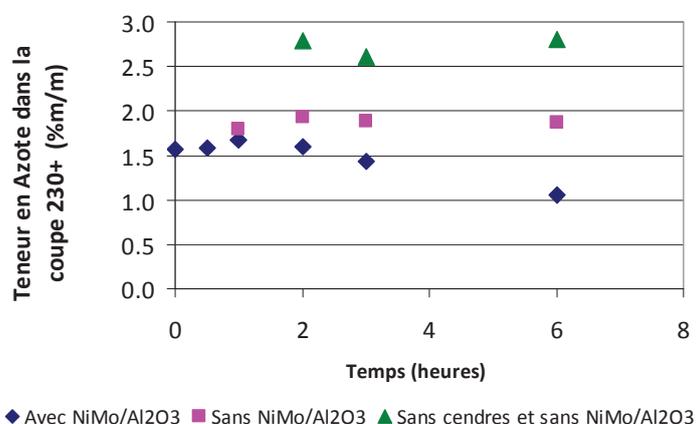


Figure 76 : Impact des cendres sur la teneur en azote de la coupe 230°C+ (charbon Illinois n°6, 400°C et 16 MPa).

Enfin, la Figure 77 montre l'impact des cendres sur les teneurs en soufre de la coupe 230°C+. Les valeurs obtenues pour les essais avec le charbon sans cendres sont du même ordre de grandeur de celles relevées sans NiMo (entre 0.6 et 0.8%/m), ce qui amène à conclure que la pyrite n'a pas d'effet sur les réactions de désulfuration.

On aurait pu, comme pour l'oxygène, s'attendre à avoir des valeurs intermédiaires entre les points avec et sans NiMo, puisque les atomes de soufre sont aussi présents dans les ponts sulfures qui maintiennent le squelette du charbon. Ces atomes de soufre auraient pu être plus facilement éliminés et donc faire baisser les teneurs, mais cela n'est pas observé ici. On en conclut que ces interprétations restent assez hasardeuses et que davantage de travail doit être effectué pour étayer les hypothèses formulées.

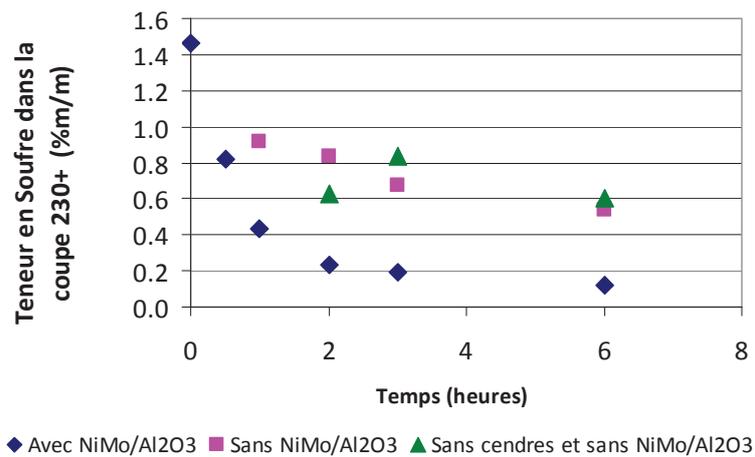


Figure 77 : Impact des cendres sur la teneur en soufre dans la coupe 230°C+ (charbon Illinois n°6, 400°C, 16 MPa).

1.5. Conclusion sur l'impact de la catalyse et du temps de réaction sur l'hydroliquéfaction du charbon

Dans cette partie, l'impact du temps de réaction et de la catalyse a été montré, ce que résume le Tableau 48.

Variable \ Effet	Impact sur le bilan matière	Impact sur la qualité des produits
Temps	La dissolution est très rapide et commence dès la période de montée en température de l'autoclave. Les rendements en fractions valorisables sont plus élevés lorsque le temps de réaction augmente.	L'HDO et l'HDS montrent deux étapes : l'une très rapide et thermique (simultanée à la dissolution) et l'autre beaucoup plus lente et catalytique liée à l'hydrotraitement L'HDN se fait uniquement par la deuxième étape.
Catalyseur NiMo/Al₂O₃	Le catalyseur impacte principalement la deuxième étape de l'hydroliquéfaction c'est-à-dire la conversion des produits primaires en fractions valorisables.	Le catalyseur impacte très fortement la partie hydrotraitement de la désoxygénation, de la désazotation et de la désulfuration.
Cendres (pyrite)	Les cendres (la pyrite) impactent uniquement la deuxième étape de l'hydroliquéfaction c'est-à-dire la conversion des produits primaires en fractions valorisables.	Pas d'impact direct de la pyrite sur la qualité des produits. En revanche la déminéralisation (peut-être par oxydation) semble fragiliser la structure du charbon, rendant sa désoxygénation meilleure que dans le cas sans NiMo.

Tableau 48 : Conclusion des effets de la catalyse et du temps de réaction sur l'hydroliquéfaction du charbon.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Tout d'abord, il serait judicieux de tester différentes concentrations de catalyseur NiMo/Al₂O₃. Ensuite, ce catalyseur, classique en hydrotraitement, n'a pas été spécifiquement développé pour cette application. Une étude avec d'autres métaux et d'autres supports apporterait de la compréhension et permettrait d'optimiser les conditions opératoires de l'hydroliquéfaction du charbon.

En ce qui concerne l'impact des cendres, l'un des objectifs de l'étude était d'identifier les points bloquants pour une future étude plus détaillée. Tout d'abord, des efforts de caractérisation sur les charges et une amélioration du protocole de déminéralisation permettraient d'affiner les conclusions obtenues. Une détermination de la composition complète des cendres après déminéralisation serait notamment utile, ainsi que des informations sur les fonctions chimiques incluant les hétéroéléments, à la fois dans le charbon et dans les produits.

En toute rigueur, il faudrait effectuer des tests à partir de la charge sans cendres à laquelle on aurait ajouté une quantité de pyrite équivalente à celle de la charge brute, afin de vérifier si sa réactivité est équivalente à celle du charbon brut. L'impact d'un simple lavage sur la réactivité du charbon devrait également être testé.

2. Effet de la température

Le second volet de l'étude portant sur l'impact des conditions opératoires sur l'hydroliquéfaction du charbon concerne l'effet de la température.

Trois températures ont ainsi été testées : 380, 400 et 420°C, avec et sans catalyseur NiMo/Al₂O₃ et pour les temps de réaction de 2, 3 et 6h. Les autres conditions opératoires sont fixées à 16 MPa pour la pression totale, 1.5/1 pour le rapport massique solvant (tétraline) / charbon, et 0.24 pour le rapport massique catalyseur / charbon. L'effet du temps de réaction ayant déjà été étudié dans la partie précédente, seuls les points réalisés à 3h sont présentés ici.

L'étude se découpera comme précédemment en trois parties : l'impact sur le bilan matière sera tout d'abord exposé en s'intéressant à la conversion et aux structures de rendement. Puis l'impact de la température sur la qualité des produits sera ensuite abordée en suivant l'évolution des teneurs en hétéroéléments de la coupe 230°C+ et des performances d'hydrotraitement HDO, HDN et HDS. Enfin, une dernière partie concernera l'étude de l'hydrogénation, en suivant la composition de la fraction solvant et les quantités d'hydrogène gazeux consommées.

2.1. Impact sur le bilan matière

2.1.1. Impact sur la conversion

L'impact de la température sur la conversion est présenté en Figure 78.

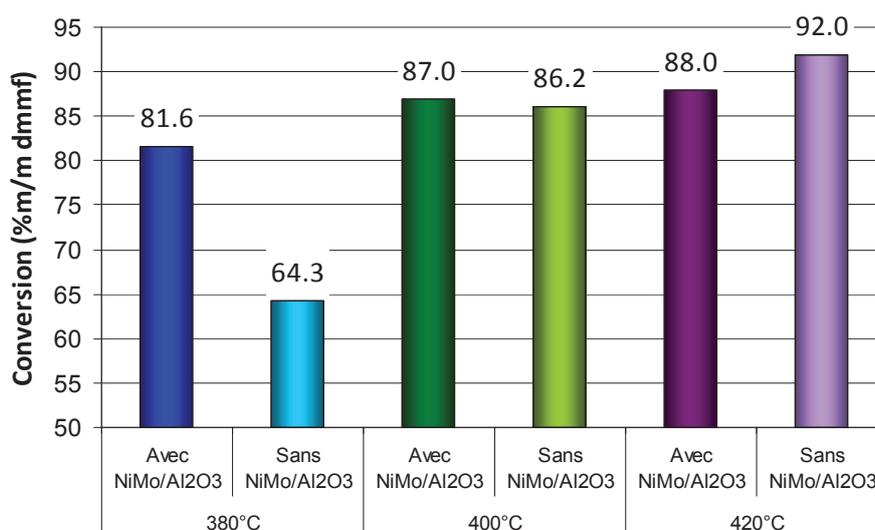


Figure 78 : Impact de la température sur la conversion (charbon Illinois n°6, 16 MPa et 3h).

Avec catalyseur, la conversion augmente avec la température, passant respectivement de 81.6 à 87.0 puis 88.0%/m/m dmmf à 380°C, 400°C et 420°C. Pour bien interpréter ces résultats, il est nécessaire de rappeler quelques détails mécanistiques (voir Chapitre I).

Le charbon est composé de macromolécules elles-mêmes composées d'unités naphthéno-aromatiques reliées entre elles par des liaisons alkyles et des ponts de type éther ou sulfure. Lors de l'hydroliquéfaction, la première étape, essentiellement thermique et très rapide, consiste en un craquage de ces macromolécules par rupture des ponts pour libérer des produits "primaires", c'est-à-dire des unités naphthéno-aromatiques de poids moléculaires très élevés. Cette première étape est appelée dissolution. Dans un deuxième temps, les produits primaires subissent des réactions principalement d'hydrotraitement pour former des produits valorisables en carburants. Cette deuxième étape est appelée conversion, bien qu'elle ne doive pas être confondue avec la "conversion" telle que présentée ici, qui représente plutôt les performances de dissolution.

La conversion, présentée en Figure 78, est calculée à partir de la fraction des produits insolubles à l'acétone et contient donc le charbon n'ayant pas réagi et également le "coke", produits secondaires issus la dissolution. La littérature montre que la formation de coke est fortement impactée par la température [74].

Cela permet d'expliquer les résultats de la Figure 78 : une augmentation de la température va favoriser la dissolution du charbon dans les premiers instants de la réaction. C'est pourquoi la conversion augmente de 380°C à 420°C. Cependant, entre 400°C et 420°C, l'augmentation est moins forte qu'entre 380°C et 400°C, parce qu'au-dessus de cette température, la formation de coke est favorisée. En effet, le solvant utilisé est la tétraline, qui peut s'hydrogéner/déshydrogéner, et dont l'équilibre thermodynamique entre ses différentes formes est sensible à la température. Il sera montré en partie 3.1 qu'à 420°C, la teneur en naphthalène est de 25%/m/m contre 11%/m/m à 400°C. Le milieu alors moins riche en hydrogène peut amener à moins stabiliser les produits de la réaction et à former plus de coke par réactions de recombinaison. De plus, à 400°C, la conversion du charbon est proche de la conversion maximale ce qui limite d'autant l'augmentation de la conversion lorsqu'on passe de 400 à 420°C.

En ce qui concerne l'effet de température dans le cas non-catalytique, il convient d'être prudent dans l'interprétation. Tout d'abord le point à 380°C, donnant 64.3%/m/m de conversion, est aberrant. En effet, les conversions relevées à 2h et 6h, toujours à 380°C et sans catalyseur, sont respectivement de 75.4 et 86.8%/m/m. A 3h une valeur intermédiaire est donc attendue, mais la fourchette large ne permet pas de conclure quant à l'impact du catalyseur. A 400°C, il n'y a pas d'impact du catalyseur sur la conversion. Enfin, à 420°C, on observe une augmentation de la conversion sans catalyseur qui peut paraître surprenante du premier abord. Sans catalyseur, il est possible que l'équilibre thermodynamique qui favorise la forme déshydrogénée du solvant, le naphthalène soit atteint beaucoup moins rapidement (voir partie 3.1). Le milieu est alors plus hydrogénant et conduit à une conversion plus élevée.

2.1.2. Structure de rendement

La Figure 79 présente les structures de rendements rapportées au charbon dmmf, en fonction de la température et de la présence ou non de catalyseur NiMo/Al₂O₃. Les fractions considérées sont les préasphaltènes (PAS), les asphaltènes (AS), les huiles lourdes (HL), le distillat sous vide (DSV), le gazole (GO), le naphta (NA) et le gaz (GAZ).

Tout d'abord, le complément à 100 de ces structures de rendement est composé de deux fractions : la fraction non convertie (insolubles à l'acétone), dont le "rendement" a été présenté dans la partie précédente au travers de la conversion, et la fraction "produits d'hydrotraitement : H₂O, NH₃, H₂S, CO₂ et CO". Sur la Figure 79, la somme des fractions présentées est supérieure dans les cas non-catalytiques aux cas catalytiques. En effet les rendements en produits d'hydrotraitement étant plus

faibles sans catalyseur (voir partie 0), les rendements des autres fractions sont augmentées au pro rata des quantités d'hétéroatomes supplémentaires qu'elles contiennent.

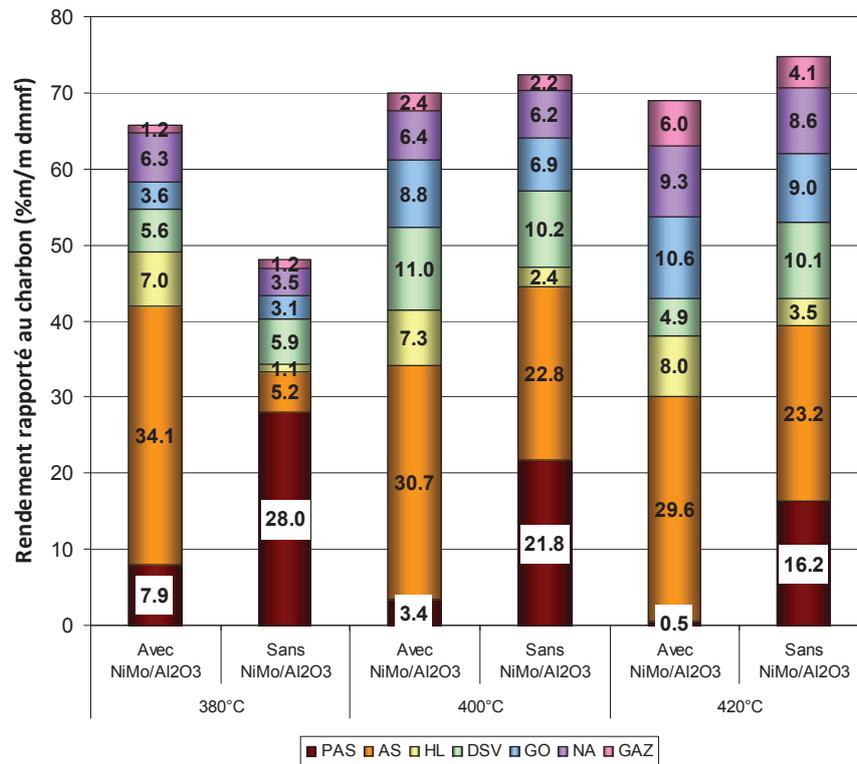


Figure 79 : Impact de la température sur les structures de rendement (charbon Illinois n°6, 16 MPa, 3h).

Les structures de rendement sont sensibles à la température. Les teneurs en préasphaltènes et asphaltènes diminuent notamment lorsque la température augmente. Ainsi par exemple, en présence du catalyseur NiMo, il y a 7.9%/m de préasphaltènes à 380°C et seulement 0.5% à 420°C.

A l'inverse, les rendements en fractions valorisables augmentent lorsque la température augmente, passant pour le gazole de 3.6 à 9.0%/m par exemple.

Ces résultats indiquent que la température impacte la deuxième étape de l'hydroliquéfaction du charbon, c'est-à-dire la transformation des produits primaires issus de la dissolution en fractions valorisables. Ces résultats sont proches de ce qui a été observé dans la littérature sur l'effet de température [26,69]. En ce qui concerne l'impact du catalyseur, les effets observés en partie 1.1.2 à 400°C se trouvent confirmés ici : le catalyseur améliore les structures de rendement au profit des fractions valorisables.

L'impact de la température sur le bilan matière est donc établi. A présent, son impact sur la qualité des produits va être présenté, en étudiant les teneurs en hétéroéléments (oxygène, azote, soufre) et les performances d'hydrotraitement.

2.2. Effets sur la qualité des produits

2.2.1. Teneur en oxygène de la coupe 230°C+

La Figure 80 présente les teneurs en oxygène de la fraction 230°C+ en fonction de la température et la Figure 81 les performances d'hydrodésoxygénation (HDO). Les teneurs en oxygène de la fraction 230°C+ diminuent lorsque la température augmente, passant dans le cas catalytique de 3.1%/m à 1.0%/m. Logiquement une augmentation de l'HDO avec la température est observée, passant ainsi de 78.0 à 88.5%/m.

L'explication de l'HDO élevée dans le cas "sans catalyseur" a été donnée en partie 0. Une part importante de la désoxygénation a lieu lors de la dissolution du charbon, pendant laquelle les ponts (éthers notamment) qui maintiennent la structure des macromolécules sont rompus. Il y a bien élimination d'oxygène lors de cette étape qui n'est pas sensible au catalyseur. Les observations faites en partie 0 à 400°C se trouvent vérifiées ici pour les autres températures.

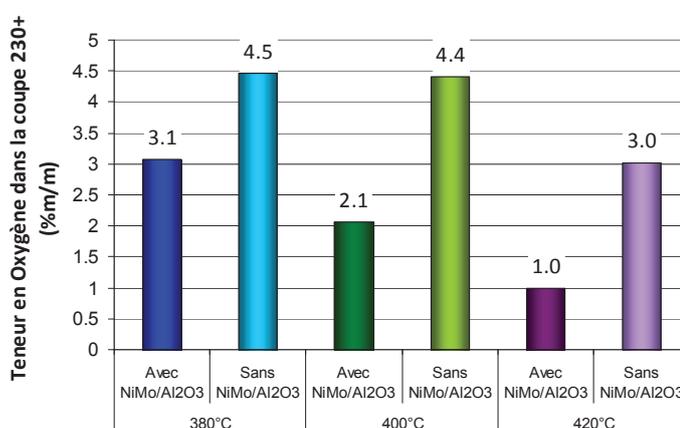


Figure 80 : Impact de la température sur la teneur en oxygène de la fraction 230°C+ (charbon Illinois n°6, 16 MPa et 3h).

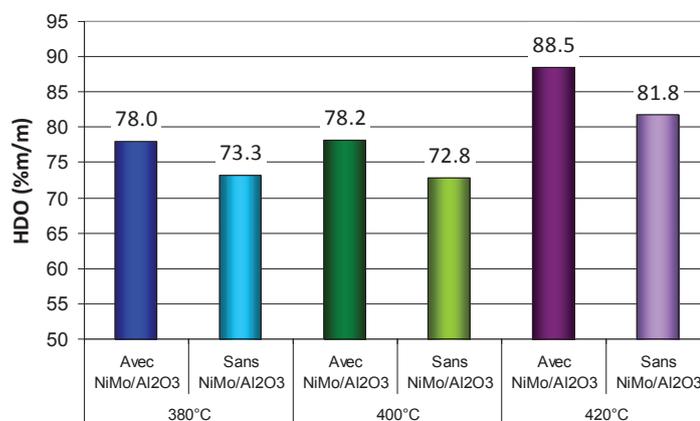


Figure 81 : Impact de la température sur l'hydrodésoxygénation (charbon Illinois n°6, 16 MPa et 3h).

2.2.2. Teneur en azote de la coupe 230°C+

La Figure 82 présente les teneurs en azote de la fraction 230°C+ en fonction de la température et la Figure 83 les performances d'hydrodésazotation (HDN). En présence de catalyseur, les teneurs en azote de la fraction 230°C+ diminuent légèrement lorsque la température augmente, passant de 1.5%/m à 1.4%/m. On observe donc une augmentation de l'HDN avec la température, passant ainsi de 13.4 à 29.8%/m.

Sans catalyseur, la teneur en azote dans la fraction 230°C+ semble augmenter légèrement avec la température, passant de 1.8 à 2.0%/m entre 380 et 420°C. Cela peut s'expliquer par le fait que plus la température augmente, plus la conversion augmente, introduisant dans la fraction 230°C+ des molécules à haut point d'ébullition plus concentrées en azote. Sans catalyseur, cet azote n'est pas éliminé par hydrotraitement.

L'explication de l'HDN nulle dans les cas où le catalyseur NiMo n'est pas présent a été donnée en partie 0. Contrairement à l'oxygène, il n'y a pas de désazotation lors de l'étape de dissolution, ces atomes étant concentrés dans les noyaux naphthéno-aromatiques du solvant et très difficiles à éliminer. Le même comportement est observé à 420°C, aux incertitudes expérimentales près. Quant au point à 380°C, il a déjà été montré les doutes sur les résultats obtenus. Les 6.6%/m sont donc probablement aberrants.

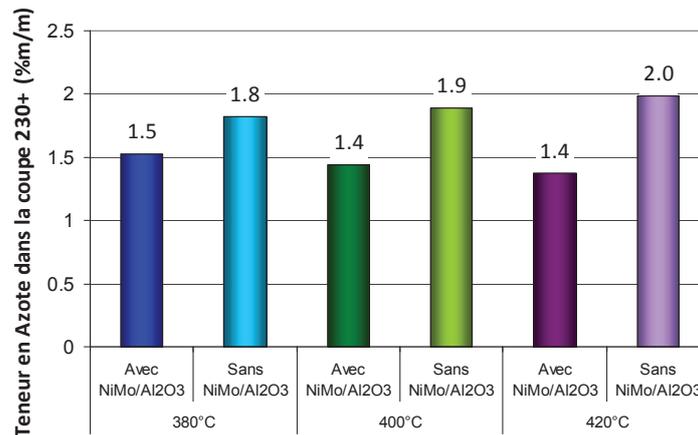


Figure 82 : Impact de la température sur la teneur en azote de la fraction 230°C+ (charbon Illinois n°6, 16 MPa, 3h).

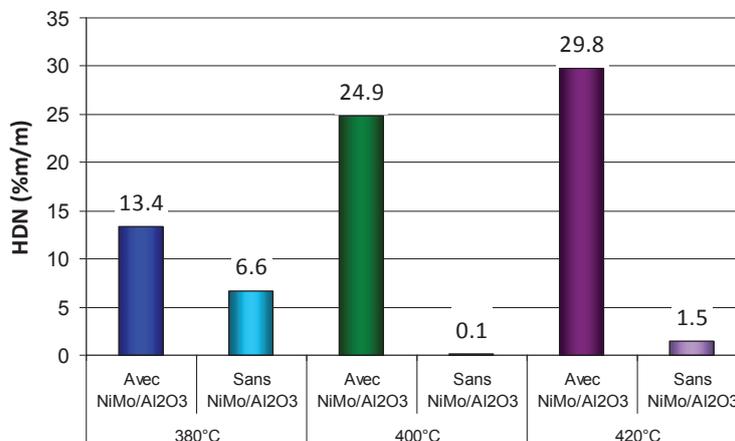


Figure 83 : Impact de la température sur l'hydrodésazotation (charbon Illinois n°6, 16 MPa, 3h).

2.2.3. Teneur en soufre dans la coupe 230°C+

La Figure 84 présente les teneurs en soufre de la fraction 230°C+ en fonction de la température et la Figure 85 les performances d'hydrodésulfuration (HDS). En présence de catalyseur, les teneurs en soufre de la fraction 230°C+ diminuent lorsque la température augmente, passant de 0.3%/m à 0.1%/m. Logiquement, une augmentation de l'HDS avec la température est observée, passant ainsi de 51.7 à 60.5%/m.

L'explication des HDS plus élevées dans le cas avec catalyseur par rapport au cas sans catalyseur a été donnée précédemment. Il y a désulfuration lors de l'étape de dissolution, une partie du soufre étant présent dans les ponts assurant la cohésion des macromolécules de charbon, mais en quantité moindre que l'oxygène. Le même comportement est observé à 380°C et 420°C, aux incertitudes expérimentales près. A noter que l'HDS à 380°C présente une valeur probablement trop forte, les doutes quant à ce point expérimental ont déjà été évoqués.

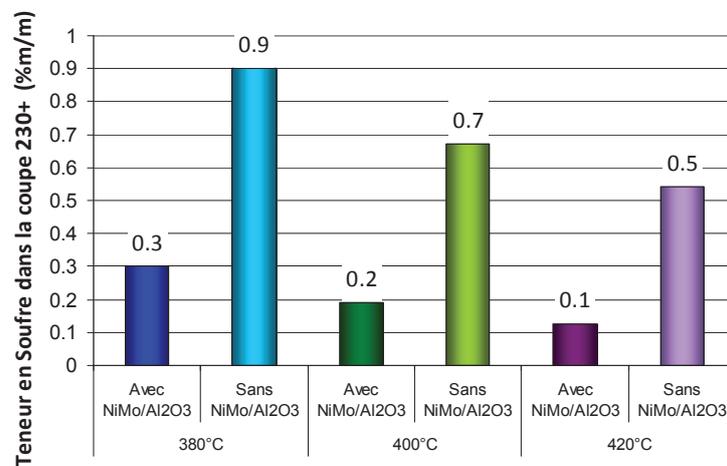


Figure 84 : Impact de la température sur la teneur en soufre de la fraction 230°C+ (charbon Illinois n°6, 16 MPa, 3h).

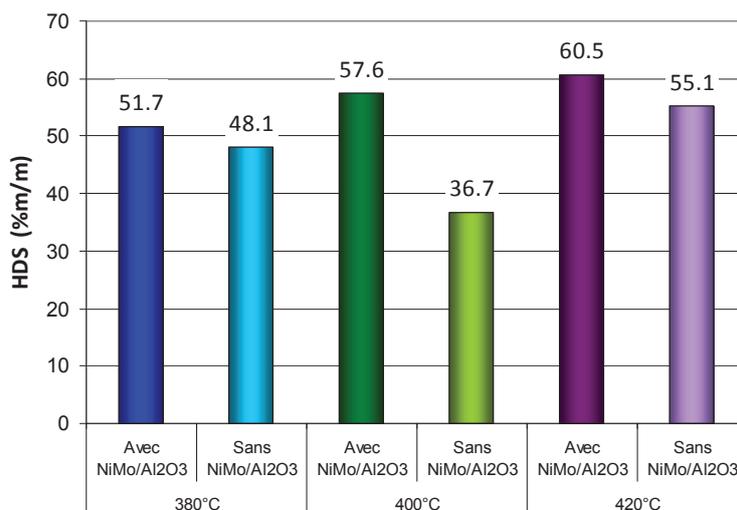


Figure 85 : Impact de la température sur l'hydrodésulfuration (charbon Illinois n°6, 16 MPa, 3h).

2.3. Effets sur les transferts d'hydrogène

Dans les paragraphes précédents, l'impact de température sur le bilan matière et sur la qualité des produits a été mis en évidence. L'étape suivante consiste à quantifier l'impact de la température sur les échanges d'hydrogène ayant lieu lors de l'hydroliquéfaction.

Pour cela, la composition du solvant en fin de réaction sera tout d'abord étudiée, permettant d'estimer la quantité d'hydrogène transférée en fin de réaction aux produits ou à la phase gaz. Dans un second temps, les quantités d'hydrogène transférées aux produits issus du charbon seront montrées, en déterminant les participations respectives finales du solvant et de la phase gazeuse.

2.3.1. Composition du solvant

Dans le chapitre II, les hypothèses permettant d'estimer, dans la coupe Pi-230°C, quelles molécules proviennent du solvant et quelles molécules proviennent du charbon ont été établies. La Figure 86 présente la composition calculée de la coupe solvant "pure", c'est-à-dire le naphta ex-charbon exclu.

Quatre molécules issues de la tétraline ont été considérées : la décaline (formes cis et trans) et le naphthalène sont issus de l'équilibre d'hydro/déshydrogénation de la tétraline. Le n-butylbenzène provient d'une réaction d'ouverture de cycle (craquage) et le méthylindane d'une isomérisation.

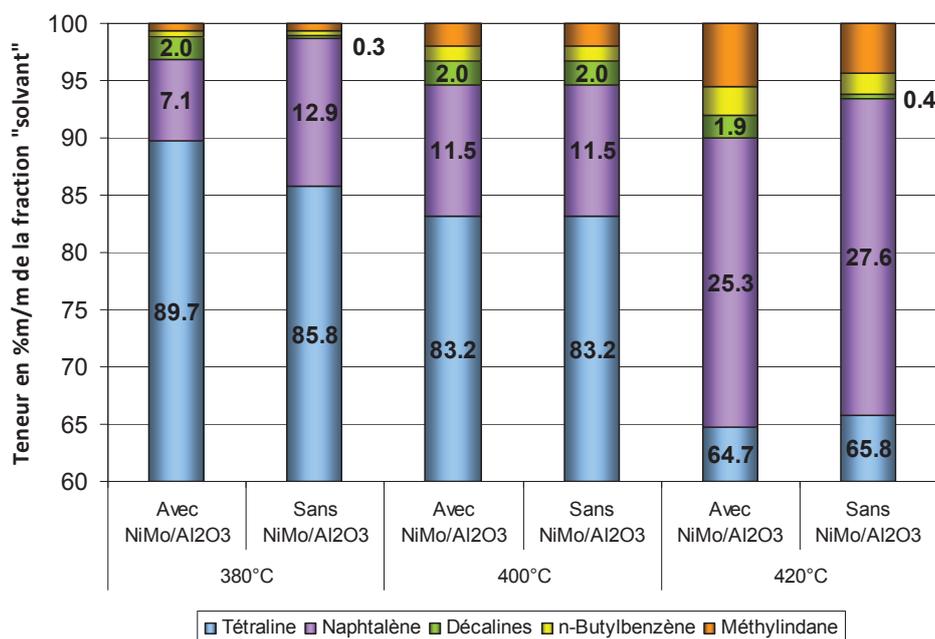


Figure 86 : Impact de la température sur la composition de la fraction "solvant" (charbon Illinois n°6, 16 MPa, 3h).

Tout d'abord, un fort impact de la température sur la composition de la fraction solvant peut être observé. Il avait été montré à 400°C que l'équilibre thermodynamique entre le naphthalène et la tétraline est atteint très rapidement. On peut supposer que cette observation reste vraie aux autres températures. Ainsi, à 16 MPa, une augmentation de température déplace l'équilibre thermodynamique vers la formation du naphthalène, dont les teneurs passent de 7.1 à 25.3% m/m.

Il semble y avoir un très léger impact de la température sur l'équilibre décalines/tétraline, au détriment des décalines, mais comme les teneurs sont du même ordre de grandeur (autour de 2%/m/m) que l'incertitude expérimentale sur la composition de cette fraction, ce résultat est à prendre avec précautions.

Enfin, les teneurs en n-butylbenzène et méthylindane augmentent avec la température, ce qui est attendu car conforme à ce qui est observé dans l'hydrocraquage des résidus pétroliers.

Ensuite, quelle que soit la température considérée et aux incertitudes expérimentales près, le catalyseur ne semble pas impacter les teneurs en méthylindane et n-butylbenzène de la fraction solvant, ce qui rejoint ce qui avait été montré en partie 3.1 à 400°C, c'est à dire que ces réactions sont principalement thermiques.

En ce qui concerne l'équilibre tétraline \rightleftharpoons naphthalène, il avait également été montré qu'à 3h de réaction, cet équilibre est atteint, avec ou sans catalyseur, ce qui est vérifié ici à 380 et 420°C, aux incertitudes expérimentales près. A l'inverse, l'équilibre tétraline \rightleftharpoons décalines n'était pas atteint à 3h de réaction à 400°C, et le catalyseur accélérerait la vitesse de production de décalines. Cela s'observe également ici aux autres températures, avec par exemple des teneurs en décalines de 2.0 et 0.3 avec et sans catalyseur respectivement.

Cette composition de la fraction solvant permet de calculer la quantité d'hydrogène échangée par celui-ci à la fin de la réaction, ce que présente le paragraphe suivant.

2.3.2. Hydrogénation

La Figure 87 présente les quantités d'hydrogène transférées aux produits ex-charbon. Cet hydrogène a été fourni globalement soit par la phase gaz, soit par le solvant. La participation respective des deux agents hydrogénants est présentée sur la Figure 88.

Les quantités d'hydrogène transférées aux produits ex-charbon augmentent avec la température, passant dans le cas catalytique de 3.0 à 4.0%/m/m entre 380°C et 420°C. Cette augmentation est liée à l'accélération des réactions de craquage et d'hydrotraitement, qui nécessitent des quantités importantes d'hydrogène, ce que l'on voit bien ici.

Une augmentation de la consommation d'hydrogène est également observée dans le cas non-catalytique. En effet, il a été montré que l'étape de dissolution, non sensible au catalyseur, permet d'éliminer une part importante des hétéroéléments et nécessite également des quantités importantes d'hydrogène pour stabiliser les produits formés. La dissolution étant sensible à la température, on trouve logiquement une augmentation de la consommation d'hydrogène avec la température dans le cas non-catalytique.

En ce qui concerne les participations respectives du solvant et de la phase gaz, on constate que la participation du solvant augmente fortement avec la température, mais pas la participation de la phase gaz. Il a été admis dans le paragraphe précédent que l'équilibre thermodynamique entre naphthalène et tétraline est atteint, ce qui limite les quantités d'hydrogène transférées depuis le solvant et explique les variations relevées avec la température.

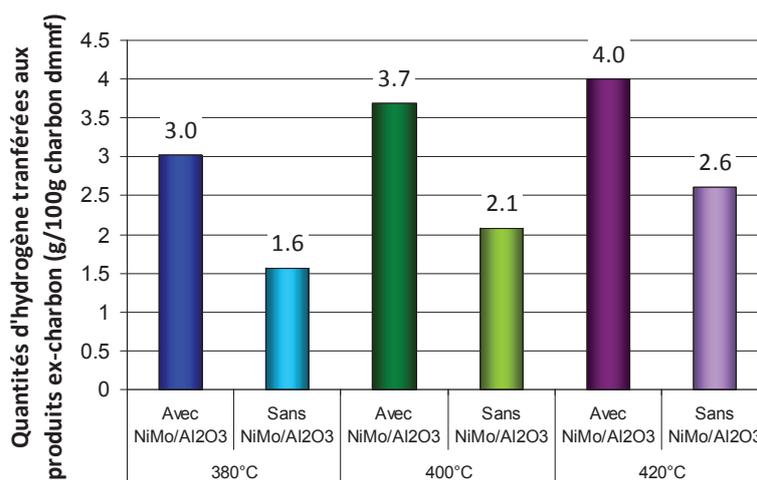


Figure 87 : Impact de la température sur la quantité d'hydrogène transférée aux produits ex-charbon (charbon Illinois n°6, 16 MPa, 3h).

Le fait que la participation du gaz n'augmente pas avec la température est plus difficile à interpréter car on ne sait pas quelle aurait été la consommation d'hydrogène en l'absence de solvant donneur.

Ce bilan sur les participations respectives du solvant et de l'hydrogène gazeux dans l'hydrogénation des produits ex-charbon, réalisé pour chaque test en fin de réaction, ne représente pas la totalité des échanges ayant eu lieu et ne permet pas de conclure quand aux mécanismes d'incorporation de l'hydrogène aux produits. En effet, des cycles d'hydrogénation du solvant (par la phase gaz), qui transfère cet hydrogène aux produits, puis est à nouveau hydrogéné et ainsi de suite sont possibles, tout comme une hydrogénation directe de la phase gaz vers les produits ex-charbon. L'étude de ces interactions solvant-phase gaz-catalyseur fait l'objet du chapitre IV de ce manuscrit.

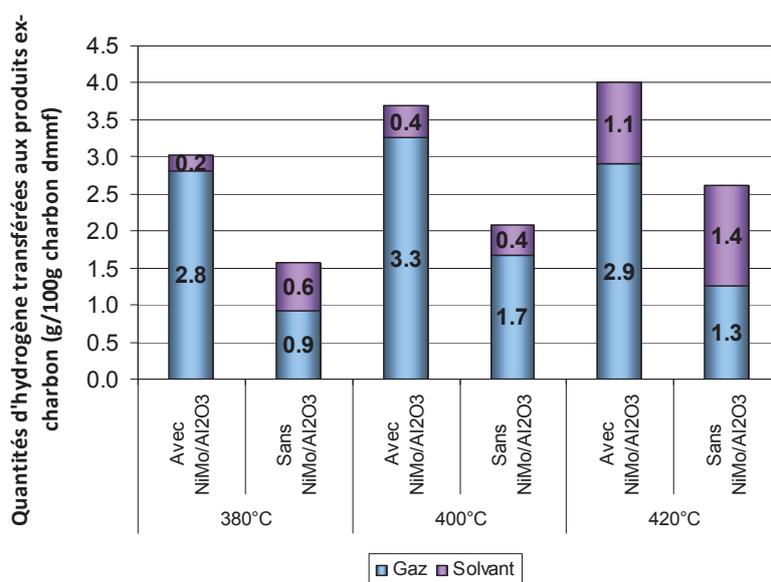


Figure 88 : Impact de la température sur la quantité d'hydrogène transférée aux produits ex-charbon, participations respectives de l'H₂ gaz et du solvant (charbon Illinois n°6, 16 MPa, 3h).

2.4. Conclusion sur l'impact de la température sur l'hydroliquéfaction du charbon

En conclusion, la température impacte le bilan matière de l'hydroliquéfaction du charbon, en jouant sur les deux étapes. Lors de la première étape, une augmentation de température permet une augmentation des réactions de rupture thermique des ponts assurant la cohésion du charbon. Cependant, au-delà d'une certaine température, les réactions de formation de coke sont également favorisées, l'hydrogénation du solvant dans les premiers instants de la réaction ayant certainement un rôle non négligeable dans ce phénomène. Enfin, lors de la deuxième étape, une température plus élevée conduit à des rendements en fractions valorisables plus importants.

La qualité des produits en termes d'oxygène, d'azote et de soufre est également fortement améliorée par une augmentation de la température. Les réactions d'hydrotraitement sont sensibles au catalyseur dont l'activité dépend de la température.

Les quantités d'hydrogène transférées augmentent avec la température, et l'équilibre thermodynamique entre la tétraline et ses formes hydro/déshydrogénées est également impacté par un changement de température.

Les résultats présentés dans cette partie permettront d'alimenter le modèle cinétique qui sera présenté dans le chapitre V. A cet effet, d'autres points expérimentaux ont également été effectués à d'autres temps de réaction, à 2h et 6h (voir Annexe 4).

Les perspectives de cette étude sont les suivantes. Une plus large de gamme de température pourrait être testée, avec des résultats à 340, 360 et 440°C par exemple, permettant d'affiner les effets déjà présentés.

Ensuite, l'effet de la température a été étudié en fonction du temps de réaction et de la présence ou non de catalyseur. Une perspective intéressante serait de coupler l'effet de température à l'effet de pression (décrit dans la partie suivante) afin d'évaluer un éventuel effet synergique.

Enfin, il a été mis en évidence que l'étape de dissolution est essentiellement thermique et très rapide. Une part importante de la dissolution est effectuée pendant la phase de montée en température du réacteur. De plus, la régulation de la température pendant cette période transitoire est très délicate à contrôler. Une étude de la phase de montée en température, afin de corriger éventuellement les résultats, permettrait de mieux comprendre les phénomènes se déroulant aux temps de réaction de l'ordre de quelques minutes. Cependant, une telle étude des temps de réaction courts n'est sans doute pas optimale en autoclave (mode batch). Un autre type d'outil devrait alors être envisagé.

3. Effet de la pression d'hydrogène

Trois paramètres opératoires ont déjà été abordés dans ce chapitre : l'effet de la catalyse, l'effet du temps de réaction et l'effet de température. Afin de compléter ces résultats, l'impact d'un autre paramètre opératoire va à présent être abordé : la pression d'hydrogène dans la phase gazeuse.

Trois pressions totales ont ainsi été testées : 16, 19 et 22 MPa, avec et sans catalyseur NiMo/Al₂O₃ et pour les temps de réaction de 2, 3 et 6h. Les autres conditions opératoires ont été fixées à 400°C pour la température, 1.5/1 pour le rapport massique solvant (tétraline) / charbon, et 0.24 pour le rapport massique catalyseur / charbon. L'effet du temps de réaction ayant déjà été étudié dans la partie précédente, seuls les points réalisés à 3h sont présentés ici. A noter qu'il n'y a pas de donnée dans le cas non-catalytique à 19 MPa, les essais n'ayant pas pu être réalisés par manque de temps.

Il convient de bien définir ce que l'on entend par pression d'hydrogène. Lors du test, la pression totale (16, 19, 22 MPa) dans le réacteur à la température de la réaction est maintenue constante pendant toute la durée de celle-ci, par ajout d'hydrogène frais qui compense en partie la consommation due à la réaction. A l'instant initial et à température ambiante, la phase gaz est composée d'hydrogène pur. En cours de réaction, des gaz (hydrocarbures légers, CO₂ et CO) sont formés, ce qui va faire baisser la pression partielle d'hydrogène au cours du test. A noter également que les produits les plus volatils de la réaction (naphta par exemple), liquides à température ambiante, sont partiellement vaporisés aux conditions de température des tests et participent à la baisse de pression partielle d'hydrogène pour une pression totale donnée. Il est donc difficile de connaître la pression partielle d'hydrogène exacte en cours de test. En première approximation, la pression d'hydrogène de la réaction sera donc considérée comme la pression totale.

L'étude se découpera comme précédemment en trois parties : l'impact sur le bilan matière sera tout d'abord exposé en s'intéressant à la conversion et aux structures de rendement. Puis l'impact de la pression d'hydrogène sur la qualité des produits sera ensuite abordée, par l'évolution des teneurs en hétéroéléments oxygène, azote et soufre et des performances d'hydrotraitement HDO, HDN et HDS. Enfin, une dernière partie concerne l'étude de l'hydrogénation, en suivant la composition de la fraction solvant et les quantités d'hydrogène gazeux consommées.

3.1. Impact sur le bilan matière

3.1.1. Impact sur la conversion

L'impact de la pression d'hydrogène sur la conversion est présenté sur la Figure 89. Pour l'interprétation des résultats, il conviendra là encore d'avoir en tête les étapes et mécanismes de l'hydroliquéfaction du charbon qui ont été présentés dans le chapitre I et rappelés dans les parties 1 et 2 de ce présent chapitre.

En présence du catalyseur NiMo, les conversions sont de 87.0, 92.3 et 91.5%/m/m dmmf à 16, 19 et 22 MPa respectivement. Les conversions relevées à 19 et 22 MPa correspondent probablement à

la conversion maximale atteignable de part la nature du charbon, l'inertinite ne réagissant pas ou peu en hydroliquéfaction (voir discussion en partie 1.1 lors de l'étude de l'impact du temps).

La conversion à 16 MPa en revanche est inférieure de 5 points environ. Cela signifie que lors de la dissolution du charbon, les produits primaires libérés par le craquage des macromolécules n'ont pas été aussi bien stabilisés que dans le cas où la pression est de 19 ou 22 MPa. Il est donc possible qu'il y ait action directe de l'hydrogène gazeux sur la stabilisation de ces molécules, et qu'alors une diminution de pression ait un impact significatif sur la conversion. Une autre explication concerne la capacité donneur d'hydrogène du solvant. En effet, l'équilibre thermodynamique entre la tétraline et ses formes hydro/déshydrogénées est sensible à la pression d'hydrogène. Il a été admis dans les parties précédentes que l'équilibre tétraline/naphtalène est atteint très rapidement, dès les premières minutes de la réaction, lorsque la dissolution a lieu. De plus, au paragraphe 3.3.1, il sera montré qu'à 16 MPa, la teneur en naphtalène dans la fraction solvant est de 11%/m, contre 5 et 3 %/m à 19 et 22MPa respectivement. Cela signifie donc qu'à 16 MPa, le solvant possède une capacité à donner de l'hydrogène plus faible qu'à 19 et 22 MPa, ce qui conduit à une conversion plus faible.

La discussion du rôle respectif du solvant et de l'hydrogène gazeux dans la stabilisation des produits primaires fait l'objet du chapitre IV de ce manuscrit. L'interprétation ne sera donc pas poussée plus loin ici.

En ce qui concerne l'impact du catalyseur, une faible baisse de la conversion est observée lorsque le catalyseur est absent. Dans la partie 1 où les essais ont été réalisés à 16 MPa, cette légère baisse n'a pas été considérée comme significative. Il en va de même pour les autres pressions.

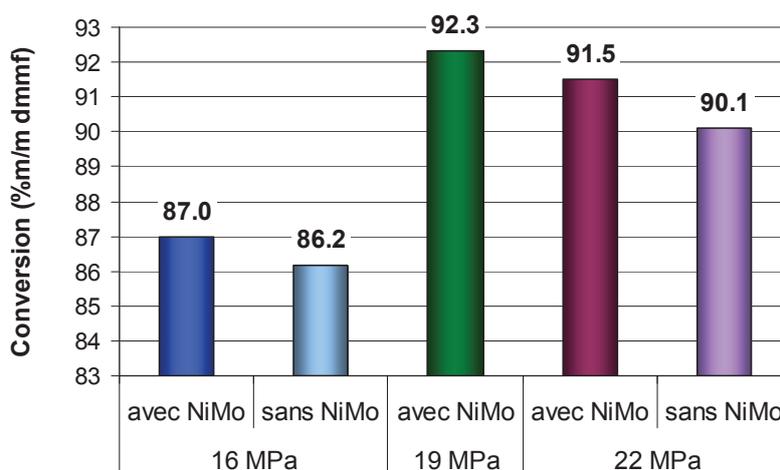


Figure 89 : Impact de la pression d'hydrogène sur la conversion (charbon Illinois n°6, 400°C, 3h).

3.1.2. Structure de rendement

La Figure 90 présente les structures de rendement rapportées au charbon dmmf, en fonction de la pression d'hydrogène et de la présence ou non de NiMo/Al₂O₃. Les fractions considérées sont les préasphaltènes (PAS), les asphaltènes (AS), les huiles lourdes (HL), le distillat sous vide (DSV), le gazole (GO), le naphta (NA) et le gaz (GAZ).

Tout d'abord, en présence du catalyseur NiMo, les rendements en PAS, AS et HL sont fortement impactés par la pression d'hydrogène. En effet, avec catalyseur NiMo, la teneur en asphaltènes diminue de 30.6 à 17.8%/m lorsque la pression passe de 16 à 22 MPa, et la teneur en huiles lourdes augmente de 7.3%/m à 21.3%/m.

Les rendements dans les autres fractions ont des variations moins significatives, mais on constate un accroissement du rendement en fractions valorisables (somme des fractions DSV, GO, NA et GAZ) avec la pression d'hydrogène. En effet, ces sommes atteignent 28.5, 28.9 et 33.9%/m à 16, 19 et 22 MPa respectivement.

La pression d'hydrogène semble donc impacter les structures de rendement, dans des proportions importantes dans le cas des PAS, AS et HL, et plus modestement pour les autres fractions. Cela s'explique de la manière suivante : la pression d'hydrogène impacte essentiellement la deuxième étape de l'hydroliquéfaction du charbon, c'est-à-dire la conversion des produits primaires en fractions valorisables. Cette étape de conversion consiste en des réactions principalement d'hydrotraitement. Or, l'hydrotraitement des molécules de PAS va considérablement modifier leur polarité et ainsi les transformer en AS, puis de même les AS en HL. En revanche, l'hydrotraitement des molécules de DSV aura moins de conséquences en termes de taille de molécules, qui resteront majoritairement dans cette coupe.

Sans catalyseur, les essais à 16 MPa et 22 MPa présentent des structures de rendement très proches : 17.7-21.8%/m d'asphaltènes et 10.2-10.5%/m de DSV par exemple. Il avait déjà été établi en partie 1 que sans catalyseur, l'hydrotraitement qui transforme les préasphaltènes en asphaltènes ou les asphaltènes en huiles lourdes est beaucoup plus restreint voir inexistant. Ici, le résultat est également vrai à une pression d'hydrogène plus élevée. De surcroît, sans catalyseur il est inutile d'augmenter la pression d'hydrogène : les structures de rendements sont sensiblement les mêmes à 16 et 22 MPa.

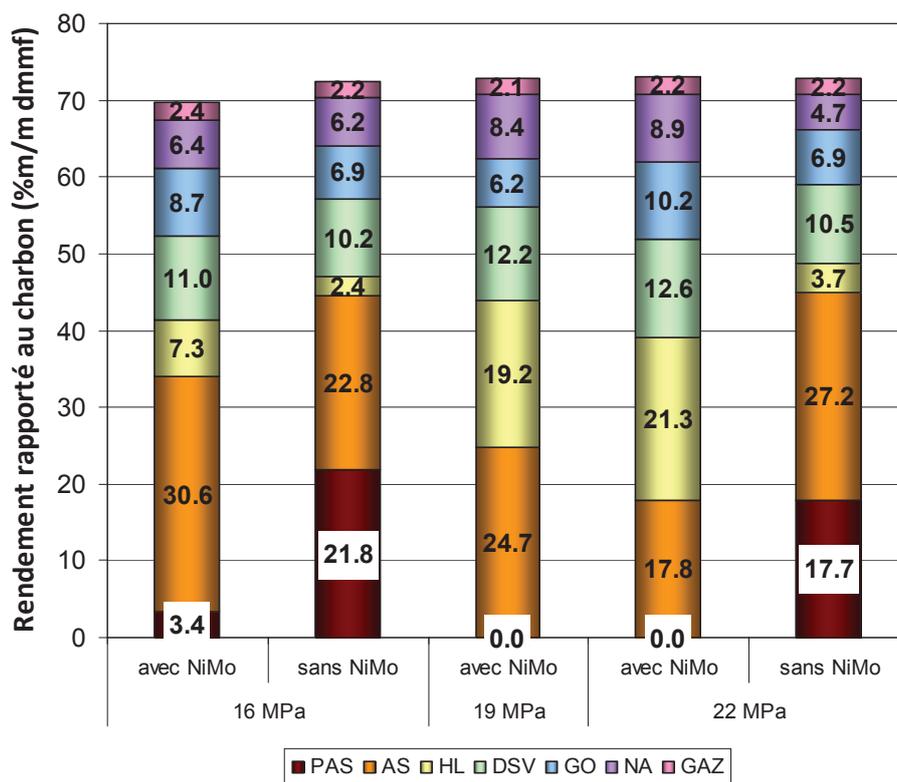


Figure 90 : Impact de la pression sur les structures de rendement (charbon Illinois n°6, 400°C, 3h).

L'impact de la pression d'hydrogène sur le bilan matière est donc établi. A présent, son impact sur la qualité des produits va être présenté, en étudiant les teneurs en hétéroéléments (oxygène, azote, soufre) et les performances d'hydrotraitement.

3.2. Effets sur la qualité des produits

3.2.1. Teneur en oxygène de la coupe 230°C+

La Figure 91 présente les teneurs en oxygène de la fraction 230°C+ en fonction de la pression d'hydrogène, et la Figure 92 les performances d'hydrodésoxygénation (HDO). Les teneurs en oxygène de la fraction 230°C+ diminuent lorsque la pression d'hydrogène augmente, passant dans le cas catalytique de 2.1%/m/m à 1.2%/m/m. Logiquement, on observe donc une augmentation de l'HDO avec la pression d'hydrogène, passant ainsi de 78.2 à 89.1%/m/m. Une augmentation de pression d'hydrogène favorise donc les réactions d'hydrotraitement.

L'explication de l'HDO élevée dans le cas où le catalyseur NiMo n'est pas présent a été donnée en partie 1.2. Une part importante de la désoxygénation a lieu lors de la dissolution du charbon, pendant laquelle les ponts (éthers notamment) qui maintiennent la structure des macromolécules sont rompus. Il y a bien élimination d'oxygène lors de cette étape purement thermique et qui n'est pas sensible au catalyseur. Les observations faites en partie 0 à 16 MPa se trouvent vérifiées ici à 22 MPa.

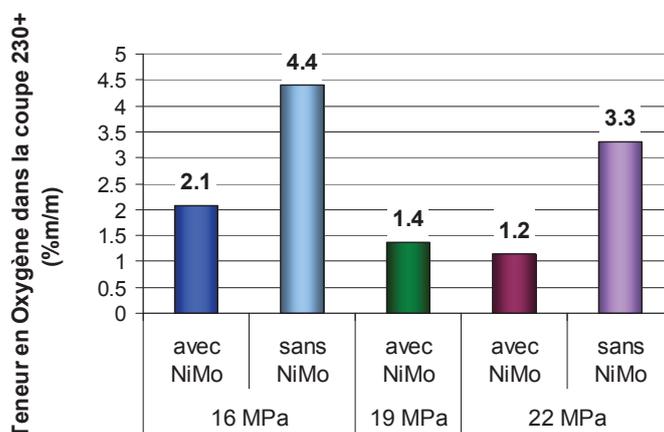


Figure 91 : Impact de la pression d'hydrogène sur la teneur en oxygène de la fraction 230°C+ (charbon Illinois n°6, 400°C, 3h).

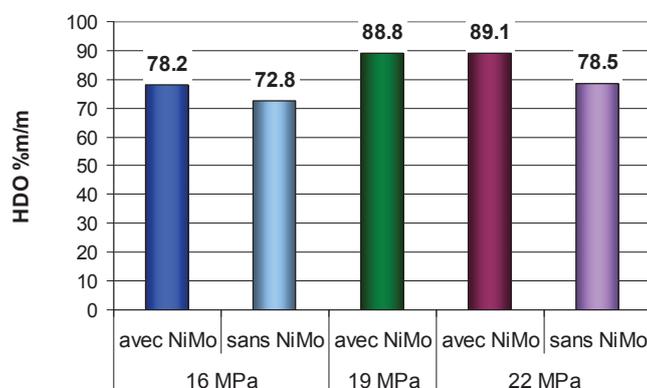


Figure 92 : Impact de la pression d'hydrogène sur l'hydrodésoxygénation (charbon Illinois n°6, 400°C, 3h).

3.2.2. Teneur en azote de la coupe 230°C+

La Figure 93 présente les teneurs en azote de la fraction 230°C+ en fonction de la température et la Figure 94 les performances d'hydrodésazotation (HDN).

En présence du catalyseur NiMo, les teneurs en azote de la fraction 230°C+ diminuent lorsque la pression d'hydrogène augmente, passant de 1.4%/m à 1.0%/m. Logiquement, on observe donc une augmentation de l'HDN avec la pression, passant ainsi de 24.9 à 44.5%/m/m.

Sans catalyseur, la diminution de la teneur en azote dans la fraction 230°C+ lorsque la pression d'hydrogène augmente est beaucoup plus faible, ce qui montre qu'augmenter la pression d'hydrogène sans catalyseur est inutile pour améliorer la qualité des produits, du moins dans les gammes de pression étudiées ici.

L'explication de l'HDN nulle dans le cas "sans catalyseur" a été donnée en partie 0. Contrairement à l'oxygène, il n'y a pas de désazotation lors de l'étape de dissolution, ces atomes n'étant pas présents dans les ponts assurant la cohésion des macromolécules de charbon. Le même comportement est observé à 22 MPa, aux incertitudes expérimentales près.

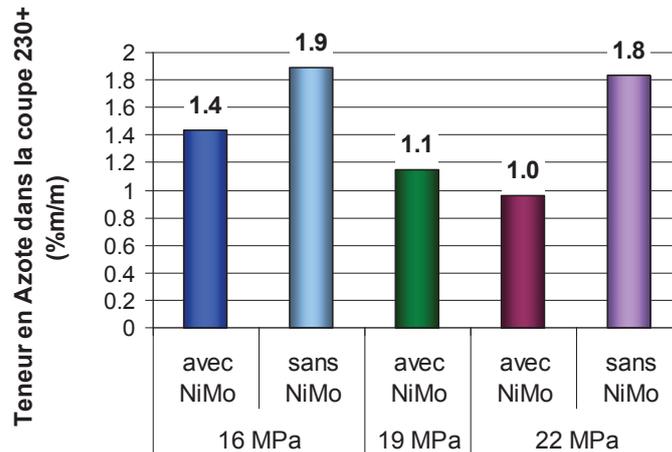


Figure 93 : Impact de la pression d'hydrogène sur la teneur en azote de la fraction 230°C+ (charbon Illinois n°6, 400°C et 3h).

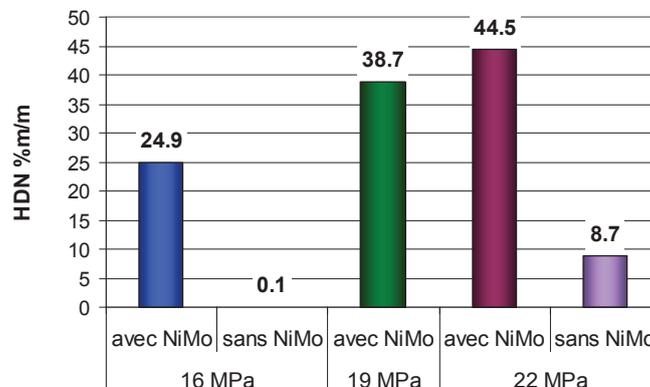


Figure 94 : Impact de la pression d'hydrogène sur l'hydrodésazotation (charbon Illinois n°6, 400C et 3h).

3.2.3. Teneur en soufre dans la coupe 230°C+

La Figure 95 présente les teneurs en soufre de la fraction 230°C+ en fonction de la température et la Figure 96 les performances d'hydrodésulfuration (HDS). En présence du catalyseur NiMo, les teneurs en soufre de la fraction 230°C+ diminuent lorsque la pression d'hydrogène augmente, passant de 0.2%/m à 0.1%/m. Il convient tout de même d'être prudent avec ces valeurs, proches de la limite de détection analytique (0.1%/m). Logiquement, une augmentation de l'HDS avec la pression est observée, passant ainsi de 57.6 à 66.3%/m. Le peu de différence observé entre le point à 19 MPa et celui à 22 MPa s'explique par la faible sensibilité de l'analyse.

L'explication de l'HDS moins élevée dans le cas sans catalyseur par rapport au cas avec catalyseur a été donnée en partie 1.2. Il y a désulfuration lors de l'étape de dissolution, le soufre étant présent dans les ponts assurant la cohésion des macromolécules de charbon, mais en quantité moindre que l'oxygène. Le même comportement est observé à 22 MPa.

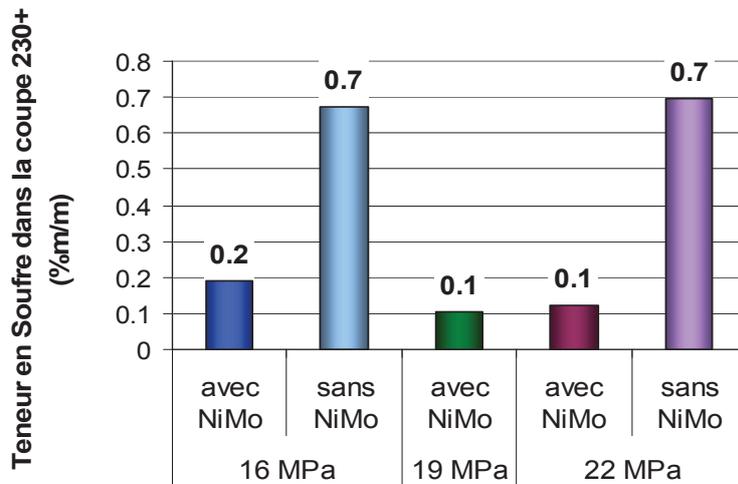


Figure 95 : Impact de la pression d'hydrogène sur la teneur en soufre de la fraction 230°C+ (charbon Illinois n°6, 400°C et 3h).

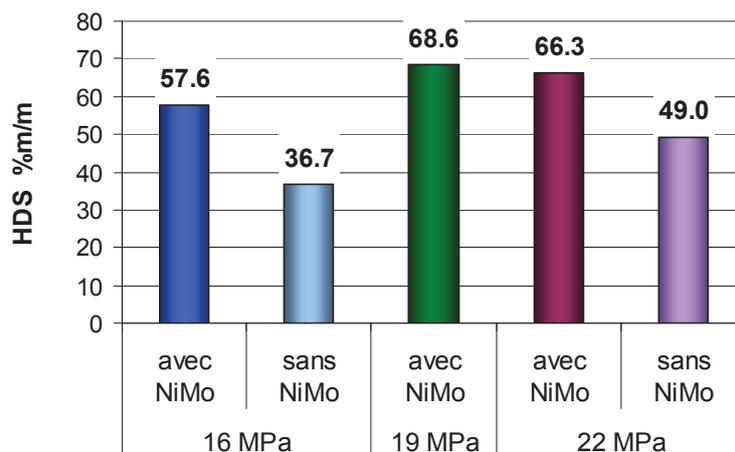


Figure 96 : Impact de la pression d'hydrogène sur l'hydrodésulfuration (charbon Illinois n°6, 400°C et 3h).

3.3. Effets sur les transferts d'hydrogène

3.3.1. Composition du solvant

Dans le chapitre II, les hypothèses permettant d'estimer, dans la coupe Pi-230°C, quelles molécules proviennent du solvant et quelles molécules proviennent du charbon ont été établies. La Figure 97 présente la composition calculée de la coupe solvant "pure", c'est-à-dire le naphta ex-charbon exclu.

Quatre molécules issues de la tétraline ont été considérées : la décaline (formes cis et trans) et le naphtalène sont issus de l'équilibre d'hydro/déshydrogénation de la tétraline. Le n-butylbenzène provient d'une réaction d'ouverture de cycle (craquage) et le méthylindane d'une isomérisation.

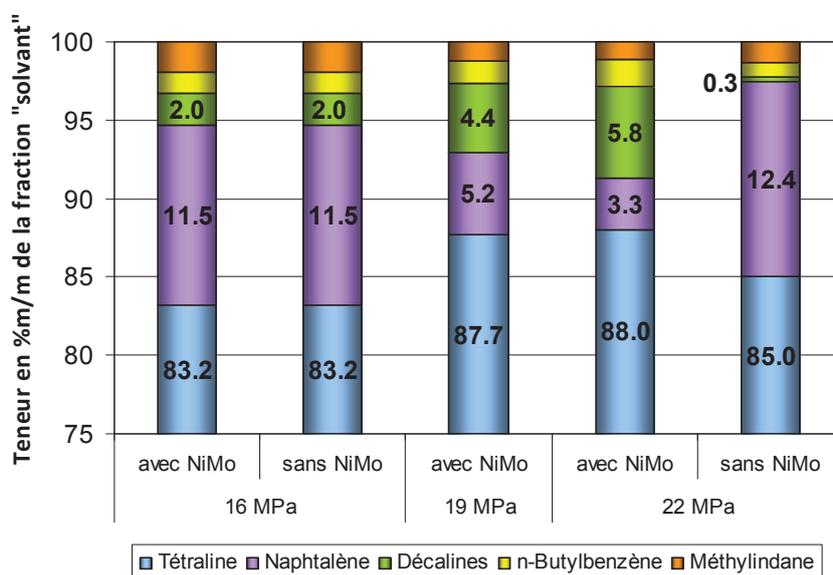


Figure 97 : Impact de la pression d'hydrogène sur la composition de la fraction "solvant"(charbon Illinois n°6, 400°C, 3h).

Tout d'abord, les différences de composition entre les essais avec et sans catalyseur observées à 22 MPa ne sont pas cohérentes avec ce qui avait été établi en partie 3.1. En effet, il semble peu probable que le catalyseur impacte la composition de la fraction solvant à une pression (22 MPa) et pas à une autre (16 MPa). On supposera donc qu'il s'agit d'un point aberrant.

Ensuite, un fort impact de la pression d'hydrogène sur la composition de la fraction solvant peut être observé. Il avait été montré à 16 MPa que l'équilibre thermodynamique entre le naphtalène et la tétraline est atteint très rapidement. On peut supposer que cette observation reste vraie aux autres pressions. Ainsi, à 400°C, une augmentation de pression d'hydrogène déplace l'équilibre thermodynamique vers la formation de la décaline, dont les teneurs passent de 2.0 à 5.8%_{m/m} dans le cas catalytique. De même, les teneurs en naphtalène diminuent fortement lorsque la pression d'hydrogène augmente, passant de 11.5%_{m/m} à 3.3%_{m/m}.

Enfin, les teneurs en n-butylbenzène et méthylindane n'augmentent pas significativement avec la pression d'hydrogène.

Cette composition de la fraction solvant permet de calculer la quantité d'hydrogène échangée par celui-ci à la fin de la réaction, ce que présente le paragraphe suivant.

3.3.2. Hydrogénation

La Figure 98 présente les quantités d'hydrogène transférées aux produits ex-charbon.

Dans le cas catalytique, les quantités d'hydrogène transférées aux produits ex-charbon augmentent avec la pression d'hydrogène, passant de 3.7 à 4.3 g/100g de charbon dmmf entre 16 et 22 Pa. Cette augmentation est liée aux réactions de craquage et d'hydrotraitement qui nécessitent des quantités importantes d'hydrogène pour former les molécules d'H₂O, H₂S et NH₃. L'hydrogénation des cycles naphthéno-aromatiques, favorisée par des hautes pressions d'hydrogène, peut aussi expliquer ce résultat.

Dans le cas non-catalytique, la consommation d'hydrogène reste plus ou moins constante (autour de 2.0 g/100g de charbon dmmf). Cette consommation d'hydrogène correspond à la part utilisée lors de l'étape de dissolution du charbon, où de l'hydrogène est utilisé pour stabiliser les radicaux produits thermiquement. La différence entre la consommation dans le cas catalytique et dans le cas non-catalytique correspond à la consommation liée à l'hydrotraitement, qui lui dépend de la pression d'hydrogène et du catalyseur.

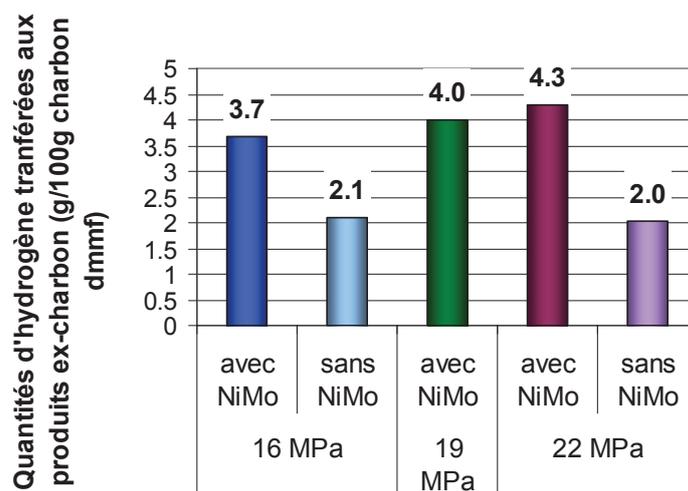


Figure 98 : Impact de la pression d'hydrogène sur la quantité d'hydrogène transférée aux produits ex-charbon (charbon Illinois n°6, 400°C, 3h).

3.4. Conclusion sur l'impact de la pression d'hydrogène sur l'hydroliquéfaction du charbon

L'impact de la pression d'hydrogène sur le bilan matière est assez faible, à l'exception de la conversion des préasphaltènes en asphaltènes et des asphaltènes en huiles lourdes, dont le rendement est impacté autant par la polarité des molécules qui composent la fraction que par leur taille.

Globalement, la pression d'hydrogène impacte donc essentiellement la qualité des produits, en améliorant les réactions d'hydrotraitement.

L'étude de l'impact de la pression d'hydrogène permet de pressentir certains résultats qui seront détaillés dans le chapitre IV : étude des interactions solvant-phase gaz-catalyseur. L'hydrogène gazeux ne semble pas critique pour l'étape de dissolution, dans le solvant tétraline en tout cas. En revanche, son rôle sur la deuxième étape de l'hydroliquéfaction est d'ores et déjà démontré.

Les perspectives concernant l'impact de la pression d'hydrogène sont donc liées à celles du chapitre IV et des données expérimentales à différentes pressions dans différents solvants permettraient d'étayer les conclusions présentées.

Conclusion

Ce chapitre de résultats expérimentaux a permis de mettre en évidence les rôles de quatre paramètres opératoires : la présence ou non de catalyseur (NiMo et pyrite), le temps de réaction, la température et la pression d'hydrogène. Les effets observés, à la fois sur le bilan matière et sur la qualité des produits, sont résumés dans le Tableau 49.

	Gamme testée	Impact sur le bilan matière	Impact sur la qualité des produits
Catalyseur NiMo	Avec et sans	Pas d'impact sur la dissolution Impact limité sur les structures de rendement (sauf sur rendements HL/AS/PAS)	Impact important sur la phase de d'hydrotraitement Impact plus faible, indirect sur la dissolution : agit sur l'hydrogénation du solvant dans les 1ères minutes de la réaction.
Pyrite	-	Pas d'impact sur la dissolution. Impact important sur les structures de rendement	Difficile à évaluer du fait des incertitudes expérimentales
Temps de réaction	0 à 6h	Étape de dissolution extrêmement rapide Étape d'hydrotraitement plus longue	Temps de réaction très important pour l'étape d'hydrotraitement qui est lente
Température	380 à 420°C	Fort impact de la température sur la dissolution comme sur la conversion	Impact important sur la qualité des produits.
Pression d'hydrogène	16 à 22 MPa	Impact modéré de la pression d'hydrogène sur les structures de rendement	Impact important sur la phase d'hydrotraitement Impact plus faible, indirect sur la dissolution : agit sur l'hydrogénation du solvant dans les 1ères minutes de la réaction.

Tableau 49 : Synthèse de l'impact des conditions opératoires sur l'hydroliquéfaction du charbon.

Les perspectives de ce travail ont été détaillées dans chacune des parties. Globalement, davantage de points expérimentaux permettraient de consolider les résultats obtenus, notamment en travaillant de manière systématique sur les temps de réaction faibles (1h et moins) qui permettent de mieux rendre compte de l'étape de dissolution.

Chapitre IV :

Étude des interactions solvant-phase gaz-catalyseur

Sommaire

Sommaire	171
Introduction	172
1. Effets sur le bilan matière	174
1.1. Conversion du charbon	174
1.2. Structure de rendements.....	179
1.2.1. Structures de rendements des fractions lourdes	180
Rendements en RSV.....	180
Fractionnement HL/AS/PAS	183
1.2.2. Structures de rendement des fractions valorisables.....	185
1.3. Conclusion : schéma réactionnel.....	188
2. Effets sur la qualité des produits	189
2.1. Performances d'hydrodésoxygénation	189
2.2. Répartition H ₂ O, CO ₂ et CO dans les produits d'hydrodésoxygénation	193
2.3. Performances d'hydrodésazotation	195
2.4. Performances d'hydrodésulfuration.....	197
2.5. Conclusion sur l'impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur la qualité des produits 199	
3. Effets sur les transferts d'hydrogène	200
3.1. Composition du solvant	200
3.2. Hydrogénation.....	202
Conclusion.....	204

Introduction

Dans le chapitre précédent, l'impact des principales conditions opératoires sur l'hydroliquéfaction du charbon a été évalué : catalyseurs, temps de réaction, température et pression d'hydrogène. Ces résultats ont été obtenus dans des conditions optimales d'hydrogénation, c'est-à-dire avec un solvant donneur d'hydrogène (modélisé par la tétraline) et une pression d'hydrogène conséquente (au moins 16 MPa de pression totale). Cependant, les modes d'apport de l'hydrogène aux produits (discrimination du rôle du solvant, de l'hydrogène gazeux et du catalyseur) n'ont pas pu être décrits alors. Afin de répondre à cette problématique, les interactions solvant-phase gaz-catalyseur ont été plus particulièrement étudiées dans cette partie. Même si ce type d'étude a été fréquemment mené par le passé, la possibilité offerte par la micro-distillation d'obtenir des structures de rendement permet de revisiter ces paramètres sous un nouvel aspect.

Pour étudier l'impact du solvant sur l'hydroliquéfaction, deux critères ont été considérés : sa capacité à donner de l'hydrogène et sa polarité. Quatre composés ont donc été sélectionnés : la tétraline, le naphthalène, le n-undécane et le diéthylbenzène, dont les effets sont montrés dans le Tableau 50. Ainsi, la tétraline est un excellent donneur d'hydrogène par déshydrogénation en naphthalène et très polaire du fait de son cycle aromatique. Le naphthalène, forme déshydrogénée de la tétraline n'est pas a priori donneur, bien que polaire. Le n-undécane quant à lui est non-donneur car sa chaîne hydrocarbonée est complètement saturée et apolaire et enfin le diéthylbenzène est non-donneur et polaire.

Solvant	Capacité à donner de l'hydrogène	Polarité
Tétraline	Très bonne : déshydrogénation en naphthalène rapide	++
Naphthalène	A priori nulle : pas de déshydrogénation possible	++
N-undécane	Aucune	-
Diéthylbenzène	A priori limitée : possibilité de déshydrogénation en diéthylcyclohexane, mais la cinétique de cette réaction est supposée lente	+

Tableau 50 : Capacité à donner de l'hydrogène et polarité des solvants testés.

L'impact de l'hydrogène gazeux a été évalué en effectuant des essais sous pression d'hydrogène et sous pression d'azote. Il aurait également été possible de faire varier la pression partielle d'hydrogène en faisant varier la proportion H_2/N_2 dans le ciel gazeux, ce qui n'a pas été réalisé pour des questions de temps. De la même manière, l'impact de la présence ou non de catalyseur ($NiMo/Al_2O_3$) a été testé, sachant que des concentrations différentes de catalyseur auraient permis d'étayer le discours. A noter que dans la suite du chapitre, l'appellation "catalytique" signifie "avec $NiMo$ sur Al_2O_3 " et "non catalytique" signifie "sans $NiMo$ sur Al_2O_3 ", ce qui est approximatif, puisque la charge contient aussi une fraction minérale ayant un impact catalytique (voir chapitre III).

Le Tableau 51 montre le plan d'expériences réalisées pour ce chapitre. Les conditions opératoires employées sont les suivantes : température de 400°C, pression totale (hydrogène ou azote) de 16 MPa, rapport massique solvant/charbon de 1.5/1, rapport massique catalyseur/charbon de 0.24/1 et temps de réaction de 2h, 3h et 6h. Les différents solvants ont été testés sous H_2 avec et sans catalyseur dans tous les cas, sauf le diéthylbenzène qui n'a pas été testé sans catalyseur par manque de

temps. Il est à noter que dans le cas des essais réalisés sous N₂, des difficultés ont été rencontrées en fin de réaction, lors des déchargements de l'unité. En effet, une prise en masse du milieu réactionnel a été observée dans le cas du naphthalène sans catalyseur, et du n-undécane avec catalyseur, conduisant à l'arrêt des investigations dans les solvants non hydrogénants et sous N₂.

Dans cette partie, afin de simplifier l'interprétation des résultats, seules les données à 3h de temps de réaction sont présentées, les autres points seront essentiellement utiles à la modélisation cinétique présentée en chapitre V. L'ensemble des résultats expérimentaux est cependant disponible en Annexe 5. Le Tableau 51 résume l'ensemble des expérimentations qui seront présentées dans ce chapitre.

Solvant	H ₂		N ₂	
	Avec catalyseur	Sans catalyseur	Avec catalyseur	Sans catalyseur
Tétraline	réalisé	réalisé	réalisé	réalisé
Naphtalène	réalisé	réalisé	réalisé	essai inexploitable (3h)
N-undécane	réalisé	réalisé	essai inexploitable (3h)	non testé
Diéthylbenzène (mélange d'isomères)	réalisé	non testé	non testé	non testé

Tableau 51 : Plan d'expériences utilisé pour étudier les interactions solvant-phase gaz-catalyseur.

Il est à noter que l'ensemble de l'expérimentation a dû être réalisé à partir de ce plan d'expérience, sans recul sur les résultats. La démarche idéale aurait été de pouvoir adapter les programmes expérimentaux en fonction des premiers résultats obtenus et approfondir ainsi la réflexion sur certains points bien particuliers. Cela n'a pas été possible du fait du décalage (de deux à trois mois) entre le moment où l'essai est réalisé et celui où tous les résultats analytiques sont disponibles. Ce décalage s'explique par l'importance, en termes de moyens techniques et humains, de la procédure de fractionnement et d'analyse mise en place pour chacun des essais. Ainsi, obtenir un tel niveau de détail dans le bilan matière a nécessité de sacrifier l'avantage de la souplesse dans la programmation des expérimentations.

Dans un premier temps, les effets de ces paramètres (solvant, phase gaz, catalyseur) sur le bilan matière seront abordés, et plus particulièrement sur la conversion et les structures de rendement. Puis leur impact sur la qualité des produits sera évalué, en suivant l'évolution des teneurs en hétéroéléments et de l'hydrotraitement. Enfin, les transferts d'hydrogène seront abordés, en présentant les consommations d'hydrogène gazeux et en étudiant les produits dérivés des solvants.

1. Effets sur le bilan matière

1.1. Conversion du charbon

Pour bien interpréter les résultats, il est nécessaire de rappeler au préalable quelques détails mécanistiques (voir également chapitre I). Les macromolécules de charbon, sous l'action principale de la température, produisent des radicaux, ou fragments de taille plus petite qui sont eux-mêmes transformés soit en molécules stables dans le cas où de l'hydrogène est présent, soit en coke (par condensation) si peu ou pas d'hydrogène est présent (Figure 31). Cette première étape mécanistique est souvent appelée liquéfaction primaire, dissolution ou dépolymérisation, bien que les deux derniers termes ne soient pas rigoureusement appropriés. Dans la suite de l'étude, le terme de dissolution sera utilisé et assimilé à celui de liquéfaction primaire.

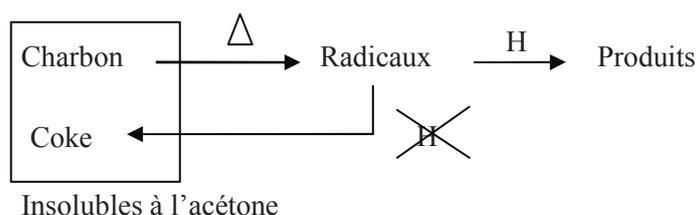


Figure 99 : Schéma simplifié du mécanisme de dissolution du charbon.

Dans cette étude, la conversion est calculée à partir des insolubles à l'acétone, qui incluent à la fois le charbon non converti et le coke. La conversion permet donc de rendre compte de la stabilisation ou non de ces radicaux primaires formés dans les premiers stades de la réaction. L'importance relative de l'hydrogène du solvant et de l'hydrogène gazeux dans la stabilisation des radicaux primaires sera discutée ici.

L'impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur la conversion du charbon Illinois n°6, à 400°C, 16 MPa et 3h est présenté en Figure 100.

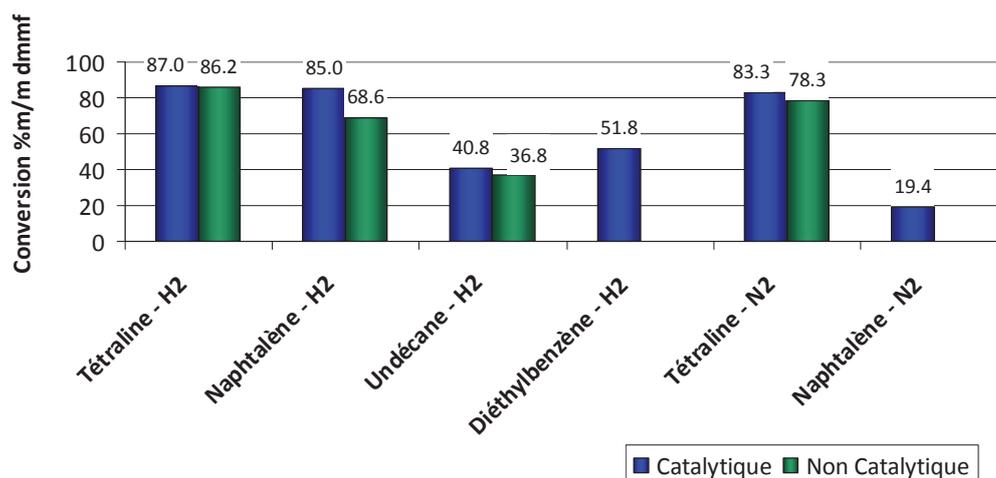


Figure 100 : Impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur NiMo/Al₂O₃ sur la conversion du charbon Illinois n°6, à 400°C, 16 MPa et 3h.

❖ Conditions fortement hydrogénantes : tétraline et H₂

Sous H₂ et dans la tétraline, les deux modes possibles d'apport de l'hydrogène étant donc présents, la conversion est logiquement très élevée et ne dépend que peu de la présence du catalyseur NiMo/Al₂O₃ (87.0 et 86.2%_{m/m dmmf} avec et sans catalyseur respectivement). Le faible impact du catalyseur sur la conversion observé ici a déjà été discuté dans le chapitre III : l'étape de dissolution est essentiellement thermique. En effet, les réactions de craquage des macromolécules de charbon ne sont pas sensibles à cette famille de catalyseurs qui est très peu craquant (support aluminique non acide notamment). De plus, la taille des molécules de charbon engagées à ce stade de la réaction est probablement beaucoup plus importante que celle des pores du catalyseur, le rendant inopérant.

❖ Rôle de l'hydrogène gazeux : indirect par hydrogénation du solvant

En considérant le point dans le naphtalène, sous H₂ et avec catalyseur, la conversion est du même ordre de grandeur que dans la tétraline (85 et 87%_{m/m} respectivement), ce qui peut paraître surprenant au premier abord. En effet, le naphtalène est considéré comme un composé non donneur d'hydrogène ; une baisse de la conversion aurait donc été plausible. Néanmoins, ce résultat s'explique par une hydrogénation très rapide du naphtalène en tétraline. Une fois le solvant hydrogéné, les deux milieux deviennent pratiquement identiques et conduisent à la même conversion.

Cette interprétation implique que dans les conditions opératoires étudiées (400°C et 16 MPa de pression d'hydrogène), l'équilibre thermodynamique entre les formes hydrogénées et déshydrogénées du solvant soit en faveur de la tétraline et que cet équilibre soit atteint très rapidement. Dans le chapitre III (partie 1.3.1 p 137), ces mêmes conditions ont été étudiées dans la tétraline en fonction du temps et il avait été montré que l'équilibre thermodynamique était atteint dès le temps 0h de la réaction.

De plus, l'analyse de la fraction solvant, donnée en partie 3.1, montre qu'en fin de réaction, les teneurs en naphtalène de la fraction solvant sont de 12 et 24%_{m/m} lorsque le solvant initial est la tétraline et le naphtalène respectivement. Cet écart de 12 points peut paraître significatif. Cependant il a déjà été montré (chapitre III) les fortes incertitudes expérimentales sur la composition du solvant du fait que le naphtalène est solide à température ambiante. Ensuite, il est aussi possible que la vitesse d'hydrogénation du naphtalène en tétraline soit plus lente que la vitesse de déshydrogénation et que l'équilibre naphtalène/tétraline ne soit pas encore atteint après 3h de temps de réaction. Cependant malgré cela, dès les premiers instants de la réaction, une quantité suffisante de tétraline a déjà été

formée pour ne pas limiter l'apport d'hydrogène aux produits ex-charbon, ce qui conduit à des conversions comparables.

Un premier rôle de l'hydrogène gazeux et du catalyseur, lié à l'hydrogénation du solvant, est ainsi mis en évidence.

Sans catalyseur dans le naphthalène, la conversion chute à une valeur inférieure à 70%/m. Cela indique que, sans catalyseur, la réaction d'hydrogénation du naphthalène en tétraline, composé donneur d'hydrogène, n'est pas aussi rapide qu'en présence du catalyseur NiMo. Le milieu, alors plus pauvre en solvant donneur, ne permet pas d'atteindre les mêmes conversions. Cette interprétation est confirmée par le fait que la composition de la fraction solvant (voir partie 3.1) montre une teneur en naphthalène de 79%/m pour l'essai dans le naphthalène sans catalyseur NiMo (alors qu'elle était de 24 %/m lorsque le catalyseur NiMo était présent). Si à 3h de réaction, seulement 21% de tétraline est formée, il est probable que dans les premiers instants de la réaction, la quantité de tétraline ait été assez faible, limitant le transfert d'hydrogène vers les produits ex-charbon et diminuant ainsi la conversion.

Ces résultats corroborent ceux d'une partie de la littérature [114-116].

❖ Rôle du solvant (tétraline, n-undécane, diéthylbenzène) sous H₂ et avec catalyseur

Sous H₂ avec catalyseur NiMo, trois essais permettent d'évaluer l'impact de l'effet du solvant sur la conversion : dans la tétraline (87%/m), dans le n-undécane (41%/m) et dans le diéthylbenzène (52%/m).

Le très fort écart de conversion relevé entre le cas dans la tétraline (solvant donneur) et dans les deux autres solvants (non-donneurs), d'au moins 35 % absolu, met en évidence de manière indubitable l'impact sur la conversion de la capacité « donneuse d'hydrogène » du solvant. La stabilisation des radicaux primaires dépend donc fortement du solvant. Dans la littérature, de nombreux travaux rendent compte du même phénomène [60,115,119,127].

Il est aussi possible de discuter de l'importance de la polarité du solvant en comparant les essais dans le n-undécane (apolaire) et dans le diéthylbenzène (polaire). En effet, ceux-ci sont tous deux non-donneurs, bien que le diéthylbenzène puisse devenir donneur s'il est transformé en diéthylcyclohexane par hydrogénation. Cette réaction est cependant moins rapide que l'hydrogénation du naphthalène (cinétiques d'hydro/déshydrogénation des monoaromatiques plus lentes que celle des diaromatiques). Comme la conversion dans le diéthylbenzène est de dix points plus élevée que dans le n-undécane, soit la déshydrogénation du diéthylbenzène est plus rapide qu'escomptée, et celui-ci, jouant alors le rôle de solvant donneur d'hydrogène, permet la stabilisation des radicaux, soit il y a un réel effet de la polarité du solvant. Dans ce dernier cas, les produits issus du charbon, mieux solubilisés, seront plus à même de réagir dans la suite du procédé. Enfin, les différences de solubilité de l'H₂ dans ces différents solvants pourraient également expliquer les écarts. La composition de la fraction solvant en fin de réaction (partie 3.1) montre qu'en fin de réaction, la teneur en diéthylcyclohexane, forme hydrogénée du diéthylbenzène, est de 28%/m. Donc, à ce stade, le solvant possède un léger effet donneur. Cependant cette analyse ne permet pas de connaître la composition de la fraction solvant dans les premières minutes de la réaction, période pendant laquelle la formation (et la stabilisation) des radicaux primaires a lieu, et pendant laquelle l'aspect donneur du solvant est critique. Il ne sera donc pas possible de trancher en faveur de l'une ou l'autre des hypothèses permettant d'expliquer l'écart relevé entre la conversion dans le n-undécane et celle dans le diéthylbenzène.

❖ Rôle du solvant donneur sous N₂, avec et sans catalyseur

L'importance du caractère donneur du solvant sur la dissolution vient d'être montrée, en présence de H₂. A présent, il s'agit d'évaluer ce même impact, sous N₂. Pour cela, les points dans la tétraline, sous H₂ et sous N₂ seront comparés, tout d'abord en présence de catalyseur NiMo.

Avec catalyseur NiMo, dans le cas de l'essai dans la tétraline sous N₂, la conversion est très élevée et comparable à celle observée sous H₂ : 84%/m/m sous N₂ contre 87%/m/m sous H₂. Cela montre qu'en présence d'un solvant donneur, l'effet de l'hydrogène gazeux sur la conversion est limité.

Il est à noter qu'en l'absence d'une forte pression d'H₂, l'équilibre thermodynamique d'hydrogénation/ déshydrogénation de la tétraline n'est pas le même que lorsqu'une forte pression d'H₂ est présente. La tétraline va se déshydrogéner pour libérer de l'H₂ gazeux en se convertissant en naphthalène. Une part de l'hydrogène de la tétraline sert alors à stabiliser les produits du charbon. C'est pourquoi on observe des conversions comparables avec et sans H₂. La légère diminution de conversion (3 points) pourrait même être attribuée au fait que, dans le cas sous N₂ par rapport au cas sous H₂, il y a moins de tétraline dans le solvant. Cette interprétation est confirmée par le fait qu'à 2h et 6h de réaction, les conversions relevées sont respectivement de 74 et 78%/m/m, ce qui représente un écart avec les points correspondants sous H₂ de 8 à 12 points, ce qui est plus significatif (voir Tableau 52). La conversion observée à 3h est donc probablement légèrement surestimée.

La baisse de conversion entre les essais dans la tétraline sous H₂ et sous N₂ peut donc s'expliquer par une différence de pouvoir donneur du solvant dans les premiers stades de la réaction. On peut également envisager l'impact d'un transfert direct d'hydrogène gazeux vers les produits du charbon. Dans le premier cas, la pression d'hydrogène est importante et permet un gain de 3 points de conversion (voir probablement plus) par rapport au cas où la pression d'hydrogène est faible (et uniquement liée à la libération d'H₂ gazeux par la tétraline pour atteindre l'équilibre thermodynamique)

La composition du solvant en fin de réaction (voir partie 3.1) montre une teneur en naphthalène dans la fraction solvant de 45%/m/m (cas sous N₂), contre 12%/m/m (cas sous H₂) dans le cas des essais dans la tétraline. Sous N₂, où la pression d'hydrogène est faible, l'équilibre thermodynamique est donc bien déplacé vers la formation de naphthalène.

Sans catalyseur, une différence de conversion est observée dans la tétraline sous N₂ par rapport au cas catalytique (83 et 78%/m/m respectivement avec et sans catalyseur sous N₂). Cette baisse de conversion ne va pas dans le sens du discours précédent. En effet, sans catalyseur, la vitesse de déshydrogénation de la tétraline en naphthalène est plus faible qu'avec catalyseur. La fraction solvant, à temps égal, est donc plus riche (ou aussi riche) en tétraline, ce qui devrait conduire à des conversions plus élevées, ou au moins égales à celles du cas catalytique. Les doutes quant au point réalisé à 3h de réaction ont déjà été évoqués ci-dessus. Le Tableau 52 met à nouveau en évidence le problème. A 2h et 6h de réaction, les conversions avec et sans NiMo sont très proches (74 pour 73%/m/m dmmf à 2h et 78 pour 77%/m/m à 6h), ce qui ne contredit pas cette interprétation.

	Conversion (%m/m dmmf) des essais dans la tétraline sous N₂ pour les temps de réaction :		
	2h	3h	6h
Avec NiMo	74	83	78
Sans NiMo	73	78	77

Tableau 52 : Conversion des essais dans la tétraline sous N₂ pour les trois temps de réaction.

Si on considère à présent que c'est une hydrogénation directe depuis la phase gaz qui a lieu, alors sans catalyseur, la pression d'hydrogène libérée par le solvant est plus faible que dans le cas catalytique, puisque la réaction de transformation de la tétraline en naphthalène est alors plus lente. Cela devrait mener à une plus faible conversion dans le cas non-catalytique que dans le cas catalytique. Les résultats ne montrent pas de différence significative entre les essais avec et sans catalyseur sous N₂ dans la tétraline, ne permettant pas de valider de manière indubitable une hydrogénation directe des produits du charbon depuis la phase gaz.

❖ Rôle de l'hydrogène gazeux : direct par hydrogénation du charbon

Le rôle direct de l'hydrogène gazeux dans les mécanismes de conversion peut être mis en évidence d'une autre manière. En effet, dans le n-undécane, solvant non donneur, (et non hydrogénable par la phase gaz), mais en présence d'H₂, la conversion est de l'ordre de 40%*m/m*, alors que sans apport d'hydrogène (cas du naphthalène sous N₂), elle n'est que de 20%*m/m*. Il y a donc bien transfert d'hydrogène gazeux direct entre la phase gaz et le charbon. Cette observation corrobore les travaux de Guin et al et de Tomic et al [118,119].

De plus, le catalyseur semble jouer un rôle dans l'hydrogénation directe entre la phase gazeuse et le charbon. En effet, dans le n-undécane, la présence de catalyseur augmente légèrement la conversion de 38 à 41%*m/m* dmmf. Il faut toutefois nuancer : cet écart est faible compte tenu de l'incertitude expérimentale. En effet, celle-ci a été évaluée à ±1.1%*m/m* dmmf, dans le cas des essais dans la tétraline. L'impact du catalyseur sur l'hydrogénation directe reste encore aujourd'hui ouvert à débat dans la littérature [128].

❖ Conclusion

En conclusion, le rôle prépondérant du solvant donneur d'hydrogène dans la dissolution, c'est-à-dire dans la stabilisation des radicaux produits thermiquement a été mis en évidence. L'hydrogène gazeux et le catalyseur interviennent également mais de manière plus superficielle car leurs actions seules ne conduisent pas à des rendements aussi élevés. La polarité du solvant peut jouer également un rôle notable bien que secondaire là-encore. Ces informations sont résumées sur la Figure 101.

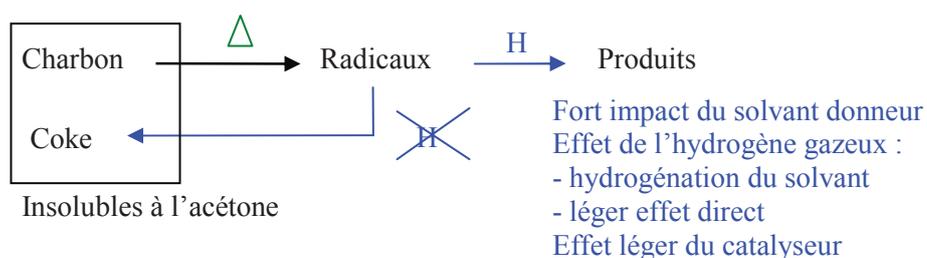


Figure 101 : Conclusions en termes de mécanismes réactionnels pour la conversion.

1.2. Structure de rendement

Après avoir mis en évidence l'impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur NiMo sur la conversion, les rendements des différentes fractions du bilan matière sont abordés. D'un point de vue réactionnel, cette étude des structures de rendement doit permettre d'évaluer l'impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur NiMo sur la deuxième étape du schéma réactionnel, souvent qualifiée d'étape de conversion. Il convient néanmoins d'être prudent avec cette appellation, puisque la conversion vient d'être définie précédemment de manière presque antonymique. Il s'agira de bien distinguer si l'on parle de la conversion du charbon (dissolution) ou de la conversion des produits primaires. La Figure 102 propose arbitrairement un schéma cinétique pour cette deuxième étape, qui sera affiné avec les résultats. Les différentes fractions évaluées sont les préasphaltènes (PAS), asphaltènes (AS), huiles lourdes (HL), distillat sous vide (DSV), gazole (GO), naphta (NA), gaz (GAZ) et produits issus de l'hydrotraitement, c'est-à-dire H₂O, H₂S, NH₃, CO₂ et CO (regroupés sous le terme HDT).

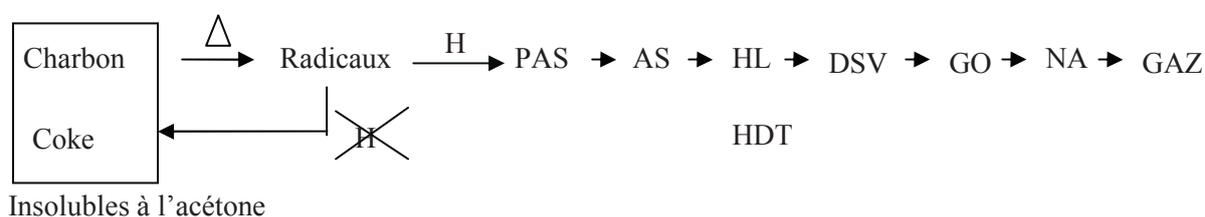


Figure 102 : Schéma réactionnel arbitraire simplifié de conversion des radicaux en fractions plus légères.

La Figure 103 représente donc les structures de rendements des essais. Le nombre de fractions étant important, l'étude a été divisée en deux parties : tout d'abord les fractions les plus lourdes seront abordées (charbon non converti et résidu sous vide (RSV) (Figure 104 et Figure 105)), puis les fractions dites "valorisables" : distillat sous vide (DSV), gazole (GO), naphta (NA) et gaz (Figure 106). La fraction H₂O, H₂S, NH₃, CO₂ et CO sera reprise plus en détails ultérieurement dans l'étude sur l'hydrotraitement (partie 2.1).

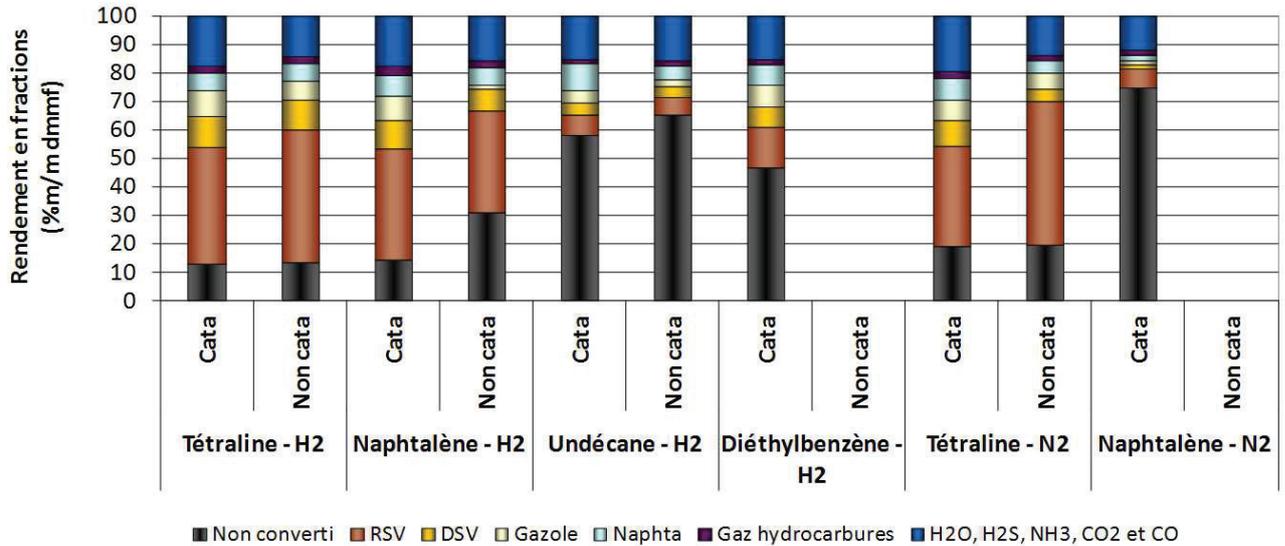


Figure 103 : Impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur les structures de rendement du charbon Illinois n°6, à 400°C, 16 MPa et 3h.

1.2.1. Structures de rendement des fractions lourdes

Rendements en RSV

La Figure 104 présente l'impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur les structures de rendement en fractions RSV. Pour l'interprétation, la fraction non convertie a également été représentée, bien que la discussion concernant cette fraction ait déjà été faite lors de l'étude de la conversion (partie 1.1).

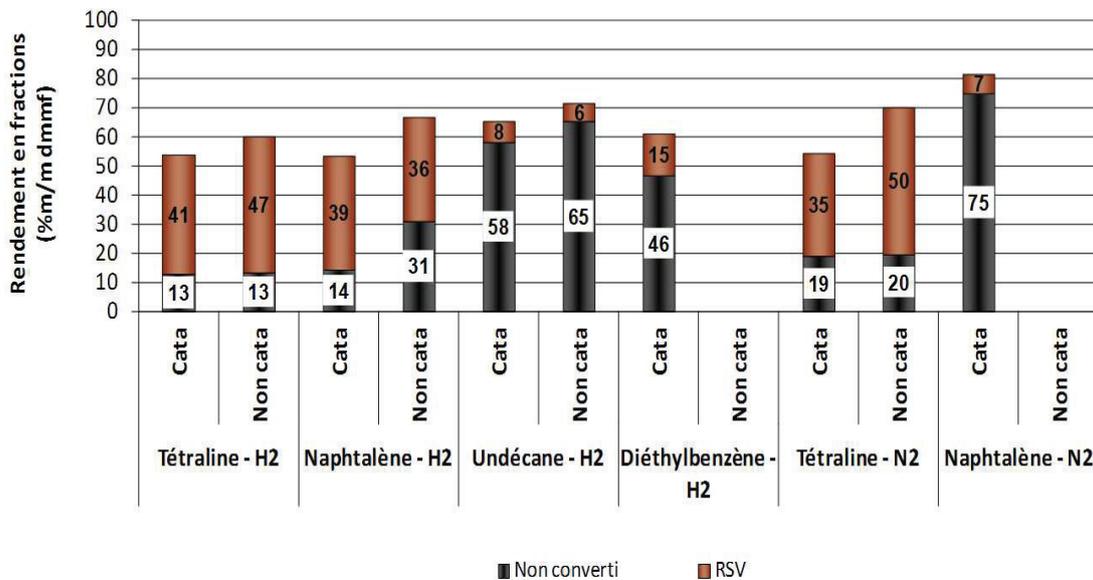


Figure 104 : Impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur les structures de rendement en fractions RSV et non convertie du charbon Illinois n°6, à 400°C, 16 MPa et 3h.

❖ Conditions fortement hydrogénantes : tétraline et H₂

Dans les conditions les plus hydrogénantes (tétraline, H₂, catalyseur), la fraction RSV représente 41%/m/m dmmf du charbon, ce qui est élevé. Ainsi, si à 3h de réaction la conversion du charbon est importante, la structure de rendements montre des produits plutôt lourds, laissant penser que les réactions de transformation des produits primaires en produits valorisables (« deuxième étape » ou conversion) sont beaucoup plus lentes que les réactions de transformation du charbon en produits primaires (dissolution), ce qui avait déjà été établi dans le chapitre III.

❖ Rôle de l'hydrogène gazeux : indirect par hydrogénation du solvant

Il y a peu de différence entre les essais effectués dans la tétraline et dans le naphthalène, en présence de H₂ et avec NiMo/Al₂O₃ (rendement en RSV respectivement de 41 et 39%/m/m). Comme pour la conversion, cela s'explique par le fait que le naphthalène est hydrogéné très rapidement en tétraline par la phase gaz et le catalyseur NiMo, conduisant à des milieux solvants identiques et donc à des mêmes rendements. Cela est confirmé par la composition des fractions solvant (partie 3.1), presque identiques en fin de réaction dans le cas de la tétraline et du naphthalène sous H₂ et avec catalyseur et également par la discussion menée dans le chapitre III sur la vitesse de mise à l'équilibre de la tétraline et du naphthalène.

❖ Rôle du solvant (tétraline, n-undécane, diéthylbenzène) sous H₂ et avec catalyseur

Pour évaluer l'impact du solvant sur les teneurs en RSV, il faut comparer les rendements respectifs en RSV des points dans la tétraline (41%/m/m), le n-undécane (8%/m/m) et le diéthylbenzène (15%/m/m) en présence du catalyseur NiMo et sous H₂.

Le fait d'employer un solvant non-donneur d'hydrogène semble conduire à des rendements en RSV plus faibles, ce qui peut s'expliquer de la manière suivante.

Tout d'abord, en supposant que la vitesse de formation de radicaux ne dépende que de la température, la même quantité de radicaux a été formée dans les trois solvants. Dans le solvant donneur, ces radicaux ont été stabilisés pour former beaucoup de RSV, impliquant une fraction non convertie faible et une teneur en RSV élevée. A l'inverse, dans les solvants non-donneurs (n-undécane et diéthylbenzène), les radicaux se sont recombinés pour former du coke contenu dans la fraction non convertie, impliquant donc un rendement en fraction non convertie élevé et un rendement en RSV faible.

Comme pour la conversion, la différence entre le rendement dans le n-undécane (8%/m/m) et celui dans le diéthylbenzène (15%/m/m) peut être attribuée soit à un effet de la polarité du solvant, qui, solubilisant mieux les produits primaires, conduit à davantage de RSV, soit au fait que le diéthylbenzène a joué un rôle donneur non négligeable, du fait qu'il ait été hydrogéné partiellement en diéthylcyclohexane grâce à la présence du catalyseur NiMo et de l'H₂ gazeux..

Ainsi, le rôle du solvant sur le rendement en RSV semble étroitement lié à la conversion (dissolution) du charbon, et il n'est pas encore possible de conclure à un effet du solvant sous H₂ sur les transformations des produits primaires en produits plus légers (conversion).

❖ Rôle du solvant donneur sous N₂, avec et sans catalyseur

Le même discours peut être tenu pour l'évaluation de l'impact du solvant donneur sous N₂. Les essais dans la tétraline et avec catalyseur montrent des rendements en RSV de 41%/m/m sous H₂ et 35%/m/m sous N₂, alors que les teneurs en fraction non convertie sont respectivement de 13%/m/m et 19%/m/m. Cela signifie qu'à partir de la même quantité de radicaux formée thermiquement, sous H₂ les radicaux ont été mieux stabilisés par l'hydrogène, conduisant à un rendement en RSV élevé et à une

fraction non convertie faible. Sous N_2 , les radicaux moins bien stabilisés ont conduit à une fraction non convertie élevée et un rendement en RSV faible.

On met ainsi en évidence que sous N_2 , il y a eu un manque d'hydrogène dans le milieu au moment de la stabilisation des radicaux.

Cela peut s'expliquer par le fait que sous N_2 , l'équilibre entre les formes hydrogénées et déshydrogénées du solvant n'est pas le même. Sous N_2 , la tétraline va beaucoup plus se déshydrogéner pour former du naphthalène et libérer de l' H_2 gazeux. Le solvant sera alors moins donneur par rapport au cas sous H_2 , ce qui conduira à une moins bonne stabilisation des radicaux, et à un rendement en RSV plus faible.

Il est également possible qu'une hydrogénation directe des produits ex-charbon depuis l'hydrogène gazeux ait lieu. Sous N_2 , cette hydrogénation directe est très limitée puisque le ciel gazeux ne contient que très peu d' H_2 provenant de la déshydrogénation partielle du solvant. Cette absence d'hydrogène gazeux limite la stabilisation des radicaux, conduisant à un rendement en RSV plus faible.

❖ Rôle de l'hydrogène gazeux : direct par hydrogénation du charbon

Pour montrer une hydrogénation directe des produits ex-charbon depuis l' H_2 gazeux, il faut comparer les points dans un solvant non-donneur, sous H_2 et N_2 , c'est-à-dire les points dans le n-undécane sous H_2 et le naphthalène sous N_2 . Les rendements en RSV sont respectivement de 8%/m et de 7%/m.

Ces rendements sont très proches. L'effet direct de l'hydrogène gazeux sur la production de RSV est difficile à établir et en tout cas, l'incertitude expérimentale masque en partie le résultat.

❖ Rôle du catalyseur

L'impact du catalyseur sur les rendements en RSV peut être évalué en comparant les points avec et sans catalyseur pour les essais sous H_2 tout d'abord : dans la tétraline (41%/m pour 47%/m), le naphthalène (39%/m pour 36%/m) et dans le n-undécane (8%/m pour 6%/m). Il semble donc que l'impact du catalyseur sous H_2 sur le rendement en RSV soit limité.

Dans le chapitre III, où les essais avaient été réalisés dans la tétraline, il avait été établi que le catalyseur accélérât la cinétique de transformation des produits primaires en fractions valorisables. Ainsi, comme on le voit ici, dans la tétraline, le rendement en RSV plus élevé dans le cas non-catalytique montre que ce RSV a été moins converti en fractions valorisables.

La même tendance n'est pas observée directement pour les points dans le naphthalène et le n-undécane, ce qui est quelque peu surprenant. Cependant, les variations de l'ordre de 3%/m sont faibles par rapport à l'incertitude expérimentale. De plus, les quantités de « charbon converti » mises en jeu ne sont pas les mêmes, ce qui rend la comparaison plus difficile, l'activité du catalyseur devant être rapportée à une même quantité de charge.

Dans la tétraline sous N_2 , le rôle du catalyseur est établi de manière plus significative, puisque le rendement en RSV passe de 35%/m à 50%/m. Il y a même un impact plus important que sous H_2 , où les rendements en RSV passaient de 41 à 47%/m dans les cas catalytique et non catalytique respectivement. Cela s'explique par le fait que sous N_2 , la pression partielle d'hydrogène dans le milieu est plus faible sans catalyseur qu'avec (respectivement de l'ordre de 10%v/v et 6%v/v). Or, la conversion du RSV en fractions valorisables est liée en partie à la pression partielle d'hydrogène dans le milieu, surtout dans le cas où ces pressions sont relativement faibles comme ici.

❖ Conclusion

Le RSV apparaît être une espèce « intermédiaire » entre les produits primaires issus des radicaux et les produits légers finaux. Il est très difficile de déterminer l'impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur les rendements observés, selon si c'est l'étape de dissolution ou l'étape de conversion qui prévaut. Il est néanmoins possible de dresser les conclusions suivantes :

- Le rôle du solvant semble lié à celui de la dissolution : lorsque la conversion du charbon est élevée (dans les solvants donneurs), le rendement en RSV est également élevé.
- L'hydrogène gazeux a également un rôle sur l'étape de dissolution, mais il n'a pas été possible de discriminer s'il s'agit d'un rôle direct ou d'un rôle indirect, puisque la pression partielle d'hydrogène joue sur l'équilibre thermodynamique du solvant et donc sur sa capacité à donner de l'hydrogène
- L'hydrogène gazeux et le catalyseur ont un rôle essentiel sur l'étape de conversion du RSV en fractions valorisables.

Fractionnement HL/AS/PAS

La coupe RSV est fractionnée en huiles lourdes (HL), asphaltènes (AS) et préasphaltènes (PAS), dont les rendements sont présentés sur la Figure 105. Dans le cas du n-undécane sous H₂ avec catalyseur NiMo, le fractionnement n'a pas pu être réalisé par manque de produit. Dans les cas du diéthylbenzène sous H₂ avec catalyseur NiMo et celui du n-undécane sous H₂ sans catalyseur NiMo, il convient d'être prudent avec l'interprétation des résultats. En effet, le fractionnement a été réalisé à partir de la fraction 230°C+ et non de la fraction 450°C+ (RSV) comme pour les autres points. Comme montré en chapitre II, les résultats ont été corrigés pour tenir compte de la différence de méthodologie, mais il n'a pas été possible de valider complètement cette manière de procéder.

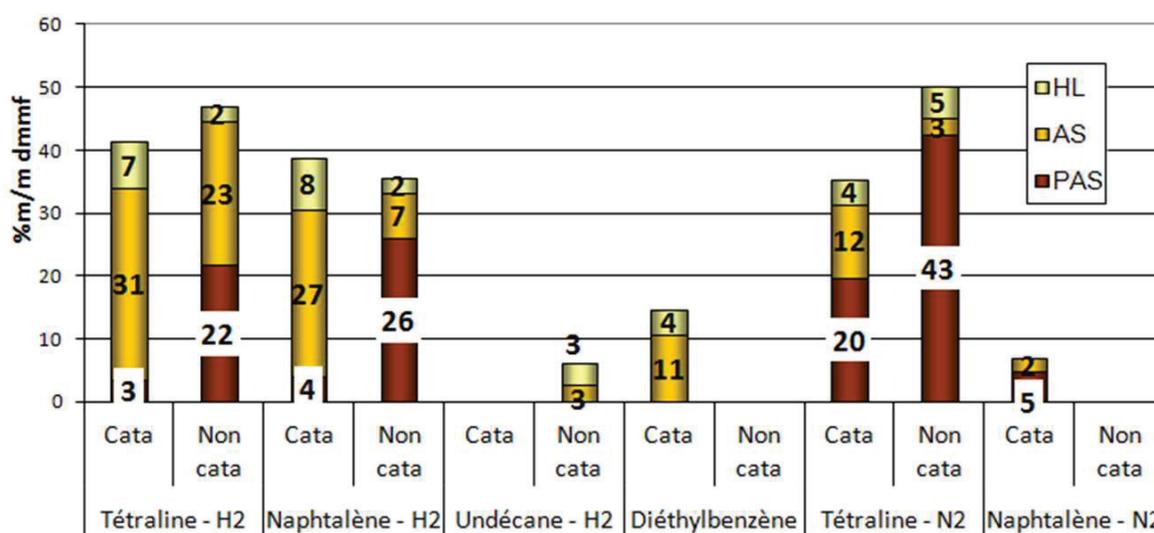


Figure 105 : Impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur les structures de rendement en préasphaltènes (PAS), asphaltènes (AS) et huiles lourdes (HL) du charbon Illinois n°6, à 400°C, 16 MPa et 3h.

❖ Conditions fortement hydrogénantes : tétraline et H₂

Dans les conditions les plus hydrogénantes (tétraline, H₂, catalyseur), la fraction RSV est composée essentiellement d'asphaltènes. Le rendement en préasphaltènes par rapport au charbon dmmf est de 3.4%/m, ce qui est faible.

❖ Rôle de l'hydrogène gazeux : indirect par hydrogénation du solvant

A nouveau, l'essai dans le naphthalène sous H₂ et avec catalyseur est très proche de l'essai dans la tétraline sous H₂ et avec catalyseur. Le naphthalène a été rapidement hydrogéné en tétraline, et les deux milieux se sont ainsi comportés de manière similaire.

❖ Rôle du solvant (tétraline, n-undécane, diéthylbenzène) sous H₂ et avec catalyseur

Pour établir un rôle du solvant donneur sur les rendements en HL/AS/PAS, il faut comparer les essais dans la tétraline, le n-undécane et le diéthylbenzène sous H₂ et avec catalyseur NiMo. Or, les données dans le n-undécane manquent, et celles dans le diéthylbenzène ont été obtenues de manière différente de celles de la tétraline, rendant la comparaison difficile.

Il est toutefois possible de dire que les deux résultats montrent des teneurs en préasphaltènes faibles ou nulles, c'est-à-dire un RSV plutôt de bonne qualité, que le solvant soit donneur ou non, lorsque la phase gaz H₂ et le catalyseur NiMo sont présents. Ainsi, la nature du solvant ne semble pas impacter les structures de rendement huiles lourdes/asphaltènes/préasphaltènes.

❖ Rôle du solvant donneur sous N₂, avec et sans catalyseur

En comparant les essais dans la tétraline sous H₂ et sous N₂ (avec catalyseur), il semble que la présence de l'hydrogène gazeux soit beaucoup plus importante que la présence du solvant donneur pour obtenir des produits de bonne qualité. En effet, la teneur en préasphaltènes est de 3.4%/m sous H₂, contre 19.7%/m sous N₂. Cela signifie en d'autres termes que l'étape de conversion des produits primaires en produits plus légers semble être davantage affectée par l'hydrogène de la phase gaz que par le solvant donneur d'hydrogène. Comme discuté au chapitre III, il faut également tenir compte du fait que l'hydrogène gazeux a un fort impact sur les réactions d'hydrotraitement, et que les réactions d'hydrotraitement modifient la polarité des molécules, transformant ainsi les préasphaltènes en asphaltènes et les asphaltènes en huiles lourdes.

De plus, il a été mentionné précédemment que dans le cas de la tétraline sous N₂, il y a présence d'une faible pression partielle d'H₂ dans les gaz, libérée lors de la déshydrogénation partielle du solvant. Celle-ci ne semble cependant pas suffisante pour permettre de bien transformer les préasphaltènes en fractions valorisables.

❖ Rôle de l'hydrogène gazeux : direct par hydrogénation du charbon

Pour confirmer que dans l'étape de conversion des produits primaires, il y a hydrogénation directe depuis la phase gaz sans que cela ne nécessite de solvant donneur, il faut comparer des essais effectués dans un solvant non donneur, sous H₂ et N₂. Cela est possible en comparant l'essai dans le n-undécane sous H₂ et l'essai dans le naphthalène sous N₂.

Les données dans le n-undécane manquent dans le cas catalytique, mais pas dans le cas non-catalytique. Or, même dans le cas non-catalytique, qui comme il sera vu ci-après possède théoriquement un RSV de moins bonne qualité, le RSV ne contient pas de préasphaltènes, alors que dans le cas du naphthalène sous azote, la teneur en préasphaltènes est de 4.9%/m.

Il y a donc bien un impact direct de l'H₂ gazeux sur les rendements en HL/AS/PAS, et donc sur l'étape de conversion des produits primaires en fractions valorisables, tout en tenant compte du fait

que l'hydrotraitement (favorisé par une forte pression d'H₂) modifie la polarité des molécules, transformant potentiellement ainsi les préasphaltènes en asphaltènes et les asphaltènes en huiles lourdes.

❖ Rôle du catalyseur

Le rôle du catalyseur NiMo sur les rendements en HL/AS/PAS, c'est-à-dire sur l'étape de conversion des produits primaires est très clairement montré dans le cas des essais sous H₂. Dans la tétraline, le rendement en préasphaltènes passe de 3.4%/m/m à 21.8%/m/m, et dans le naphthalène, il passe de 3.9%/m/m à 25.9%/m/m.

Sous N₂, il y a également impact du catalyseur, puisque la teneur en préasphaltènes passe de 19.7%/m/m avec catalyseur à 42.5%/m/m sans catalyseur, ce qui s'explique là encore par la présence de l'hydrogène gazeux libéré par la déshydrogénation de la tétraline et par la présence du catalyseur. Le catalyseur aide au transfert de l'hydrogène gazeux vers les produits, d'autant plus facilement que la pression partielle d'hydrogène est importante.

❖ Conclusion

Le détail de la composition du RSV en huiles lourdes/asphaltènes/préasphaltènes permet de rendre compte des effets du solvant, de la phase H₂ gaz et du catalyseur sur la deuxième étape de l'hydroliquéfaction, c'est-à-dire sur la conversion des produits primaires. Le rôle prépondérant de l'hydrogène gazeux et du catalyseur ainsi que le rôle non significatif de la nature du solvant sur ces réactions ont ainsi été démontrés. Afin de conforter ces observations, les rendements en fractions valorisables vont à présent être détaillés.

1.2.2. Structures de rendement des fractions valorisables

La Figure 106 montre les rendements en fractions valorisables (DSV, gazole, naphta et gaz).

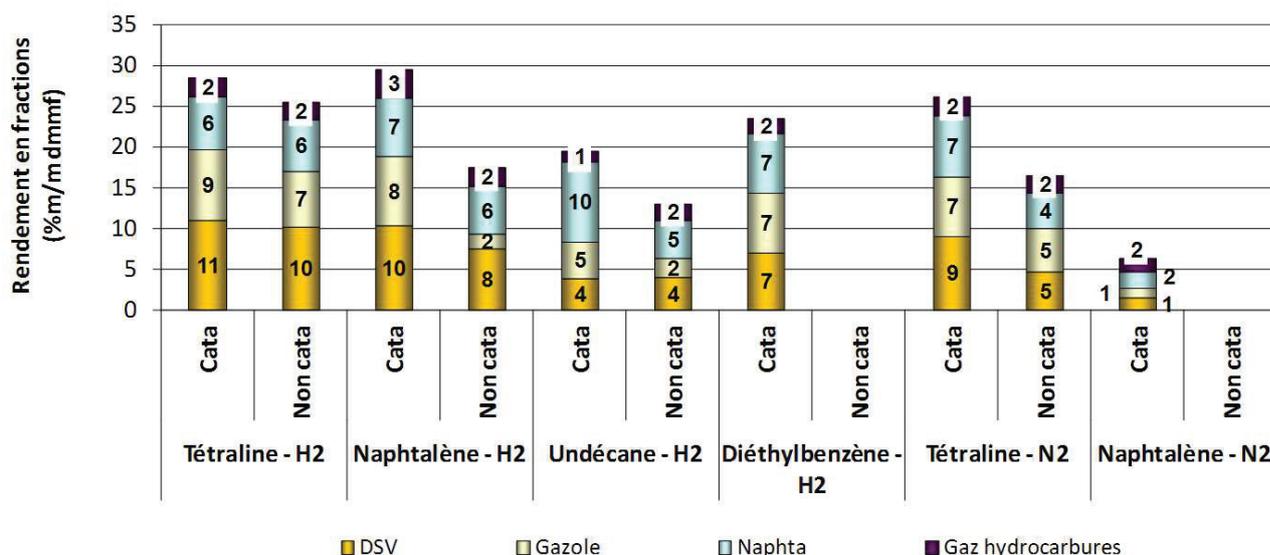


Figure 106 : Impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur les structures de rendement en fractions "valorisables" (Gaz, naphta, gazole, DSV) du charbon Illinois n°6, à 400°C, 16 MPa et 3h.

❖ Conditions fortement hydrogénantes : tétraline et H₂

Tout d'abord, dans les conditions optimales (solvant donneur et hydrogène gazeux), ces fractions sont logiquement maximales, à environ 28%*m/m* dmmf au total.

❖ Rôle de l'hydrogène gazeux : indirect par hydrogénation du solvant

Comme discuté précédemment, il n'y a pas de différence notable entre l'essai dans le naphthalène et celui dans la tétraline (sous H₂ avec catalyseur). Le rôle de l'H₂ gazeux dans l'hydrogénation du solvant est à nouveau démontré.

❖ Rôle du solvant (tétraline, n-undécane, diéthylbenzène) sous H₂ et avec catalyseur

Pour évaluer le rôle du solvant sur les rendements en fractions valorisables, il faut comparer les essais dans la tétraline, le n-undécane et le diéthylbenzène sous H₂ et avec catalyseur.

Le cumul des rendements de ces quatre fractions est de 28%*m/m*, 20%*m/m* et 23%*m/m* respectivement. Ces chiffres montrent à nouveau l'impact du solvant donneur sur l'étape de dissolution du charbon. En effet, dans un solvant donneur, le charbon est mieux converti, ce qui conduit à des rendements globaux en fractions valorisables plus élevés.

Pour établir ou écarter le rôle du solvant donneur sur la deuxième étape de l'hydroliquéfaction, c'est-à-dire la conversion des produits primaires en fractions plus légères, les rendements de chaque fraction valorisable ont été rapportés à la quantité totale convertie au lieu de la quantité de charbon initiale, ce que montre la Figure 107.

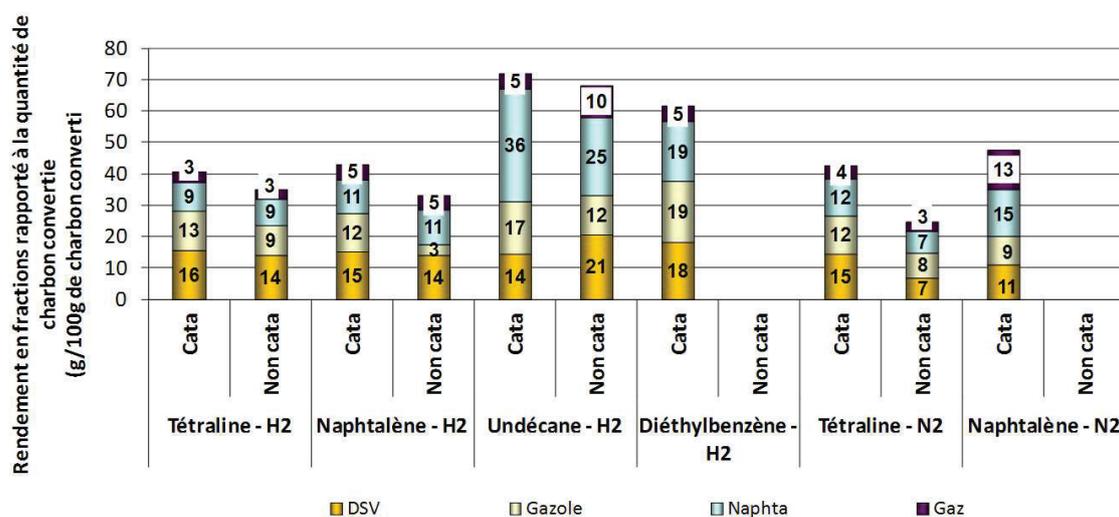


Figure 107 : Impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur les structures de rendement en fractions "valorisables" (Gaz, naphta, gazole, DSV) rapportées à la quantité de matière convertie (charbon Illinois n°6, à 400°C, 16 MPa et 3h).

Ainsi, toujours pour les mêmes trois essais considérés (tétraline, n-undécane et diéthylbenzène sous H₂ et avec catalyseur), les rendements en DSV, gazole et gaz sont du même ordre de grandeur quel que soit le solvant utilisé (respectivement 14-18%*m/m* de DSV, 13-19%*m/m* de gazole et 3-5%*m/m* de gaz).

En revanche, dans le cas du naphta, des variations significatives sont relevées : de 9 à 36%*m/m*. Cependant, ces variations doivent être considérées avec précaution : le rendement en naphta est déduit

de la fraction Pi-230°C, qui contient majoritairement le solvant et ses produits dérivés. Dans le chapitre II, il a été montré la difficulté à quantifier la fraction de naphta dans cette coupe Pi-230°C. Il est possible que les hypothèses effectuées tendent à surestimer les rendements en naphta dans les solvants non-donneurs qui possèdent moins de produits dérivés du solvant.

En estimant donc que les rendements en naphta du n-undécane et du diéthylbenzène sont surestimés, et qu'ils sont plus probablement du même ordre de grandeur que celui de la tétraline, alors il semble que, quel que soit le solvant utilisé, la structure de rendements en fractions valorisables reste sensiblement la même, et donc qu'il n'y a pas d'effet du solvant donneur d'hydrogène sur l'étape de conversion des produits primaires en fractions valorisables.

❖ Rôle du solvant donneur sous N₂, avec et sans catalyseur

Toujours à partir de la Figure 107, on souhaite à présent évaluer l'impact de la phase gaz lorsque le solvant donneur est présent, en comparant les essais dans la tétraline, sous H₂ et N₂, avec catalyseur.

Là encore, les proportions des rendements sont du même ordre de grandeur, ce qui permet de penser soit que l'hydrogène gazeux n'impacte pas fortement l'étape de conversion des produits primaires en produits valorisables, soit que la pression partielle d'hydrogène libérée par le solvant (dont nous avons déjà parlé dans les parties précédentes) est suffisante pour assurer les mêmes transformations que dans le cas où la pression partielle d'hydrogène est très forte.

❖ Rôle de l'hydrogène gazeux : direct par hydrogénation du charbon

Afin d'établir de manière claire un rôle de l'hydrogène gazeux sur l'étape de conversion des produits primaires en fractions valorisables, il faut comparer les essais dans le n-undécane sous H₂ et les essais dans le naphthalène sous N₂.

Comme discuté précédemment, le rendement en naphta dans le n-undécane est probablement surestimé. En se basant uniquement sur les trois fractions DSV, Gazole et Gaz, la quantité de fractions valorisables est plus importante dans le cas du n-undécane sous H₂ (36%/m/m) que dans le cas du naphthalène sous N₂ (33%/m/m). Cependant cette variation est faible compte tenu des incertitudes expérimentales. De plus, en regardant le détail des coupes, le rendement en fraction gaz dans le cas du naphthalène sous N₂ est assez élevé, ce qui ne s'explique pas a priori.

Le rôle de l'hydrogène gazeux sur la conversion des produits légers en fractions valorisables n'est donc pas clairement mis en évidence ici, ce qui rejoint ce qui avait été présenté lors de l'étude de la pression d'hydrogène en chapitre III.

❖ Rôle du catalyseur

Enfin, l'impact du catalyseur n'est pas simple à mettre en évidence. En comparant deux à deux (avec et sans catalyseur) les essais dans la tétraline sous H₂, dans le naphthalène sous H₂, dans le n-undécane sous H₂, etc., les variations de proportions des rendements ne sont pas significatives par rapport à l'incertitude expérimentale, ce qui ne permet pas de conclure de manière tranchée un impact du catalyseur.

❖ Conclusion

En conclusion, les rendements en fractions valorisables ne semblent pas impactés par le solvant. Le rôle de l'hydrogène et du catalyseur n'a pas pu être mis en évidence, sauf dans le cas des rendements en HL/AS/PAS, fractions dont les rendements sont impactés par les réactions d'hydrotraitement (voir partie 2).

1.3. Conclusion : schéma réactionnel

Les observations venant d'être effectuées permettent d'affiner les mécanismes réactionnels envisagés pour expliquer l'hydroconversion du charbon, comme schématisé en Figure 108. Ce schéma réactionnel sera utilisé comme base de départ dans le chapitre de modélisation (V).

La deuxième étape de l'hydroliquéfaction du charbon, c'est-à-dire la conversion des produits primaires en fractions valorisables, semble peu impactée par le caractère donneur d'hydrogène du solvant. L'hydrogène gazeux semble quant à lui jouer un rôle important dans la conversion des préasphaltènes en asphaltènes et huiles lourdes. En ce qui concerne son rôle pour les espèces plus légères, il a été difficile de le mettre clairement en évidence, les variations relevées étant dans l'incertitude expérimentale. Enfin, les mêmes observations se déduisent pour le rôle du catalyseur : très sensible pour les préasphaltènes, asphaltènes et huiles lourdes, plus difficile à évaluer dans le cas des DSV, gazole, naphta et gaz.

Il est probable que la dissolution du charbon et sa transformation en coupes de volatilité décroissante soient principalement liées à la disparition de fonctions oxygénés et soufrés facilement craquables, produisant des radicaux de tailles diverses qui sont stabilisés principalement par les solvants donneur d'hydrogène et de manière plus secondaire par le ciel gazeux d' H_2 .

En revanche, la transformation des préasphaltènes, asphaltènes et huiles lourdes au sein de la coupe $450^\circ C+$ serait quant à elle plutôt gérée par l'hydrodésoxygénation, hydrodésazotation et hydrodésulfuration des composés lourds qui modifieraient la polarité des composés et la répartition des 3 familles PAS/AS/HL.

Les réactions d'hydrotraitement qui concernent les familles PAS/AS/HL et également les fractions plus légères, élimineraient cette fois-ci les fonctions oxygénées et soufrées les plus réfractaires (ainsi que les fonctions azotées qui elles sont toutes réfractaires). Ces réactions seraient beaucoup plus lentes que les réactions de craquage thermique liées à la dissolution du charbon ; elles nécessiteraient la présence d'un catalyseur d'hydrotraitement (NiMo en l'occurrence dans cette thèse) et d'une phase H_2 . Le rôle donneur du solvant n'interviendrait pas à ce niveau. Cette proposition de schéma est à confirmer avec l'étude suivante qui concerne la qualité des produits issus de l'hydroliquéfaction.

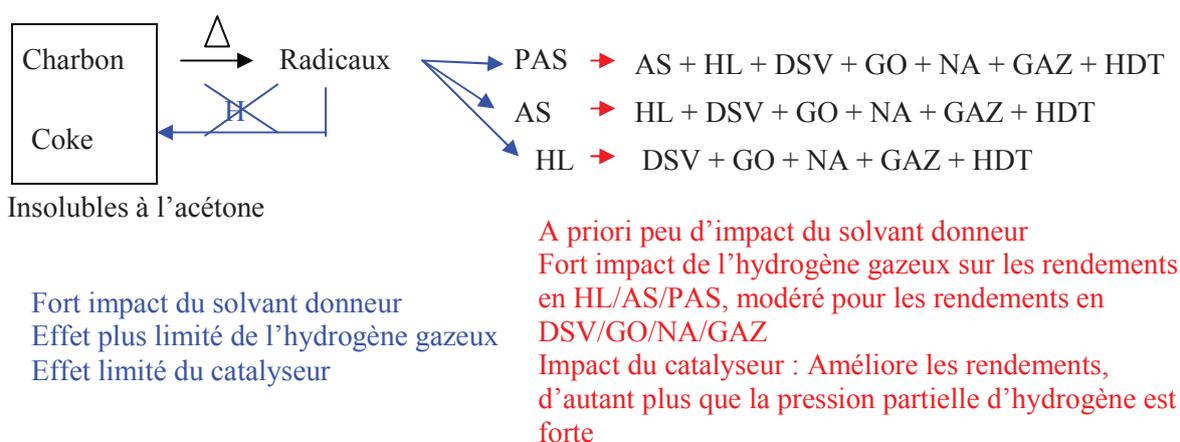


Figure 108 : Schéma réactionnel simplifié déduit des observations de la partie 1.

2. Effets sur la qualité des produits

La partie précédente a permis de découpler les effets du solvant donneur, de l'hydrogène gazeux et du catalyseur sur la structure de rendement liée à l'hydroliquéfaction du charbon. A présent, les effets de ces mêmes paramètres sur la qualité des produits vont être exposés, en étudiant les teneurs en hétéroéléments des différentes fractions et en évaluant les performances d'hydrotraitement pour l'oxygène, l'azote et enfin le soufre.

2.1. Performances d'hydrodésoxygénation

La Figure 109 présente les teneurs en oxygène de la coupe 230°C+. Cette coupe n'a été isolée physiquement que dans le cas du n-undécane sous H₂ sans catalyseur et du naphthalène sous N₂ sans catalyseur. En effet, les faibles quantités converties ne permettaient pas d'effectuer la distillation dans les conditions « classiques », en montant jusqu'à 450°C. Sur ces points là, la teneur en oxygène a été analysée sur la fraction 230°C+, et le résultat est présenté ici. Sur tous les autres points, les teneurs en oxygène ont été déterminées sur les coupes 230-350°C, 350-450°C et 450°C+. Les teneurs « de la fraction 230°C+ » présentées ici résultent donc d'une moyenne pondérant les teneurs de chacune des coupes par leur fraction massique respective (voir chapitre II).

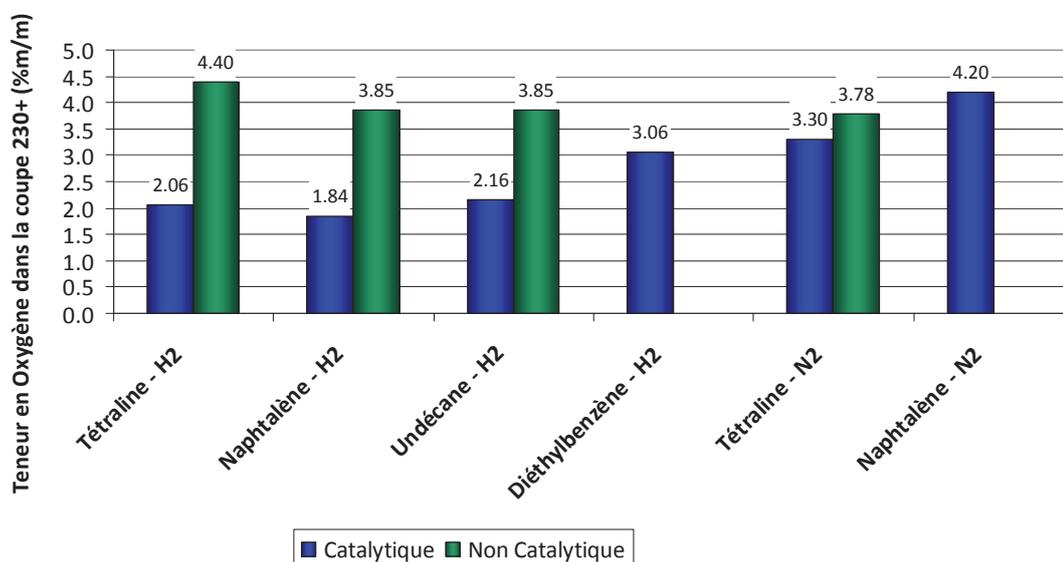


Figure 109 : Impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur la teneur en oxygène dans la coupe 230°C+ (charbon Illinois n°6, 400°C, 16 MPa et 3h).

Pour compléter ces informations, la Figure 110 présente les performances d'hydrodésoxygénation, qui sont calculées à partir des rendements en fractions H₂O, CO₂ et CO.

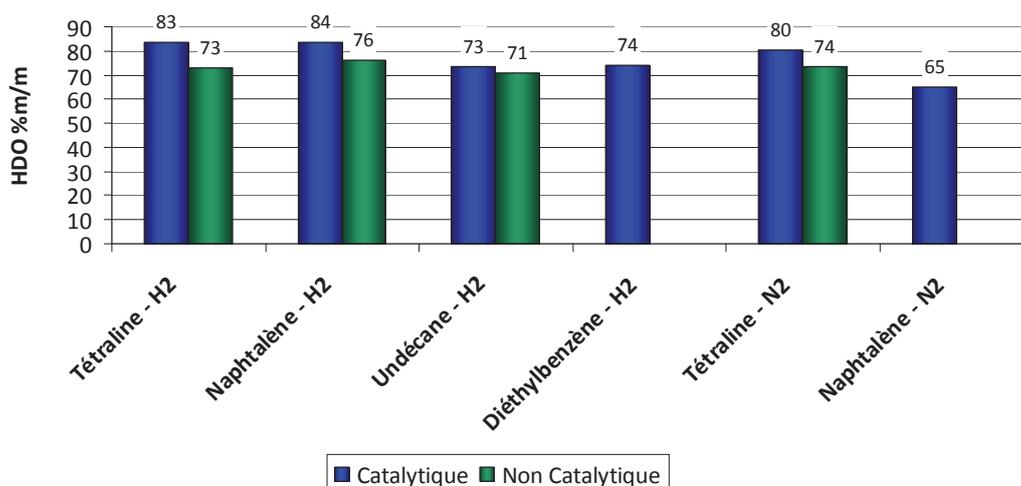


Figure 110 : Impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur l'hydrodésoxygénation (charbon Illinois n°6, 400°C, 16 MPa et 3h).

❖ Conditions fortement hydrogénantes : tétraline et H₂

Dans les conditions les plus hydrogénantes (tétraline sous H₂ avec catalyseur), la teneur en oxygène de la coupe 230°C+ est de 2.06%/m et l'HDO de 83%/m.

Pour rappel, la teneur en oxygène du charbon brut est d'environ 15%/m. La teneur observée dans le liquéfiat (fraction 230°C+) est donc très largement inférieure et concorde avec une HDO élevée.

❖ Rôle de l'hydrogène gazeux : indirect par hydrogénation du solvant

Comme dans les parties précédentes, l'essai réalisé dans le naphtalène montre une teneur en oxygène de la coupe 230°C+ et une HDO comparables à celles de l'essai dans la tétraline, et même légèrement inférieure pour le premier cas (1.84%/m pour 2.06%/m d'oxygène dans la fraction 230°C+ et 84 pour 83%/m d'HDO). Comme expliqué précédemment et attesté par les analyses de la fraction solvant (voir partie 3.1), le naphtalène a été très rapidement transformé en tétraline jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique, rendant les milieux identiques, ce qui conduit à des résultats similaires.

❖ Rôle du solvant (tétraline, n-undécane, diéthylbenzène) sous H₂ et avec catalyseur

Les valeurs dans le n-undécane et dans le diéthylbenzène sont de 2.16%/m et 3.06%/m respectivement, c'est-à-dire que dans le premier cas il n'y a pas de différence significative avec la tétraline, et dans le deuxième cas, il y a au contraire une variation assez conséquente, ce qui semble a priori contradictoire. Afin d'approfondir la réflexion, les valeurs obtenues aux autres temps de réaction (2h et 6h), sont données dans le Tableau 53.

	Teneur en oxygène dans la coupe 230°C+ pour les essais sous H₂ et avec catalyseur		
	Tétraline	N-undécane	Diéthylbenzène
2h	2.50	1.68	3.69
3h	2.06	2.16	3.06
6h	0.90	1.70	2.13

Tableau 53 : Teneurs en oxygène dans la coupe 230°C+, pour les essais sous H₂ et avec catalyseur, aux temps de réaction 2h, 3h et 6h (charbon Illinois n°6, 400°C, 16 MPa).

Dans la tétraline comme dans le diéthylbenzène, les teneurs en oxygène diminuent fortement au cours du temps. Dans le cas du n-undécane, soit la valeur à 2h est trop faible, et devrait être de l'ordre de 2.6%/m/m pour observer une diminution au cours du temps, soit la valeur à 3h est trop haute et devrait être de l'ordre de 1.7%/m/m pour ne pas observer de décroissance au cours du temps.

Quelle que soit l'hypothèse retenue, il semble que les teneurs en oxygène soient les plus fortes dans le diéthylbenzène, ce qui paraît surprenant a priori. Aucune explication valable n'est pour le moment avancée pour expliquer cette observation.

En qui concerne l'HDO, elle est de 73%/m/m dans le n-undécane et de 74%/m/m dans le diéthylbenzène, c'est-à-dire des valeurs comparables, et inférieures aux valeurs observées dans la tétraline.

Les résultats sur les teneurs en oxygène de la coupe 230°C+ présentant des valeurs suspectes, la suite du discours se basera essentiellement sur les résultats d'HDO qui semblent plus cohérents.

D'après la littérature, une part des atomes d'oxygène est présente dans les macromolécules de charbon sous forme de ponts éthers. Ces ponts éthers sont rompus dès les premières minutes de la réaction pour former les radicaux primaires dont nous avons déjà parlé. C'est l'étape de dissolution, pour laquelle le rôle du solvant donneur a été montré comme critique.

Il est raisonnable de supposer que le solvant donneur a donc également un impact sur l'HDO, puisque dans un solvant donneur, les atomes d'oxygène seront stabilisés pour former de l'eau plutôt que de se retrouver dans le coke.

L'effet de la polarité du solvant joue peut-être également un rôle notable. La meilleure solubilité des espèces oxygénées dans un solvant polaire pourrait expliquer les teneurs en oxygène du 230°C+ supérieures dans le diéthylbenzène à celles dans le n-undécane, malgré une HDO similaire.

Enfin, la solubilité de l'hydrogène gazeux dans les différents solvants peut aussi expliquer les résultats obtenus. En effet, en cas de différences de solubilité importantes, il pourrait s'agir d'un effet indirect du solvant, les teneurs en hétéroéléments demeurant dans ce cas essentiellement sensibles à l'H₂ gazeux. Les données de solubilité de l'H₂ dans les différents solvants et dans les conditions opératoires (400°C, 16 MPa) ne sont pas facilement disponibles. Des simulations ont été effectuées à l'aide du logiciel ProII, et ont montré des résultats totalement contradictoires selon le modèle thermodynamique utilisé. La réflexion quand à ces phénomènes de solubilité ne sera donc pas poussée plus en avant, mais ce point présente une perspective intéressante pour la suite du travail.

❖ Rôle de l'hydrogène gazeux

D'après la Figure 109, la teneur en oxygène de la coupe 230°C+ de l'essai réalisé sous N₂ en présence de tétraline est de 3.30%/m/m avec catalyseur, contre 2.06%/m/m sous H₂. Cela montre un impact très fort de l'hydrogène gazeux sur la désoxygénation des produits. Nous avons montré précédemment que dans le cas du N₂, une pression partielle de H₂ est présente dans le ciel du réacteur,

mais elle ne semble pas suffisante pour permettre la même désoxygénation que pour l'essai sous H₂. Cela confirme les résultats présentés dans le chapitre III, où un accroissement de l'HDO avait été mis en évidence avec l'augmentation de la pression d'hydrogène, dans la gamme 16 – 22 MPa. Sous N₂, la pression partielle d'hydrogène est plutôt de l'ordre de 1 MPa. On montre ainsi que l'HDO est sensible à la pression d'hydrogène, même lorsque celle-ci est relativement modeste.

De plus, l'essai sans aucun apport d'hydrogène (naphtalène sous N₂) montre des teneurs de l'ordre de 4.20%_{m/m} et peut être comparé à l'essai dans le undécane sous H₂ (2.16%_{m/m}). Là encore le rôle de l'hydrogène gazeux est mis en évidence, puisque même sans solvant donneur, une pression d'hydrogène permet de mieux désoxygéner les produits. Comme montré dans le chapitre III lors de l'étude de l'impact de la pression d'hydrogène, l'hydrogène gazeux joue un rôle prépondérant dans les réactions de désoxygénation intervenant au cours de la deuxième étape de la liquéfaction du charbon, c'est-à-dire la conversion des produits primaires en produits plus légers.

En ce qui concerne l'HDO, ces observations sont corroborées, surtout dans le cas de la comparaison du point dans le n-undécane sous H₂ (73%_{m/m}) et du naphtalène sous N₂ (65%_{m/m}).

❖ Rôle du catalyseur

Enfin, l'impact du catalyseur est clairement mis en évidence, puisqu'il permet de diviser environ par deux les teneurs en oxygène de la coupe 230°C+, quel que soit le solvant utilisé. Il y a également un impact sous N₂, toujours grâce à la pression partielle d'hydrogène dans la phase gaz libérée par le solvant.

Les valeurs d'HDO chutent également lorsque le catalyseur n'est pas présent, de 10 points environ. Il est intéressant de noter que 70%_{m/m} de l'HDO n'est pas sensible au catalyseur, ce qui tendrait à montrer qu'une partie importante de cette HDO est réalisée dès la première étape de l'hydroliquéfaction, où le catalyseur impacte peu. Ce résultat avait été montré dans le cas des essais dans la tétraline au chapitre III et la même interprétation s'applique aussi pour les autres solvants.

❖ Conclusion

Il semble que le solvant soit nécessaire à la désoxygénation des premières minutes, lors de la stabilisation des radicaux, comme montré dans la partie 1. Ensuite, l'hydrogène gazeux devient nécessaire à la désoxygénation lors de l'étape de conversion des produits primaires en produits plus légers. Le catalyseur a également un impact important sur la deuxième étape et fonctionne d'autant mieux que la pression en hydrogène gazeux est importante.

2.2. Répartition H₂O, CO₂ et CO dans les produits d'hydrodésoxygénation

Comme présenté dans le chapitre II, les produits d'hydrodésoxygénation sont le CO₂, le CO et l'H₂O. Cette partie vise à détailler l'importance relative de ces trois espèces en fonction du solvant, de la phase gaz et du catalyseur. A cet effet, la Figure 111 présente la production massique de CO₂ en fonction du solvant, de la phase gaz et du catalyseur. Ces teneurs augmentent de façon inversement proportionnelle aux les conditions d'hydrogénation du milieu. Dans les conditions les plus hydrogénantes (tétraline sous H₂), la masse de CO₂ produite par la réaction est de 0.41g, contre 1.65g dans les conditions non hydrogénantes, naphthalène sous N₂. Dans les conditions intermédiaires, par exemple avec solvant donneur sans H₂, la production de CO₂ est elle aussi intermédiaire avec 1.09g de CO₂ produit par la réaction. En toute rigueur, il faudrait également considérer les quantités de CO produites, mais celles-ci sont négligeables par rapport aux quantités de CO₂. Ainsi, la répartition CO₂/H₂O permet de rendre compte de la sélectivité des réactions d'élimination de l'oxygène, c'est-à-dire décarboxylation/décarbonylation ou déshydratation.

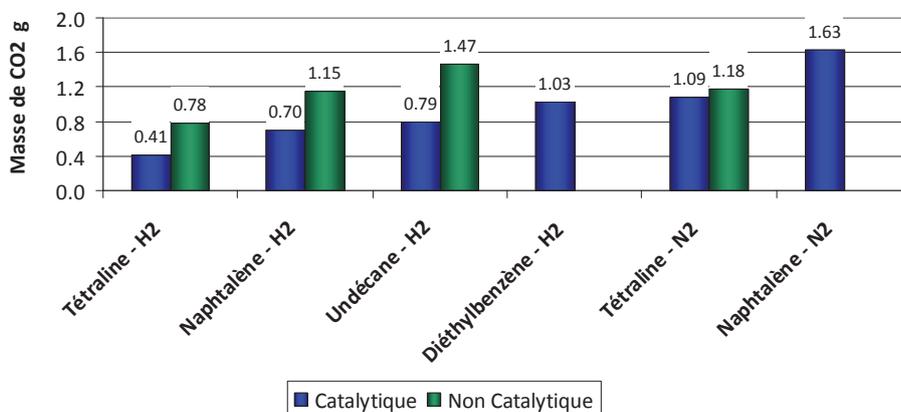


Figure 111 : Impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur les quantités de CO₂ produites par la réaction (charbon Illinois n°6, 400°C, 16 MPa et 3h).

Si de l'hydrogène est présent dans le milieu, la désoxygénation se fera préférentiellement sous forme d'H₂O, mais sinon, elle se fera via une production de CO₂ (Figure 112). Ainsi, dans les conditions les plus hydrogénantes, il y a production de 9.5%/m/m d'eau pour 0.4%/m/m de CO₂. Toujours dans le solvant donneur mais sous N₂, la production d'eau a diminué, passant à 8.6%/m/m mais celle de CO₂ a augmenté, passant à 1.1%/m/m dmmf. Cela montre logiquement que les mécanismes de désoxygénation sont sensibles à ces conditions opératoires et pas seulement à la nature des atomes d'oxygène du charbon.

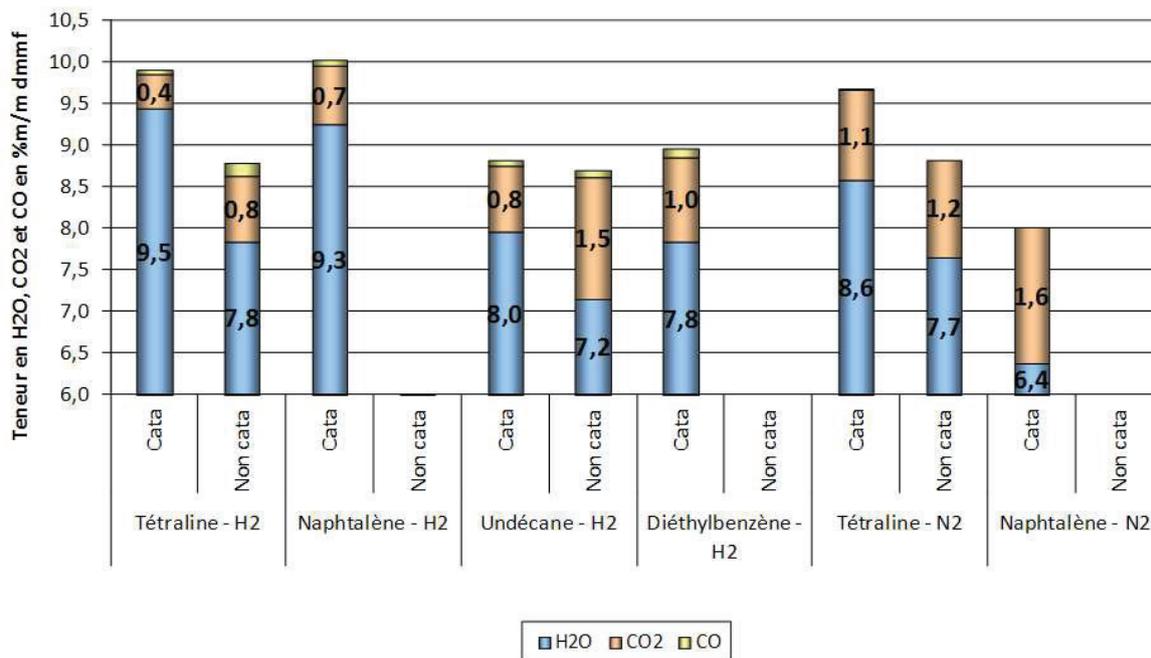


Figure 112 : Impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur les quantités d'H₂O, CO₂ et CO produites par la réaction (charbon Illinois n°6, 400°C, 16 MPa et 3h).

2.3. Performances d'hydrodésazotation

Considérons à présent la Figure 113 et la Figure 114 qui présentent respectivement les teneurs en azote de la coupe 230°C+ et les performances d'hydrodésazotation. Il est à noter des valeurs négatives dans certaines conditions, ce qui correspond à une production "négative" de NH₃, ce qui n'est bien sûr pas possible expérimentalement mais qui s'explique par le fait que cette fraction n'est pas quantifiée par pesée directe, mais déduite par différence sur le bilan élémentaire de l'azote. Dans certains cas, l'incertitude expérimentale est importante, et la désazotation apparaît comme négative mais elle sera logiquement considérée comme nulle dans la suite de la discussion.

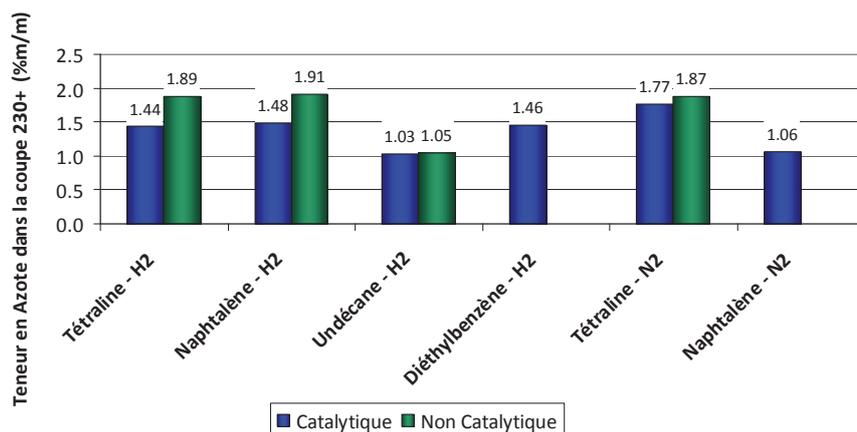


Figure 113 : Impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur la teneur en azote dans la coupe 230°C+ (charbon Illinois n°6, 400°C, 16 MPa et 3h).

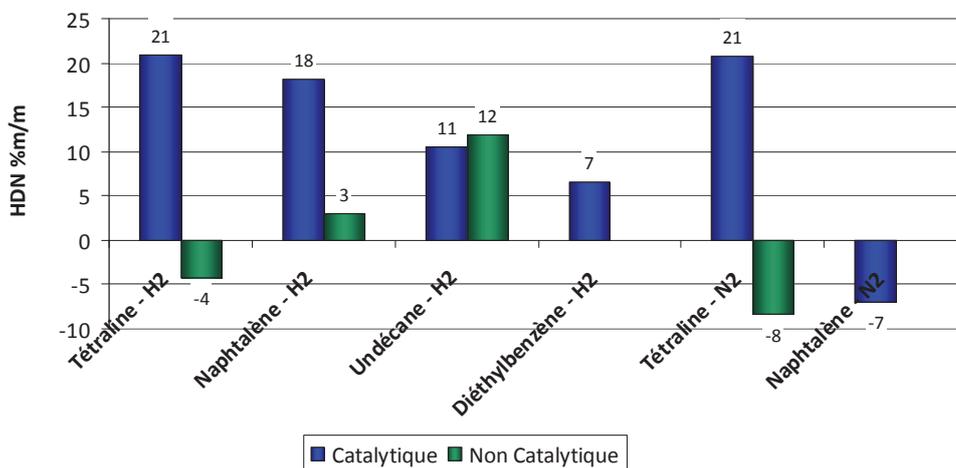


Figure 114 : Impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur l'hydrodésazotation (charbon Illinois n°6, 400°C, 16 MPa et 3h).

❖ Conditions fortement hydrogénantes : tétraline et H₂

Dans les conditions les plus hydrogénantes (tétraline sous H₂ avec catalyseur), la teneur en azote de la fraction 230°C+ est de 1.44%/m et l'HDN de 21%/m. La teneur en azote dans le charbon étant initialement de 1.5%/m, la teneur élevée de la fraction 230°C+ concorde avec une HDN faible.

❖ Rôle de l'hydrogène gazeux : indirect par hydrogénation du solvant

Comme dans les parties précédentes, l'essai réalisé dans le naphthalène ne montre pas de différence notable avec celui dans la tétraline, grâce à l'hydrogénation rapide du naphthalène en tétraline par la phase gaz.

❖ Rôle du solvant (tétraline, n-undécane, diéthylbenzène) sous H₂ et avec catalyseur

L'interprétation du rôle du solvant est un peu différente pour les azotés de celle des oxygénés. En effet, il a été montré que le solvant participait largement à la stabilisation des oxygénés produits lors du craquage initial des macromolécules de charbon. Or, il a été vu en partie bibliographique que les atomes d'azote sont quant à eux contenus principalement à l'intérieur des structures naphthéno-aromatiques. Il ne devrait donc théoriquement pas avoir d'atomes d'azote à éliminer lors de la première étape de dissolution du charbon où le solvant donneur joue un rôle. En conséquence, aucun effet du caractère donneur du solvant sur les teneurs en azote n'est attendu.

Or, en considérant tout d'abord les teneurs en azote dans la coupe 230°C+, dans la tétraline et le diéthylbenzène, les valeurs sont bien du même ordre de grandeur (1.45%/m/m), mais la teneur dans le n-undécane est beaucoup plus faible : 1.03%/m/m. Il n'est pas possible avec les données disponibles de discriminer un effet de solvant ou une valeur expérimentale aberrante, bien que la deuxième solution paraisse plus probable. En ce qui concerne l'HDN, les variations relevées entre les essais dans la tétraline, le n-undécane et le diéthylbenzène sont de l'ordre de 10 points, ce qui est dans l'incertitude expérimentale vu que les valeurs négatives vont jusqu'à -8%/m/m.

Il est donc difficile de corroborer les hypothèses proposées. Les valeurs d'HDN sont toutefois beaucoup plus faibles que celles d'HDO. Or il a été montré que 70% de l'HDO est liée à la première étape de dissolution. Il semble donc qu'il n'y a pas ou peu d'HDN lors de la première étape, les valeurs finales étant faibles.

❖ Rôle de l'hydrogène gazeux

Le rôle de l'hydrogène gazeux peut être mis en évidence de deux manières. Tout d'abord en comparant les essais dans la tétraline sous H₂ et sous N₂ : dans le cas catalytique, les teneurs en azote de la fraction 230°C+ sont respectivement de 1.44%/m/m et 1.77%/m/m, ce qui tend à montrer un impact de l'hydrogène gazeux sur la désazotation. Cependant, il faut être prudent avec cette affirmation : cette valeur cohérente avec ce que l'on attend est la seule cohérente de toute la série.

La comparaison des teneurs dans le n-undécane sous H₂ et dans le naphthalène sous N₂ ne montre pas de différence notable entre les deux essais, ce qui est incohérent avec les attentes, sauf si les composés azotés sont estimés très réfractaires à l'HDN, et donc qu'il est alors impossible de voir un effet de la phase gaz, ce qui paraît peu probable.

❖ Rôle du catalyseur

Le rôle du catalyseur est plus clairement mis en évidence : tous les essais non catalytiques ont des teneurs en azote dans la fraction 230°C+ supérieures à leur équivalent catalytique (jusqu'à +0.5%/m/m), montrant que le catalyseur impacte fortement la désazotation.

❖ Conclusion

En conclusion, les interprétations données aux observations expérimentales restent très incertaines du fait des fortes incertitudes sur les mesures. Afin de contourner la difficulté, le discours a été basé sur une comparaison avec l'oxygène, et il ne sera pas possible d'aller plus en détails sur ce sujet sans analyses complémentaires.

2.4. Performances d'hydrodésulfuration

Les Figure 115 et Figure 116 présentent respectivement les teneurs en soufre de la coupe 230°C+ et les performances d'hydrodésulfuration. Comme discuté dans le chapitre II, des problèmes ont été rencontrés sur les valeurs du soufre dans les gazoles. Afin de contourner cette difficulté, la teneur en soufre dans toutes les coupes gazoles a été fixée à 0.

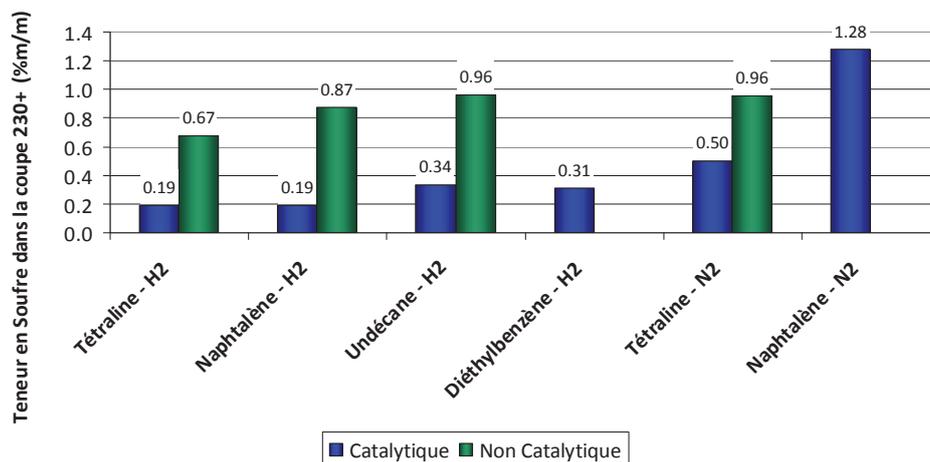


Figure 115 : Impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur la teneur en soufre dans la coupe 230°C+ (charbon Illinois n°6, 400°C, 16 MPa et 3h).

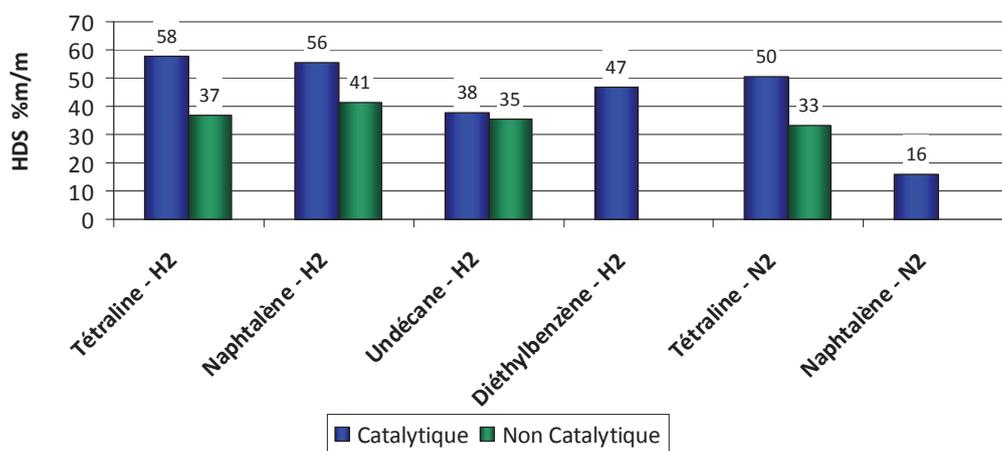


Figure 116 : Impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur l'hydrodésulfuration (charbon Illinois n°6, 400°C, 16 MPa et 3h).

Le discours concernant l'HDS va se rapprocher de celui de l'HDO. En effet, les atomes de soufre sont présents à la fois dans des ponts sulfures ou disulfures qui assurent la cohésion de la macromolécule de charbon (bien que de manière moins importante que les ponts éthers), et dans des unités naphthéno-aromatiques. Il sera donc possible d'évaluer le rôle du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur les deux étapes de l'hydroliquéfaction : la dissolution (stabilisation des ponts sulfures et disulfures craqués en début de réaction) et la conversion des produits primaires (hydrodésulfuration des unités).

❖ Conditions fortement hydrogénantes : tétraline et H₂

Dans les conditions les plus favorables, (tétraline sous H₂ avec catalyseur), la teneur en soufre de la fraction 230°C+ est de 0.19%/m/m et l'HDS est de 58%/m/m. La teneur en soufre du charbon initial est de 3%/m/m. Les valeurs faibles dans la fraction 230°C+ concordent donc bien avec une HDS assez élevée.

La performance d'HDS est intermédiaire entre celle d'HDO et d'HDN, ce qui était attendu, d'une part car cela a déjà été observé lors de l'étude de l'impact du catalyseur NiMo/Al₂O₃ (chapitre III), et d'autre part par la spéciation des hétéroéléments dont il a déjà été question.

❖ Rôle du solvant (tétraline, n-undécane, diéthylbenzène) sous H₂ et avec catalyseur

L'impact du solvant donneur d'hydrogène sur l'HDS est montré en comparant les essais sous H₂ avec catalyseur dans la tétraline, le n-undécane et le diéthylbenzène. Les teneurs en soufre de la fraction 230°C+ dans le n-undécane et le diéthylbenzène, de l'ordre de 0.3%/m/m, sont supérieures à celles dans la tétraline (0.2%/m/m). Cela s'explique par un effet du solvant donneur qui stabilise les atomes de soufre issus de la rupture des ponts sulfurés de la molécule de charbon. L'hydrogène du solvant leur permet de former de l'H₂S au lieu de se retrouver dans le liquéfiant comme dans les essais dans le solvant non-donneur.

❖ Rôle de l'hydrogène gazeux

L'impact de l'hydrogène gazeux sur l'HDS est montré en comparant les essais dans la tétraline, sous N₂ et H₂. Dans le premier cas, la teneur en soufre dans la fraction 230°C+ est de 0.5%/m/m contre 0.19%/m/m sous H₂. Une forte pression partielle d'H₂ permet donc une meilleure désulfuration.

Ce résultat est confirmé en l'absence de solvant donneur en comparant l'essai dans le n-undécane sous H₂ et le naphthalène sous N₂, avec des teneurs respectives en soufre dans la fraction 230°C+ de 0.34%/m/m et 1.28%/m/m.

Enfin, la comparaison entre l'essai dans la tétraline et celui dans le naphthalène sous N₂ montre l'importance de l'hydrogène gazeux même à faible pression partielle, puisque dans le cas de la tétraline, l'hydrogène de la phase gaz libéré lors de la déshydrogénation du solvant a un impact sur les teneurs en soufre des fractions 230°C+.

❖ Rôle du catalyseur

Enfin, le catalyseur impacte également les performances de désulfuration. En effet, les teneurs en soufre des fractions 230°C+ sont de trois à cinq fois plus élevées sans catalyseur qu'avec, et de même l'HDS diminue jusqu'à 20 points en l'absence de catalyseur.

❖ Conclusion

Les rôles respectifs du solvant donneur d'hydrogène, de la phase gaz et du catalyseur sur la désulfuration sont très similaires à ceux observés dans le cas de l'oxygène.

2.5. Conclusion sur l'impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur la qualité des produits

Les effets du solvant donneur d'hydrogène, de l'hydrogène gazeux et du catalyseur sur la qualité des produits ont été évalués grâce aux teneurs en hétéroéléments et au calcul des performances d'hydrotraitement. Ils sont synthétisés dans le Tableau 54.

	HDO	HDN	HDS	Rôle
Effet donneur du solvant	important	Difficultés d'interprétation liées aux incertitudes expérimentales	important	<ul style="list-style-type: none"> • Lié à l'étape de dissolution : stabilisation des atomes d'oxygène et de soufre issus des ponts éthers et sulfures • Peut libérer une pression d'hydrogène gazeux qui impacte la deuxième étape de conversion des produits primaires
Effet de l'hydrogène gazeux	prépondérant		prépondérant	Important même à faibles pressions partielles
Effet du catalyseur	Lié à l'hydrogène gazeux		Lié à l'hydrogène gazeux	<ul style="list-style-type: none"> • Lié à l'étape d'hydrotraitement • Effet d'autant plus important que la pression d'hydrogène est faible.

Tableau 54 : Synthèse des interactions solvant-phase gaz-catalyseur sur la qualité des produits.

3. Effets sur les transferts d'hydrogène

Dans les parties précédentes, les impacts respectifs du solvant donneur d'hydrogène, de l'hydrogène gazeux et du catalyseur NiMo sur les structures rendements et sur la qualité des produits ont été mis en évidence. L'étape suivante consiste à tenter de quantifier les échanges d'hydrogène ayant lieu entre le solvant, le ciel gazeux et les produits d'hydroliquéfaction.

Pour cela, la composition du solvant en fin de réaction sera tout d'abord étudiée, permettant d'estimer la quantité d'hydrogène transférée en fin de réaction aux produits ou à la phase gaz par le solvant.

Dans un second temps, les quantités d'hydrogène transférées aux produits issus du charbon seront montrées, en déterminant les participations respectives du solvant et de la phase gazeuse.

3.1. Composition du solvant

Dans le chapitre II, les hypothèses permettant de déterminer, dans la coupe Pi-230°C, quelles molécules proviennent du solvant et quelles molécules proviennent du charbon ont été établies. La Figure 117 présente la composition calculée de la coupe solvant "pure", c'est-à-dire sans le naphta-ex-charbon.

Dans les conditions de référence (tétraline, H₂ et catalyseur), la coupe solvant comporte 12%/m de naphthalène. Ce résultat est identique avec et sans présence du catalyseur NiMo. Il est donc vraisemblable qu'en fin de réaction, l'équilibre thermodynamique associé aux conditions de pression et de température soit atteint. Ce résultat avait déjà été établi et discuté dans le chapitre III, partie 1. Les teneurs en décalines sont de l'ordre de 2%/m, ce qui est proche de l'incertitude expérimentale. Il ne sera donc pas discuté ici de l'impact du solvant ou de la phase gaz sur les teneurs relevées. Il en va de même pour les deux autres produits de la transformation de la tétraline considérés, c'est-à-dire le méthylindane et le n-butylbenzène.

Pour l'essai dans le naphthalène, sous H₂ en présence de catalyseur, en fin de réaction la composition du solvant est proche de celle observée dans la tétraline (12%/m de naphthalène pour 24%/m respectivement). Comme discuté dans les parties précédentes, l'équilibre thermodynamique, en faveur de la tétraline, n'est pas tout à fait atteint à ce stade de la réaction (3h). Il n'est pas possible avec cette analyse de connaître la quantité de tétraline ayant été formée dès les premières minutes de la réaction, et donc de la capacité donneur du solvant lors de l'étape de dissolution.

Dans le naphthalène, sous H₂ et sans catalyseur, il y a moins de tétraline en fin de réaction, ce qui confirme le rôle du catalyseur dans la vitesse d'hydrogénation du solvant.

Le n-undécane est totalement non-donneur, les composés dérivés considérés sont des paraffines plus courtes qui ne libèrent pas d'H₂. Cette fraction représente environ 2%/m de la fraction solvant.

En ce qui concerne le diéthylbenzène, il est partiellement isomérisé en diméthyléthylbenzène (28%/m), réaction neutre du point de vue de l'échange d'hydrogène, et également hydrogéné en diéthylcyclohexane (8%/m). Un léger effet donneur d'hydrogène du diéthylbenzène est donc à

prendre en compte. Néanmoins les constantes cinétiques de déshydrogénation des monoaromatiques sont beaucoup plus lentes que celles des diaromatiques, ce qui a pu limiter l'effet donneur dans les premiers instants de la réaction, où le solvant joue un rôle critique.

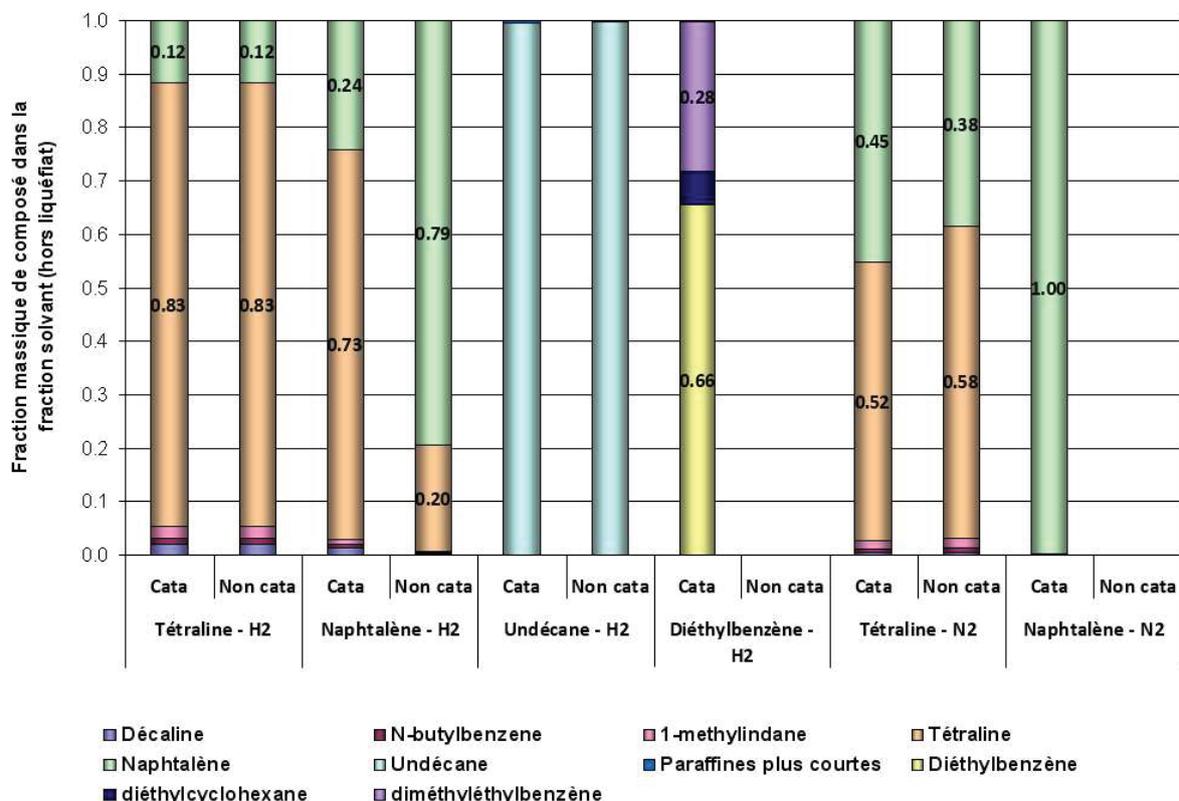


Figure 117 : Composition du solvant en fin de réaction (charbon Illinois n°6, 400°C, 16 MPa et 3h).

Les essais sous N₂ permettent de montrer que le solvant peut jouer le rôle d'un réservoir d'hydrogène, puisque 45%_{m/m} et 38%_{m/m} de naphtalène respectivement avec et sans catalyseur sont produits à la fin de la réaction à partir de la tétraline.

Enfin, sans hydrogène gazeux, le naphtalène n'est logiquement pas transformé car les réactions d'hydrogénation, d'isomérisation et de craquage ne sont alors possibles.

Ces données permettent de calculer la participation du solvant dans l'hydrogénation des produits qui est présentée dans la partie suivante.

3.2. Hydrogénation

La Figure 118 présente l'incorporation d'hydrogène aux produits issus du charbon. Si une part de l'hydrogène gazeux consommé lors de l'essai a été utilisée pour hydrogéner le solvant, cette part a été soustraite pour obtenir les valeurs présentées ici.

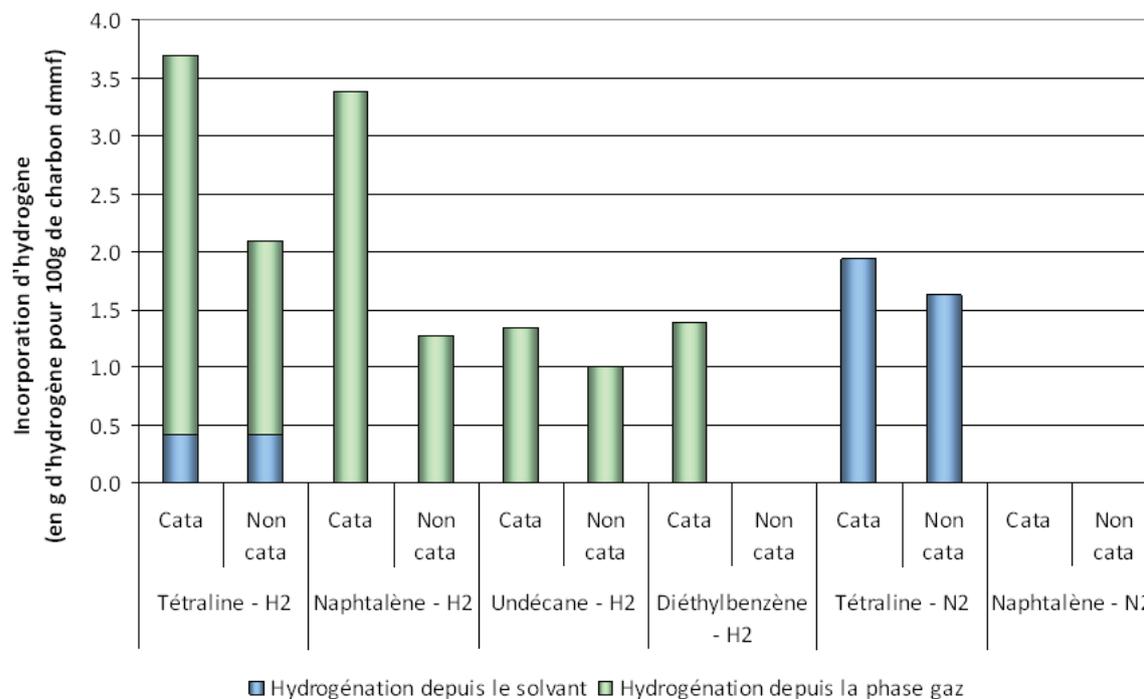


Figure 118 : Impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur l'incorporation d'hydrogène dans les produits (charbon Illinois n°6, 400°C, 16 MPa et 3h).

❖ Conditions fortement hydrogénantes : tétraline et H₂

Dans les conditions les plus hydrogénantes (tétraline sous H₂ avec catalyseur), plus de 3.5g d'hydrogène pour 100g de charbon dmmf sont incorporés aux produits, dans les conditions testées, dont plus de 80% proviennent de la phase gaz. Attention, cela ne signifie pas que le solvant donneur n'a pas joué un rôle d'agent de transfert. La participation finale du solvant dans l'hydrogénation des produits est probablement déterminée par l'équilibre thermodynamique entre décalines / tétraline / naphtalène.

❖ Hydrogénation du naphtalène en tétraline

Concernant l'essai dans le naphtalène et avec catalyseur, la participation du gaz est équivalente à celle de l'essai dans la tétraline. Les participations du solvant sont différentes vu que dans le cas du naphtalène, la part échangée par le solvant n'est pas représentée sur le graphique puisqu'il s'agit d'une hydrogénation des produits ex-charbon. Cela confirme une fois encore que les deux essais se sont comportés de manière identique. Au final, l'incorporation totale d'hydrogène dans les produits ex-charbon est donc légèrement plus faible dans le cas de l'essai dans le naphtalène que celui dans la tétraline.

❖ Impact du solvant (tétraline, n-undécane, diéthylbenzène) sous H₂ et avec catalyseur

Dans le cas des essais dans le n-undécane et le diéthylbenzène, l'hydrogénation est beaucoup plus faible (environ 1/3 de l'hydrogénation de la tétraline), ce qui montre que l'impact du solvant donneur se traduit également en termes de consommation d'hydrogène gazeux.

❖ Impact de l'hydrogène gazeux

Les essais dans la tétraline et sous azote sont également intéressants. Dans ce cas, le solvant sert de réservoir et va donner son hydrogène, soit directement aux produits, soit à la phase gaz qui va le transférer ensuite aux produits. Sur le graphique, seule la part transférée aux produits est représentée, elle est de l'ordre de 50% de la quantité d'hydrogène transférée lorsque de l'hydrogène est présent.

Enfin, par définition, dans le naphthalène sous N₂, aucun transfert d'hydrogène n'a pu avoir lieu.

❖ Rôle du catalyseur

Sans catalyseur, quel que soit l'essai, la quantité d'hydrogène gazeux totale transférée est réduite de moitié par rapport au cas catalytique, montrant le rôle prépondérant du catalyseur dans l'hydrogénation.

❖ Conclusion

Les informations concernant les consommations d'hydrogène corroborent les conclusions des autres parties. Les résultats concernant l'hydrogénation sont synthétisés dans le Tableau 55.

	Sous H₂	Sous N₂
Solvant donneur	Forte activité du catalyseur qui permet un transfert important depuis la phase gaz (via le solvant?) Participation finale du solvant faible, déterminée par l'équilibre thermodynamique	Le solvant sert de réservoir d'hydrogène et l'hydrogénation totale est d'environ 50% celle sous H ₂
Solvant non donneur	Divise par trois la quantité d'hydrogène transférée dans les conditions étudiées. Importance de la solubilisation du H ₂ dans le solvant?	Pas d'hydrogénation

Tableau 55 : Synthèse des participations respectives du solvant et de la phase gaz dans l'hydrogénation des produits.

Conclusion

Cette partie visait à étudier les interactions solvant-phase gaz-catalyseur sur les différents observables de l'étude.

Pour cela, quatre solvants ont été étudiés : la tétraline, solvant donneur d'hydrogène et polaire, le naphthalène, solvant non donneur a priori et polaire, le n-undécane, solvant non donneur et non polaire, et le diéthylbenzène, solvant a priori non donneur et polaire. Des essais sous pression d'hydrogène et sous pression d'azote ont été réalisés et la présence ou non de catalyseur NiMo sur Al_2O_3 a également été étudiée.

Dans un premier temps, les effets de ces paramètres (solvant, phase gaz, catalyseur) sur le bilan matière ont été évalués, et plus particulièrement sur la conversion et les structures de rendements.

Le rôle prépondérant du solvant donneur sur l'étape de dissolution du charbon a ainsi été mis en évidence. Ce caractère donneur contrôle la formation des produits primaires. Le rôle secondaire mais significatif de l'hydrogène gazeux sur la dissolution a également été montré, ainsi que l'aspect purement thermique de la génération des radicaux.

Concernant les étapes suivantes de conversion des produits primaires en fractions valorisables, le solvant donneur d'hydrogène apparaît comme non critique, contrairement à l'hydrogène gazeux et au catalyseur. Ces résultats ont été établis de manière certaine sur les rendements en HL/AS/PAS, mais restent à confirmer dans le cas des rendements en fractions valorisables.

Puis l'impact du solvant de la phase et du catalyseur sur la qualité des produits a été évalué en suivant l'évolution des teneurs en hétéroéléments et l'avancée de l'hydrotraitement. L'effet du solvant donneur semble alors lié à la stabilisation des atomes d'oxygène et de soufre issus des radicaux lors de l'étape de dissolution. Le rôle de l'hydrogène gazeux et du catalyseur est lié à l'hydrotraitement des produits liquides lors de la seconde étape de l'hydroliquéfaction.

Ces résultats sont synthétisés dans le Tableau 56.

	Impact sur le bilan matière	Impact sur la qualité des produits
Effet donneur d'hydrogène du solvant	Contrôle l'étape de dissolution du charbon	Stabilise une partie des oxygénés et soufrés issus des radicaux Peut Libérer une pression d' H_2 utile à l'hydrotraitement dans certains cas
Effet de l'hydrogène gazeux	Important sur les HL/AS/PAS	Critique : Contrôle la qualité des produits via l'hydrotraitement catalytique
Effet du catalyseur	A démontrer sur les fractions valorisables	

Tableau 56 : Synthèse des interactions solvant-phase gaz-catalyseur sur le bilan matière et sur la qualité des produits.

Enfin, les transferts d'hydrogène ont été abordés, en présentant les consommations d'hydrogène gazeux et en étudiant les produits dérivés des solvants. La synergie solvant donneur-phase gaz-catalyseur permet d'incorporer jusqu'à 4g d'hydrogène pour 100g de charbon dmmf, dans les conditions testées.

Tous les points expérimentaux réalisés pour cette étude n'ont pas été présentés, puisque des essais à d'autres temps de réaction (2h et 6h) ont aussi été effectués afin d'établir un modèle cinétique qui sera présenté dans le chapitre V.

L'évaluation de l'impact des conditions opératoires (chapitre III), ou de la charge (chapitre VI), couplés à ces interactions solvant-phase gaz-catalyseur serait une suite naturelle à ce travail, permettant de compléter la base de données générée durant cette thèse.

Du point de vue de la compréhension des interactions solvant-phase gaz-catalyseur, les perspectives passent probablement par une autre approche. Une première manière de procéder serait de découpler les effets solvant-phase gaz-catalyseur en travaillant à partir de molécules modèles. Il serait également possible, à l'image des travaux de Kabe et al. [17,122,123,128,173], d'utiliser du solvant ou de l'hydrogène gazeux deutéré ou tritié afin de suivre les échanges d'hydrogène par spectrométrie de masse. Dans ces travaux, Kabe conclue que la première partie de la liquéfaction est assistée par le transfert d'hydrogène du solvant puis que l'hydrogène activé sur le catalyseur permet ensuite l'hydrocraquage et l'hydrogénolyse. Nos résultats corroborent ce type d'études.

Chapitre V :

Modélisation cinétique

Sommaire

Sommaire	209
Introduction	210
1. Cinétique globale	211
1.1. Schéma et équations cinétiques	211
1.2. Démarche et hypothèses de résolution	215
1.3. Résultats et discussion	217
1.4. Conclusion	228
2. Cinétique des sous-espèces (CHONS)	229
2.1. Démarche et schéma cinétique	229
2.2. Hypothèses et résultats pour l'élément carbone	230
2.3. Hypothèses et résultats pour les éléments oxygène, azote et soufre	231
2.4. Hypothèses et résultats pour l'élément hydrogène	235
2.5. Conclusion	236

Introduction

Les deux chapitres précédents ont principalement concerné l'exploitation des données expérimentales d'hydroliquéfaction du charbon obtenues en autoclave grâce à la méthodologie développée au chapitre II. Ces données se sont articulées autour de l'étude des conditions opératoires (catalyse, température, pression) et de l'étude des interactions solvant-phase gaz-catalyseur.

L'objectif initial de la thèse était de construire et d'optimiser un modèle cinétique permettant de rendre compte de tous ces résultats expérimentaux, en adaptant au cas du charbon la démarche employée pour la modélisation de l'hydrotraitement des résidus pétroliers lors des travaux de thèse de Haulle et LeLannic [174,175].

Il s'agit de modèles cinétiques de regroupement (ou modèles de *lumping*), se basant sur les compositions élémentaires C,H,O,N et S des fractions SARA (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) des résidus pétroliers. L'adaptation au cas du charbon nécessite de répondre à plusieurs difficultés.

Tout d'abord, dans les modèles précités, la charge comme les effluents peuvent être fractionnés et caractérisés par les mêmes méthodes, ce qui permet de suivre l'évolution des différents lumps au cours de la réaction et en déduire leur réactivité. Cela n'est pas possible dans le cas du charbon qui est un solide alors que les produits formés sont soit des solides (charbon non converti, coke), soit des liquides ou encore des gaz. Ensuite, dans le cas de cette étude, il s'agit d'intégrer des effets de solvant au modèle, ce dont l'hydrotraitement des résidus ne tient bien sûr pas compte puisqu'il n'y a pas de solvant pour ce type de réaction.

Pour contourner ces difficultés, il a été fait appel à la littérature et également à l'interprétation des données présentées dans les chapitres précédents, en proposant un schéma rendant compte des interactions solvant/phase gaz/catalyseur. La première partie de ce chapitre présente les résultats obtenus sur les fractions "globales", c'est-à-dire que chaque lump représente une fraction du bilan matière (Charbon, PAS, AS...), sans sous-familles plus détaillées.

Dans une deuxième partie, le modèle sera étendu en utilisant des lumps plus détaillés (suivis grâce aux compositions C,H,O,N,S des fractions globales), mais en réduisant le nombre de lumps. En effet, les difficultés expérimentales rencontrées dans le cas des essais à faible conversion (voir chapitre II) rendent l'incertitude sur les valeurs expérimentales CHONS de certaines sous-fractions (notamment les fractions préasphaltènes, asphaltènes et huiles lourdes) beaucoup trop importantes. De plus, certaines données analytiques ne sont pas disponibles car les rendements de certaines fractions globales ont été déterminés par hypothèse de calcul et non par mesure physique.

Le modèle proposé est donc une première version de ce qu'il serait possible de faire. Cependant, un certain nombre de perspectives exposées à la fin de ce chapitre doivent permettre des améliorations notables sur ce sujet.

1. Cinétique globale

1.1. Schéma et équations cinétiques

Dans le chapitre IV, les rôles respectifs du solvant donneur d'hydrogène, de la pression d'hydrogène et du catalyseur sur les deux étapes de l'hydroliquéfaction ont été montrés, ce que rappelle la Figure 119. L'objectif de cette partie est de modéliser les résultats obtenus grâce aux données expérimentales présentées en Annexe 5.

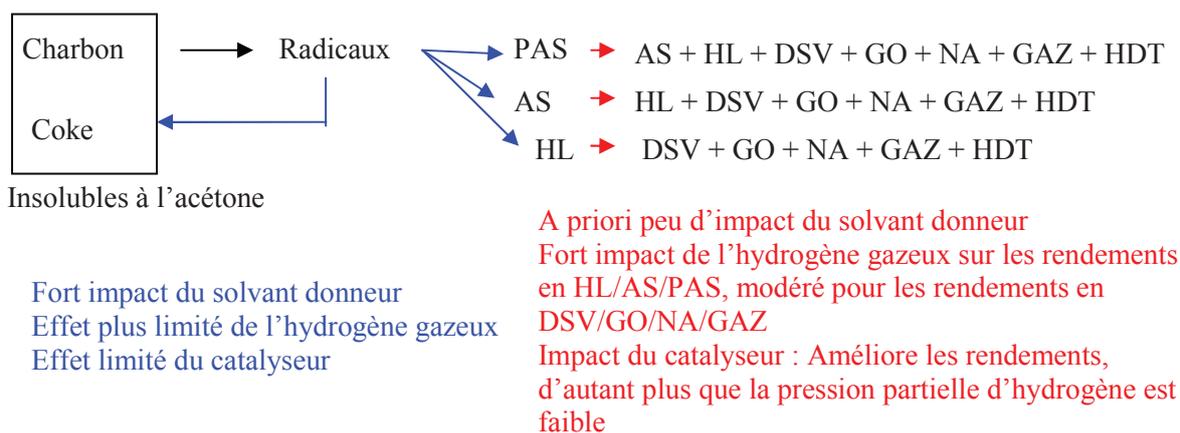


Figure 119 : Schéma de conclusion issu des observations du chapitre IV partie 1.

Ce schéma cinétique très simplifié a été modifié et complété pour la modélisation, ce que montre la Figure 120. Tout d'abord, après quelques essais préliminaires, il est apparu que pour bien rendre compte des phénomènes observés expérimentalement, il était nécessaire de subdiviser le charbon en sous-espèces de réactivité différente. Les différents macéraux constitutifs du charbon (vitrinite, exinite, inertinite) ont ainsi été retenus. Cette approche sera validée dans le chapitre VI.

Ces différents macéraux réagissent dans un premier temps (constantes k_v , k_e et k_i pour la vitrinite, l'exinite et l'inertinite respectivement) pour former un intermédiaire réactionnel appelé Charbon* qui n'est pas suivi expérimentalement et dont la vitesse d'apparition est égale à sa vitesse de disparition à tout instant (approximation à l'état quasi stationnaire AEQS). Il disparaît pour former du coke (constante k_1) ou des préasphaltènes (PAS) (constante k_2) ainsi que des produits issus de l'hydrotraitement (HDT) : H_2O , CO_2 , CO , NH_3 ou H_2S (constante k_3).

Les préasphaltènes réagissent ensuite pour donner simultanément des asphaltènes (AS), des huiles lourdes (HL), du distillat sous vide (DSV), du gazole (GO), du naphta (NA), du gaz (GAZ) et des produits d'hydrotraitement (HDT) (constantes k_4 à k_{10}).

Enfin, une dernière étape permet de transformer les asphaltènes en huiles lourdes et produits d'hydrotraitement, les paramètres associés à cette réaction étant les constantes cinétiques k_{11} et k_{12} .

Rigoureusement, il faut également considérer que chacune des fractions HL, DSV, GO, NA et GAZ subit des réactions d'hydrotraitement (flèches en pointillés verticales). Ces réactions ont été supposées négligeables dans le cas du modèle global, car elles introduisent un nombre important de paramètres qu'il est difficile de discrétiser. En effet, la fraction "HDT" est suivie expérimentalement dans sa globalité, mais apparaît à trois niveaux dans le modèle : avec la formation des PAS, avec celles des AS, HL, DSV, GO, NA, GAZ et ensuite par hydrotraitement de ces dernières fractions. Or, il a été montré dans les chapitres précédents que les rendements en HDT étaient élevés même aux temps de réaction les plus courts, laissant supposer que la plupart de l'HDT formé l'est lors de la première étape (avec la formation des PAS) ou de la deuxième (avec les AS, HL, GO, NA, GAZ). Il est raisonnable de supposer que la part consacrée à la troisième étape est négligeable par rapport aux autres.

De plus, toujours pour des raisons de simplification en vue d'éviter un sur-paramétrage du modèle, les réactions d'hydrocraquage transformant les HL en DSV, le DSV en GO, le GO en NA et le NA en GAZ (flèches en pointillés horizontales) ont été négligées, toujours sur la base des observations expérimentales. En effet, les PAS, formés en quantité importante (on intuite une constante k_2 relativement élevée), permettent la formation de toute la structure de rendements, dans des quantités suffisamment importantes pour que les variations relevées ensuite deviennent négligeables. La réaction de transformation des AS en HL a été conservée, car comme expliqué dans les chapitres précédents, ce fractionnement est réalisé à partir de la solubilité des espèces et non de leur volatilité. Or ce fractionnement est beaucoup plus sensible et pourra être évalué.

En tenant compte des hypothèses précitées, le schéma comporte donc 15 paramètres, et est donc très différent de ce qui avait été imaginé par comparaison avec l'hydrotraitement des résidus pétroliers.

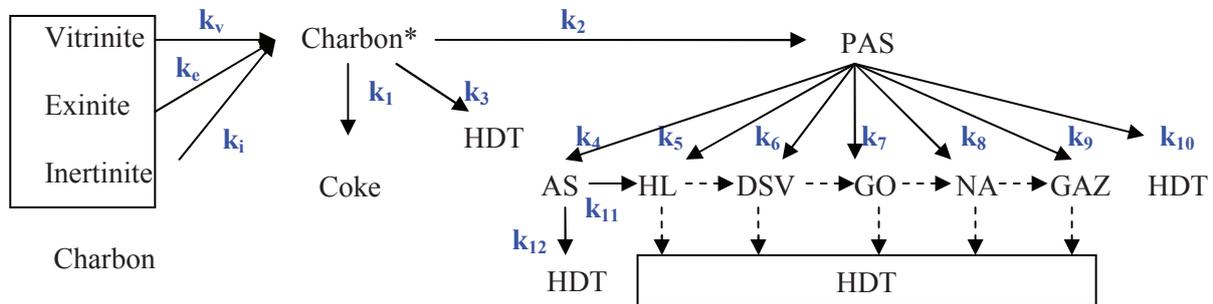


Figure 120 : Schéma du modèle cinétique proposé.

En supposant une cinétique d'ordre 1 par rapport aux réactifs, les vitesses de réactions s'expriment comme suit.

$$r_v = k_v \times [\text{Vitrinite}] \quad \text{Équation 37}$$

$$r_e = k_e \times [\text{Exinite}] \quad \text{Équation 38}$$

$$r_i = k_i \times [\text{Inertinite}] \quad \text{Équation 39}$$

$$r_1 = k_1 \times [\text{Charbon}^*] = k_1 \times \frac{1}{k_1 + k_2 + k_3} \times (k_v \times [\text{Vitrinite}] + k_e \times [\text{Exinite}] + k_i \times [\text{Inertinite}])$$

Équation 40

$$r_2 = k_2 \times [\text{Charbon}^*] = k_2 \times \frac{1}{k_1 + k_2 + k_3} \times (k_v \times [\text{Vitrinite}] + k_e \times [\text{Exinite}] + k_i \times [\text{Inertinite}])$$

Équation 41

$$r_3 = k_3 \times [\text{Charbon}^*] = k_3 \times \frac{1}{k_1 + k_2 + k_3} \times (k_v \times [\text{Vitrinite}] + k_e \times [\text{Exinite}] + k_i \times [\text{Inertinite}])$$

Équation 42

$$r_4 = k_4 \times [\text{PAS}]$$

Équation 43

$$r_5 = k_5 \times [\text{PAS}]$$

Équation 44

$$r_6 = k_6 \times [\text{PAS}]$$

Équation 45

$$r_7 = k_7 \times [\text{PAS}]$$

Équation 46

$$r_8 = k_8 \times [\text{PAS}]$$

Équation 47

$$r_9 = k_9 \times [\text{PAS}]$$

Équation 48

$$r_{10} = k_{10} \times [\text{PAS}]$$

Équation 49

$$r_{11} = k_{11} \times [\text{AS}]$$

Équation 50

$$r_{12} = k_{12} \times [\text{AS}]$$

Équation 51

Avec :

r_x	g/100g charbon dmmf/h	Vitesse associée à la réaction x
k_x	h^{-1}	Constante cinétique associée à la réaction x
x		x peut prendre les valeurs v, e, i, 1, 2, 3 ... 12 selon le schéma présenté en Figure 120.
$[X]$	g/100g charbon dmmf	"Concentration" en espèce X
X		X peut prendre les valeurs Vitrinite, Exinite, Inertinite, Charbon*, PAS, AS, HL, DSV, GO, NA, GAZ, HDT selon le schéma présenté en Figure 120.

Les variations de "concentration massique" au cours du temps de chacune des espèces s'expriment alors comme suit :

$$\frac{d[\text{Vitrinite}]}{dt} = -r_v \quad \text{Équation 52}$$

$$\frac{d[\text{Exinite}]}{dt} = -r_e \quad \text{Équation 53}$$

$$\frac{d[\text{Inertinite}]}{dt} = -r_i \quad \text{Équation 54}$$

$$\frac{d[\text{Coke}]}{dt} = r_1 \quad \text{Équation 55}$$

$$\frac{d[\text{PAS}]}{dt} = r_2 - r_4 - r_5 - r_6 - r_7 - r_8 - r_9 - r_{10} \quad \text{Équation 56}$$

$$\frac{d[\text{AS}]}{dt} = r_4 - r_{11} - r_{12} \quad \text{Équation 57}$$

$$\frac{d[\text{HL}]}{dt} = r_5 + r_{11} \quad \text{Équation 58}$$

$$\frac{d[\text{DSV}]}{dt} = r_6 \quad \text{Équation 59}$$

$$\frac{d[\text{GO}]}{dt} = r_7 \quad \text{Équation 60}$$

$$\frac{d[\text{NA}]}{dt} = r_8 \quad \text{Équation 61}$$

$$\frac{d[\text{GAZ}]}{dt} = r_9 \quad \text{Équation 62}$$

$$\frac{d[\text{HDT}]}{dt} = r_3 + r_{10} + r_{12} \quad \text{Équation 63}$$

La résolution de ces équations différentielles du 1^{er} ordre a été réalisée à l'aide d'un intégrateur numérique à pas constant. L'optimisation des paramètres est réalisée par une méthode de type Levenberg-Marquardt en minimisant une fonction objectif minimisant les écarts relatifs entre les réponses du modèle et les données expérimentales.

1.2. Démarche et hypothèses de résolution

Sept jeux de données expérimentales ont été utilisés pour modéliser les interactions solvant-phase gaz-catalyseur, listés ci-dessous. Les autres conditions opératoires constantes sont le charbon (Illinois n°6), la température (400°C), la pression totale (16 MPa) et le rapport massique solvant/charbon (1.5).

- Tétraline sous H₂ avec NiMo (points à 0.5, 1, 2, 3 et 6 heures)
- Tétraline sous H₂ sans NiMo (points à 1, 2, 3 et 6 heures)
- Undécane sous H₂ avec NiMo (points à 2, 3 et 6 heures)
- Undécane sous H₂ sans NiMo (points à 2, 3 et 6 heures)
- Diéthylbenzène sous H₂ avec NiMo (points à 2, 3 et 6 heures)
- Tétraline sous N₂ avec NiMo (points à 2, 3 et 6 heures)
- Tétraline sous N₂ sans NiMo (points à 2, 3 et 6 heures)

Pour chacun de ces jeux de données, il est théoriquement possible d'optimiser les 15 paramètres présentés dans la partie précédente. Cependant, afin de simplifier le système et d'établir des relations entre les conditions opératoires variables (solvant donneur, phase gaz et catalyseur) et les paramètres estimés, les hypothèses suivantes ont été faites.

Tout d'abord la constante de vitesse associée à la disparition de l'inertinite, k_i , a été fixée à 0, quelles que soient les conditions opératoires considérées. En effet, il a été montré dans les chapitres précédents que la conversion maximale du charbon Illinois n°6, utilisé pour tous les essais de cette partie, est liée à la composition macérale du charbon, et notamment au fait que l'inertinite est très peu réactive. La justesse de cette hypothèse sera discutée plus en détails au chapitre VI.

Ensuite, il a été supposé que la transformation de la vitrinite et de l'exinite en Charbon*, ainsi que la formation de coke sont des réactions purement thermiques, c'est-à-dire totalement indépendantes du type de solvant, de la nature de la phase gaz et de la présence ou non de catalyseur. En d'autres termes, cela signifie que k_v , k_e et k_1 ont été optimisées dans le cadre des essais dans la tétraline sous H₂ avec catalyseur, où les données expérimentales sont les plus nombreuses, puis appliquées telles quels pour les autres jeux de données.

En revanche les paramètres k_2 , k_3 , k_4 et k_{11} sont sensibles à la fois à la présence de solvant, de phase gaz et de catalyseur, ils sont donc optimisés pour chaque série ce qui permettra de discuter de l'importance respective de ces conditions opératoires dans la formation des liquéfiats.

Le paramètre k_5 , optimisé dans un premier temps pour les essais dans la tétraline sous H₂, s'est avéré nul. Il a donc été fixé à 0 pour toutes les autres conditions. En effet, si la formation directe de HL depuis les PAS n'est pas observée dans les conditions les plus hydrogénantes, il n'y a pas de raison pour qu'elle le soit pour des conditions a priori moins favorables.

Les paramètres k_6 , k_7 , k_8 , k_9 et k_{10} sont supposés indépendants du solvant mais dépendants de la phase gaz et du catalyseur. Ils sont tout d'abord tous optimisés dans le cas de la tétraline sous H₂ avec NiMo. Ensuite, quelles que soient les conditions, les constantes k_6 à k_9 sont liées par la même relation de proportionnalité que celle obtenue dans le cas de la tétraline sous H₂ avec NiMo, réduisant le nombre de degré de liberté : en optimisant k_6 , les constantes k_7 à k_{10} sont modifiées. k_6 est ainsi optimisée dans le cas de la tétraline sous H₂ sans catalyseur, et de la tétraline sous N₂ (puisque la réaction est supposée dépendre de la pression d'hydrogène et du catalyseur) mais gardée identique aux cas de la tétraline sous H₂ (avec et sans catalyseur) pour les essais dans le undécane et le diéthylbenzène (puisque l'on suppose la réaction indépendante du solvant). Cela revient à considérer

que les proportions relatives de DSV/GO/NA/GAZ restent identiques quel que soit le solvant, la phase gaz et le catalyseur utilisé.

Enfin, k_{12} est optimisé dans le cas de la tétraline sous H_2 avec catalyseur, puis la même relation de proportionnalité entre k_{11} et k_{12} est conservée pour les autres conditions opératoires.

Les hypothèses qui viennent d'être posées concernent l'optimisation des paramètres en fonction de l'étude des interactions solvant/phase gaz/catalyseur. Il est également nécessaire d'en formuler trois autres concernant les données expérimentales.

Tout d'abord, les "concentrations" des espèces seront assimilées à leur masse en base dmmf (g/100g charbon dmmf). Il aurait été plus rigoureux de travailler en base molaire, mais la complexité des produits rend toute estimation des masses molaires de chaque fraction impossible.

Les compositions macérales du charbon ont été déterminées en fraction volumique. La masse volumique de chaque macéral n'est pas connue et la littérature rapporte des valeurs assez variables d'une étude à l'autre [11,176,177]. La fraction volumique en macéral (en base dmmf) a donc été assimilée à sa fraction massique.

De plus, la fraction "coke" n'a pas été séparée (et donc quantifiée) expérimentalement. Seule la fraction abusivement appelée "non convertie", qui contient le charbon non converti et le coke, est quantifiée. Il a donc été supposé que dans le cas de la tétraline, sous H_2 et avec catalyseur, c'est-à-dire dans les conditions les plus hydrogénantes, il n'y a pas formation de coke. En admettant que la formation de coke ne dépende ni du solvant ni de la phase gaz ni du catalyseur (comme cela a été admis pour le reste du modèle), alors la fraction de coke est égale à la différence entre la masse de fraction "non convertie" dans les conditions données et la masse de fraction "non convertie" dans le cas de la tétraline sous H_2 avec catalyseur. Quantifier expérimentalement la fraction de coke pour valider cette approche est une perspective intéressante, qui aurait également l'avantage d'accéder aux compositions CHONS de cette fraction, données qui manqueront pour la suite de l'étude (voir partie 2). Une extraction au THF de la fraction "non convertie" par exemple serait envisageable, les solubles au THF étant alors le coke, et les insolubles le charbon réellement non converti.

A partir de toutes ces hypothèses, les équations différentielles présentées en partie 1.1 ont été résolues. L'optimisation des paramètres cinétiques a été effectuée en définissant la fonction objectif F à minimiser ci-dessous, grâce à l'optimiseur d'Excel 2003.

$$F = \sum_t \sum_X \left[\left(\frac{[X]_{\text{exp}} - [X]_{\text{simu}}}{[X]_{\text{exp}}} \right)^2 \right]_t \quad \text{Équation 64}$$

Avec :

t	(h)	Temps de réaction
X		X prend les valeurs Vitrinite, Exinite, Inertinite, Charbon*, PAS, AS, HL, DSV, GO, NA, GAZ, HDT selon le schéma présenté en Figure 120.
$[X]_{\text{exp}}$	(%m/m dmmf)	"Concentration massique" en espèce X expérimentale à t
$[X]_{\text{simu}}$	(%m/m dmmf)	"Concentration massique " en espèce X simulée à t

1.3. Résultats et discussion

Les valeurs numériques des paramètres optimisés sont données dans le Tableau 57. Les constantes de disparition de la vitrinite et de l'exinite sont respectivement de 3.221 et de 0.307, ce qui indique que le premier macéral est consommé extrêmement rapidement (10 fois plus) que le deuxième. La réactivité des macéraux sera discutée plus en détails dans le chapitre VI.

	Tétraline H ₂ avec NiMo	Tétraline H ₂ sans NiMo	Undécane H ₂ avec NiMo	Undécane H ₂ sans NiMo	Diéthyl- benzène H ₂ avec NiMo	Tétraline N ₂ avec NiMo	Tétraline N ₂ sans NiMo
k_v	3.2211	3.2211	3.2211	3.2211	3.2211	3.2211	3.2211
k_e	0.3074	0.3074	0.3074	0.3074	0.3074	0.3074	0.3074
k_i	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
k₁	0.0021	0.0021	0.0021	0.0021	0.0021	0.0021	0.0021
k₂	0.9416	0.1816	0.0015	0.0011	0.0023	0.0145	0.0136
k₃	0.2895	0.0373	0.0010	0.0006	0.0010	0.0042	0.0035
k₄	1.4635	0.3351	0.6908	0.4120	0.3997	0.1604	0.0276
k₅	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
k₆	0.5088	0.1383	0.5088	0.1383	0.5088	0.1159	0.0490
k₇	0.2949	0.0802	0.2949	0.0802	0.2949	0.0672	0.0284
k₈	0.2570	0.0699	0.2570	0.0699	0.2570	0.0585	0.0248
k₉	0.0936	0.0254	0.0936	0.0254	0.0936	0.0213	0.0090
k₁₀	0.0020	0.0005	0.0020	0.0005	0.0020	0.0005	0.0002
k₁₁	0.0752	0.0406	0.5000	0.2000	0.3201	0.0476	0.0782
k₁₂	0.0050	0.0027	0.0332	0.0133	0.0213	0.0032	0.0052

Tableau 57 : Paramètres cinétiques optimisés. En bleu les paramètres simulés, en noir les paramètres déduits par hypothèse.

La constante de formation du coke, k_1 , est de 0.0021 h^{-1} , c'est-à-dire que la formation du coke est un phénomène beaucoup plus lent que la disparition des macéraux dont on vient de parler. Il est intéressant de comparer également k_1 à k_2 et k_3 , puisque ces trois réactions rendent compte de la sélectivité de la disparition de l'espèce charbon*. Cette sélectivité est très largement impactée par les conditions opératoires, qu'il s'agisse du solvant ou de la pression d'hydrogène et du catalyseur, ce que montre le Tableau 58 grâce aux rapports k_2/k_1 et k_3/k_2 .

	Tétraline H ₂ avec NiMo	Tétraline H ₂ sans NiMo	Undécane H ₂ avec NiMo	Undécane H ₂ sans NiMo	Diéthyl- benzène H ₂ avec NiMo	Tétraline N ₂ avec NiMo	Tétraline N ₂ sans NiMo
k₂/k₁	448.4	86.5	0.7	0.5	1.1	6.9	6.5
k₃/k₂	0.31	0.21	0.67	0.55	0.43	0.29	0.26

Tableau 58 : Rapports entre les paramètres cinétiques k_1 , k_2 et k_3 en fonction des conditions expérimentales.

Dans les conditions les plus hydrogénantes, pour lesquelles on a supposé expérimentalement que les teneurs en coke étaient nulles, le rapport très élevé de 448 est théoriquement infini. Dans des solvants non-donneurs, la sélectivité est complètement inversée : le rapport k_2/k_1 inférieur à 1 (ou proche de 1 dans le cas du diéthylbenzène) montre que l'on forme plus de coke que de préasphaltènes. Le modèle montre, comme cela a été établi expérimentalement dans le chapitre IV, que le diéthylbenzène joue un rôle légèrement donneur d'hydrogène puisque la formation de préasphaltènes dans ce cas est légèrement plus rapide (rapport k_2/k_1 de 1.1) que dans le undécane (rapport k_2/k_1 de 0.7).

L'absence d'une forte pression d'hydrogène a également un impact : le rapport k_2/k_1 dans le cas sous N_2 est de 6.9, ce qui plus faible que sous H_2 (448 ou infini). Le solvant seul permet de limiter la formation de coke, mais l'hydrogène gazeux a également un rôle.

Enfin, le rôle du catalyseur est établi quel que soit le solvant ou la phase gaz utilisée : dans la tétraline sous H_2 , le rapport k_2/k_1 est de 448 pour 86 avec et sans catalyseur respectivement, dans le undécane sous H_2 de 0.7 pour 0.5 et dans la tétraline sous N_2 de 6.9 pour 6.5. Le catalyseur permet donc d'accélérer la formation de préasphaltènes, en jouant sur la qualité du solvant.

Les rapports k_3/k_2 , qui montrent la production de fraction HDT par rapport à celle des PAS sont compris entre 0.21 et 0.67. Il semble que plus le solvant est hydrogénant, plus ce rapport diminue : 0.67 dans le undécane, 0.43 dans le diéthylbenzène et 0.21 dans la tétraline. Cela semble a priori étrange. En effet, à ce stade, les formations de HDT et de PAS sont liées : pour former des molécules de PAS issues de la décomposition des macromolécules, il faut former proportionnellement des molécules de HDT qui sont issues de la stabilisation des radicaux. Ce raisonnement fait implicitement l'hypothèse que toutes les molécules de la fraction PAS ont une réactivité homogène, ce qui n'est pas le cas. Les variations de rapport k_3/k_2 relevées en fonction des conditions opératoires viennent probablement de là.

La vitesse de formation des AS dépend des conditions opératoires, à la fois du solvant, de la pression partielle d'hydrogène et du catalyseur (k_4) alors que celles des autres fractions (DSV, GO, NA et GAZ) dont les vitesses sont déterminées par les constantes respectives k_6 , k_7 , k_8 et k_9) ne dépendent que de la pression d'hydrogène et du catalyseur. Cela montre que les asphaltènes jouent un rôle dès les premiers stades de la réaction (moment où le rôle du solvant donneur d'hydrogène est encore prépondérant). Les autres fractions apparaissent majoritairement à des stades où la présence d'un solvant donneur d'hydrogène est moins critique.

Après avoir analysé les résultats et s'être assuré que les constantes de vitesse étaient cohérentes avec les attentes, la suite du travail va consister à évaluer la bonne adéquation entre les données expérimentales et les données simulées grâce à ces paramètres.

La Figure 121 permet de rendre compte de l'évolution des teneurs en coke au cours du temps. Les données expérimentales sont représentées par les points, les données simulées sont en traits pleins.

Les teneurs en coke sont assez bien prédites, compte tenu de l'incertitude expérimentale importante. En effet, les teneurs en coke expérimentales ont été calculées (avec des hypothèses) et non déterminées expérimentalement. Ainsi, les valeurs expérimentales semblent décroître au cours du temps, ce qui paraît difficilement plausible. De plus, la formation de coke ne semble pas impactée par la présence de catalyseur dans les cas de la tétraline sous H₂ et sous N₂, alors que pour le undécane, expérimentalement les écarts entre essais catalytiques et non catalytiques sont importants, notamment à 2h de réaction : 38 et 55 %m/m de coke avec et sans catalyseur respectivement.

Pour un temps donné, le modèle suit bien l'expérimentation : le coke est quasi nul dans la tétraline sous H₂. On en forme un peu plus dans la tétraline sous N₂, de l'ordre de 10%_{m/m}, montrant un léger impact de la phase gaz, qui n'est pas aussi critique que le solvant donneur. Dans le diéthylbenzène, les teneurs en coke sont de l'ordre de 35%_{m/m}, et de 40%_{m/m} dans le n-undécane (avec catalyseur).

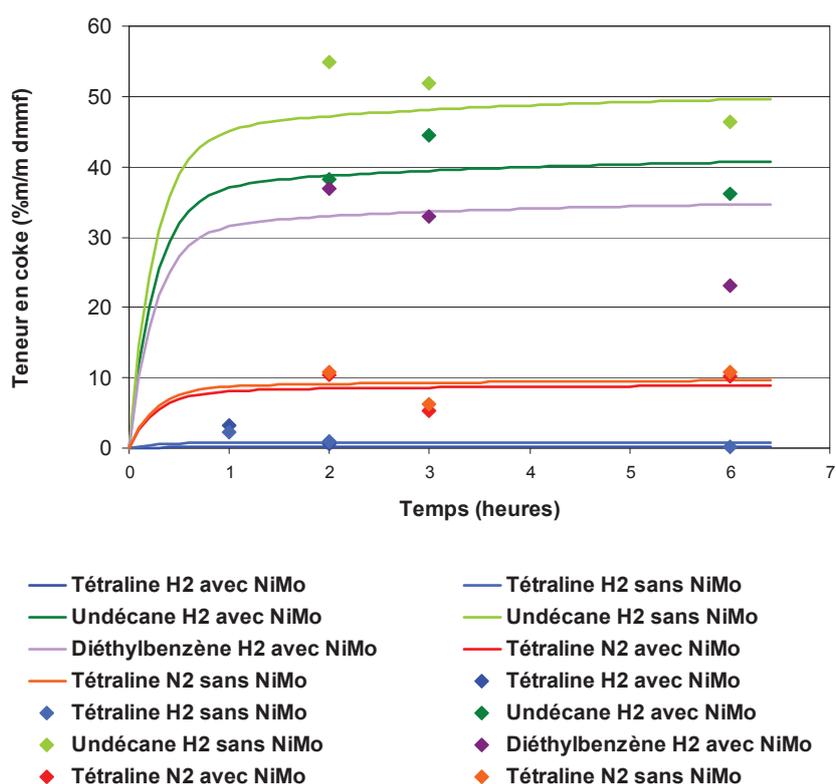


Figure 121 : Évolution des teneurs en coke. Points : valeurs expérimentales. Traits : valeurs simulées.

Les Figure 122 et Figure 123 montrent les résultats obtenus dans la tétraline, sous H₂ et avec catalyseur. Ce sont les conditions pour lesquelles le plus de données expérimentales sont disponibles, et pour lesquelles tous les paramètres ont été optimisés. En conséquence, la simulation suit très bien les résultats expérimentaux, à quelques bémols près évoqués ci-après.

La fraction PAS semble disparaître trop rapidement par rapport à l'expérimentation. Cela s'explique par le fait que ces PAS sont consommés pour faire assez rapidement des AS, HL, DSV, GO, NA et GAZ, dont les teneurs à faible temps de réaction sont déjà relativement élevées : à 2h de réaction, on atteint déjà des rendements de 25%/m en AS, 12%/m en DSV, 9% en GO par exemple. Ce sont ces indices qui ont orienté le schéma réactionnel vers un modèle où la plupart des espèces sont issues des PAS et non consécutivement par ordre de taille (le DSV issu des HL, le GO issu du DSV etc.). Une autre option aurait été de faire apparaître toute la structure à partir du charbon*. Cela a été tenté, mais cette fois-ci les AS, HL, DSV, GO, NA et GAZ étaient formés trop rapidement par rapport à ce qui a été observé expérimentalement.

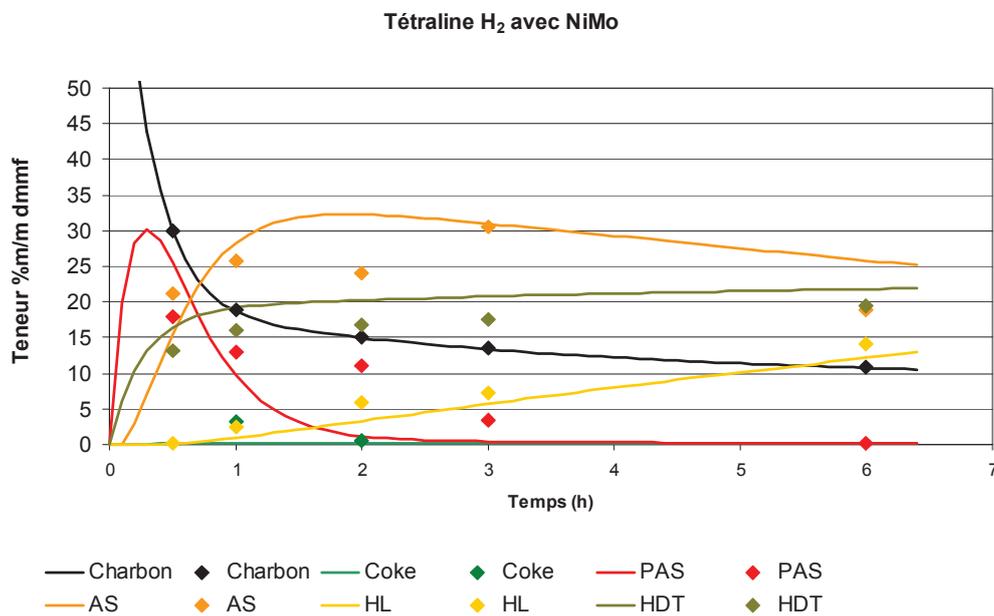


Figure 122 : Profils des teneurs en %/m dmmf au cours du temps pour les essais dans la tétraline sous H₂ avec NiMo : charbon, PAS, AS, HL, HDT. Points : valeurs expérimentales. Traits : valeurs simulées.

Il est également à noter que la fraction HDT est légèrement surestimée. Cela s'explique par le fait que dans les premières minutes de la réaction, il y a soit production de PAS, soit production d'HDT. Pour éviter d'augmenter encore la quantité de PAS déjà surestimée à 0.5h, le modèle doit augmenter la constante de vitesse de formation d'HDT. L'HDT se retrouve alors légèrement surestimé.

Sur la Figure 123, on constate que si les valeurs en DSV, HL et GAZ sont bien prédites, il semble qu'en fin de réaction, les quantités de naphta et de gazole soient légèrement sous-estimées. Cela s'explique peut-être par l'hypothèse qui a été faite pour le modèle de supposer qu'une fois formées, les fractions ne réagissent plus pour donner des produits plus légers et qu'il n'y a pas de surcraquage. Avec un tel schéma cinétique, on aurait sans doute pu prévoir la disparition du DSV au profit du GO et du NA.

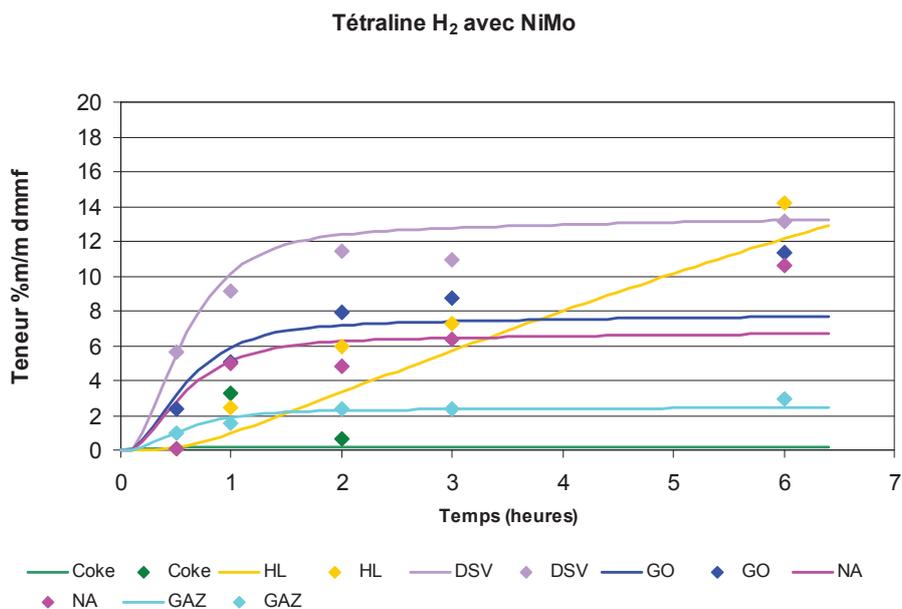


Figure 123 : Profils des teneurs en %m/m dmmf au cours du temps pour les essais dans la tétraline sous H₂ avec NiMo : HL, DSV, GO, NA, GAZ. Points : valeurs expérimentales. Traits : valeurs simulées.

La Figure 124 et la Figure 125 présentent les résultats des essais dans la tétraline sous H₂ toujours, mais cette-fois-ci sans catalyseur. Là encore le modèle permet de bien rendre compte des observations expérimentales. Les PAS disparaissent à nouveau trop rapidement, ce qui résulte de l'hypothèse de formation unique de tous les autres produits à partir de cette espèce. Idéalement, il aurait fallu tenir compte d'une disparition des AS au profit des fractions plus légères, ce qui aurait limité la diminution des PAS, ainsi que la disparition du DSV.

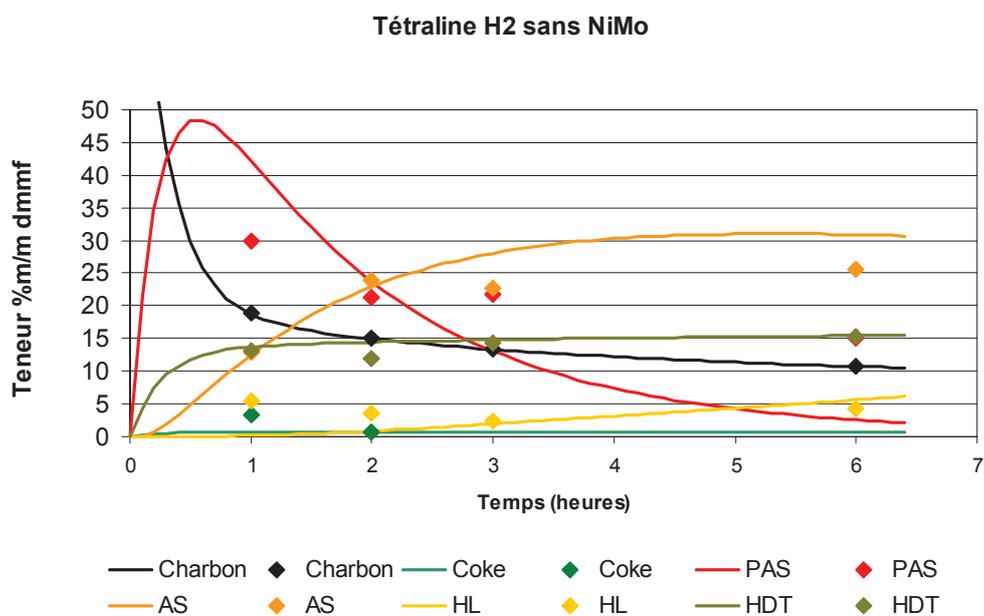


Figure 124 : Profils des teneurs en %m/m dmmf au cours du temps pour les essais dans la tétraline sous H₂ sans NiMo : charbon, coke, PAS, AS, HL, HDT. Points : valeurs expérimentales. Traits : valeurs simulées.

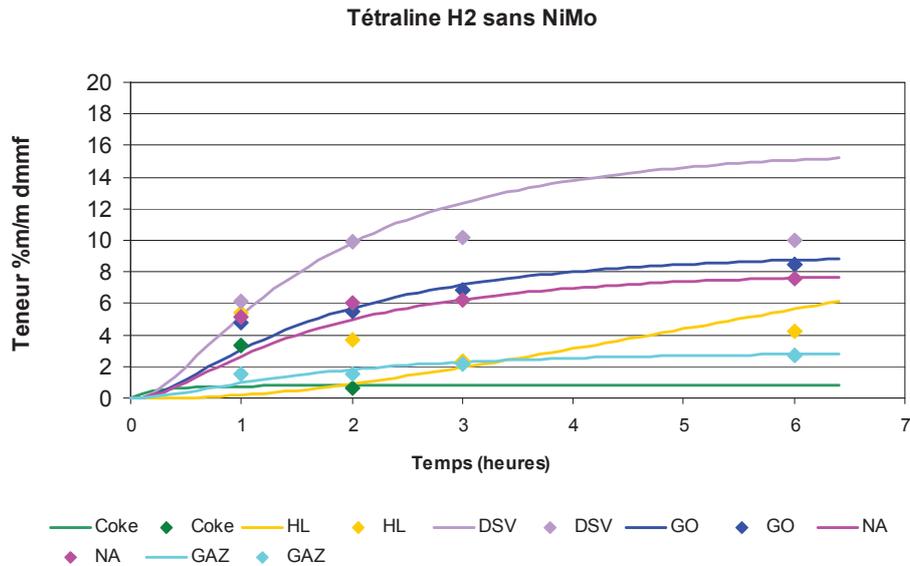


Figure 125 : Profils des teneurs en %m/m dmmf au cours du temps pour les essais dans la tétraline sous H₂ sans NiMo : HL, DSV, GO, NA, GAZ. Points : valeurs expérimentales. Traits : valeurs simulées.

En comparant les Figure 122 et Figure 124, ainsi que Figure 123 et Figure 125, on constate que le modèle rend bien compte de l'effet du catalyseur. En l'absence de celui-ci, les teneurs en PAS atteignent un maximum de 48%_{m/m}, contre 30%_{m/m} dans le cas catalytique.

A présent, la Figure 126 et la Figure 127 représentent le cas des essais dans le n-undécane, sous H₂ avec catalyseur.

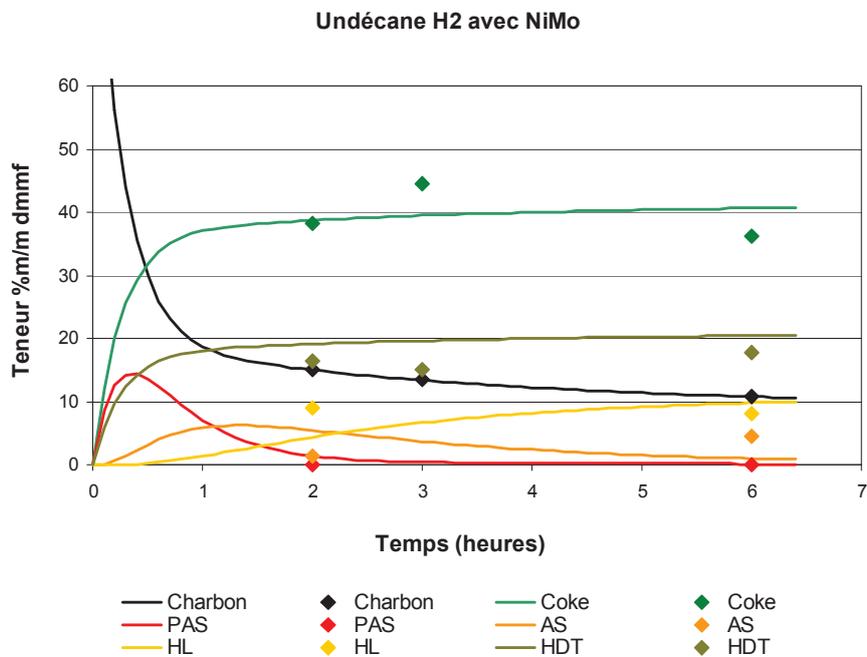


Figure 126 : Profils des teneurs en %m/m dmmf au cours du temps pour les essais dans le undécane sous H₂ avec NiMo : charbon, coke, PAS, AS, HL, HDT.

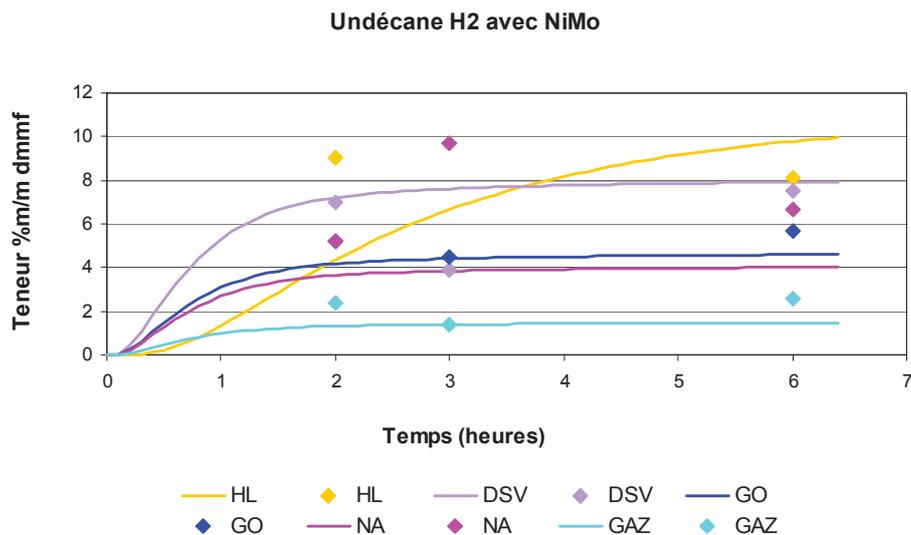


Figure 127 : Profils des teneurs en %m/m dmmf au cours du temps pour les essais dans le n-undécane sous H_2 avec NiMo : HL, DSV, GO, NA, GAZ. Points : valeurs expérimentales. Traits : valeurs simulées.

On constate tout d'abord que le modèle rend bien compte de la formation principale de coke au détriment des préasphaltènes. Toutes les fractions sont assez bien simulées, sauf le cas du naphta. L'explication se trouve au niveau des résultats expérimentaux. Il a déjà été montré dans le chapitre IV que les rendements en naphta étaient probablement surestimés, à cause des incertitudes concernant les produits de dégradation du solvant (voir p185).

Ces observations sont également vraies dans le cas des essais dans le n-undécane sans catalyseur, représenté sur la Figure 128 et la Figure 129.

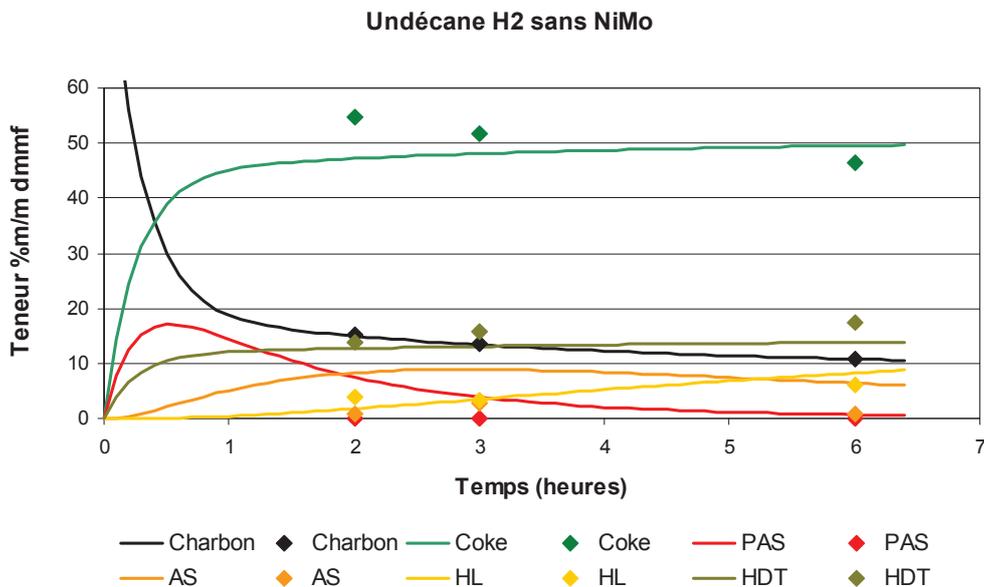


Figure 128 : Profils des teneurs en %m/m dmmf au cours du temps pour les essais dans le n-undécane sous H_2 sans NiMo : charbon, coke, PAS, AS, HL, HDT. Points : valeurs expérimentales. Traits : valeurs simulées.

Undécane H2 sans NiMo

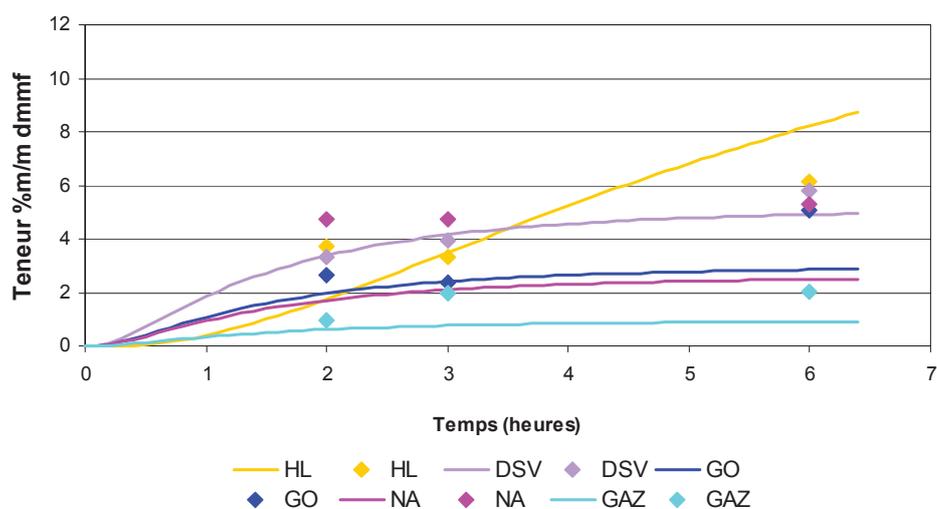


Figure 129 : Profils des teneurs en %m/m dmmf au cours du temps pour les essais dans le n-undécane sous H₂ sans NiMo : HL, DSV, GO, NA, GAZ. Points : valeurs expérimentales. Traits : valeurs simulées.

Dans le cas des essais réalisés dans le diéthylbenzène (Figure 130 et Figure 131), là encore le modèle suit assez bien l'expérimentation pour toutes les fractions, à l'exception du DSV et des AS. En regardant de plus près, il semble que l'erreur soit plus sur les points expérimentaux que sur la modélisation : c'est le seul cas pour lequel les rendements en DSV ne sont pas supérieurs à ceux du GO et du NA. Si les rendements expérimentaux en DSV sont faibles, alors il est probable que les rendements en HL soient trop élevés. Ces derniers sont bien prédits par le modèle, ce qui implique une disparition plus importante des AS à partir desquels les HL sont formées. Cela explique probablement l'écart entre simulation et expérimentation dans le cas des AS.

Diéthylbenzène H2 avec NiMo

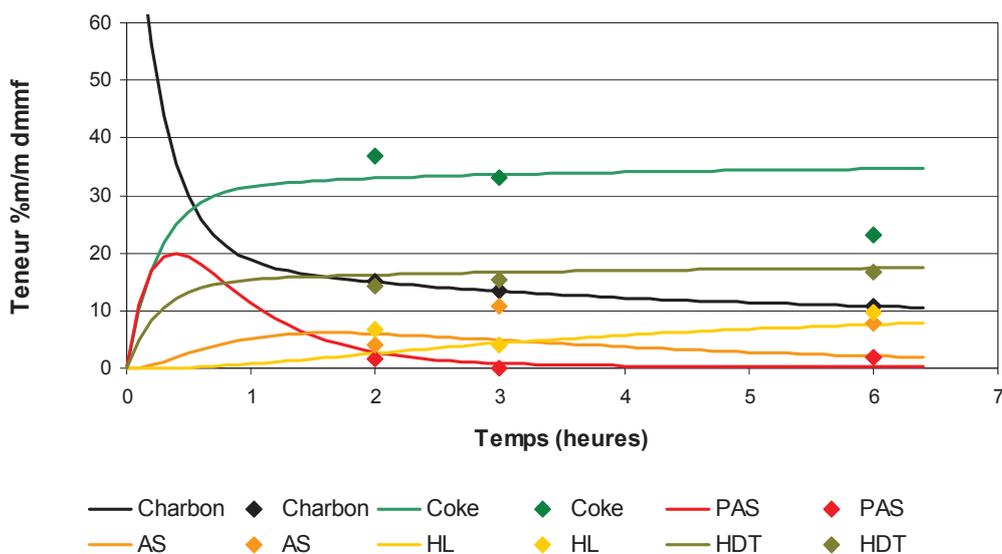


Figure 130 : Profils des teneurs en %m/m dmmf au cours du temps pour les essais dans le diéthylbenzène sous H₂ avec NiMo : charbon, coke, PAS, AS, HL, HDT. Points : valeurs expérimentales. Traits : valeurs simulées.

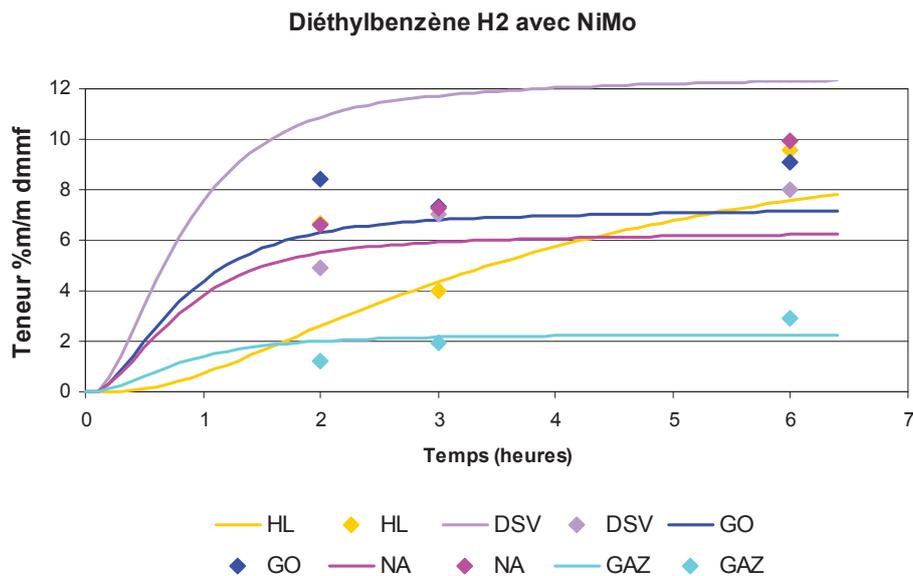


Figure 131 : Profils des teneurs en %m/m dmmf au cours du temps pour les essais dans le diéthylbenzène sous H₂ avec NiMo : HL, DSV, GO, NA, GAZ. Points : valeurs expérimentales. Traits : valeurs simulées.

Enfin, les Figure 132, Figure 133, Figure 134, Figure 135 représentent les cas des essais dans la tétraline sous N₂, avec et sans catalyseur respectivement. Là encore, le modèle suit bien l'expérimentation, aux incertitudes expérimentales près.

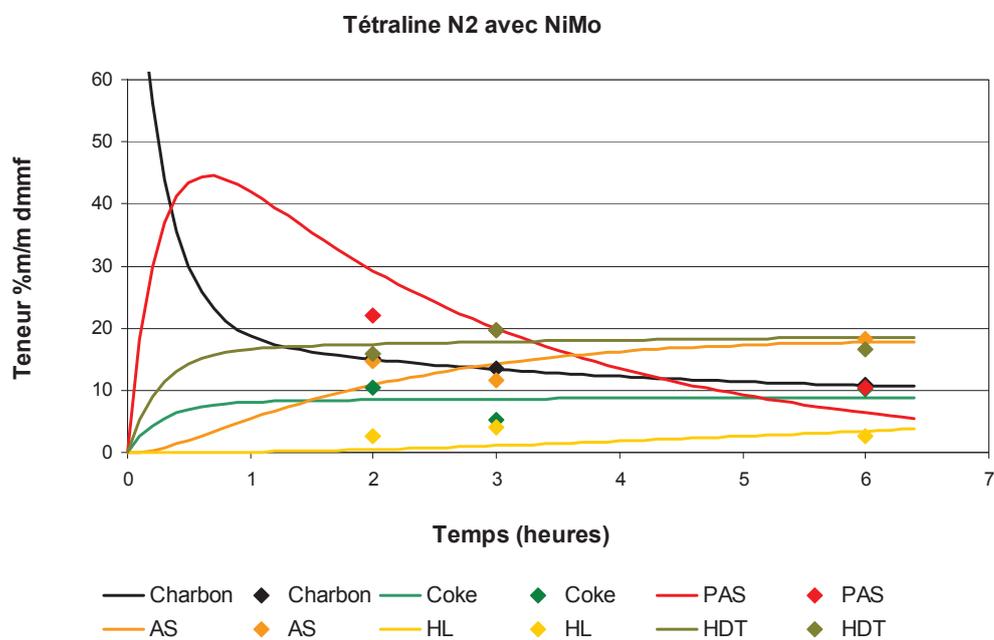


Figure 132 : Profils des teneurs en %m/m dmmf au cours du temps pour les essais dans la tétraline sous N₂ avec NiMo : charbon, PAS, AS, HL, HDT. Points : valeurs expérimentales. Traits : valeurs simulées.

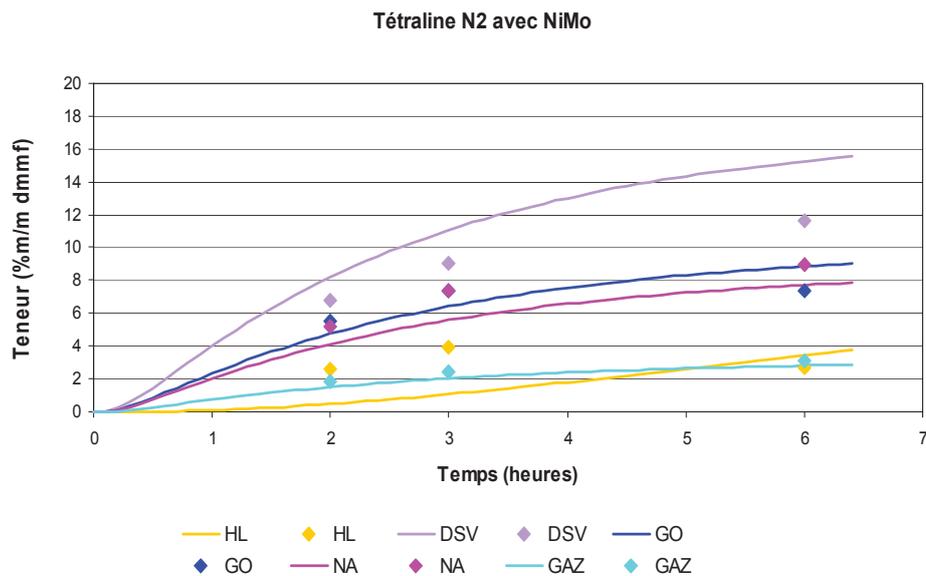


Figure 133 : Profils des teneurs en %m/m dmmf au cours du temps pour les essais dans la tétraline sous N_2 avec NiMo : HL, DSV, GO, NA, GAZ. Points : valeurs expérimentales. Traits : valeurs simulées.

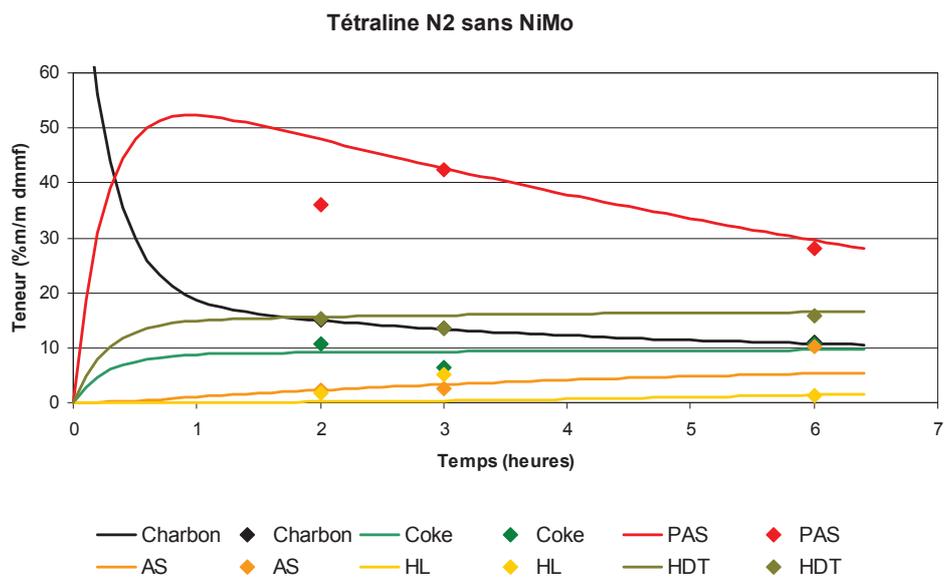


Figure 134 : Profils des teneurs en %m/m dmmf au cours du temps pour les essais dans la tétraline sous N_2 sans NiMo : charbon, PAS, AS, HL, HDT. Points : valeurs expérimentales. Traits : valeurs simulées.

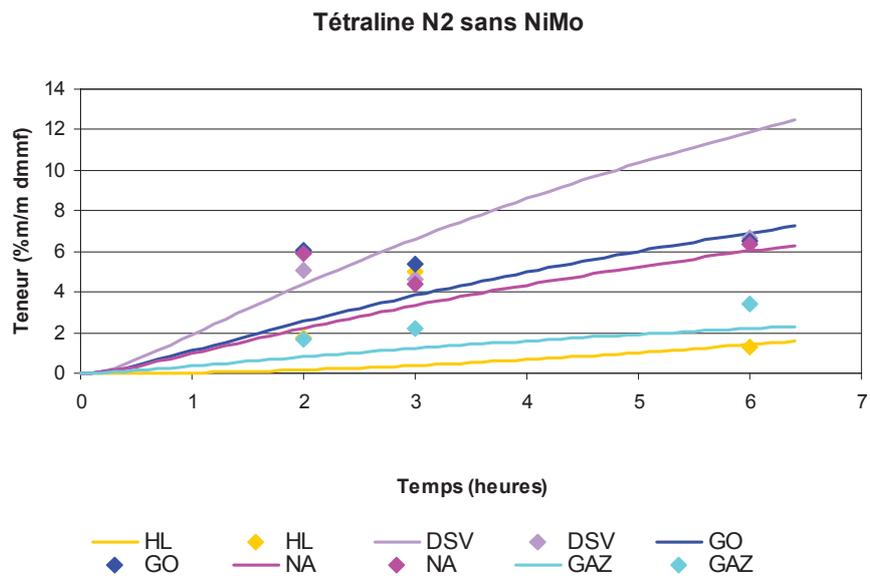


Figure 135 : Profils des teneurs en %m/m dmmf au cours du temps pour les essais dans la tétraline sous N_2 sans NiMo : HL, DSV, GO, NA, GAZ. Points : valeurs expérimentales. Traits : valeurs simulées.

1.4. Conclusion

Le modèle cinétique construit dans cette partie permet de rendre compte de manière satisfaisante des effets du solvant, de la pression d'hydrogène et du catalyseur sur les structures de rendement des produits d'hydroliquéfaction du charbon.

Dans une première étape, les macéraux vitrinite et exinite sont transformés en une espèce charbon*, intermédiaire réactionnel non suivi expérimentalement, avec des constantes cinétiques respectives de 3.221 et 0.347. L'inertinite a été supposée non réactive. Ces constantes sont indépendantes des conditions opératoires (solvant, phase gaz, catalyseur) étudiées ici. Une perspective serait d'intégrer l'effet de température au modèle afin d'évaluer son importance sur cette étape.

Le charbon*, qui disparaît aussitôt formé dans l'approximation à l'état quasi-stationnaire AEQS, génère trois produits : du coke, des préasphaltènes et des produits d'hydrotraitement (HDT). Le coke est formé indépendamment des conditions opératoires étudiées ici (constante de 0021 h⁻¹). Là encore, un effet de température permettrait d'affiner les résultats. En revanche, la formation des préasphaltènes et de l'hydrotraitement est fortement dépendante du solvant, et dans une moindre mesure de la pression d'hydrogène et du catalyseur.

Les AS, DSV, GO, NA et GAZ sont formés à partir des PAS uniquement, ce qui représente une approximation assez importante. En effet au cours du temps, il devrait y avoir formation de DSV à partir des AS, de GO à partir du DSV et ainsi de suite. Ces réactions n'ont pas été prises en compte pour ne pas sur-paramétrer le modèle, mais l'intégration de ces réactions dans le schéma cinétique grâce à davantage de points expérimentaux (principalement à haute température pour permettre le surcraquage et pour accélérer les cinétiques d'hydrotraitement des composés hétéroatomiques les plus réfractaires) représente la suite logique de ce travail. Les constantes cinétiques ont été déterminées sur la base des essais dans la tétraline sous H₂ avec catalyseur, puis les proportions gardées constantes afin de limiter là encore le nombre de paramètres.

Ce modèle, très global, ne permet pas de décrire tous les phénomènes intervenant en hydroliquéfaction du charbon. Pour affiner les résultats, il est nécessaire de découper chacun des lumps (ou fractions) étudiées ici en sous-parties, ce qui va être possible grâce aux compositions CHONS de chacune des fractions. C'est l'objectif de la partie suivante.

2. Cinétique des sous-espèces (CHONS)

2.1. Démarche et schéma cinétique

Dans la partie précédente, le modèle proposé s'attachait à décrire un schéma réactionnel de l'hydroliquéfaction du charbon, en suivant l'évolution au cours du temps des masses des différentes fractions considérées. Dans un second temps, afin d'obtenir davantage d'informations sur la réactivité du charbon, il est nécessaire de définir un regroupement par familles permettant de dissocier la charge et les produits en groupes de molécules de structure physico-chimique et réactivité proches. Comme la caractérisation détaillée de la charge et des effluents n'a pas pu être effectuée selon les mêmes techniques analytiques, la seule possibilité est de considérer un regroupement discret par grandes familles de pseudo-composants constitués à partir de la composition élémentaire des fractions du bilan matière.

La fraction "Coke" par exemple, va être divisée en cinq sous-espèces : C-Coke, H-Coke, O-Coke, N-Coke et S-Coke qui représentent respectivement les masses de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre de la fraction Coke. Il est à noter que si les fractions ont des réalités chimiques, les sous-espèces sont virtuelles, elles n'ont pas de réalité chimique et sont basées uniquement sur la composition élémentaire. Elles permettent de suivre la composition des fractions du modèle.

Idéalement, le même type de schéma réactionnel que celui élaboré dans la première partie du chapitre devrait être utilisé, incluant 14 fractions. Cependant, plusieurs difficultés se présentent. Tout d'abord, les données CHONS des fractions huiles lourdes, asphaltènes et préasphaltènes ne sont pas disponibles directement. En effet, le protocole de séparation des huiles lourdes, asphaltènes, préasphaltènes ne permet pas de séparer directement ces fractions (voir chapitre II), mais une fraction "préasphaltènes" seuls, et une fraction asphaltènes+préasphaltènes. Il est possible d'accéder aux rendements en huiles lourdes et en asphaltènes par soustraction, moyennant une cohérence et une reproductibilité correctes. Or, les calculs sur les données CHONS de ces fractions n'ont jamais pu aboutir à des résultats reproductibles, malgré tous les efforts apportés. De plus, les essais réalisés dans les conditions les plus sévères (notamment les temps de réaction très courts) n'ont pas été distillés selon la même procédure que ceux réalisés à des temps plus longs (séparation d'une fraction 230°C+ au lieu des coupes 230-350°C, 350-450°C et 450°C+). Les rendements en fractions gazole, distillat sous vide etc. étaient alors obtenus par distillation simulée. Si cette manière de procéder donne accès au bilan massique complet, le fait de ne pas séparer physiquement les fractions rend impossible la quantification élémentaire de chaque sous-coupe et donc le bilan élémentaire.

Pour contourner ces difficultés, le modèle a été simplifié en regroupant les fractions préasphaltènes, asphaltènes, huiles lourdes, distillat sous vide, gazole, naphta et gaz en une même fraction appelée "Produits". Cette simplification présente quelques avantages. En effet, la diminution du nombre de paramètres cinétiques va permettre de tenir compte d'une nouvelle fraction, appelée "HYD" pour hydrogène, qui peut provenir soit de la phase gaz, soit du solvant (indistinctement). Les réactions HYD vers Produits et HYD vers HDT sont donc à présent prises en compte. De plus, une réaction Produits vers HDT, qui était supposée nulle dans le cas du bilan globale, est également ajoutée. Le schéma cinétique ainsi obtenu, avec les constantes associées est présenté sur la Figure 136.

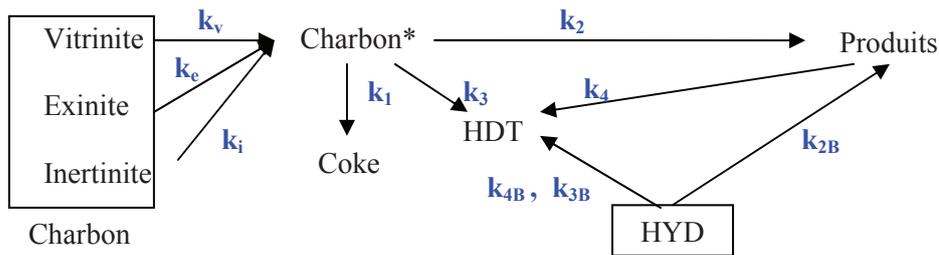


Figure 136 : Schéma du modèle cinétique proposé (pour chaque élément C, H, O, N et S).

Les mêmes hypothèses générales et la même méthode que celles utilisées en première partie ont été employées pour la résolution des équations différentielles et l'optimisation des paramètres. Dans les paragraphes suivants, les résultats pour chaque sous-famille sont présentés, en intégrant leurs particularités inhérentes.

2.2. Hypothèses et résultats pour l'élément carbone

Dans le cas de l'élément carbone, les constantes cinétiques à optimiser sont réduites. En effet, la fraction HYD étant de l'hydrogène pur, les réactions HYD vers Produits et HYD vers HDT n'existent pas (constantes k_{2b} , k_{3b} et k_{4b} nulles).

De plus, les constantes k_v , k_e utilisées sont celles optimisées dans le cas global (première partie de ce chapitre). En effet, la composition élémentaire de l'espèce Charbon* n'est pas connue. Elle est supposée égale à celle du charbon, et chacune des sous-espèces a donc les mêmes constantes k_v et k_e , égales à celles du cas global. La constante k_1 utilisée est également celle optimisée dans la première partie de ce chapitre, afin de réduire le nombre de paramètres.

Finalement dans le cas du carbone, 3 paramètres sont à optimiser par condition opératoire : k_2 , k_3 et k_4 . Les valeurs sont indiquées dans le Tableau 59. Les constantes k_3 sont toutes très faibles et les constantes k_4 nulles. Cela s'explique aisément. En effet, la fraction "HDT" ne contient comme atomes de carbone que ceux provenant du CO_2 et du CO , tous deux produits par les réactions de décarboxylation/décarbonylation qui ont lieu de manière très minoritaires par rapport aux réactions produisant de l' H_2O , du NH_3 et du H_2S . C'est d'ailleurs la raison pour laquelle le terme d'hydrodésoxygénation avait été employé dans les chapitres précédents.

Constantes en h^{-1}	k_v	k_e	k_1	k_2	k_{2b}	k_3	k_{3b}	k_4	k_{4b}
Tétraline H_2 avec NiMo	3.21	0.307	0.0021	0.1408	0	9.00E-04	0	0	0
Tétraline H_2 sans NiMo	3.21	0.307	0.0021	0.128	0	9.40E-04	0	0	0
Undécane H_2 avec NiMo	3.21	0.307	0.0021	0.0017	0	2.83E-05	0	0	0
Undécane H_2 sans NiMo	3.21	0.307	0.0021	0.0008	0	2.69E-05	0	0	0
Diéthylbenzène H_2 avec NiMo	3.21	0.307	0.0021	0.0026	0	3.25E-05	0	0	0
Tétraline N_2 avec NiMo	3.21	0.307	0.0021	0.0134	0	1.20E-04	0	0	0
Tétraline N_2 sans NiMo	3.21	0.307	0.0021	0.0129	0	1.00E-04	0	0	0

Tableau 59 : Constantes cinétiques pour l'élément carbone. En bleu : paramètres issus du modèle présenté en partie I. En rouge : paramètres optimisés ici. En noir : paramètres déduits par hypothèse.

En ce qui concerne les paramètres k_2 , les valeurs obtenues suivent le même "ordre" par rapport aux conditions opératoires que les valeurs du k_2 présentées dans la première partie de ce chapitre, ce

qui est cohérent. Ainsi, la formation de "produits" est plus favorable dans les conditions les plus hydrogénantes (tétraline, H₂ avec NiMo), et la moins favorable dans le solvant le moins donneur d'hydrogène (n-undécane) et sans catalyseur.

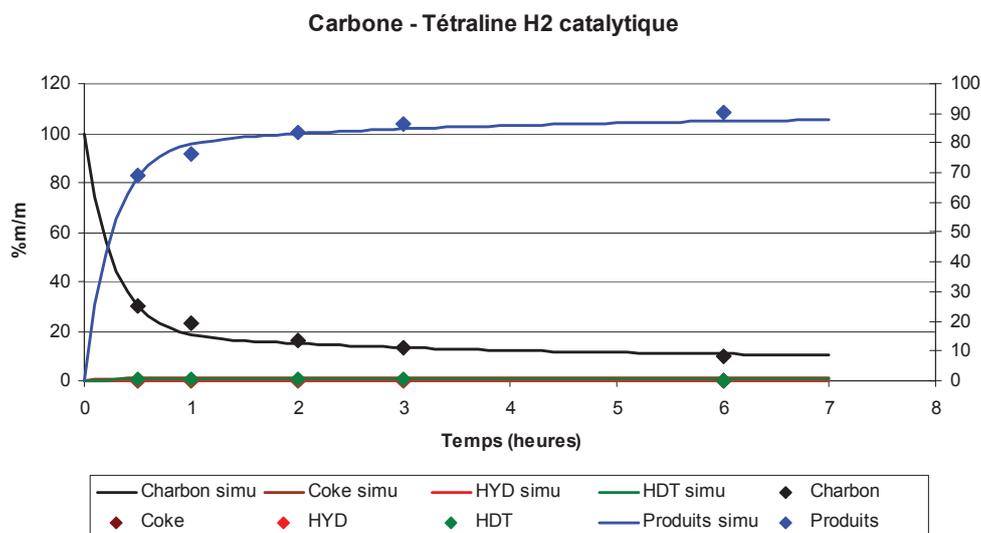


Figure 137 : Profils de répartition des atomes de carbone en %m/m au cours du temps pour les essais dans la tétraline sous H₂ avec NiMo. Points : expérimentation. Traits : simulation.

2.3. Hypothèses et résultats pour les éléments oxygène, azote et soufre

Dans les cas des éléments oxygène, azote et soufre, les constantes k_{2b} , k_{3b} et k_{4b} sont nulles car là-encore, la fraction HYD étant de l'hydrogène pur, les réactions HYD vers Produits et HYD vers HDT n'existent pas. Comme pour le carbone, les constantes k_v , k_e et k_1 utilisées ont été optimisées dans la première partie de ce chapitre. Il s'agit donc ici d'optimiser k_2 , k_3 et k_4 , ce que présente le Tableau 60. Ces constantes dépendent fortement des conditions opératoires et notamment du solvant donneur d'hydrogène.

	k_2 (h ⁻¹)			k_3 (h ⁻¹)			k_4 (h ⁻¹)		
	oxygène	azote	soufre	oxygène	azote	soufre	oxygène	azote	soufre
Tétraline H ₂ avec NiMo	0.12	0.3	1	0.3	0.01	2	0.4	0.1	0.6
Tétraline H ₂ sans NiMo	0.12	0.28	0.5	0.3	0	0.9	0.1	0	0.08
Undécane H ₂ avec NiMo	0.001	0.0006	0.0001	0.025	0.0006	0.002	0.01	0.01	0
Undécane H ₂ sans NiMo	0.0008	0.0004	0.0004	0.012	0.0003	0.0016	0.01	0	0
Diéthylbenzène H ₂ avec NiMo	0.004	0.0018	0.0007	0.035	0.0002	0.004	0.05	0.02	0.03
Tétraline N ₂ avec NiMo	0.09	0.009	0.0016	0.37	0.001	0.006	0.13	0.001	0.1
Tétraline N ₂ sans NiMo	0.07	0.008	0.0015	0.3333	0.001	0.003	0.02	0	0

Tableau 60 : Constantes cinétiques pour les éléments oxygène, azote, soufre. Bleu : issues du modèle présenté en partie I. Rouge : optimisées ici. Noir : déduites par hypothèse.

Les Figure 138 à Figure 143 présentent les résultats pour l'oxygène dans chacune des conditions opératoires, la Figure 145 montre les résultats de l'azote dans le cas de la tétraline sous H_2 avec NiMo à titre d'illustration, de même que la Figure 146 montre les résultats du soufre dans ce même cas.

Les quantités d'oxygène (comme l'azote et le soufre) des fractions HDT et Coke augmentent logiquement au cours du temps et sont bien prédites. Rappelons qu'il ne s'agit pas de concentration en oxygène dans ces fractions, mais d'une répartition des masses d'oxygène entre ces différentes fractions.

Quelles que soient les conditions opératoires, l'oxygène de la fraction "Produits" augmente tout d'abord, ce qui suit la formation de ces fractions. Cette augmentation est essentiellement liée à la présence de solvant donneur d'hydrogène (constante k_2 élevée). Puis, selon les cas, l'oxygène de ces fractions disparaît au profit de la fraction HDT. Cette observation est logiquement très sensible au catalyseur, comme le montrent les valeurs des constantes k_4 dans le Tableau 60.

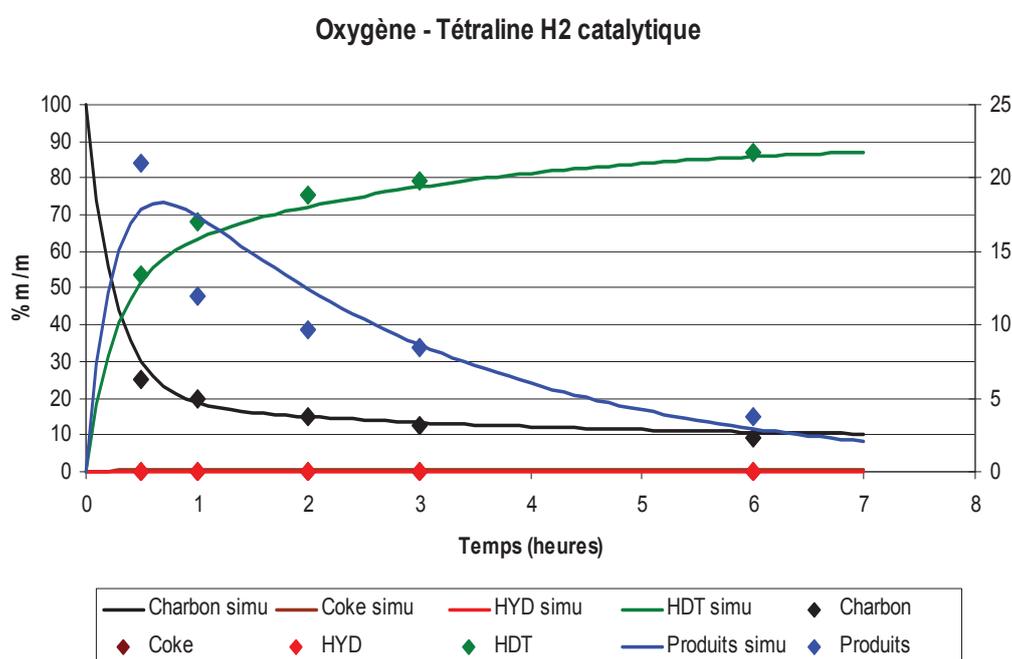


Figure 138 : Profils de la répartition des atomes d'oxygène en %m/m au cours du temps pour les essais dans la tétraline sous H_2 avec NiMo : charbon, coke, Produits, HYD, HDT. Points : valeurs expérimentales. Traits : valeurs simulées.

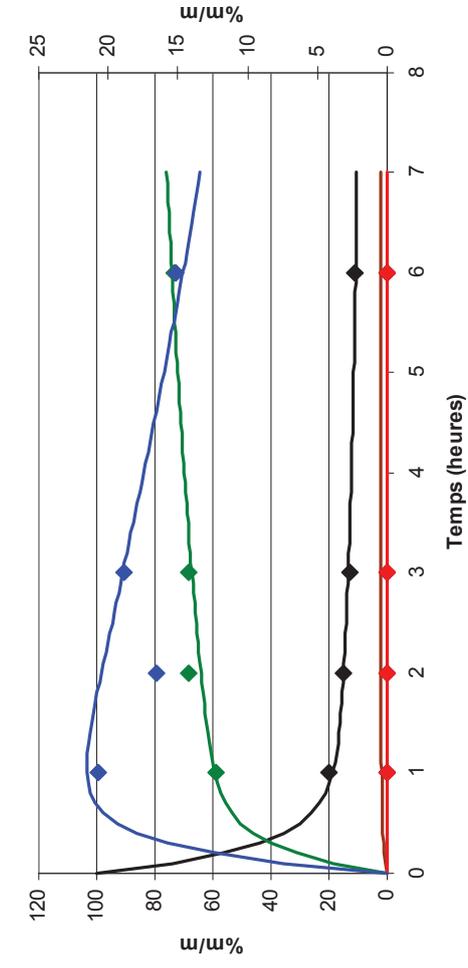


Figure 139 : Profil de l'oxygène – Tétraline H_2 sans NiMo.

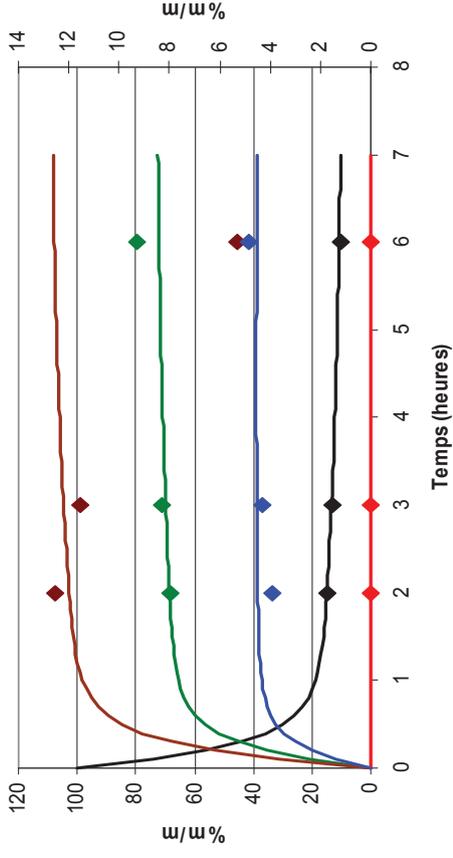


Figure 141 : Profil de l'oxygène – Undécane H_2 sans NiMo.

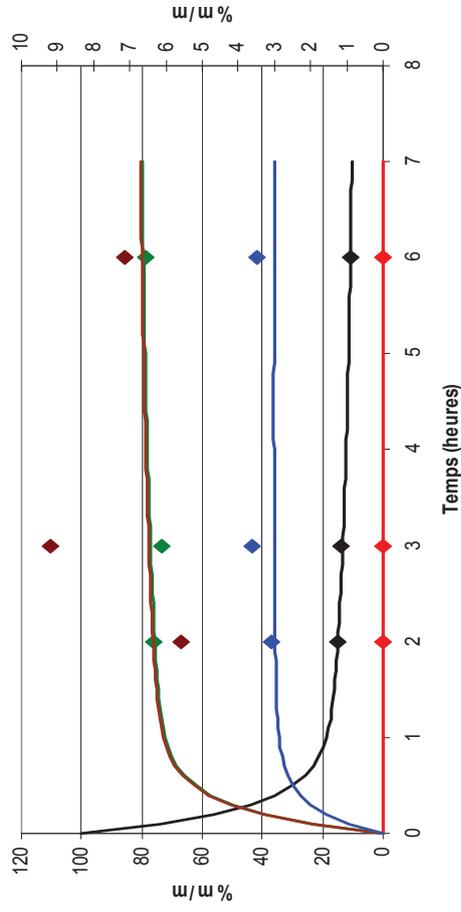


Figure 140 : Profil de l'oxygène – Undécane H_2 avec NiMo.

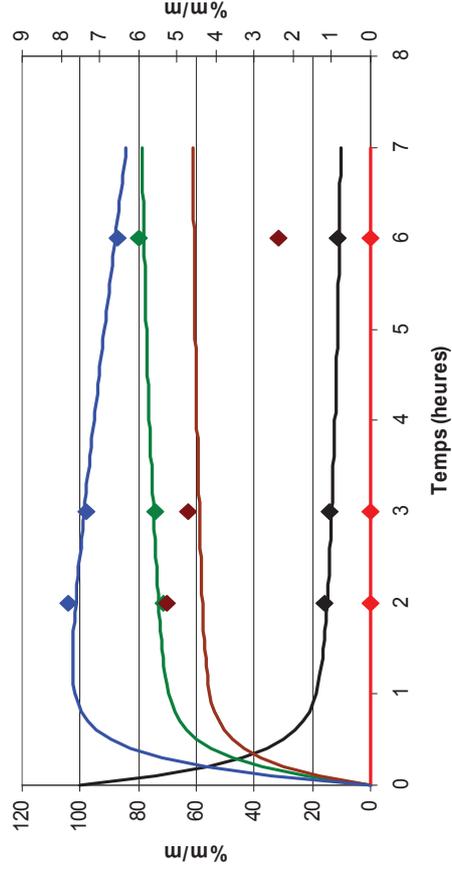


Figure 142 : Profil de l'oxygène – Diéthylbenzène H_2 avec NiMo.



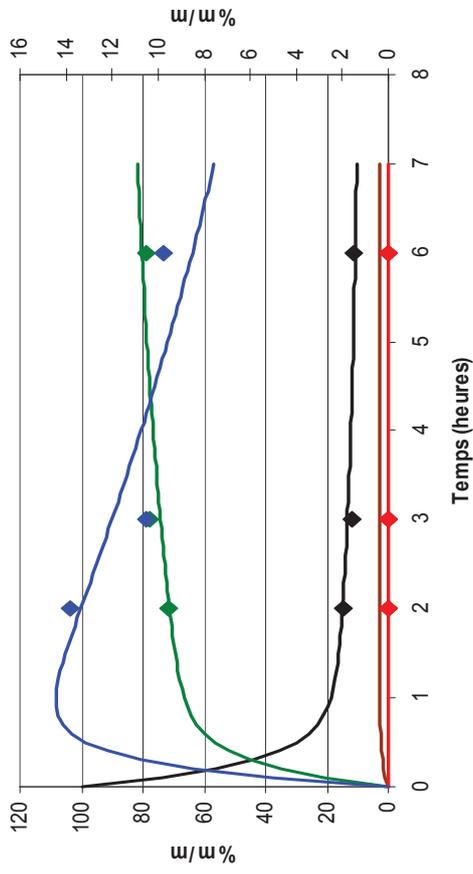


Figure 143 : Profil de l'oxygène – Tétraline N_2 avec NiMo.

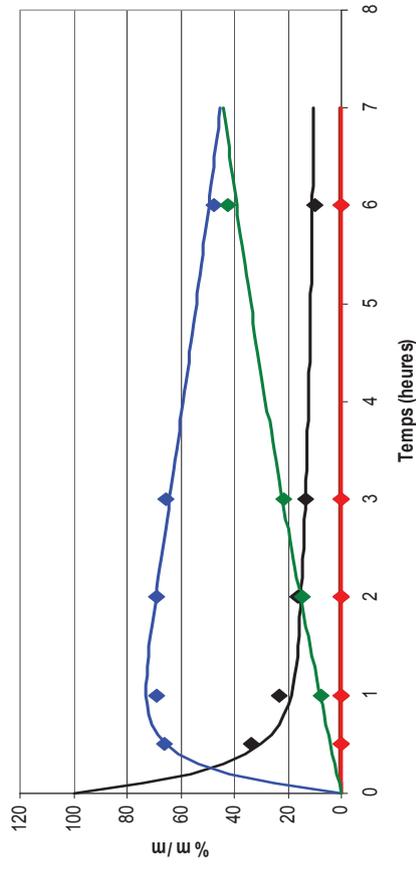


Figure 145 : Profil de l'azote – Tétraline H_2 avec NiMo.

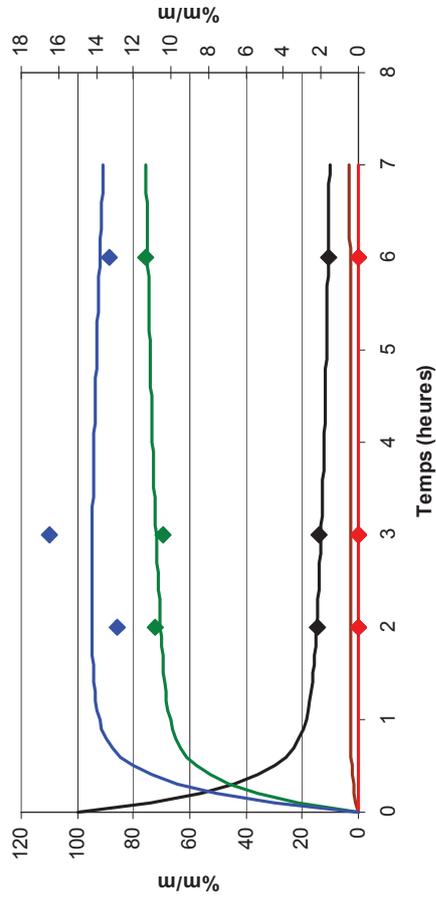


Figure 144 : Profil de l'oxygène – Tétraline N_2 sans NiMo.

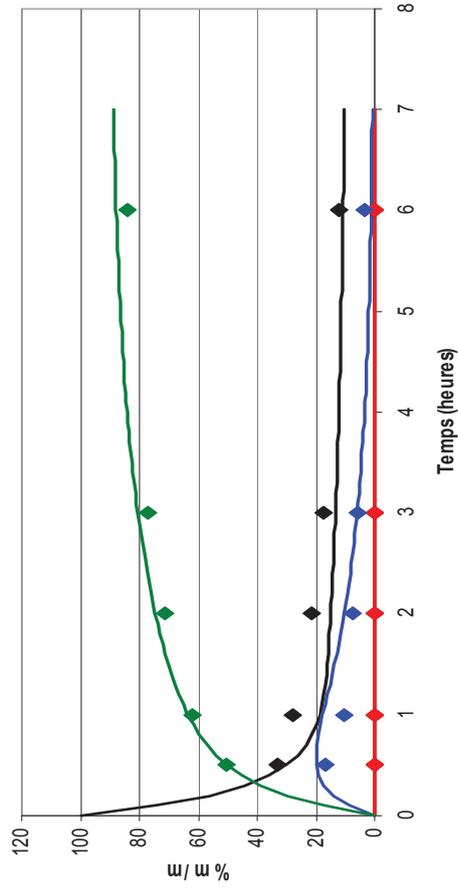


Figure 146 : Profil du soufre – Tétraline H_2 avec NiMo.

2.4. Hypothèses et résultats pour l'élément hydrogène

Après s'être intéressés aux éléments carbone, oxygène, azote et soufre, il reste le cas de l'hydrogène. Comme dans les parties précédentes, les constantes k_v , k_e et k_1 utilisées sont celles optimisées dans la première partie de ce chapitre.

Il a été fait l'hypothèse que la réaction de production de "Produits" à partir de Charbon* était la même pour le carbone et pour l'hydrogène. Les constantes k_2 sont donc celles optimisées dans le cas du carbone. Il a également été supposé que les réactions Charbon* vers HDT et Produits vers HDT n'ont pas lieu dans le cas de l'hydrogène, et donc que les constantes k_3 et k_4 sont nulles.

Les constantes k_{3b} et k_{4b} permettent de rendre compte des réactions de consommation d'hydrogène (indifféremment gazeux ou solvant) pour la formation de la fraction HDT. Or, cette formation est liée par le bilan matière à la formation de la fraction HDT dans les cas oxygène, azote et soufre : deux atomes d'hydrogène pour un atome d'oxygène etc. Ainsi, les constantes n'ont pas été optimisées et la quantité de fraction H-HDT formée est déduite des autres bilans élémentaires.

Finalement, pour l'hydrogène, seule la constante k_{2b} est à optimiser, ce que montre le Tableau 61. On constate que les consommations de la fraction "HYD" pour former de l'HDT dans la première partie de la réaction dépendent largement de la présence d'hydrogène gazeux et de catalyseur, ce qui semble logique.

Constantes en h^{-1}	k_v	k_e	k_1	k_2	k_{2b}	k_3	k_{3b}	k_4	k_{4b}
Tétraline H ₂ avec NiMo	3.21	0.307	0.0021	0.1408	0.0819	0	-	0	-
Tétraline H ₂ sans NiMo	3.21	0.307	0.0021	0.128	0.0236	0	-	0	-
Undécane H ₂ avec NiMo	3.21	0.307	0.0021	0.0017	0.0142	0	-	0	-
Undécane H ₂ sans NiMo	3.21	0.307	0.0021	0.0008	0.0066	0	-	0	-
Diéthylbenzène H ₂ avec NiMo	3.21	0.307	0.0021	0.0026	0.0149	0	-	0	-
Tétraline N ₂ avec NiMo	3.21	0.307	0.0021	0.0134	0.0118	0	-	0	-
Tétraline N ₂ sans NiMo	3.21	0.307	0.0021	0.0129	0.0032	0	-	0	-

Tableau 61 : Constantes cinétiques pour l'élément hydrogène. En bleu : paramètres issus du modèle présenté en partie 1. En rouge : paramètres optimisés ici. En noir : paramètres déduits par hypothèse. En violet : optimisé pour le carbone.

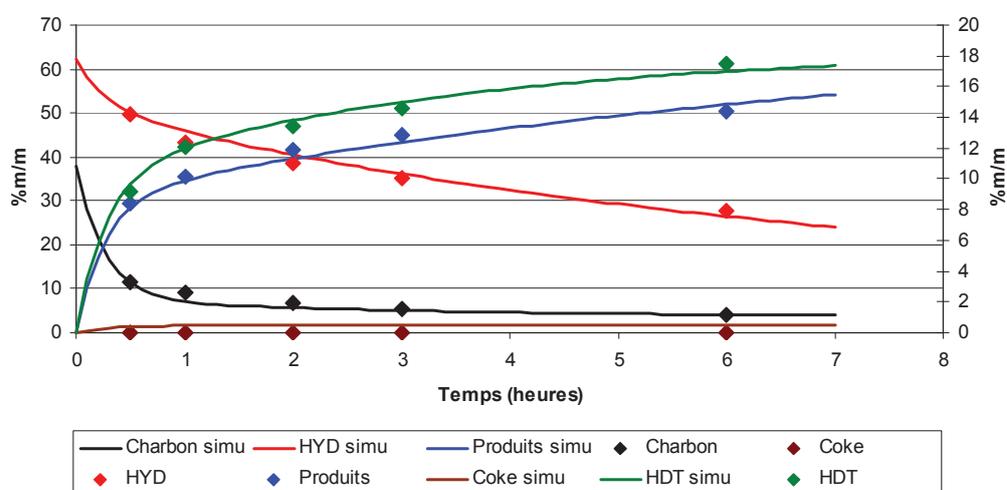


Figure 147 : Profil de l'hydrogène – Tétraline H₂ avec NiMo.

La Figure 147 permet de rendre compte de la qualité des résultats obtenus pour le cas d'une hydroliquéfaction en présence de tétraline et de catalyseur NiMo. On constate que le modèle suit bien les données expérimentales.

2.5. Conclusion

Dans cette partie, un modèle basé sur le regroupement en sous-familles C, H, O, N et S des fractions du bilan matière a été présenté. Les résultats ont permis de représenter de manière satisfaisante les données expérimentales donnant les répartitions des éléments dans ces différentes fractions au cours du temps.

Ce modèle est une première étape très intéressante et de nombreuses perspectives sont possibles. Dans un premier temps, il faudrait s'assurer de la sensibilité des paramètres de manière plus rigoureuse, afin d'éventuellement réduire leur nombre. Ensuite, une grosse part du travail consisterait en une amélioration des données expérimentales : accès aux compositions CHONS de toutes les fractions. En effet, cela permettrait d'obtenir le modèle "complet", c'est-à-dire où la fraction "produits" serait détaillée en préasphaltènes, asphaltènes, huiles lourdes, distillat sous vide, gazole, naphta et gaz comme prévu initialement. Enfin, il serait intéressant de discriminer les participations du solvant et de la phase gaz en intégrant des cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation du solvant. La prise en compte de la température et de la PPH2 sur les constantes cinétiques seraient aussi très importante.

Chapitre VI :

Impact de la nature du charbon

Sommaire

Introduction	239
1. Caractérisation des charbons	240
1.1. Analyses élémentaires	240
1.2. Analyses physiques et composition des cendres	241
1.3. Analyses pétrographiques	242
1.4. Analyses en spectroscopie infrarouge	243
1.5. Conclusion : rang et classification	244
2. Effets sur la structure-rendement des produits	245
2.1. Conversion du charbon	245
2.1.1. Conversion des quatre charbons en fonction du temps	245
2.1.2. Corrélations avec la composition macérale, la teneur en cendres, la teneur en pyrite et la teneur en matières volatiles	247
2.1.3. Modélisation simplifiée	248
2.1.4. Conclusion	251
2.2. Structures de rendement	253
2.2.1. Définition de l'avancement de la réaction	253
2.2.2. Structure de rendements globale	254
2.2.3. Structures de rendements des fractions lourdes	255
2.2.4. Structures de rendement des fractions valorisables	259
2.3. Conclusion	261
3. Effets sur la qualité des produits	262
3.1. Teneurs en hétéroéléments	262
3.1.1. Teneur en oxygène des coupes gazole, DSV et RSV	262
3.1.2. Teneur en azote des coupes GO, DSV et RSV	263
3.1.3. Teneur en soufre des coupes GO, DSV et RSV	264
3.2. Hydrotraitement	266
3.2.1. HDO	266
3.2.2. HDN	267
3.2.3. HDS	267
3.3. Conclusion	268
4. Effets sur les transferts d'hydrogène	269
4.1. Composition du solvant	269
4.2. Échanges d'hydrogène	271
4.2.1. Hydrogène échangé par le solvant	271
4.2.2. Consommation d'hydrogène gazeux	271
4.2.3. Incorporation d'hydrogène dans les produits (hydrotraitement inclus)	272
4.2.4. Accroissement du rapport H/C de la fraction 230°C+	272
Conclusion	274

Introduction

Les résultats présentés dans les chapitres précédents ont été obtenus à partir d'un seul charbon, l'Illinois n°6, couramment employé dans la littérature. Or, il a été établi dans l'étude bibliographique que la nature du charbon avait un impact significatif sur les performances d'hydroliquéfaction [59-62], ce que l'on va s'attacher à établir dans ce chapitre.

Il est important de préciser que l'objectif de ce travail n'est pas de décrire en détails l'impact du charbon sur sa réactivité en hydroliquéfaction. Il s'agit d'une part de valider l'approche expérimentale développée avec le charbon Illinois n°6 sur d'autres charbons, et d'autre part de dégager les points clés et éventuellement bloquants pour une prise en compte de la nature de la charge dans la modélisation cinétique. Idéalement, des corrélations entre propriétés et réactivité pourront être établies, mais cet aspect du travail restera à l'état d'ébauche.

Du fait que l'étude ait été limitée à 3 ou 4 charbons pour des questions de temps, leur sélection s'est révélée assez compliquée. En effet, l'idéal serait de pouvoir corrélérer les caractéristiques physico-chimiques des charbons et leur réactivité en liquéfaction, ce qui demande de découpler chacune des caractéristiques physico-chimiques les unes par rapport aux autres. Par exemple, il aurait été intéressant d'étudier l'impact de la teneur en soufre du charbon sur la conversion tout en conservant les autres caractéristiques du charbon (composition macérale par exemple) identiques ou proches. Cela demande une campagne de caractérisation très poussée en amont de l'étude, sur de multiples charbons, pour ensuite sélectionner ceux présentant les caractéristiques souhaitées. Dans le cas de cette étude, une telle démarche n'a pas été retenue car longue et quelque peu éloignée du sujet. Cela aura pour conséquence de compliquer l'interprétation des résultats.

Dans cette étude, en plus de l'Illinois n°6, charbon "de référence", utilisé dans les autres chapitres de ce manuscrit, trois charbons ont été étudiés : un charbon écossais, un charbon colombien et un charbon sud-africain. Ils ont été choisis pour la diversité de leur provenance géographique impliquant une bonne variabilité de leurs propriétés. Leur provenance précise (région, mine, âge du bassin) et les conditions d'extraction (profondeur, traitement avant conditionnement) ne sont pas connues. Dans la partie 1 de ce chapitre, leurs différences physiques et chimiques seront détaillées.

Pour chacune de ces charges, trois essais ont été réalisés, à iso-température (400°C), iso-pression d'hydrogène (16 MPa) et pour trois temps de réaction (2h, 3h et 6h), avec un rapport massique tétraline/charbon de 1.5/1, et un rapport massique catalyseur (NiMo/Al₂O₃)/charbon de 0.24/1. Ces ratios sont rapportés au charbon sec : 70g de charbon sec ont donc été utilisés par essai, impliquant une légère différence de masse en base dmmf, puisque les taux de cendres varient entre les 4 charbons.

Ces essais permettent d'étudier l'impact de la nature du charbon d'abord sur la structure rendement des produits d'hydroliquéfaction qui sera exposée en partie 2, puis l'impact sur la qualité de ces produits, en partie 3. Finalement, l'impact de la nature du charbon sur les échanges d'hydrogène sera abordé en partie 4.

1. Caractérisation des charbons

Il a été montré dans le chapitre I que le terme générique de charbon regroupe un ensemble de matériaux dont l'hétérogénéité provient d'une part de la provenance géographique et des composés organiques dont ils sont issus, et d'autre part des conditions de houillification qu'ils ont subies, et de leur degré de maturité notamment. Composé d'une fraction minérale et d'une fraction organique, un charbon peut être entre autres caractérisé par son rang [9,10].

Pour cette étude, les caractérisations effectuées sur les charbons sont les suivantes : analyses élémentaires, analyses physiques, analyses pétrographiques et analyses par spectroscopie infrarouge. Ces analyses devraient permettre de différencier les charbons en vue d'une corrélation avec leur réactivité en liquéfaction.

Il est à noter que l'Illinois n°6 est un charbon bien connu de la littérature. Une revue récente présente les différentes caractérisations ayant été réalisées sur ce charbon [178]. Cependant, bien que de même provenance, des différences compositionnelles ont été relevées entre le charbon Illinois n°6 utilisé dans ces travaux et celui de la littérature. Ainsi, l'Illinois n°6 utilisé pour ces travaux semble beaucoup plus riche en cendres que celui de la littérature (*Argonne program*). Ces différences peuvent provenir d'une différence sur le lieu précis d'extraction (veine, mine), ou sur la méthode d'échantillonnage employée par exemple. C'est pourquoi, cette partie ne présentera pas de comparaison directe entre les analyses réalisées durant la thèse et les valeurs trouvées dans la littérature.

1.1. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires CHONS des charbons ont été effectuées sur le charbon séché (sous air, donc partiellement oxydé, voir chapitre II), incluant la fraction minérale. Le complément à 100 de cette analyse est donc composé des métaux de la partie minérale du charbon. Les teneurs présentées dans le Tableau 22 avaient été ramenées par calcul à 100% pour pouvoir être comparées en base sèche et sans cendres. Ce calcul implique une approximation en ce qui concerne la teneur en soufre. En effet, la teneur en soufre mesurée inclut le soufre pyritique (la pyrite a pour formule FeS_2), c'est-à-dire le soufre inorganique. Le soufre "organique" calculé est donc surestimé, notamment dans le cas du charbon Illinois n°6, dont la teneur en fer est plus importante que dans le cas des autres charbons (voir partie 1.2).

		Illinois n°6	Écossais	Colombien	Sud-africain
Teneur en élément (%m/m dmmf)	Carbone	72.91	78.69	78.50	78.32
	Hydrogène	5.91	5.32	5.36	4.63
	Oxygène	16.30	13.86	13.61	14.12
	Azote	1.55	1.68	1.74	2.03
	Soufre	3.33	0.45	0.79	0.90
Rapport atomique H/C		0.97	0.81	0.82	0.71
Rapport atomique O/C		0.19	0.15	0.15	0.15

Tableau 62 : Analyses élémentaires des quatre charbons sélectionnés.

Les charbons colombien et écossais sont proches en termes de composition élémentaire, à l'exception du soufre, dont l'écossais est moins riche (0.45%/m/m contre 0.79%/m/m). Le charbon Illinois n°6 se distingue par une teneur en hydrogène assez élevée (rapport atomique H/C de 0.97), mais également un rapport O/C (0.19) et une teneur en soufre (3.33%/m/m) élevés. Enfin, le sud-africain possède le plus faible rapport H/C (0.71) ainsi que des teneurs intermédiaires en oxygène (14.12%/m/m) et soufre (0.90%/m/m). C'est également le charbon le plus azoté (2.03%/m/m). Les quatre charbons présentent donc une variabilité significative en termes de composition élémentaire.

1.2. Analyses physiques et composition des cendres

Les analyses physiques et la composition des cendres sont données dans le Tableau 63. Là encore, les charbons présentent des variations de propriétés notables. Toutefois, il est difficile d'observer une même tendance pour chaque caractérisation présentée.

Le charbon sud-africain se démarque tout de même, avec la teneur en matières volatiles la plus faible (21.7%/m/m) et le taux de cendres le plus élevé (11.5%/m/m). Le charbon écossais est particulièrement pauvre en cendres (2.6%/m/m), mais, concernant les matières volatiles, il est assez proche de l'Illinois n°6 (de l'ordre de 37 à 39%/m/m). Les pouvoirs calorifiques inférieurs sont dans la gamme 23.5-31.0 MJ/kg, le charbon écossais se démarquant en ayant la valeur la plus élevée. La variabilité de l'humidité n'est pas à prendre en compte puisque les charbons ont été utilisés secs.

En ce qui concerne les éléments présents dans les cendres, on trouve majoritairement le silicium, l'aluminium et le fer, ces trois éléments représentant plus de 90% des cendres pour tous les charbons.

		Illinois n°6	Écos-sais	Colom-bien	Sud-africain	
Teneur en matières volatiles	%m/m	38.8	37.1	33.3	21.7	
Teneur en cendres	%m/m	9.5	2.6	9.4	11.5	
Teneur en humidité	%m/m	10.2	6.2	8.6	4.4	
Carbone fixé	%m/m	41.5	54.1	48.7	62.4	
Pouvoir calorifique inférieur	MJ/kg sec	25.9	31.0	23.5	26.6	
Pouvoir calorifique supérieur	MJ/kg sec	27.2	32.1	24.3	27.4	
Teneur en éléments dans les cendres	Si (en SiO₂)	%m/m des cendres	49.3	56.4	61.2	49.4
	Al (en Al₂O₃)	%m/m des cendres	19.0	23.5	19.3	25.6
	Fe (en Fe₂O₃)	%m/m des cendres	18.9	8.8	8.0	6.4
	Ti (en TiO₂)	%m/m des cendres	1.0	2.0	1.8	1.2
	Ca (en CaO)	%m/m des cendres	4.4	2.8	2.6	8.1
	Mg (en MgO)	%m/m des cendres	0.9	1.6	1.9	15
	Na (en NaO)	%m/m des cendres	0.9	1.1	1.0	0.5
	K (en K₂O)	%m/m des cendres	2.3	2.0	2.1	1.0
	S (en SO₃)	%m/m des cendres	3.3	1.5	1.7	4.5
	P (en P₂O₅)	%m/m des cendres	< l.q.	0.3	0.3	1.7
Mn (en MnO₅)	%m/m des cendres	< l.q.	< l.q.	0.1	0.1	

Tableau 63 : Analyses physiques et composition des cendres, l.q. : limite de quantification.

1.3. Analyses pétrographiques

Les analyses pétrographiques des quatre charbons sont présentées dans le Tableau 64. Elles ont été réalisées selon la norme ISO 7404-33 pour l'analyse macérale et ISO 7404-53 pour l'analyse du pouvoir réflecteur, par les laboratoires LAOP (*Laboratories for Applied Organic Petrology*, Tübingen, Allemagne). Les groupes macéraux (appelés ici macéraux) (voir chapitre I) sont des fractions du charbon provenant de débris végétaux différents.

		Illinois n°6	Écossais	Colombien	Sud-africain
Teneur en macéral (en %v/v)	Vitrinite	77.4	69.0	71.0	34.1
	Exinite	10.6	5.2	8.0	4.8
	Inertinite	8.8	24.4	17.0	54.9
Teneur en minéral (en %v/v)	Argiles	0.6	< l.q.	1.4	2.8
	Kaolinite	< l.q.	< l.q.	< l.q.	0.3
	Micas	0.2	< l.q.	< l.q.	< l.q.
	Quartz	0.4	< l.q.	0.8	0.6
	Carbonates	< l.q.	< l.q.	0.4	1.0
	Pyrite	1.8	0.6	1.2	1.4
	Autre	0.2		0.2	0.1
Pouvoir réflecteur de la vitrinite (%)		0.52	0.61	0.64	0.60*
* Les substances lipidiques contenues dans certains macéraux peuvent avoir entraîné un abaissement du pouvoir réflecteur de l'ordre de 0.05%.					

Tableau 64 : Analyses pétrographiques des charbons, l.q. : limite de quantification.

Des différences très marquées peuvent être relevées : le charbon sud-africain contient 34.1%v/v de vitrinite, le charbon écossais 69.0%v/v, le charbon colombien 71.0%v/v et le charbon Illinois n°6 77.4%v/v. Les teneurs en inertinite suivent un ordre inverse.

Les compositions minérales sont également variées, le seul minéral présent dans les quatre charbons étant la pyrite, à des teneurs comprises entre 0.6 et 1.8 %vol/vol, suivant l'ordre charbon écossais < charbon colombien < charbon sud-africain < charbon Illinois n°6.

Le pouvoir réflecteur de la vitrinite (P.R.V.) varie de 0.52 (Illinois n°6) à 0.64 (colombien). Ces valeurs permettent de déterminer le rang du charbon dans certaines classifications (voir partie 1.5).

1.4. Analyses en spectroscopie infrarouge

Les techniques les plus couramment utilisées pour la caractérisation structurale des charbons sont la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la spectroscopie infrarouge (IR) [9,12,16-18]. Dans le premier cas, la sensibilité des signaux aux interférences provoquées notamment par la présence de fer complique la caractérisation, et une approche quantitative n'est pas envisageable sans méthode dédiée, ce qui nécessite dans le cas de cette étude de faire appel à un laboratoire extérieur. Ces analyses n'ayant pas été jugées prioritaires, la RMN n'a pas été utilisée pour déterminer la nature du squelette hydrocarboné des charbons.

La spectroscopie infrarouge a été utilisée, couplée à la technique d'ATR (*Attenuated Total Reflectance*), qui permet d'utiliser l'analyte directement, sans préparation. La Figure 148 illustre le principe de la méthode. Un faisceau infrarouge passe à travers un cristal de manière à être réfléchi au moins une fois sur la surface en contact avec l'échantillon, le rayon pénétrant ainsi les premiers nanomètres de la surface de celui-ci [179].

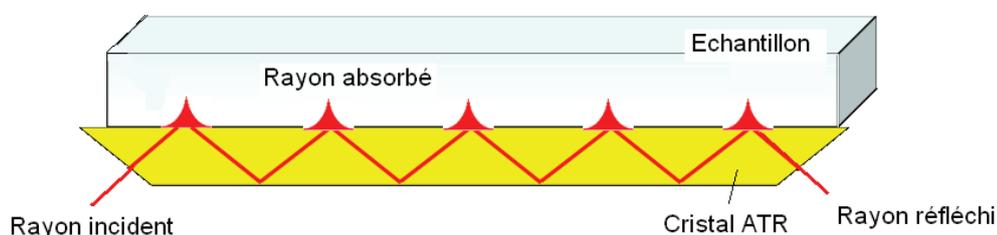


Figure 148 Schéma du principe de l'ATR-IR [179].

Les résultats semi-quantitatifs sont donnés dans le Tableau 65, et les spectres correspondant sont fournis en Annexe 7. Le charbon sud-africain est le plus aromatique, et comporte également le plus de doubles liaisons carbone-oxygène. Ce résultat confirme ce que montre le rapport H/C présenté dans le Tableau 22. De plus, on peut supposer un lien entre l'aromaticité et la composition macérale car le charbon sud-africain possède aussi une teneur en inertinite plus élevée. Cela semble indiquer que l'inertinite est plus aromatique que les autres macéraux, ce que rapporte la littérature [180-182]. Le charbon Illinois n°6 se démarque quant à lui par un grand nombre de liaisons simples oxygène-hydrogène.

	Illinois n°6	Écossais	Colombien	Sud-africain
Double liaison carbone-carbone aromatique	+++	+++	++	++++
Liaison carbone – hydrogène aliphatique	++	+	+	+
Double liaison carbone-oxygène	+	++	++	+++
Liaison oxygène-hydrogène	++++	+	+	+

Tableau 65 : Estimation quantitative de certaines liaisons chimiques par IR/ATR.

1.5. Conclusion : rang et classification

Les données analytiques présentées dans les parties précédentes ont permis de montrer que si les charbons utilisés sont très différents (ce qui devrait permettre d'observer des différences de réactivité), ces différences sont cependant multiples et il sera impossible de les découpler. Néanmoins, il est intéressant de se référer aux systèmes de classement existants dans la littérature.

Tout d'abord, les quatre charbons ont été placés dans un diagramme de Van Krevelen, qui donne en abscisses le rapport atomique oxygène/carbone et en ordonnées le rapport atomique hydrogène/carbone (Figure 149). Les indications de rang dans ce graphique sont approximatives et ne permettent pas de conclure de manière définitive sur le rang des charbons. Ceci est d'autant plus vrai que les analyses CHONS utilisées ici ont été réalisées sur le charbon sec (légèrement oxydé), ce qui augmente le rapport O/C. En toute rigueur, il faudrait utiliser les rapports O/C et H/C déterminés à partir du charbon brut, moyennant une correction de l'humidité. Cette méthode n'a pas été retenue car l'idée était de comparer les charges utilisées en liquéfaction, telles qu'oxydées, et non les charbons eux-mêmes. Ainsi, la Figure 149 montre que le charbon Illinois n°6 "sec" semble le moins mature des quatre charbons sélectionnés, les trois autres étant (dans ce système) relativement proches.

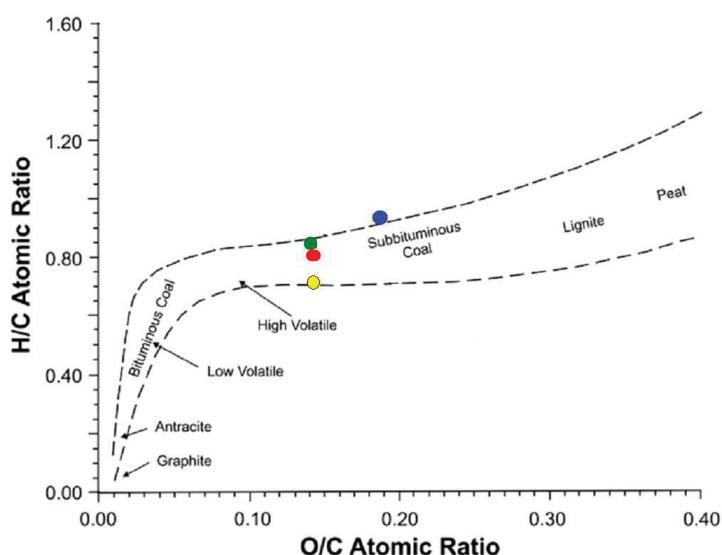


Figure 149 : Place des quatre charbons dans le diagramme de Van Krevelen. Bleu : charbon Illinois n°6, Rouge : charbon écossais, Vert : charbon colombien, Jaune : charbon sud-africain.

Selon la norme française NF M10-003, les quatre charbons sont des flambants B. Le fait qu'ils appartiennent à la même catégorie selon ce classement ne signifie pas forcément qu'ils vont avoir une réactivité proche : les différences compositionnelles qui ont été exposées précédemment semblent significatives. Le domaine d'étude a été restreint aux charbons flambants B car ils sont propices à la liquéfaction. En effet, ils sont suffisamment matures pour que les matériaux qui les constituent aient été partiellement désoxygénés, faisant diminuer le rapport O/C. Un rapport O/C faible est idéal, car l'hydrotraitement à effectuer sur les liquéfiats est ainsi réduit ainsi que la consommation d'hydrogène. Les charbons ne doivent pas non plus être trop matures pour que leur structure aromatique ne soit pas trop condensée et donc trop difficile à transformer. Cela se traduit par un rapport H/C relativement élevé.

2. Effets sur la structure-rendement des produits

Les effets du type de charbon présentés dans cette partie concernent l'impact de la nature du charbon sur la conversion ainsi que les structures de rendement, en fractions lourdes tout d'abord, puis en fractions valorisables.

2.1. Conversion du charbon

2.1.1. Conversion des quatre charbons en fonction du temps

La conversion des quatre charbons (insolubles à l'acétone) en fonction du temps de réaction est présentée sur la Figure 150.

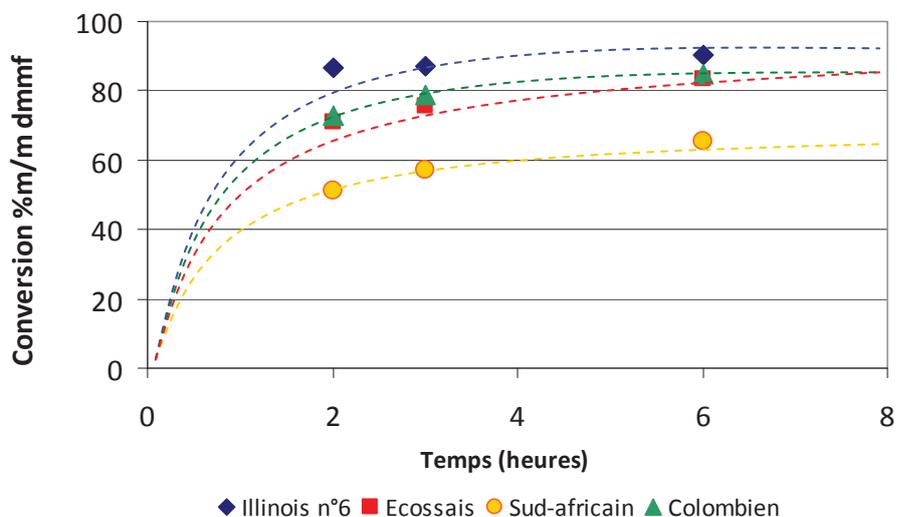


Figure 150 : Conversion des quatre charbons en fonction du temps (400°C, 16 MPa).

L'allure de ces courbes, représentée approximativement en pointillés sur la Figure 150, permet de faire deux constats :

- Chaque charbon semble avoir une conversion maximale propre : environ 63, 84, 85 et 91%*m/m dmmf* pour le charbon sud-africain, le charbon écossais, le charbon colombien et le charbon Illinois n°6 respectivement.
- Le temps nécessaire pour atteindre ce maximum n'est pas le même : alors qu'à 2h de réaction, le charbon Illinois n°6 semble déjà avoir atteint son maximum de conversion,

le charbon sud-africain n'atteint son maximum qu'à tout juste 6h. Pour les deux autres charbons (écossais et colombien), le maximum est atteint entre 3 et 6 heures.

Avant d'aller plus loin dans l'exploitation des résultats, il convient d'effectuer quelques rappels. Dans les chapitres précédents, un schéma réactionnel avait été proposé, basé sur les résultats de la littérature et observés au cours de ce travail. La Figure 151 présente ce schéma réactionnel. Il est constitué de deux étapes : une étape de dissolution, qui sera appelée dans la suite de ce travail étape 1, et une étape de conversion, qui sera appelée étape 2.

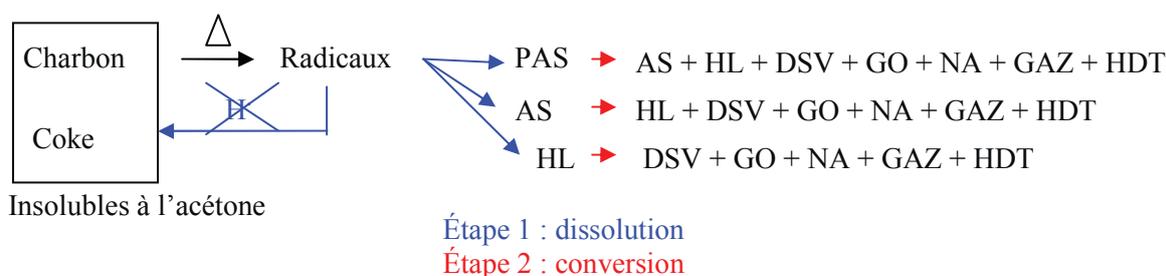


Figure 151 : Schéma réactionnel proposé en chapitre IV, d'après la littérature et les résultats expérimentaux obtenus.

Dans les chapitres précédents, il avait été montré que la conversion permettait de rendre compte de l'étape 1 de dissolution du charbon, lors de laquelle les ponts éthers ou sulfures des macromolécules de charbon sont rompus (essentiellement thermiquement) pour former des produits primaires lourds. Le fait que le maximum de conversion dépende du charbon montre que les différences de composition de celui-ci conduisent à l'existence de fractions du charbon plus ou moins réactives, certaines semblant totalement réfractaires.

Or, on peut considérer plusieurs types de fractions dans le charbon. Tout d'abord les différents macéraux sont un fractionnement lié aux composés dont le charbon est issu (type de plantes par exemple). Il est également possible d'envisager un fractionnement lié à la volatilité, en distinguant les matières volatiles du reste du charbon. Enfin, bien que la conversion ne soit basée que sur la fraction organique, la fraction minérale pourrait jouer un rôle sur les conversions. Afin d'étudier quel critère impacte le plus la conversion, la partie 2.1.2 présente les corrélations entre les caractéristiques physico-chimiques des charbons et leur réactivité.

D'autre part, le fait que le temps nécessaire pour atteindre le maximum de conversion soit variable d'une charge à l'autre signifie que chaque fraction du charbon réagit selon une cinétique propre. Cela pose un problème quand à l'interprétation des résultats. En effet, dans les chapitres précédents, dont les points expérimentaux ont été réalisés uniquement avec le charbon Illinois n°6, l'étape de dissolution du charbon, que l'on considère terminée lorsque la conversion a atteint son maximum, était relativement rapide (inférieure à 2h), ce qui permettait de relativement bien la distinguer de l'étape 2 de transformation des produits primaires en fractions valorisables. En ce qui concerne les autres charbons, et notamment le sud-africain, cette distinction ne sera pas aussi aisée. On comprend également que comparer les essais à un même temps de réaction se révèle compliqué. Afin de contourner cette difficulté, un "avancement" de la réaction a été défini, permettant de comparer les essais à iso-conversion du charbon. Les explications quand à la définition de l'avancement sont données en partie 2.2.1.

2.1.2. Corrélations avec la composition macérale, la teneur en cendres, la teneur en pyrite et la teneur en matières volatiles.

Afin d'expliquer l'allure des courbes présentées en Figure 150, il est nécessaire de comprendre de quelle manière les fractions composant le charbon réagissent. Pour cela, des descripteurs physico-chimiques du charbon (teneur en macéral, teneur en cendres, teneur en pyrite et teneur en matières volatiles) ont été corrélés linéairement à la conversion. Cette démarche est illustrée en Figure 152. Celle-ci présente la conversion en fonction de la teneur en inertinite, pour les points à 6 heures de temps de réaction. Un coefficient de régression R^2 de 0.9888 est ainsi obtenu. Cela montre que la conversion maximale du charbon est directement liée à la composition macérale de ce dernier.

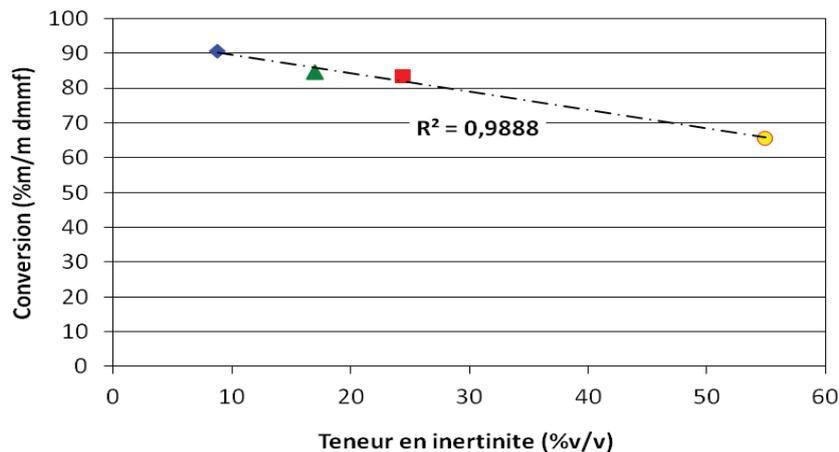


Figure 152 : Corrélation entre la teneur en inertinite et la conversion, pour un temps de réaction de 6 heures. Bleu : charbon Illinois n°6, Rouge : charbon écossais, Vert : charbon colombien, Jaune : charbon sud-africain.

Le Tableau 66 montre les coefficients de régression linéaire obtenus pour les autres descripteurs, aux trois temps de réaction étudiés (2h, 3h et 6h). On confirme que la composition macérale a un rôle clé sur l'étape de dissolution puisqu'à la fois les teneurs en vitrinite et en inertinite présentent des coefficients de corrélation supérieurs à 0.9. Ce résultat est homogène avec la littérature [59,61]. De plus, cela confirme les hypothèses effectuées dans le chapitre V pour décrire la réactivité du charbon Illinois n°6.

Les teneurs en exinite n'ont pas montré de corrélation probante avec la conversion. Les teneurs faibles dans les quatre charbons, comparativement aux teneurs en vitrinite, empêchent probablement de conclure quand à un lien avec la conversion.

De plus, les coefficients de régression ont tendance à s'améliorer avec le temps de réaction. Cela s'explique par le fait que le temps nécessaire pour obtenir la conversion maximale n'est pas le même pour tous les charbons. En d'autres termes, il est plus facile de corréler la composition macérale à la conversion "maximale" atteignable, car les fractions ne réagissent pas toutes à la même vitesse.

Les teneurs en cendres ou en pyrite n'ont pas montré de corrélation linéaire très probante, alors que cela a été observé dans la littérature. Cela peut s'expliquer d'une part par la présence du catalyseur NiMo/Al₂O₃, qui peut masquer l'effet catalytique des cendres. D'autre part, comme discuté au chapitre III, la conversion rend compte de l'étape de dissolution du charbon dont le mécanisme radicalaire est essentiellement thermique. Cette étape est très rapide, et les temps de réaction observés ne permettraient sans doute pas d'évaluer l'impact des cendres.

Enfin, la teneur en matières volatiles présente un coefficient de corrélation compris entre 0.86 et 0.93, ce qui montre qu'il existe un lien entre conversion et teneur en matières volatiles. Ceci s'explique assez facilement : plus le charbon est riche en matières volatiles, plus sa conversion est aisée (et donc élevée).

		Coefficient de régression linéaire R ² pour les points expérimentaux réalisés au temps de réaction :		
		2h	3h	6h
Composition macérale	Teneur en vitrinite (%v/v)	0.8996	0.9579	0.9876
	Teneur en exinite (%v/v)	0.7497	0.6947	0.5980
	Teneur en inertinite (%v/v)	0.9458	0.9886	0.9888
Partie minérale	Teneur en cendres (%v/v)	0.0591	0.0837	0.1439
	Teneur en pyrite (%v/v)	0.0679	0.0308	0.0055
Volatilité	Teneur en matières volatiles (%m/m)	0.8643	0.8910	0.9360

Tableau 66 : Coefficients de régression linéaire pour les descripteurs physico-chimiques des charbons et la conversion.

Il est important de souligner que si ces coefficients de régression linéaire permettent d'établir de manière indubitable le lien entre conversion et composition macérale, ils ne permettent pas d'exclure une corrélation entre la conversion et la teneur en cendres ou en matière volatile. En effet, il pourrait s'agir de corrélations de type exponentielle ou puissance. Le tracé de l'allure des courbes permet de mieux rendre compte d'une éventuelle corrélation. Les graphiques sont disponibles en Annexe 8. On constate que globalement il ne semble pas y avoir d'autre corrélation, ou alors le nombre de points expérimentaux n'est pas suffisant pour en juger.

2.1.3. Modélisation simplifiée

Il est intéressant de détailler davantage le lien existant entre la conversion et la composition macérale, à des fins de modélisation. En simplifiant à l'extrême la forme de l'équation, il a été tenté de rendre compte de la conversion en se basant uniquement sur la réactivité des 3 macéraux qui composent majoritairement les charbons : vitrinite, exinite et inertinite. Chacun de ces macéraux a une réactivité différente et les équations cinétiques utilisées sont toutes d'ordre 1. Il est à noter que l'équation globale traduisant l'évolution de la conversion au cours du temps n'est pas homogène du point de vue des unités, mais ce travail, essentiellement qualitatif, reste très superficiel et les constantes cinétiques déduites doivent être considérées avec précaution, à des fins de comparaison uniquement. De plus, une telle modélisation implique que les macéraux ont des réactivités identiques quel que soit le charbon, ce qui n'est vraisemblablement pas le cas. Encore une fois, il s'agit essentiellement de dégager des tendances.

$$\frac{d[Conversion]}{dt} = k_v[vitrinite] + k_e[exinite] + k_i[inertinite] \quad \text{Équation 65}$$

$d[Conversion]/dt$	(%m/m dmmf)	Vitesse de variation de conversion
$[vitrinite]$	(%v/v dmmf)	Fraction volumique de vitrinite à l'instant t
$[exinite]$	(%v/v dmmf)	Fraction volumique d'exinite à l'instant t
$[inertinite]$	(%v/v dmmf)	Fraction volumique d'inertinite à l'instant t
k_v		Constante cinétique associée à la disparition de la vitrinite
k_e		Constante cinétique associée à la disparition de l'exinite
k_i		Constante cinétique associée à la disparition de l'inertinite

Cette démarche est assez proche de ce qui a été effectué dans le chapitre V de modélisation, sur la base du charbon Illinois n°6. Dans un premier temps, les constantes cinétiques optimisées dans le cas du charbon Illinois n°6 seul, rappelées dans le Tableau 67, ont été appliquées aux quatre charbons.

Une représentation des conversions simulées et expérimentales est donnée sur la Figure 153.

k_v	k_e	k_i
3.22 h^{-1}	0.3 h^{-1}	0 h^{-1}

Tableau 67 : Constantes cinétiques utilisées lors de la modélisation dans le chapitre V, basée sur le charbon Illinois n°6.

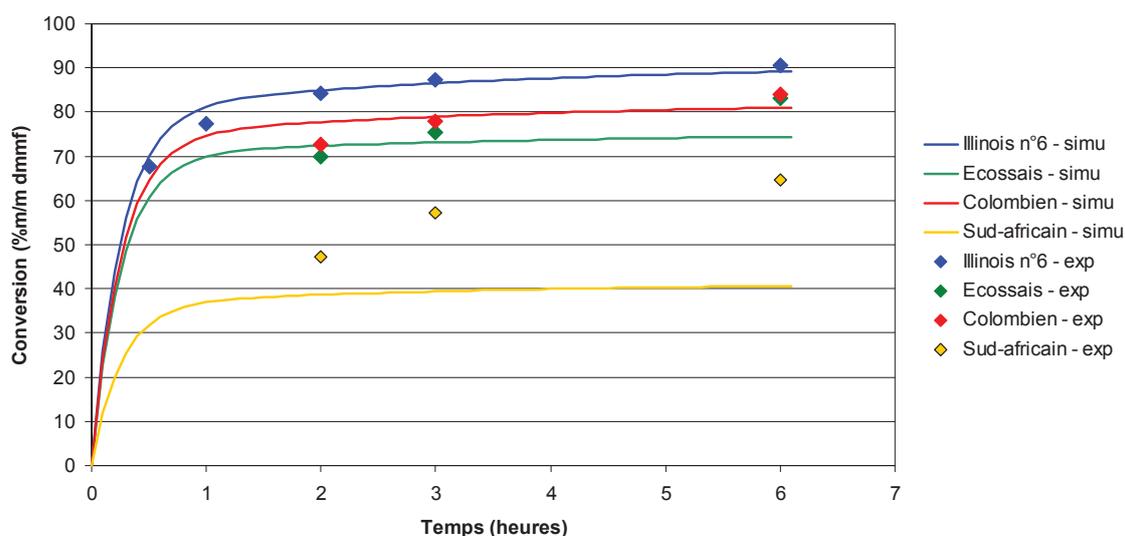


Figure 153 : Simulation Excel de la conversion en fonction de la concentration dans les principaux macéraux.

On constate que, si dans le cas du charbon Illinois n°6, l'hypothèse de l'inertinite non réactive (constante k_i égale à 0) permet de bien rendre compte de la conversion, cela n'est plus aussi vrai dans le cas des autres charbons, et notamment du sud-africain dont l'écart entre la conversion expérimentale à 6h (65% m/m dmmf) et la conversion simulée (40% m/m dmmf) est important.

Pour tenir compte de ce résultat, l'équation 62 a donc été résolue pour l'ensemble des charbons. Puis les conversions simulées à 2, 3 et 6 heures de temps de réaction (ainsi qu'à 0.5 et 1h dans le cas du charbon Illinois n°6) ont été comparées aux conversions expérimentales. La somme des carrés des écarts entre conversion simulée (issue de l'équation 62) et conversion expérimentale a été minimisée en ajustant les coefficients k_1 , k_2 et k_3 grâce à l'optimiseur d'Excel. Les Tableau 69 et Tableau 68 montrent les résultats obtenus. Le premier présente les conversions simulées aux différents temps de réaction et le second les paramètres optimisés. Enfin, la Figure 154 présente le tracé des courbes simulées et les points expérimentaux.

(h ⁻¹)	k _v	k _e	k _i
Coefficients optimisés dans le chapitre V sur la base de l'Illinois n°6 seul	3.22	0.30	0
Coefficient optimisés dans le chapitre VI sur la base des quatre charbons	2.97	0.05	0.10

Tableau 68 : Paramètres cinétiques de transformation des macéraux du charbon.

Teneur simulée (%v/v)		Temps de réaction				
		0.5h	1h	2h	3h	6h
Charbon Illinois n°6	Vitrinite	13.8	2.4	0.1	0.0	0.0
	Exinite	10.7	10.4	9.9	9.4	8.0
	Inertinite	8.6	8.2	7.4	6.6	4.9
Charbon écossais	Vitrinite	12.1	2.1	0.1	0.0	0.0
	Exinite	5.1	5.0	4.7	4.5	3.9
	Inertinite	23.5	22.3	20.1	18.1	13.2
Charbon colombien	Vitrinite	12.7	2.2	0.1	0.0	0.0
	Exinite	8.1	7.9	7.5	7.1	6.1
	Inertinite	16.8	16.0	14.4	12.9	9.5
Charbon sud-africain	Vitrinite	6.3	1.1	0.0	0.0	0.0
	Exinite	5.0	4.9	4.6	4.4	3.7
	Inertinite	55.6	52.7	47.5	42.8	31.3

Tableau 69 : Évolution des compositions simulées pour les quatre charbons en fonction du temps.

D'après ces constantes cinétiques, la vitrinite serait le plus réactif des trois macéraux, ce qui est proche de ce qui a été observé dans la littérature [183-185]. Quel que soit le charbon, la quasi totalité de la vitrinite est convertie en moins de 2h.

L'inertinite présente une constante cinétique non négligeable, ce qui montre que l'hypothèse faite dans le cas du charbon Illinois n°6 n'est pas valide pour tous les charbons. C'est principalement la dissolution d'une partie de l'inertinite qui permet à la conversion des charbons d'augmenter après 2h de réaction, temps auquel la vitrinite a disparu ou presque. Cette augmentation de conversion est faible dans le cas du charbon Illinois n°6 car la teneur en inertinite est très faible également (8.8%v/v). En revanche dans le cas du sud-africain, la conversion atteint 62%v/v à 6h, alors que la teneur en inertinite est de 54.9%v/v, ce qui représente une fraction "facilement convertible" de 41.5%v/v. Il serait intéressant d'étudier les sous-groupes de l'inertinite afin d'affiner la compréhension de sa réactivité.

Il est à noter que les constantes cinétiques optimisées ici montrent un ordre de réactivité différent de ce qui a été établi dans le chapitre V de modélisation : l'exinite est moins réactive que l'inertinite, ce qui est très surprenant et certainement faux. Comme les teneurs en exinite dans les quatre charbons sont assez faibles, le modèle rend plus difficilement compte de sa disparition, le paramètre étant beaucoup moins significatif.

Cependant, il convient d'être prudents quant aux interprétations. En effet, il a été considéré dans ce calcul que les macéraux ont la même masse volumique ce qui n'est pas exact. De plus, il est inexact de vouloir associer une constante de réaction à chaque fraction macérale puisque que d'un charbon à l'autre, même de rang proche, ces macéraux n'ont pas des compositions identiques et réagissent donc de manière différente. Il n'est donc pas possible d'utiliser directement les coefficients déduits du chapitre VI.

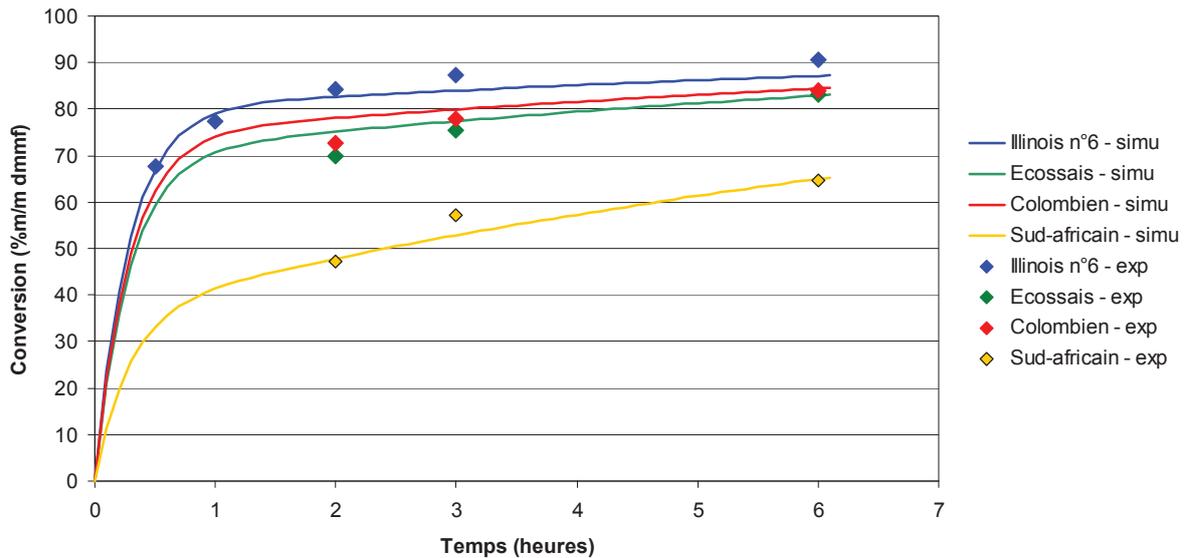


Figure 154 : Simulation avec le jeu de paramètres optimisé sur les quatre charbons (chapitre VI).

2.1.4. Conclusion

Il vient d'être montré que la vitesse de dissolution des charbons pouvait être expliquée par des réactivités différentes au niveau des macéraux. Grâce à trois constantes cinétiques, indépendantes de la charge considérée, il est possible d'évaluer la transformation d'un charbon en préasphaltènes, ce que schématise la Figure 155.

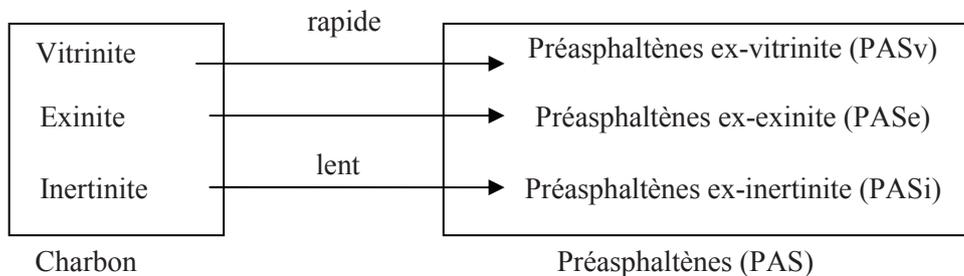


Figure 155 : Schéma cinétique pour représenter l'étape de dissolution des charbons.

Sur cette figure, les macéraux du charbon sont convertis directement en préasphaltènes, ce qui n'est pas exactement comme montré dans les chapitres précédents. Cependant, les essais ayant été effectués dans des conditions fortement hydrogénantes comparables (solvant tétraline, pression d' H_2 de 16 MPa), l'hypothèse simplificatrice de considérer que le charbon est converti directement en préasphaltènes est acceptable (sans formation de coke). La suite de ce travail consiste à s'interroger sur la deuxième étape de l'hydroliquéfaction du charbon, c'est-à-dire la conversion des préasphaltènes en fractions valorisables. Cela revient, en termes de réactivité des différents charbons, à se poser la question suivante : les trois types de préasphaltènes (ex-vitrinite, ex-exinite et ex-inertinite) ont-ils des réactivités comparables pour un charbon donné?

Pour répondre à cette question, il existe deux possibilités. Tout d'abord, il est possible de réaliser davantage d'investigations expérimentales. Il faudrait séparer les macéraux d'un même

charbon et les faire réagir de manière indépendante. Cela a déjà été tenté dans la littérature [11,186] et présente des difficultés importantes. En effet, les macéraux sont séparés soit par gradient de densité, soit par broyage. Ces deux méthodes nécessitent un travail important en amont de l'étude. En ce qui concerne ces travaux de thèse, cela ne sera donc pas abordé.

Il est également possible de s'intéresser aux rendements des différentes fractions issues de la conversion des préasphaltènes, ce qui est abordé dans la partie suivante.

2.2. Structures de rendement

2.2.1. Définition de l'avancement de la réaction

On souhaite donc étudier la réactivité des produits primaires de l'hydroliquéfaction (issus de la dissolution du charbon), que l'on a supposé ici être des préasphaltènes. Cette étude n'est pas simple. En effet, à temps égal l'étape 1. de dissolution des charbons n'est pas au même stade d'avancement. Pour essayer de s'affranchir de cette difficulté, un critère d'avancement de la réaction a été défini.

Ainsi, les résultats pourront donc être comparés à iso-avancement, l'avancement étant défini comme le rapport de la conversion et de la conversion maximale (voir équation ci-dessous). Par hypothèse, la conversion maximale sera considérée comme la conversion obtenue à 6 heures de temps de réaction.

$$\text{Avancement}(t) = \frac{\text{Conversion}(t)}{\text{Conversion}(6h)} \quad \text{Équation 66}$$

Le Tableau 70 présente les avancements pour les points représentés sur la Figure 150. Pour comparer les différents paramètres à iso-avancement, il a été décidé d'étudier le charbon écossais à 2h, le charbon colombien à 2h et le charbon sud-africain à 3h car ils ont alors des avancements comparables (entre 84.9 et 87%). Afin de compléter le jeu de données, le point à 1h pour le charbon Illinois n°6 a été ajouté, son avancement de 85.5% étant inclus dans la fourchette. Dans la suite de ce travail, si aucune indication contraire ne le mentionne, les résultats utilisés pour la comparaison à iso-avancement seront donc issus de ces points.

Charbon	Temps de réaction (h)	Conversion (%m/m dmmf)	Avancement (%)
Illinois n°6	1	77.4	85.5
	2	86.8	95.9
	3	87.0	96.1
	6	90.5	100.0
Écossais	2	70.8	84.9
	3	75.6	90.7
	6	83.4	100.0
Colombien	2	72.8	86.1
	3	78.6	93.0
	6	84.6	100.0
Sud-africain	2	51.0	77.8
	3	57.1	87.0
	6	65.6	100.0

Tableau 70 : Correspondances entre conversion et avancement.

La Figure 156 présente la conversion des quatre charbons en fonction de l'avancement. L'ordre de réactivité observé en fonction du temps est conservé : charbon sud-africain < charbon écossais < charbon colombien < charbon Illinois n°6.

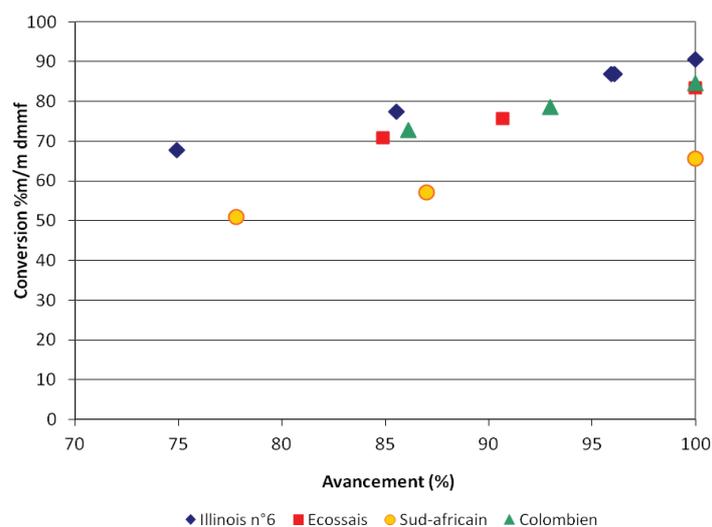


Figure 156 : Conversion en fonction de l'avancement (400°C, 16 MPa).

2.2.2. Structure de rendement globale

La Figure 157 présente les structures de rendement à iso-avancement (85%) pour les quatre charbons. Toutes les fractions du bilan matière sont représentées, rendant la lecture difficile. Pour la suite, les résultats seront séparés en rendement en fractions lourdes (non converti, préasphaltènes, asphaltènes et huiles lourdes), et fractions valorisables (distillat sous vide, gazole, naphta et gaz). Il est d'ores et déjà possible de remarquer que ces structures ne se ressemblent pas, notamment du fait des teneurs en non converti très différentes.

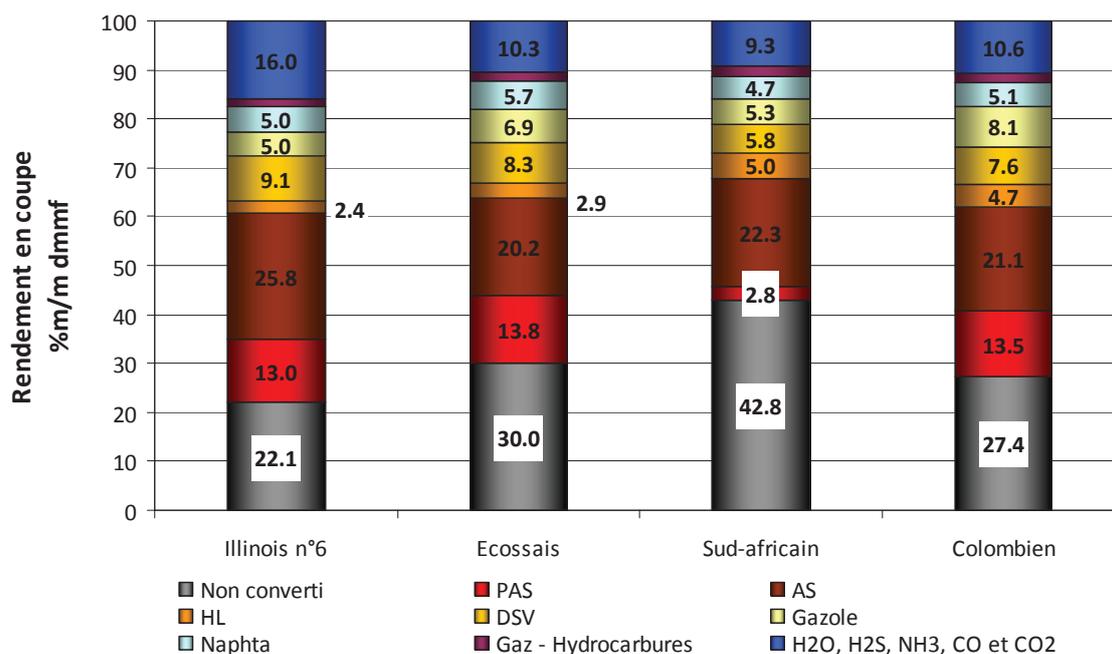


Figure 157 : Structures de rendement des quatre charbons à iso-avancement (85%) (400°C, 16 MPa).

2.2.3. Structures de rendement des fractions lourdes

Les rendements en fractions lourdes (non converti, préasphaltènes, asphaltènes, huiles lourdes) à iso-avancement ($\approx 85\%$) et rapportés au charbon dmmf sont très sensibles au type de charbon employé, ce que montre la Figure 158. Ceux-ci varient globalement entre 62 et 72%/m dmmf.

Dans le cas du charbon sud-africain, une faible teneur en préasphaltènes (2.8%/m) est observée, alors que la teneur en non converti (42.8%/m) est supérieure à celle des autres charbons. De premier abord, on pourrait rapprocher ce comportement (non converti élevé/ préasphaltènes faibles) de celui relevé dans le chapitre IV, pour les essais réalisés dans des solvants non-donneurs d'hydrogène. Les pistes proposées alors pour la compréhension étaient d'une part que les radicaux n'ayant pas été stabilisés par l'hydrogène formaient donc plus de coke (se trouvant dans la fraction non convertie) et moins de préasphaltènes. Cette explication n'est pas valable ici puisque les essais ont été réalisés dans le solvant donneur d'hydrogène.

En fait, la faible teneur en préasphaltènes du charbon sud-africain s'explique de la manière suivante : à iso-avancement, le charbon sud-africain est à 3h de réaction, c'est-à-dire plus que les autres charbons. Les préasphaltènes auront donc eu plus de temps pour réagir et se convertir en asphaltènes et huiles lourdes. C'est d'ailleurs ce qui explique que les teneurs en asphaltènes et huiles lourdes soient comparables à celles des autres charbons.

Les charbons Illinois n°6, écossais et colombien quand à eux ont des teneurs en préasphaltènes comparables. Là encore deux phénomènes se compensent : la production de préasphaltènes doit être du même ordre de grandeur puisque l'on se trouve à iso-avancement, et ces préasphaltènes ont été consommés sensiblement de la même manière puisque le temps de réaction considéré (1h pour l'Illinois n°6 et 2h pour les deux autres) est suffisamment court pour que la conversion des préasphaltènes en asphaltènes et huiles lourdes, phénomène plutôt lent, soit comparable.

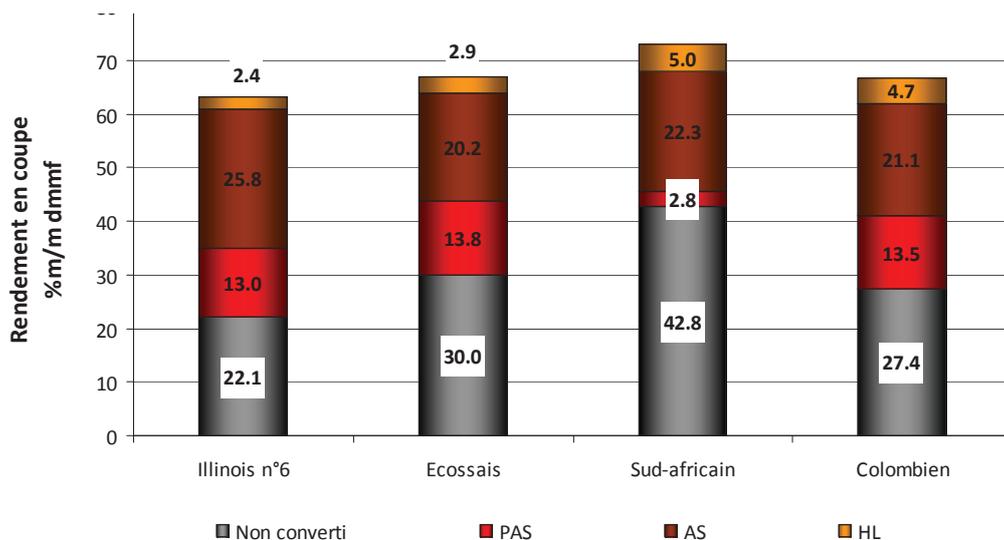


Figure 158 : Structures de rendement en fractions « lourdes » à isoavancement (85%), rapportées au charbon dmmf (400°C, 16 MPa).

La Figure 159 présente également les structures de rendement en fractions lourdes, à 85% d'avancement, mais cette fois-ci rapportées à la quantité de charbon converti, ce qui permet d'évaluer les variations de structures de rendement sans la fraction non convertie qui est très variable du fait des teneurs en inertinite différentes d'une charge à l'autre.

La somme cumulée de ces fractions lourdes ne semble pas vraiment dépendre de la charge, variant entre 61 et 66% dmmf, ce qui confirme que l'étape 1 de l'hydroliquéfaction du charbon, la dissolution du charbon, est très sensible à la charge employée. En se rapportant à la quantité de charbon converti, les mêmes quantités de fractions lourdes sont observées. Cela implique également que les macéraux convertis ont une réactivité similaire. Cependant, aucune donnée de caractérisation des fractions macérales n'est disponible pour comparer la structure du macéral et sa réactivité.

En se basant sur le rapport H/C global des charbons (voir Tableau 22), qui sont relativement proches, à l'exception du charbon sud-africain (plus riche en vitrinite), on peut supposer que le squelette hydrocarboné du charbon est relativement proche, surtout celui des fractions exinite et vitrinite. Leur dissolution conduit donc à des structures de rendement comparables.

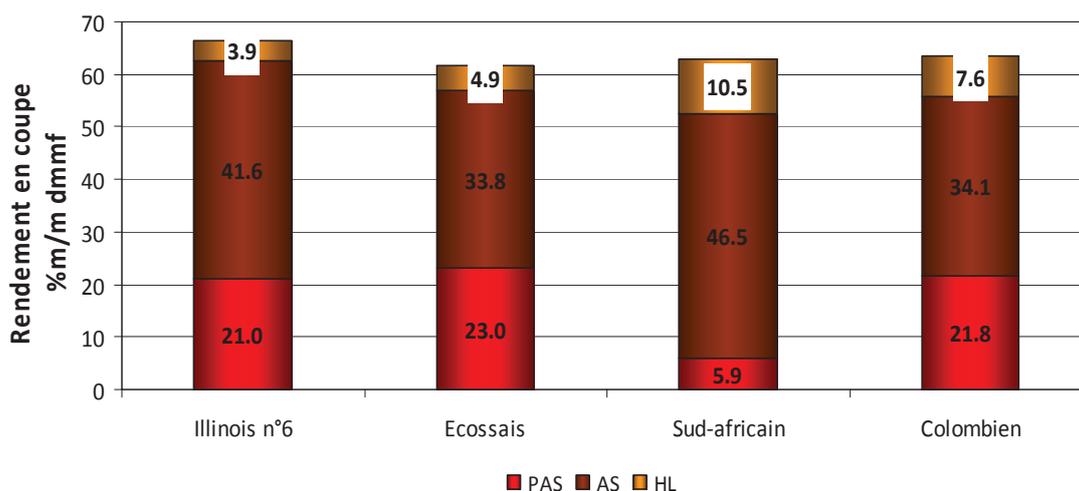


Figure 159 : Structures de rendement en fractions « lourdes » à iso-avancement (85%), rapportées au charbon converti (charbon dmmf – fraction non convertie) (400°C, 16 MPa).

En s'intéressant à présent au détail de ces rendements, les résultats sont plus nuancés. En effet, les teneurs en huiles lourdes augmentent dans l'ordre suivant : charbon Illinois n°6 < charbon écossais < charbon colombien < charbon sud-africain, passant de 3.9%/m/m à 10.5%/m/m. Cet ordre est directement lié au temps de réaction des points considérés (1h pour le charbon Illinois n°6, 2h pour les charbons écossais et colombien et 3h pour le charbon sud-africain), ce qui montre que la production des huiles lourdes est un phénomène lent.

En ce qui concerne les teneurs en asphaltènes, elles passent de 33.8 à 41.6%/m/m, dans l'ordre croissant charbon écossais < charbon colombien < charbon Illinois n°6 < charbon sud-africain. Cet ordre, différent de celui observé pour les huiles lourdes, montre que le type de charge a un impact sur la deuxième étape de l'hydroliquéfaction, ce qui peut s'expliquer de la manière suivante. Il a été montré dans les chapitres précédents que lors de l'étape de conversion des préasphaltènes, de nombreuses réactions d'hydrotraitement ont lieu. Si on suppose que les macéraux des différentes charges ont des compositions chimiques et notamment des teneurs en hétéroéléments très différentes, alors l'hydrotraitement des préasphaltènes qui en sont issus ne sera pas le même, conduisant à des structures de rendements en huiles lourdes/asphaltènes très différentes.

L'impact de l'avancement sur les rendements en résidu sous vide (RSV) est montré sur la Figure 160. L'allure observée est la même pour les quatre charbons : après une phase en plateau (voir légèrement décroissante), une inflexion est relevée, montrant une disparition progressive du RSV. Cela confirme les résultats déjà présentés. L'avancement est calculé à partir de la conversion, c'est-à-dire l'étape de dissolution essentiellement. Lors de cette étape, le RSV est produit par dissolution du charbon, et commence à être consommé pour la formation de fractions plus légères. Lorsque l'étape de dissolution se ralentit, il y a plus de consommation de RSV que de production, et la diminution s'accroît.

En termes de temps de réaction, il faut considérer que les 80 premiers pourcents (environ) d'avancement sont réalisés en 2 heures environ (étape de dissolution), et les 20 derniers pendant les 4 heures suivantes. Le fait que le rendement en RSV en fonction de l'avancement semble ne pas dépendre de la charge indique que la cinétique de transformation des préasphaltènes en fractions plus légères ne dépend pas beaucoup du charbon, ou que les charbons étudiés ici ont des structures trop proches (en termes de squelette hydrocarboné) pour que l'on observe un effet notable.

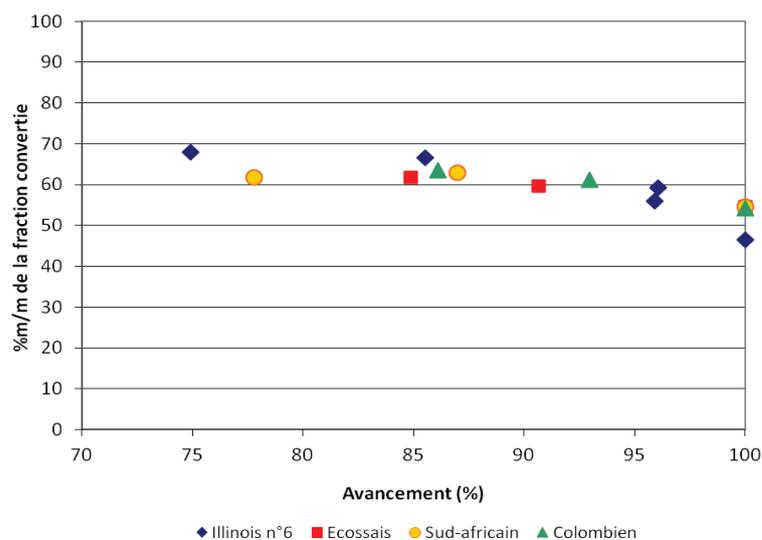


Figure 160 : Rendements en RSV rapporté au charbon converti, en fonction de l'avancement (400°C, 16 MPa).

De la même manière, les rendements en asphaltènes sont montrés en fonction de l'avancement sur la Figure 161. Les quatre charbons présentent une allure similaire, « en cloche », c'est-à-dire passant par un maximum, montrant que les asphaltènes sont formés à partir des préasphaltènes puis disparaissent pour former des huiles lourdes.

Ce maximum intervient à des avancements différents, estimés approximativement à 87% pour le sud-africain, 90% pour l'écosais, 92% pour le colombien et 96% pour l'Illinois n°6. Cela montre bien que la structure de rendements en HL/AS/PAS est impactée par le type de charge. Les macéraux dont les teneurs en hétéroéléments sont probablement différentes d'une charge à l'autre conduiront à un hydrotraitement différent d'une charge à l'autre, modifiant la polarité des molécules du RSV et donc la structure de rendements HL/AS/PAS.

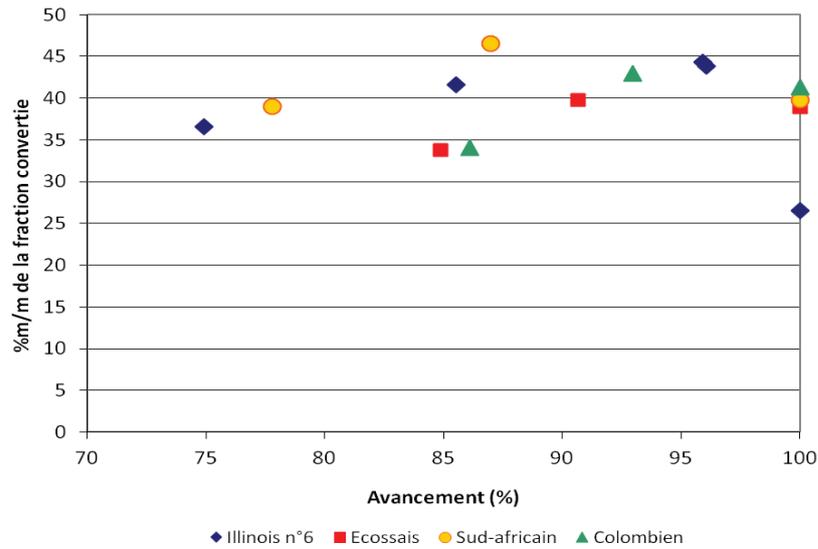


Figure 161 : Rendement en asphaltènes, rapporté au charbon converti, en fonction de l'avancement (400°C, 16 MPa).

2.2.4. Structures de rendement des fractions valorisables

Les rendements en fractions valorisables à iso-avancement (85%) sont présentés en Figure 162 et Figure 163, rapportés au charbon dmmf et au charbon converti respectivement. Dans ces conditions, les fractions valorisables représentent 17 à 26% du charbon dmmf, c'est-à-dire 32 à 38% de la fraction convertie.

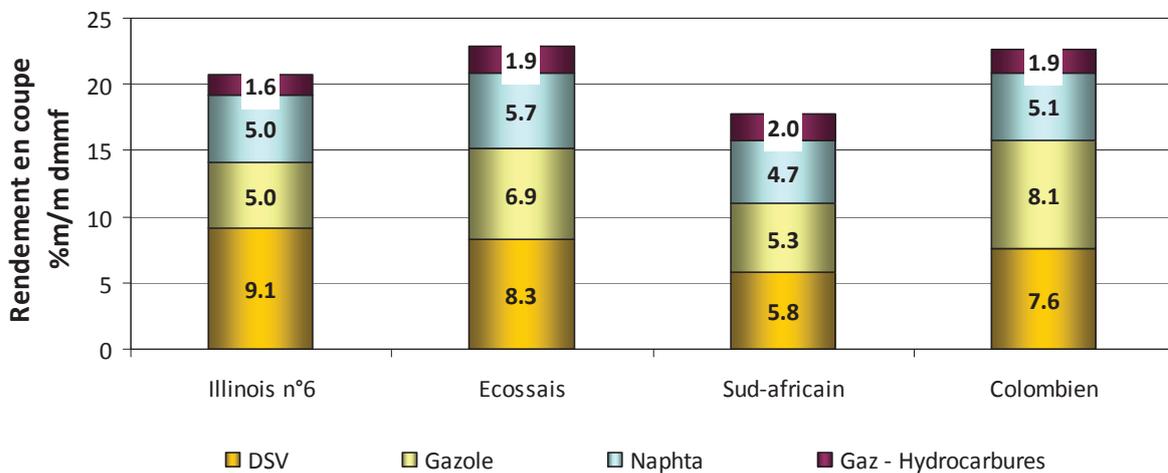


Figure 162 : Rendements en fractions valorisables, rapportées au charbon dmmf, à 85% d'avancement (400°C, 16 MPa).

Deux phénomènes doivent être pris en compte pour expliquer l'allure de la première figure. En effet, la quantité de fraction valorisable est directement liée à la quantité de fraction convertie. Or il a été montré qu'à iso-avancement, moins le charbon contient d'inertinite, plus il a été converti. Ainsi, on s'attendrait à observer des rendements en fractions valorisables suivant l'ordre : charbon sud-africain < charbon écossais < charbon colombien < charbon Illinois n°6. Or, cela n'est pas le cas, car à iso-

avancement, les temps de réaction de chaque point ne sont pas les mêmes. Ainsi, il y a eu moins de production de fractions valorisables pour le charbon Illinois n°6, dont le temps de réaction est d'1h, que pour l'écossais et le colombien (2h).

Pour découpler les deux phénomènes, les rendements ont été ramenés à la quantité convertie (Figure 163) : dans ce cas, à l'exception du charbon Illinois n°6 dont le rendement total est légèrement plus faible du fait du temps de séjour plus faible, ces structures de rendements sont relativement similaires, surtout en proportion relative. Cela semble montrer que les macéraux convertis conduisent à des rendements similaires, certainement parce que le squelette hydrocarboné est de composition proche.

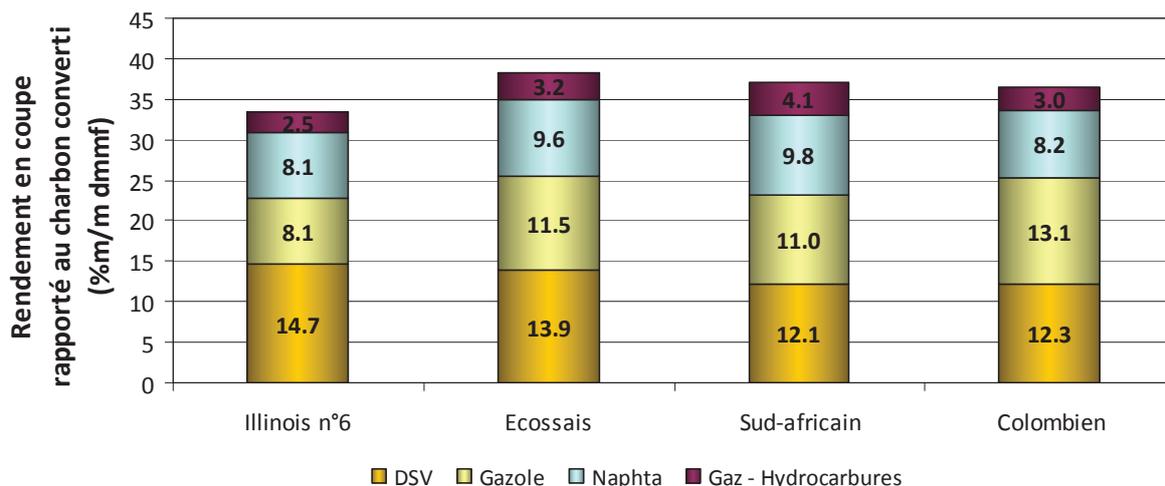


Figure 163 : Structures de rendement en fractions « valorisables », rapportées au charbon converti, à iso-avancement (85%) (400°C, 16 MPa)

2.3. Conclusion

Dans cette partie, l'impact du type de charbon utilisé sur la structure de rendement après hydroliquéfaction du charbon a été présenté.

Il a été mis en évidence que la dissolution du charbon, première étape de l'hydroliquéfaction, dépendait étroitement de la composition macérale du charbon. Ainsi, la vitrinite et l'exinite, macéraux très réactifs, sont tous deux convertis très rapidement, en moins de 2h. L'inertinite est en revanche plus réfractaire à la dissolution.

Ensuite, une fois les macéraux convertis, il a été mis en évidence que la structure de rendements ne dépendait que peu du charbon utilisé, en tout cas sur la base des quatre charbons sélectionnés pour cette thèse. Pour expliquer cela, il a été admis que les macéraux présentent des squelettes hydrocarbonés relativement proches, (peut-être parce que tous les charbons sont des bitumineux (flambants B) et qu'en conséquence, le "craquage" de ce squelette hydrocarboné conduit à des rendements plus ou moins similaires. En revanche, les macéraux semblent posséder une composition hétéroatomique variable d'une charge à l'autre. En effet, les réactions d'hydrotraitement des préasphaltènes et asphaltènes modifient la polarité des molécules composant ces fractions, entraînant des variations de rendement sur ces structures particulières. Il est également possible que le fait de comparer les résultats à des temps de réaction différents affecte la répartition HL/AS/PAS, les réactions d'hydrotraitement étant lentes.

Ces résultats sont basés sur des hypothèses concernant la composition de chaque macéral qui n'ont pas été justifiées analytiquement. Des analyses plus poussées en termes de composition chimique des charbons permettraient de corrélérer plus efficacement les propriétés d'hydroliquéfaction du charbon mises en évidence ici.

De plus, une étude sur un nombre d'échantillons plus important, avec plus de temps de réaction permettrait également d'aller plus loin dans la réflexion.

3. Effets sur la qualité des produits

Dans cette partie, l'impact du type de charbon liquéfié sur la qualité des produits obtenus va être discuté. Il s'agira dans un premier temps d'étudier les teneurs en hétéroéléments, à savoir l'oxygène, l'azote et le soufre, puis les performances d'hydrotraitement.

Dans le chapitre II concernant la méthodologie et les expérimentations, les hypothèses effectuées pour calculer les performances d'hydrotraitement avaient été présentées. Or, ces dernières sont extrêmement sensibles à la composition élémentaire de la fraction non convertie, qui n'est disponible expérimentalement que pour les essais non catalytiques. Les effets de charge ayant été effectués avec catalyseur NiMo, l'accès aux valeurs n'est donc pas possible. Dans le cas du charbon Illinois n°6, pour les autres chapitres, nous avons développé une corrélation afin d'estimer cette composition. Il n'est pas possible d'appliquer cette corrélation aux points obtenus sur les trois autres charbons.

Pour contourner cette difficulté, il a été supposé que le résidu non converti avait la même composition que le charbon initial, ce qui est bien sûr très approximatif.

3.1. Teneurs en hétéroéléments

3.1.1. Teneur en oxygène des coupes gazole, DSV et RSV

Les teneurs en oxygène dans la coupe gazole sont présentées en Figure 164.

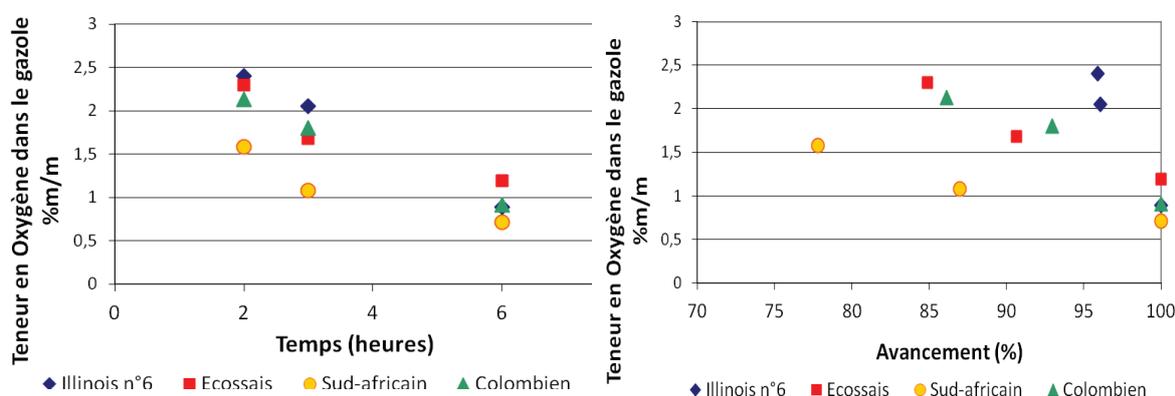


Figure 164 : Teneurs en oxygène de la coupe gazole en fonction du temps (gauche) et de l'avancement (droite) (400°C, 16 MPa).

Les résultats montrent que les teneurs en oxygène sont comprises entre 0.6 et 2.5%/m. A noter que les teneurs en oxygène dans les charbons à l'état initial sont de 16.5%/m (charbon Illinois n°6), 13.9%/m (charbon écossais), 14.1%/m (charbon sud-africain) et 13.6%/m (charbon colombien).

Les teneurs en oxygène du gazole ex-charbon sud-africain sont globalement plus faibles que celles des gazoles issus des autres charbons, ce qui est l'indice d'une meilleure qualité, alors que les rendements dans cette même coupe sont plus faibles. Cela peut être interprété de différentes manières. Tout d'abord, les quantités de gazole ex-sud-africain étant plus faibles, à quantité de catalyseur égale, le rapport entre le nombre de sites catalytiques actifs et le nombre de molécules à traiter est donc en faveur du charbon sud-africain.

D'autre part, il a été montré que la composition macérale contrôlait l'étape de dissolution du charbon. Les compositions élémentaires des différents macéraux ne sont pas constantes d'une charge à l'autre [11,177,186,187]. La vitrinite (macéral le plus réactif) du charbon sud-africain est probablement moins riche en oxygène, ou les oxygènes qui la composent appartiennent à des familles chimiques parmi les plus réactives en hydrotraitement.

Au cours du temps, l'écart entre les valeurs pour les différents charbons tend à se réduire, mais les temps de réaction étudiés ne sont pas assez longs pour constater si on tend vers un minimum ou si la désoxygénation continue de décroître.

Les teneurs en oxygène dans les coupes distillat sous vide (DSV) et résidu sous vide (RSV) sont montrées dans le Tableau 71 pour les essais réalisés à 3h de temps de réaction. Une tendance (peu marquée) d'une teneur accrue avec l'augmentation du point de coupe est constatée, quel que soit le charbon étudié. Ce phénomène de concentration des hétéroatomes est lié aux réactions d'hydrotraitement qui sont d'autant plus aisées que les atomes à éliminer sont accessibles, c'est-à-dire inclus dans des structures plus petites.

	Teneur en oxygène, en %m/m dans la coupe du liquéfiat ex :			
	charbon Illinois n°6	charbon écossais	charbon colombien	charbon sud-africain
Gazole	2.05	1.68	1.80	1.08
Distillat sous vide	2.01	1.75	1.80	1.08
Résidu sous vide	2.08	2.36	2.27	1.48

Tableau 71 : Teneurs en oxygène dans les coupes de distillations issues des liquéfiats des quatre charbons, pour les points à 3h de temps de réaction (400°C, 16 MPa).

3.1.2. Teneur en azote des coupes GO, DSV et RSV

Les teneurs en azote dans les coupes gazoles sont présentées sur la Figure 165. A noter que les teneurs en azote des charbons à l'état initial sont de 1.6%/m (charbon Illinois n°6), 1.7%/m (charbons écossais et colombien) et 2.0%/m (charbon sud-africain). Quel que soit le charbon et le temps de réaction considérés, la coupe gazole a une teneur comprise entre 0.8 et 1.4%/m, ce qui est une amplitude faible vue la sensibilité de la mesure et de la reproductibilité expérimentale.

Il est donc difficile de déduire un ordre de réactivité par rapport au charbon. Il semble tout de même que comme pour l'oxygène, les écarts tendent à se réduire au cours du temps et de plus, les charbons ayant les meilleures performances du point de vue des rendements ne sont pas forcément aussi performants en ce qui concerne la qualité des produits, les hypothèses avancées pour l'oxygène s'appliquant également ici.

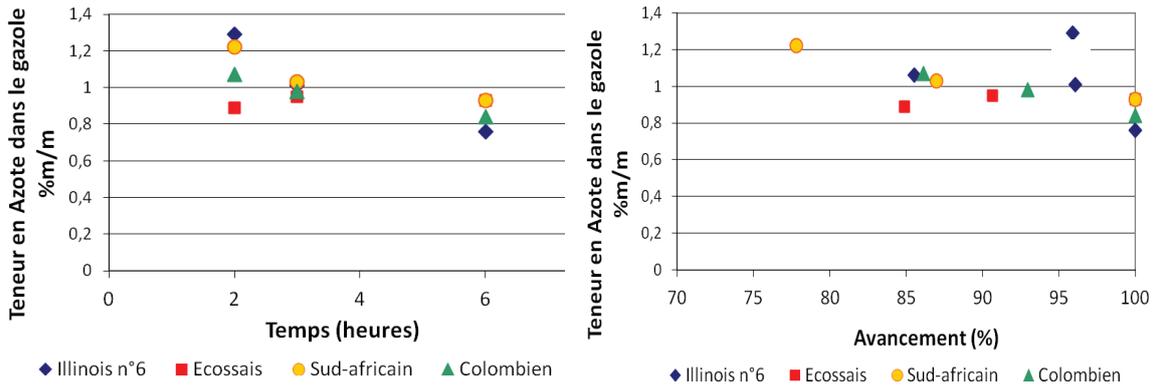


Figure 165 : Teneurs en azote de la coupe gazole en fonction du temps (gauche) et de l'avancement (droite) (400°C, 16 MPa).

En ce qui concerne les teneurs dans les autres coupes, les valeurs sont présentées pour 3h de temps de réaction dans le Tableau 72. Les mêmes conclusions que dans le cas de l'oxygène peuvent être déduites : ce phénomène de concentration des hétéroatomes est lié aux réactions d'hydrotraitement qui sont d'autant plus aisées que les atomes à éliminer sont accessibles, c'est-à-dire inclus dans des structures plus petites.

	Teneur en azote, en %m/m dans la coupe du liquéfiat ex :			
	Illinois n°6	Écosais	Colombien	Sud-africain
Gazole	1.01	0.95	0.98	1.03
Distillat sous vide	1.31	1.07	1.14	1.26
Résidu sous vide	1.56	1.47	1.52	1.58

Tableau 72 : Teneurs en azote dans les coupes de distillations issues des liquéfiats des quatre charbons, pour les points à 3h de temps de réaction (400°C, 16 MPa).

3.1.3. Teneur en soufre des coupes GO, DSV et RSV

Les teneurs en soufre dans les coupes distillat sous vide sont présentées sur la Figure 166.

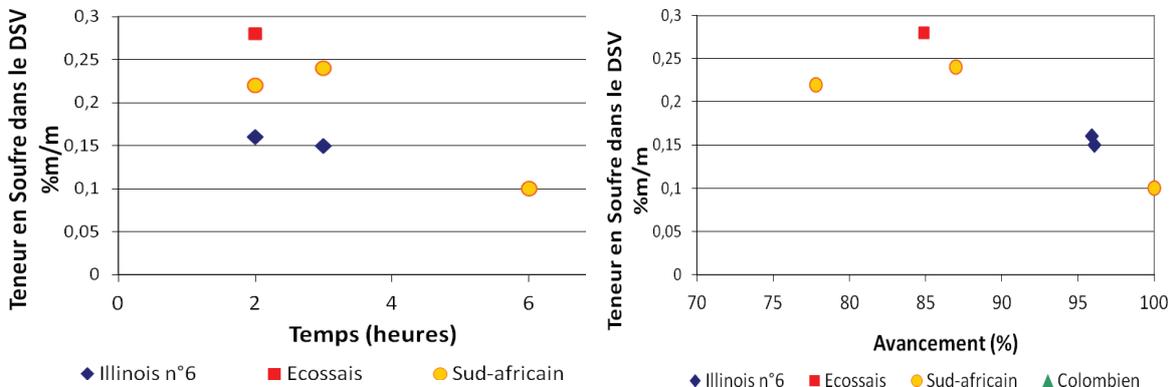


Figure 166 : Teneurs en soufre de la coupe distillat sous vide en fonction du temps (gauche) et de l'avancement (droite) (400°C, 16 MPa).

Pour le soufre, ce n'est pas la coupe gazole qui a été présentée mais la coupe DSV, à cause des problèmes de pollution déjà mentionnés dans les chapitres précédents, et également à cause du fait que pour les autres charbons, les teneurs se sont révélées inférieures à la limite de quantification de la méthode (0.1%*m/m*). C'est également la raison pour laquelle certains points sont absents sur la figure.

Le peu de points expérimentaux semble corroborer les résultats présentés pour l'oxygène et pour l'azote.

3.2. Hydrotraitement

Après avoir présenté les teneurs en hétéroéléments dans les coupes de distillation, cette partie montrera les performances globales d'hydrotraitement. Pour rappel, l'hydrotraitement est calculé comme le rapport entre la quantité d'hétéroéléments contenue dans la fraction "produit d'hydrotraitement : H₂O, CO₂, CO, NH₃ et H₂S" et la quantité d'hétéroéléments dans le charbon initial.

3.2.1. HDO

Les performances d'hydrodésoxygénation (HDO) sont présentées sur la Figure 167. Les valeurs augmentent avec le temps comme avec l'avancement, ce qui rejoint ce qui a été présenté dans les chapitres précédents.

L'ordre de réactivité (charbon sud-africain < charbon écossais < charbon colombien < charbon Illinois n°6) est le même pour l'HDO que pour la conversion. Cela s'explique par la définition de l'HDO. Dans le calcul, deux données interviennent principalement : les concentrations en hétéroéléments dans les fractions, et les masses dédités fractions. L'HDO suit l'ordre observé lors de la conversion car les variations massiques des fractions sont plus significatives que celles des concentrations en hétéroéléments.

Il serait intéressant de proposer une autre définition de l'HDO, qui serait considérée comme le rendement en H₂O+CO₂+CO, mais rapporté à la quantité convertie, et non au charbon. Cela pose le problème de la composition moyenne de cette « fraction de charbon convertie », qui n'est pas disponible. Il serait possible de considérer sa teneur en oxygène comme similaire à celle du charbon de départ, mais le calcul perdrait alors un peu de sa valeur. De plus, ne disposant pas de davantage d'informations sur la spéciation de l'oxygène, ni dans le charbon total, ni dans les macéreaux, il serait difficile de tirer d'autres conclusions que les valeurs en elles-mêmes.

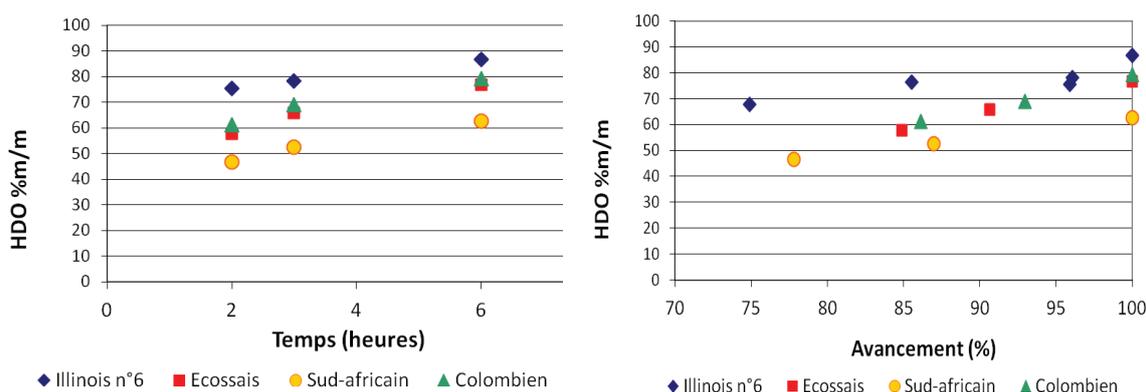


Figure 167 : Hydrodésoxygénation en fonction du temps (gauche) et de l'avancement (droite) (400°C, 16 MPa).

3.2.2. HDN

Les performances de désazotation sont présentées sur la Figure 168. Les valeurs sont comprises entre 10 et 45%/m, ce qui est beaucoup plus faible que l'hydrodésoxygénation, comme cela a déjà été observé dans les chapitres précédents.

En revanche, contrairement à l'hydrodésoxygénation, il n'est pas possible d'établir un ordre de réactivité pour les charbons en HDN. Même si cela avait été le cas, il a été montré la sensibilité de ces calculs aux rendements globaux, et les problèmes rencontrés pour résoudre cette difficulté. On retiendra que la sensibilité du protocole ne permet pas de conclure quant à un impact du type de charbon utilisé à l'HDN.

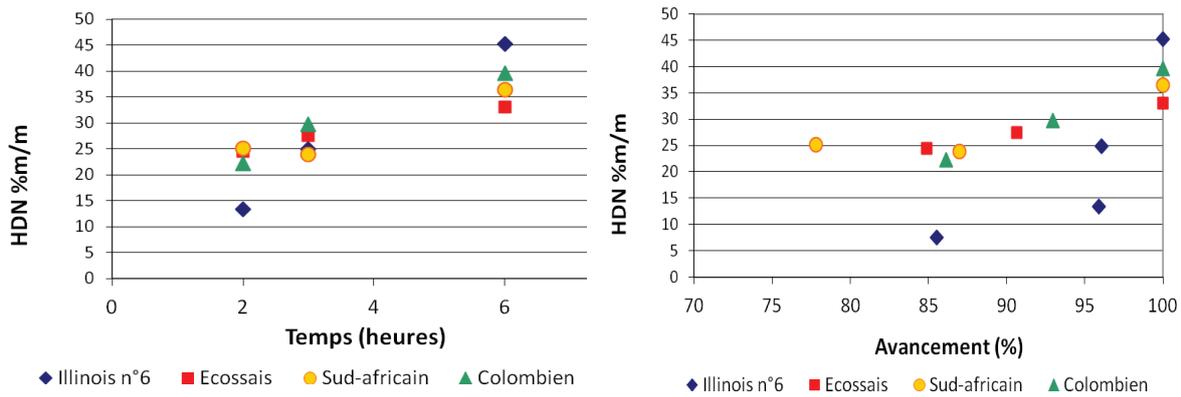


Figure 168 : Hydrodésazotation en fonction du temps (gauche) et de l'avancement (droite) (400°C, 16 MPa).

3.2.3. HDS

Les performances de désulfuration sont présentées sur la Figure 169. Les valeurs sont comprises entre 40 et 80%/m, ce qui est légèrement inférieur à l'HDO, comme cela a déjà été présenté pour les autres chapitres. Le classement charbon sud-africain < charbon écossais < charbon colombien < charbon Illinois n°6 est observé ici, à l'exception d'un point aberrant pour l'écossais à 2h. Là encore, la même discussion que pour l'HDO s'applique.

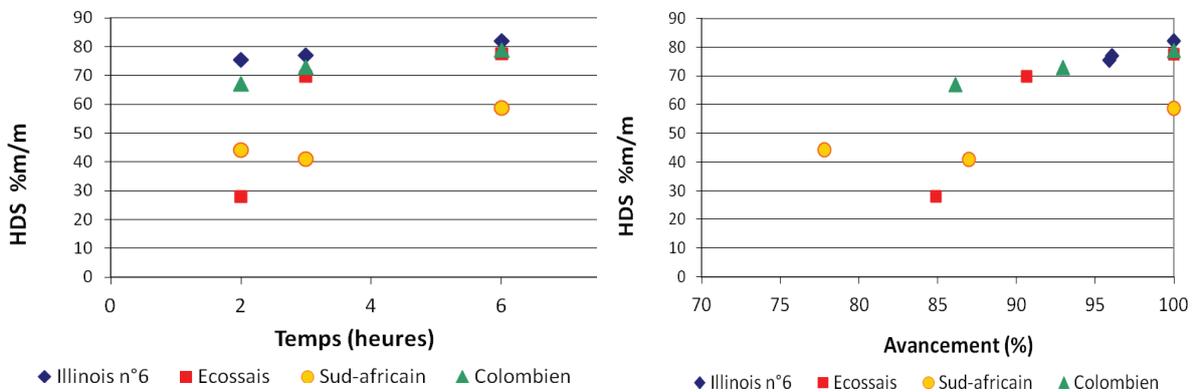


Figure 169 : Hydrodésulfuration en fonction du temps (gauche) et de l'avancement (droite) (400°C, 16 MPa).

3.3. Conclusion

L'impact du type de charbon sur la qualité des produits d'hydroliquéfaction a été abordé de manière superficielle, grâce aux teneurs en hétéroéléments et aux performances d'hydrotraitement. Dans le cas de l'azote et du soufre, l'exploitation des résultats a été limitée par la sensibilité de l'analyse. D'autres techniques comme la fluorescence X ou la chimiluminescence ont été envisagées, mais les quantités de produits nécessaires n'étaient pas toujours disponibles. De même, les spéciations des hétéroéléments n'ont pas été déterminées.

Une étude plus approfondie nécessiterait un fort investissement analytique, et aurait un caractère novateur plus marqué que ce qui a été fait ici, les données de la littérature étant peu nombreuses sur charges réelles.

4. Effets sur les transferts d'hydrogène

Le dernier volet de ce chapitre concerne les transferts d'hydrogène. Comme dans les parties précédentes, la composition du solvant en fin de réaction sera étudiée. Puis les échanges d'hydrogène seront quantifiés, qu'il s'agisse des échanges dus au solvant ou à la phase gaz. Ces données permettront de déduire l'accroissement du rapport atomique H/C pour chaque charbon étudié.

4.1. Composition du solvant

Tout d'abord, la composition du solvant en fin de réaction est indiquée en Figure 170. De manière un peu surprenante de prime abord, les teneurs en tétraline/décalines/naphtalène semblent dépendre de la charge, les formes déshydrogénées étant favorisées dans l'ordre charbon sud-africain < charbon colombien < charbon écossais < charbon Illinois n°6, ce qui est le même ordre que l'ordre de réactivité observé pour la conversion. S'il est possible de concevoir que la nature du charbon impacte l'équilibre thermodynamique entre ces espèces, le fait de retrouver un « ordre » lié à la conversion est un peu déroutant.

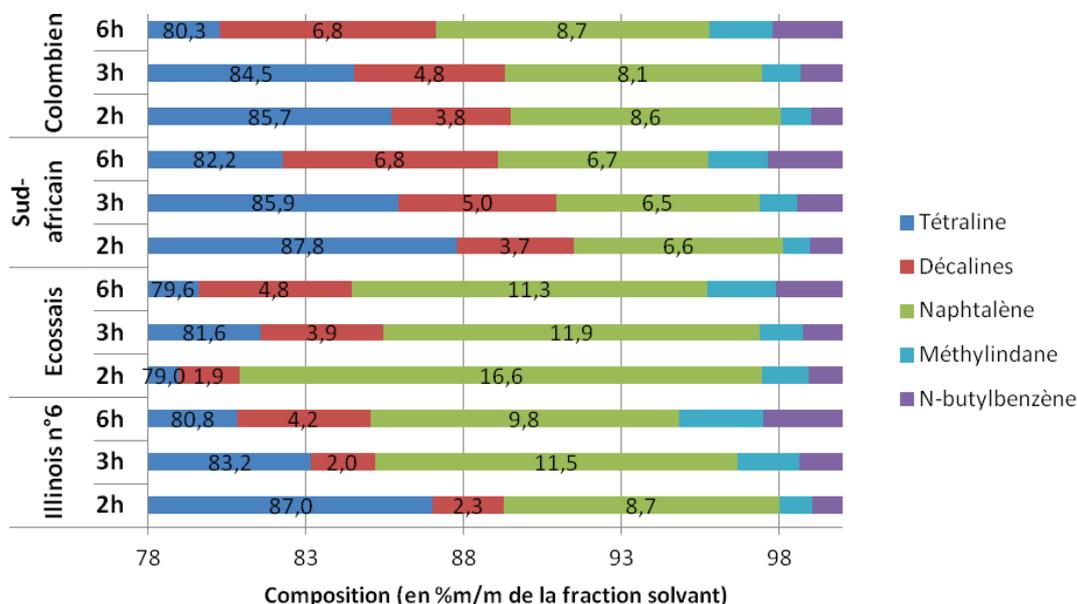


Figure 170 : Composition de la fraction solvant (400°C, 16 MPa).

Il est toutefois possible d'avancer quelques hypothèses : la conversion est proportionnelle à la production d'H₂O et d'H₂S qui ont un rôle sur l'inhibition du catalyseur, qui lui-même impacte les transferts d'hydrogène (mais pas l'équilibre thermodynamique, supposé dans les parties précédentes).

être atteint). De plus, l'équilibre thermodynamique est sensible à la pression partielle d'hydrogène, qui n'est pas rigoureusement la même puisque la production de gaz est variable d'une charge à l'autre.

A noter également que les pertes opératoires sur le solvant augmentent les incertitudes sur sa composition, incertitudes qui n'ont pas été déterminées de manière rigoureuse. Cependant, cela ne suffit pas à expliquer la totalité des résultats, car les teneurs en méthylindane et n-butylbenzène ont quant à elles un comportement attendu, c'est-à-dire uniquement sensibles au temps.

4.2. Échanges d'hydrogène

4.2.1. Hydrogène échangé par le solvant

Il vient d'être montré que le type de charbon utilisé a un impact sur la composition du solvant en fin de réaction, et notamment sur les répartitions entre formes hydrogénées et déshydrogénées. Ce phénomène induit un impact de la charge sur la participation du solvant dans les échanges d'hydrogène, ce que quantifie le Tableau 73. Si le solvant change de rôle pour passer globalement de donneur à accepteur d'hydrogène en fonction de la charge considérée, il convient de nuancer les propos : les quantités échangées par le solvant sont de l'ordre de 0.5g d'hydrogène par essai (pour 70g de charbon), ce qui est peu par rapport à la consommation d'hydrogène gazeux de l'ordre de 2 à 5g pour 100g de charbon dmmf.

Charbon	Temps de réaction (heures)	Masse relative de solvant en fin de réaction (g)	Effet sur l'hydrogénation
Illinois n°6	2h	-0.09	Donneur
	3h	-0.26	
	6h	-0.17	
Écossais	2h	-0.29	Donneur
	3h	-0.44	
	6h	-0.20	
Colombien	2h	-0.09	Neutre
	3h	-0.03	
	6h	0.06	
Sud-africain	2h	-0.03	Neutre à consommateur
	3h	0.04	
	6h	0.13	

Tableau 73 : Quantités d'hydrogène échangées par le solvant en fin de réaction, pour les quatre charbons (400°C, 16 MPa).

4.2.2. Consommation d'hydrogène gazeux

Le deuxième acteur dans l'hydrogénation est l'hydrogène de la phase gaz. La consommation d'H₂ gazeux, déduction faite de la quantité ayant servi à hydrogéner le solvant, est présentée en Figure 171. Comme mentionné à l'instant, ces consommations sont de l'ordre de 2 à 5g pour 100g de charbon dmmf. Pour un temps donné, l'intervalle incluant les quatre consommations est de l'ordre du gramme d'hydrogène pour 100g dmmf, ce qui est faible. Néanmoins, un ordre concernant la consommation d'hydrogène se dégage : charbon sud-africain < charbon écossais < charbon colombien < charbon Illinois n°6. Cette dépendance au type de charbon s'explique par le fait que plus la conversion est importante, plus la demande en hydrogène pour stabiliser les molécules produites est importante, augmentant ainsi la consommation globale, donc la consommation d'hydrogène gazeux (qui représente la majeure partie de la consommation d'hydrogène globale).

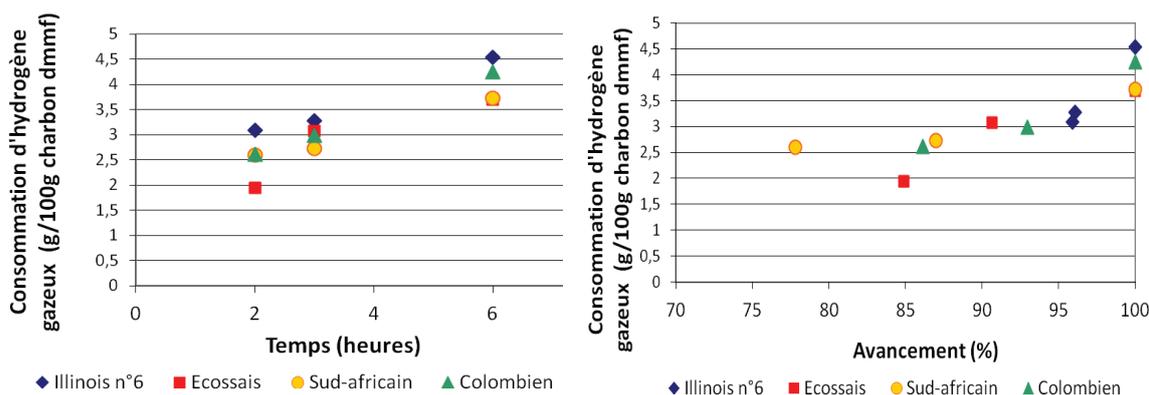


Figure 171 : Consommation d'hydrogène gazeux, en fonction du temps (à gauche), et de l'avancement (à droite), pour les quatre charbons (400°C, 16 MPa).

4.2.3. Incorporation d'hydrogène dans les produits (hydrotraitement inclus)

La somme de la participation du solvant et de la participation de la phase gaz dans l'hydrogénation des produits est présentée sur la Figure 172. Les tendances sont sensiblement les mêmes que celles de la Figure 171, ce qui s'explique par la faible participation du solvant dans les échanges. A noter que cette consommation d'hydrogène permet d'hydrogéner les produits ex-charbon, et également de former les produits d'hydrotraitement : H_2O , NH_3 et H_2S .

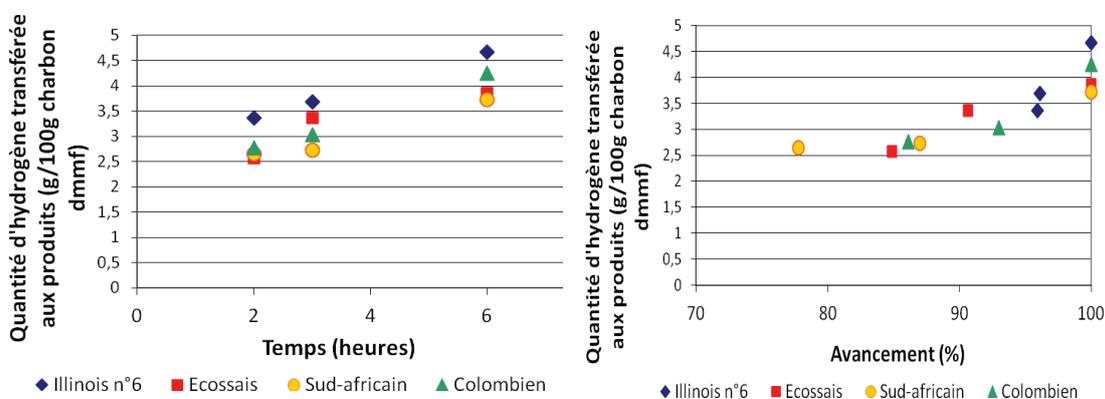


Figure 172 : Incorporation d'hydrogène dans les produits (hydrotraitement inclus) (400°C, 16 MPa).

4.2.4. Accroissement du rapport H/C de la fraction 230°C+

Pour avoir un aperçu de la qualité des produits en termes de quantité d'hydrogène transféré, il est intéressant d'évaluer les ratios atomiques H/C de la fraction 230°C+ (obtenus par calcul, en pondérant les ratios par les rendements). Le Tableau 74 présente ces ratios, ainsi que les variations (accroissements) par rapport au rapport H/C atomique du charbon utilisé.

Les ratios H/C atomiques sont de l'ordre de 1.0, ce qui est plus élevé que ceux des charbons (0.7 à 0.9). A titre informatif, un carburant actuel a un rapport de l'ordre de 1.8 à 2.0.

Alors que les rapports des charbons varient assez fortement, ceux des fractions 230°C+ sont assez stables. Cela s'explique peut-être par le fait qu'en moyenne, l'équilibre thermodynamique entre les aromatiques et les naphènes dans les conditions de température (400°C) et de pression (16 MPa) est atteint.

Charbon	Temps de réaction (heures)	Rapport H/C atomique dans la fraction 230°C+	Accroissement en % par rapport au rapport H/C atomique du charbon
Illinois n°6	2h	1.03	6.7
	3h	1.08	11.0
	6h	1.15	18.1
Écossais	2h	1.03	27.1
	3h	1.09	34.7
	6h	1.12	38.2
Colombien	2h	1.05	28.1
	3h	1.07	30.5
	6h	1.14	39.5
Sud-africain	2h	0.96	34.8
	3h	1.03	44.8
	6h	1.05	48.5

Tableau 74 : Évolution des ratios molaires H/C dans la fraction 230°C+ pour les quatre charbons.

Conclusion

Quatre charbons ont été étudiés dans ce chapitre : le charbon Illinois n°6, qui avait servi précédemment pour étudier plusieurs effets (conditions opératoires et interactions solvant-phase gaz-catalyseur), un charbon écossais, un charbon colombien et un charbon sud-africain. Ces quatre charbons sont caractérisés par des compositions élémentaires variées (teneurs en soufre de 0.6 à 3%*m/m*), des compositions physiques variées (teneur en cendres de 0.3 à 11%*m/m*) et des compositions macérales variées (teneurs en inertinite de 8 à 56%*v/v*).

Ces quatre charbons ont été liquéfiés à 400°C, 16 MPa, avec de la tétraline en rapport massique de 1.5/1, et avec un catalyseur NiMo/Al₂O₃ en rapport massique de 0.24/1, à trois temps de réaction : 2h, 3h et 6h.

L'impact du type de charbon sur la conversion est étroitement corrélé à la composition macérale du charbon. Ainsi, la dissolution de la vitrinite et de l'exinite est rapide, alors que celle de l'inertinite est beaucoup plus lente. La transformation des produits primaires issus de la dissolution n'a pas montré de variation significative en fonction de la charge, probablement parce que les macéraux des différents charbons ont un squelette hydrocarboné relativement proche. En revanche, un impact fort a été établi concernant les rendements en HL/AS/PAS. Ces rendements sont très sensibles aux réactions d'hydrotraitement, ce qui indique que les macéraux des différents charbons ont probablement des compositions hétéroatomiques très différentes. Pour approfondir les résultats, davantage de données expérimentales seraient nécessaires comme couvrir plus de temps de réaction, utiliser plus de charges, ou encore effectuer des essais directement à partir de macéraux.

L'impact du type de charbon sur la qualité des produits a aussi été esquissé, avec l'analyse des teneurs en oxygène, azote et soufre dans les coupes de distillation et le calcul des performances d'hydrotraitement correspondantes. De nombreuses perspectives sont possibles : la spéciation des hétéroéléments, à la fois dans les charbons et dans les produits, apporterait beaucoup de compréhension. Si la littérature présente des travaux à ce sujet, très peu proposent des études sur charges réelles, et encore moins utilisent des techniques analytiques de pointe.

Enfin, les transferts d'hydrogène ont été étudiés, permettant de quantifier les consommations d'hydrogène et d'évaluer l'impact de la charge sur les équilibres d'hydrogénation et de déshydrogénation.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse, rapportés dans ce manuscrit, ont permis de balayer de manière assez large le sujet de l'hydroliquéfaction du charbon, sujet déjà ancien puisque le premier brevet du domaine date de 1913 (Bergius, Allemagne).

Depuis cette époque, de nombreuses campagnes de recherche ont permis, par vagues successives et étroitement corrélées aux prix du pétrole, d'accumuler un savoir et un savoir-faire immenses sur le sujet, jusqu'au développement de procédés. A l'heure actuelle, cette technologie de production de carburants à partir de charbon est à nouveau appelée à jouer un rôle industriel. Ainsi, une unité de 24000 barils/jour a démarré en 2008 en Chine.

Cependant, l'étude bibliographique présentée dans le chapitre I a permis de montrer que des verrous scientifiques restaient à lever, en particulier sur le rôle du catalyseur dans les échanges d'hydrogène entre le charbon et le solvant, ainsi que le rôle de l'hydrogène gazeux.

Les objectifs sont donc de comprendre et de modéliser les principaux phénomènes chimiques qui gouvernent les performances d'hydroliquéfaction du charbon, et en particulier le rôle du solvant donneur d'hydrogène, ainsi que les interactions entre charbon, solvant, hydrogène gazeux et catalyseur.

Forte de ce constat, cette étude s'est attachée à développer une méthodologie expérimentale robuste aboutissant à l'établissement de bilans matière complets pour chaque test, ce que présente le chapitre II.

L'ensemble des expérimentations a permis de générer une base de données de 62 points en faisant varier différentes conditions expérimentales. Dans un premier temps, les impacts du catalyseur NiMo/Al₂O₃, de la température (380 – 420°C) et de la pression d'hydrogène (16 – 22 MPa) sont détaillés dans le chapitre III. Il s'agit tout d'abord d'évaluer l'impact de ces paramètres sur le bilan matière, puis sur la qualité des produits au travers des performances d'hydrotraitement. Ces données ont permis de valider l'approche expérimentale par comparaison avec la littérature qui a déjà abondamment traité le sujet.

Ensuite, les interactions entre le solvant (donneur d'hydrogène ou non), la phase gaz (hydrogène ou azote) et le catalyseur (avec ou sans NiMo/Al₂O₃) ont été étudiées dans le chapitre IV. Des conclusions en termes de schémas réactionnels ont pu être dégagées. Le rôle prépondérant du solvant donneur sur la première étape de dissolution du charbon a ainsi été mis en évidence, puis le rôle de l'hydrogène gazeux et du catalyseur sur la seconde étape.

Ces conclusions ont permis d'élaborer un modèle cinétique décrit dans le chapitre V, rendant compte de ces effets. Ce modèle constitue une ébauche et de nombreux développements sont possibles à partir de cette base, notamment en ce qui concerne l'introduction des autres paramètres opératoires (température, pression).

Enfin, toutes les expérimentations précitées ont été réalisées à partir d'un seul charbon. Le modèle ayant été développé à partir de ces points, il reste probablement valable uniquement pour cette charge. Afin d'évaluer les verrous que pourrait représenter l'introduction d'un effet du type de charbon dans le modèle, trois autres charbons ont été testés.

La littérature sur l'hydroliquéfaction du charbon est abondante, surtout sur la période 1975-1985. L'originalité de ces travaux réside tout d'abord dans le détail atteint sur le bilan matière, avec pour chaque bilan les rendements en sept fractions basés sur des différences de volatilité et de solubilité. D'autre part, peu de travaux rendent compte de l'étude d'autant de paramètres opératoires selon un même protocole expérimental, permettant de générer une base de données très complète et homogène.

Le premier point d'amélioration concerne la séparation et l'analyse des liquéfiats de charbon. En effet, la micro-distillation a permis d'accéder aux structures de rendement normalement réservées aux études sur pilotes semi-industriels. Cependant, il a été montré la difficulté d'obtenir des résultats reproductibles dans les cas où la conversion est faible : les produits ayant alors de très hauts points d'ébullition sont difficilement distillables. Pour y remédier, il faudra continuer à acquérir de l'expérience sur ce type d'appareil qui nécessite une forte technicité de la personne qui opère.

De plus, une méthode de distillation simulée adaptée aux analytes riches en composés polaires et en solvant serait également très utile. Il a été montré les importantes différences entre rendements de distillation physique et simulée, dues à une utilisation "hors-méthode" de la distillation simulée, plutôt adaptée aux échantillons pétroliers. La recherche d'un étalonnage adapté aux liquéfiats de charbon, avec toutes les difficultés que représente sa mise en œuvre, paraît être un point clé pour l'avenir.

Enfin, Stihle, dans ces travaux de thèse [163], avait initié le travail de caractérisation détaillée des coupes d'hydroliquéfiat de charbon, ainsi que sur les asphaltènes et préasphaltènes. Il avait notamment utilisé la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle (GCxGC), la chromatographie à perméation de gel (GPC), la spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FT ICR/MS). Dans cette thèse, les investigations concernant ces aspects n'ont pas été reprises par manque de temps, mais cela représente une perspective très intéressante.

En ce qui concerne les résultats d'étude de l'impact des conditions opératoires et des interactions solvant-phase gaz-catalyseur, les perspectives passent par l'intensification des résultats : des données à des temps de réaction plus faibles notamment permettraient de mieux observer l'étape de dissolution.

De plus, les différents paramètres (température, solvant, pression etc.) ont été étudiés de manière indépendante. La suite naturelle de ce travail consisterait à étudier le couplage de deux paramètres ou plus, afin d'enrichir au maximum la base de données de points expérimentaux.

Avec plus de points expérimentaux, il serait possible d'améliorer le modèle cinétique. En effet, celui-ci fonctionne pour l'instant à iso-température et iso-pression. L'intégration des données en fonction de la température et de la pression serait une première amélioration. De même, les échanges d'hydrogène (par le solvant et l'hydrogène gazeux) ont été pris en compte par le calcul de constantes cinétiques pour chaque condition opératoire. La formalisation de ces résultats, par l'expression d'une seule constante cinétique en fonction des conditions opératoires serait appréciable.

A plus long terme, il semble intéressant de s'intéresser à des méthodes de reconstructions stochastiques du charbon à partir de données analytiques intensifiées, puis de prédire sa réactivité par des simulations de type Monte-Carlo.

Références

- [1] World Coal Institute, **2006**, *The Coal Resource: A comprehensive review of coal*, Report : <http://www.worldcoal.org/>.
- [2] Hook M., Aleklett K., **2010**, *A Review on Coal-to-Liquid Fuels and Its Coal Consumption*, International Journal of Energy Research, Vol. 34, p 848-864.
- [3] Website : *International Energy Agency*, <http://www.iea.org/>, **2010**.
- [4] Huyghe R., Marion P. et col., **2010**, *Liquefaction Du Charbon CTL*, Techniques de l'ingénieur, Vol. J5210
- [5] Marion P., Roy-Auberger M. et col., **2009**, *Gazeification Du Charbon*, Techniques de l'ingénieur, Vol. J5200
- [6] Bergius F., **1913**, *German Patent 301 231*,
- [7] *La nouvelle donne du charbon*, Kalaydjian F., Cornot-Gandolphe S., **2009**, Editions Technip.
- [8] World Coal Institute, **2006**, *Coal :Liquid Fuels*, Report : <http://www.worldcoal.org/>.
- [9] *Coal Liquefaction - The Chemistry and Technology of Thermal Processes*, Whitehurst D., Mitchell T. et col., **1980**, Academic Press.
- [10] *Aspects fondamentaux de la science du charbon*, CODETEC, CHERCHAR, **1989**, Editions Technip.
- [11] White A., Davies M.R. et col., **1989**, *Reactivity and Characterization of Coal Maceral Concentrates*, Fuel, Vol. 68, p 511-519.
- [12] *Reaction engineering in Direct Coal Liquefaction*, Shah Y., **1981**, Addison-Wesley Publishing Company.
- [13] Vorres K.S., **1990**, *The Argonne Premium Coal Sample Program*, Energy & Fuels, Vol. 4, p 420-426.
- [14] Painter P.C., Coleman M.M. et col., **1978**, *Fourier-Transform Infrared Study of Mineral Matter in Coal - Novel Method for Quantitative Mineralogical Analysis*, Fuel, Vol. 57, p 337-344.
- [15] Pollack S.S., **1979**, *Estimating Mineral Matter in Coal From Its Major Inorganic Elements*, Fuel, Vol. 58, p 76-78.
- [16] Brown J.K., Ladner W.R., **1960**, Fuel, Vol. 39, p 87-92.

- [17] Kabe T., Ishihara A. et col., **2004**, *Coal and Coal-Related Compounds : Structures, Reactivity and Catalytic Reactions.*,
- [18] Solum M.S., Pugmire R.J. et col., **1989**, *C-13 Solid-State Nmr of Argonne Premium Coals*, Energy & Fuels, Vol. 3, p 187-193.
- [19] Gupta R., **2007**, *Advanced Coal Characterization: A Review*, Energy & Fuels, Vol. 21, p 451-460.
- [20] VanKrevelen D.W., **1950**, *Graphical-Statistical Method for the Study of Structure and Reaction Processes of Coal*, Fuel, Vol. 29, p 269-284.
- [21] Website : CTL development in China, <http://www.researchcaucus.org/docs/CTL%20Development%20in%20China.pdf>, US-China Energy Center, **2008**.
- [22] Shui H.F., Cai Z.Y. et col., **2010**, *Recent Advances in Direct Coal Liquefaction*, Energies, Vol. 3, p 155-170.
- [23] Seshadri K.S., Cronauer D.C., **1983**, *Characterization of Coal-Derived Liquids by C-13 NMR and FT-IR Spectroscopy - Fractions of Middle and Heavy Distillates of SRC-II*, Fuel, Vol. 62, p 1436-1444.
- [24] Lin H., Zhang D. et col., **2009**, *Characterization of a Middle Distillate Oil From a Coal Hydroliquefaction Plant*, Energy Sources Part A-Recovery Utilization and Environmental Effects, Vol. 31, p 118-130.
- [25] Robinson K.K., **2009**, *Reaction Engineering of Direct Coal Liquefaction*, Energies, Vol. 2, p 976-1006.
- [26] Methakhup S., Ngamprasertsith S. et col., **2007**, *Improvement of Oil Yield and Its Distribution From Coal Extraction Using Sulfide Catalysts*, Fuel, Vol. 86, p 2485-2490.
- [27] Comolli A.G., Lee T.L.K. et col., **1999**, *The Shenhua Coal Direct Liquefaction Plant*, Fuel Processing Technology, Vol. 59, p 207-215.
- [28] Steffgen F.W., Schroeder K.T. et col., **1979**, *Determination of Asphaltenes in Fuels From Coal Hydrogenation*, Analytical Chemistry, Vol. 51, p 1164-1168.
- [29] Cebolla V.L., Bacaud R. et col., **1987**, *Analytical Methods for the Study of the Influence of Catalysts on the Nature of Liquefaction Products of A Bituminous Coal*, Bulletin de la Societe Chimique de France, Vol. p 935-942.
- [30] Poutsma M.L., Youngblood E.L. et col., **1982**, *C-14 Tracer Study of the Fate of Tetralin Under Simulated Src-I Coal-Liquefaction Conditions*, Fuel, Vol. 61, p 314-320.
- [31] Schwager I., Yen T.F., **1978**, *Coal-Liquefaction Products From Major Demonstration Processes .I. Separation and Analysis*, Fuel, Vol. 57, p 100-104.
- [32] Foucheres M.C., **1984**, *Contribution à l'étude analytique d'hydroliquéfiats du charbon obtenus par divers procédés catalytiques*, Mémoire de thèse.
- [33] Schultz, H., Mima, M., **1980**, *Comparison of methods for the determination of asphaltenes, oils and insolubles -Part II*, Report : <http://www.osti.gov/bridge>.

- [34] Farcasiu M., **1977**, *Fractionation and Structural Characterization of Coal Liquids*, Fuel, Vol. 56, p 9-14.
- [35] Ladner W.R., Snape C.E., **1978**, *Application of Quantitative C-13 Nuclear Magnetic-Resonance Spectroscopy to Coal-Derived Materials*, Fuel, Vol. 57, p 658-662.
- [36] Bockrath B.C., Schroeder K.T. et col., **1979**, *Characterization of Asphaltenes Isolated From A Coal-Derived Liquid*, Analytical Chemistry, Vol. 51, p 1168-1172.
- [37] Painter P.C., Coleman M.M., **1979**, *Application of Fourier-Transform Infrared Spectroscopy to the Characterization of Fractionated Coal Liquids*, Fuel, Vol. 58, p 301-308.
- [38] Schwager I., Yen T.F., **1979**, *Determination of Nitrogen and Oxygen Functional-Groups in Coal-Derived Asphaltenes*, Analytical Chemistry, Vol. 51, p 569-571.
- [39] Hwang S.C., Tsonopoulos C. et col., **1982**, *Density, Viscosity, and Surface-Tension of Coal Liquids at High-Temperatures and Pressures*, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, Vol. 21, p 127-134.
- [40] Petrakis L., Ruberto R.G. et col., **1983**, *Catalytic Hydroprocessing of SRC-II Heavy Distillate Fractions .I. Preparation of the Fractions by Liquid-Chromatography*, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, Vol. 22, p 292-298.
- [41] Young L.J.S., Li N.C. et col., **1983**, *Analysis of Upgraded SRC-II and H-Coal Liquid Products*, Fuel, Vol. 62, p 718-723.
- [42] Allen D.T., Petrakis L. et col., **1984**, *Determination of Functional -Groups of Coal-Derived Liquids by Nmr and Elemental Analysis*, Fuel, Vol. 63, p 803-809.
- [43] Mckinney D.E., Clifford D.J. et col., **1995**, *High-Performance Liquid-Chromatography (Hplc) of Coal-Liquefaction Process Streams Using Normal-Phase Separation With Diode-Array Detection*, Energy & Fuels, Vol. 9, p 90-96.
- [44] Padlo D.M., Subramanian R.B. et col., **1996**, *Hydrocarbon Class Analysis of Coal-Derived Liquids Using High Performance Liquid Chromatography*, Fuel Processing Technology, Vol. 49, p 247-258.
- [45] Erdmann K., Mohan T. et col., **1996**, *HPLC and P-31 NMR Analysis of Phenols in Coal Liquefaction Oils*, Energy & Fuels, Vol. 10, p 378-385.
- [46] Herod A.A., Lazaro M.J. et col., **2000**, *Molecular Mass Distributions and Structural Characterisation of Coal Derived Liquids*, Fuel, Vol. 79, p 323-337.
- [47] Murti S.D.S., Sakanishi K. et col., **2002**, *Detailed Characterization of Heteroatom-Containing Molecules in Light Distillates Derived From Tanito Harum Coal and Its Hydrotreated Oil*, Fuel, Vol. 81, p 2241-2248.
- [48] Khan M.A., Ahmad I. et col., **2004**, *Spectral Characterization of Liquefied Products of Pakistani Coal*, Fuel Processing Technology, Vol. 85, p 63-74.
- [49] Wu Z.G., Rodgers R.P. et col., **2005**, *ESI FT-ICR Mass Spectral Analysis of Coal Liquefaction Products*, Fuel, Vol. 84, p 1790-1797.
- [50] Bertoincini F., Medrignac I. et col., **2006**, *Extensive Detailed Molecular Characterisation of Liquefied Coal Atmospheric Distillates*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society, Vol. 51, p 303-304.

- [51] Karaca H., **2006**, *The Characterization of Coal Liquefaction Products Obtained Under an Inert Atmosphere and Catalytic Conditions. Part II: Soluble Products*, Energy Sources Part A-Recovery Utilization and Environmental Effects, Vol. 28, p 353-363.
- [52] Hamilton J.F., Lewis A.C. et col., **2007**, *Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry of Coal Liquids Produced During a Coal Liquefaction Process*, Energy & Fuels, Vol. 21, p 286-294.
- [53] Bartle K.D., Hall S.R. et col., **2009**, *Analysis of Oxygen-Containing Polycyclic Aromatic Compounds by Gas Chromatography With Atomic Emission Detection*, Fuel, Vol. 88, p 348-353.
- [54] Ponthus J., Quignard A. et col., **2009**, *Molecular Analysis of a Coal Liquefaction Product by FT-ICR/MS - Comparison of ASAP, ESI and APPI Ionization Techniques*,
- [55] Omais B., Charon N. et col., **2013**, *A Novel Analytical Approach for Oxygen Speciation in Coal-Derived Liquids*, Fuel, Vol. 104, p 805-812.
- [56] Stihle J., Uzio D. et col., **2012**, *Detailed Characterization of Coal-Derived Liquids From Direct Coal Liquefaction on Supported Catalysts*, Fuel, Vol. 95, p 79-87.
- [57] Iwata K., Itoh H. et col., **1980**, *Average Chemical-Structure of Mild Hydrogenolysis Products of Coals*, Fuel Processing Technology, Vol. 3, p 221-229.
- [58] Given P.H., Cronauer D.C. et col., **1975**, *Dependence of Coal Liquefaction Behavior on Coal Characteristics .1. Vitrinite-Rich Samples*, Fuel, Vol. 54, p 34-39.
- [59] Given P.H., Cronauer D.C. et col., **1975**, *Dependence of Coal Liquefaction Behavior on Coal Characteristics .2. Role of Petrographic Composition*, Fuel, Vol. 54, p 40-49.
- [60] Neavel R.C., **1976**, *Liquefaction of Coal in Hydrogen-Donor and Non-Donor Vehicles*, Fuel, Vol. 55, p 237-242.
- [61] Keogh R.A., Taulbee D.N. et col., **1992**, *Liquefaction Characteristics of the 3 Major Maceral Groups Separated From A Single Coal*, Energy & Fuels, Vol. 6, p 614-618.
- [62] Brodzki D., Abouakar A. et col., **1994**, *Liquefaction of Coal and Maceral Concentrates in A Stirred Micro-Autoclave and A Flowing-Solvent Reactor*, Fuel, Vol. 73, p 1331-1337.
- [63] Derbyshire F., **1989**, *Role of Catalysis in Coal-Liquefaction Research and Development*, Energy & Fuels, Vol. 3, p 273-277.
- [64] Vitorovic D., Aleksic B.R. et col., **1991**, *Liquefaction of Brown Coal Prepared by Grinding Under Different Conditions*, Fuel, Vol. 70, p 849-855.
- [65] Song C.S., Saini A.K. et col., **1994**, *Effects of Drying and Oxidation of Wyodak Subbituminous Coal on Its Thermal and Catalytic Liquefaction - Spectroscopic Characterization and Products Distribution*, Energy & Fuels, Vol. 8, p 301-312.
- [66] Yoneyama Y., Okamura M. et col., **2002**, *Role of Water in Hydrogenation of Coal Without Catalyst Addition*, Energy & Fuels, Vol. 16, p 48-53.
- [67] Pinto F., Gulyurtlu I. et col., **1999**, *Effect of Coal Pre-Treatment With Swelling Solvents on Coal Liquefaction*, Fuel, Vol. 78, p 629-634.

- [68] Huang L.L., Schobert H.H., **2005**, *Comparison of Temperature Conditions in Direct Liquefaction of Selected Low-Rank Coals*, Energy & Fuels, Vol. 19, p 200-207.
- [69] Agnew J.B., Jackson W.R. et col., **1984**, *Hydroliquefaction of Victorian Brown Coal in a Continuous Reactor .1. Effects of Residence Time, Temperature and Catalysts on Conversion*, Fuel, Vol. 63, p 147-152.
- [70] Finseth D.H., Cillo D.L. et col., **1985**, *Changes in Hydrogen Utilization With Temperature During Direct Coal-Liquefaction*, Fuel, Vol. 64, p 1718-1722.
- [71] Charlesworth J.M., **1980**, *Influence of Temperature on the Hydrogenation of Australian Loy-Yang Brown Coal .1. Oxygen Removal From Coal and Product Distribution*, Fuel, Vol. 59, p 859-864.
- [72] Charlesworth J.M., **1980**, *Influence of Temperature on the Hydrogenation of Australian Loy-Yang Brown Coal .2. Structural-Analysis of the Asphaltene Fractions*, Fuel, Vol. 59, p 865-870.
- [73] Kershaw J.R., Barrass G. et col., **1980**, *Chemical Nature of Coal Hydrogenation Oils .2. the Effect of Temperature*, Fuel Processing Technology, Vol. 3, p 131-140.
- [74] Derbyshire F., Davis A. et col., **1986**, *Temperature-Staged Catalytic Coal-Liquefaction*, Fuel, Vol. 65, p 1233-1239.
- [75] Huang H., Wang K.Y. et col., **1995**, *Density-Measurements of Argonne Premium Coal Samples*, Energy & Fuels, Vol. 9, p 20-24.
- [76] Ouchi K., Chicada T. et col., **1979**, *Pressure and Temperature Effect on the Mean Chemical-Structure of Coal Hydrogenolysis Product*, Fuel, Vol. 58, p 37-42.
- [77] Jones D.G., Rottendorf H. et col., **1980**, *Hydrogenation of Liddell Coal - Yields and Mean Chemical Structures of the Products*, Fuel, Vol. 59, p 19-26.
- [78] Shah Y.T., Cronauer D.C. et col., **1978**, *Kinetics of Catalytic Liquefaction of Big Horn Coal in A Segmented Bed Reactor*, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, Vol. 17, p 288-301.
- [79] Foster N.R., Shah Y.T. et col., **1985**, *Influence of Mixing on Short Contact Time Coal-Liquefaction*, Fuel, Vol. 64, p 1116-1120.
- [80] Wilson M.A., Foster N.R. et col., **1982**, *Surface Changes in Coal Hydrogenation Autoclaves That Affect Autoclave Reactions*, Fuel Processing Technology, Vol. 5, p 267-279.
- [81] Kanedo, T., Derbyshire, F., *Coal Liquefaction*, dans : Ullmann encyclopedia, **2005**.
- [82] Petrakis L., Grandy D.W., **1980**, *Free-Radicals in Coals and Coal Conversion .2. Effect of Liquefaction Processing Conditions on the Formation and Quenching of Coal Free-Radicals*, Fuel, Vol. 59, p 227-232.
- [83] Petrakis L., Grandy D.W. et col., **1982**, *Free-Radicals in Coal and Coal Conversions .7. An In-Depth Experimental Investigation and Statistical Correlative Model of the Effects of Residence Time, Temperature and Solvents*, Fuel, Vol. 61, p 21-28.
- [84] Petrakis L., Grandy D.W. et col., **1982**, *Free-Radicals in Coal and Coal Conversions .7. An In-Depth Experimental Investigation and Statistical Correlative Model of the Effects of Residence Time, Temperature and Solvents*, Fuel, Vol. 61, p 21-28.

- [85] Petrakis L., Jones G.L. et col., **1983**, *Free-Radicals in Coal and Coal Conversions .10. Kinetics and Reaction Pathways in Hydroliquefaction*, Fuel, Vol. 62, p 681-689.
- [86] Vernon L.W., **1982**, *Role of Molecular-Hydrogen in the Chemistry of Coal-Liquefaction*, Fuel, Vol. 61, p 1020-1020.
- [87] Curran G.P., Struck R.T. et col., **1966**, *The Mechanism of the Hydrogen Transfer Process to Coal and Coal Extract*, Preprints of Division Petroleum Chemistry ACS, Vol. p C-130-C-148.
- [88] Curran G.P., Struck R.T. et col., **1967**, *Mechanism of Hydrogen-Transfer Process to Coal and Coal Extract*, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, Vol. 6, p 166-173.
- [89] Mcmillen D.F., Malhotra R. et col., **1987**, *Mechanisms of Hydrogen Transfer and Bond Scission of Strongly Bonded Coal Structures in Donor Solvent Systems*, Fuel, Vol. 66, p 1611-1620.
- [90] Mcmillen D.F., Malhotra R. et col., **1987**, *Hydrogen-Transfer-Promoted Bond Scission Initiated by Coal Fragments*, Energy & Fuels, Vol. 1, p 193-198.
- [91] Bacaud R., Besson M. et col., **1986**, *Role of Catalysts During Direct Coal-Liquefaction*, Fuel Processing Technology, Vol. 14, p 213-220.
- [92] Mukherjee D.K., Chowdhury P.B., **1976**, *Catalytic Effect of Mineral Matter Constituents in A North Assam Coal on Hydrogenation*, Fuel, Vol. 55, p 4-8.
- [93] Mukherjee D.K., Mitra J.R., **1984**, *Catalytic Roles of Iron and Hydrogen-Sulfide on Hydrogenation of Coal*, Fuel, Vol. 63, p 722-723.
- [94] Derbyshire F., Hager T., **1994**, *Coal-Liquefaction and Catalysis*, Fuel, Vol. 73, p 1087-1092.
- [95] Bacaud R., Besson M. et col., **1994**, *Development of A New Iron Catalyst for the Direct Liquefaction of Coal*, Energy & Fuels, Vol. 8, p 3-9.
- [96] Anderson R.R., Bockrath B.C., **1984**, *Effect of Sulfur on Coal Liquefaction in the Presence of Dispersed Iron or Molybdenum Catalysts*, Fuel, Vol. 63, p 329-333.
- [97] Silver H.F., Frazee W.S., **1985**, *Effect of Iron and Sulfur-Compounds on Liquefaction of Wyoming Subbituminous Coal*, Fuel, Vol. 64, p 743-746.
- [98] Montano P.A., Lee Y.C. et col., **1986**, *Iron Sulfide Catalysis in Coal-Liquefaction*, Acs Symposium Series, Vol. 301, p 416-429.
- [99] Lambert J.M., **1982**, *Alternative Interpretation of Coal-Liquefaction Catalysis by Pyrite*, Fuel, Vol. 61, p 777-778.
- [100] Stenberg V.I., Ogawa T. et col., **1983**, *Hydrocracking of Diphenylmethane - Roles of H₂S and Pyrrhotite*, Fuel, Vol. 62, p 1487-1491.
- [101] Baldwin R.M., Vinciguerra S., **1983**, *Coal-Liquefaction Catalysis - Iron Pyrite and Hydrogen-Sulfide*, Fuel, Vol. 62, p 498-501.
- [102] Vrinat M.L., **1983**, *The Kinetics of the Hydrodesulfurization Process - A Review*, Applied Catalysis, Vol. 6, p 137-158.
- [103] Curtis C.W., Pellegrino J.L., **1989**, *Activity and Selectivity of 3 Molybdenum Catalysts for Coal-Liquefaction Reactions*, Energy & Fuels, Vol. 3, p 160-168.

- [104] Mochida I., Oishi T. et col., **1984**, *Roles of Catalyst Support in the Selective Hydrotreatment of A Solvent Refined Coal*, Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, Vol. 23, p 203-205.
- [105] Girgis M.J., Gates B.C., **1991**, *Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing*, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 30, p 2021-2058.
- [106] Dasilva V.L.S.T., Frety R. et col., **1994**, *Activation and Regeneration of A NiMo/Al₂O₃ Hydrotreatment Catalyst*, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 33, p 1692-1699.
- [107] Cable T.L., Massoth F.E. et col., **1981**, *Studies on an Aged H-Coal Catalyst*, Fuel Processing Technology, Vol. 4, p 265-275.
- [108] Mochida I., Sakanishi K., **2000**, *Catalysts for Coal Conversions of the Next Generation*, Fuel, Vol. 79, p 221-228.
- [109] Boduszynski M.M., Hurtubise R.J. et col., **1985**, *Compositions of Distillate Recycle Solvents Derived From Direct Coal-Liquefaction in the Src-I Process .1. Hydrocarbons*, Fuel, Vol. 64, p 242-254.
- [110] Hooper R.J., Battaerd H.A.J. et col., **1979**, *Thermal-Dissociation of Tetralin Between 300-Degrees-C and 450-Degrees-C*, Fuel, Vol. 58, p 132-138.
- [111] Bounaceur R., Scacchi G. et col., **2000**, *Mechanistic Modeling of the Thermal Cracking of Tetralin*, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 39, p 4152-4165.
- [112] Devlieger J.J., Kieboom A.P.G. et col., **1984**, *Behavior of Tetralin in Coal-Liquefaction - Examination in Long-Run Batch-Autoclave Experiments*, Fuel, Vol. 63, p 334-340.
- [113] Li W.Y., Suelves I. et col., **2004**, *Solvent Degradation During Coal Liquefaction in a Flowing-Solvent Reactor*, Fuel, Vol. 83, p 157-179.
- [114] Klein, M.T., Calkins, W.H., **1997**, *Short contact time direct coal liquefaction using a novel batch reactor*, Report : <http://www.osti.gov/bridge>.
- [115] Klein, M.T., **2000**, *Study of solvent and catalyst interactions in direct coal liquefaction*, Report : <http://www.osti.gov/bridge>.
- [116] Ouchi K., Makabe M., **1988**, *Hydrogen Transfer in the Hydrogenation of Model Compounds*, Fuel, Vol. 67, p 1536-1541.
- [117] Benjamin B.M., Hagaman E.W. et col., **1979**, *Pyrolysis of Tetralin*, Fuel, Vol. 58, p 386-390.
- [118] Guin J., Tarrer A. et col., **1976**, *Mechanisms of Coal Particle Dissolution*, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, Vol. 15, p 490-494.
- [119] Tomic J., Schobert H.H., **1996**, *Coal Conversion With Selected Model Compounds Under Noncatalytic, Low Solvent:Coal Ratio Conditions*, Energy & Fuels, Vol. 10, p 709-717.
- [120] Gozmen B., Artok L. et col., **2002**, *Direct Liquefaction of High-Sulfur Coals: Effects of the Catalyst, the Solvent, and the Mineral Matter*, Energy & Fuels, Vol. 16, p 1040-1047.

- [121] Naraln N.K., **1985**, *Effect of Temperature, Coal, Donor Solvent, and Hydrogen on Short Contact Time Liquefaction Yields*, Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, Vol. 24, p 641-644.
- [122] Ishihara A., Morita S. et col., **1995**, *Elucidation of Hydrogen-Transfer Mechanisms in Coal-Liquefaction Using A Tritium Tracer Method - Effects of Solvents on Hydrogen-Exchange Reactions of Coals With Tritiated Molecular-Hydrogen*, Fuel, Vol. 74, p 63-69.
- [123] Ishihara A., Sutrisna I.P. et col., **2002**, *Elucidation of Hydrogen Mobility in Coal Using a Fixed Bed Flow Reactor Hydrogen Transfer Reaction Between Tritiated Hydrogen, Coal, and Tetralin*, Energy & Fuels, Vol. 16, p 1483-1489.
- [124] Skowronski R.P., Ratto J.J. et col., **1984**, *Hydrogen Incorporation During Coal-Liquefaction*, Fuel, Vol. 63, p 440-448.
- [125] Cronauer D.C., Jewell D.M. et col., **1978**, *Hydrogen Transfer Cracking of Dibenzyl in Tetralin and Related Solvents*, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, Vol. 17, p 291-297.
- [126] Cronauer D.C., Jewell D.M. et col., **1979**, *Mechanism and Kinetics of Selected Hydrogen Transfer-Reactions Typical of Coal Liquefaction*, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, Vol. 18, p 153-162.
- [127] Cronauer D.C., Mcneil R.I. et col., **1982**, *Hydrogen-Deuterium Transfer in Coal-Liquefaction*, Fuel, Vol. 61, p 610-619.
- [128] Wei X.Y., Ogata E. et col., **2000**, *Advances in the Study of Hydrogen Transfer to Model Compounds for Coal Liquefaction*, Fuel Processing Technology, Vol. 62, p 103-107.
- [129] Kamiya Y., Futamura S. et col., **1986**, *Solvent Effect on Coal-Liquefaction*, Fuel Processing Technology, Vol. 14, p 79-90.
- [130] Mochida I., Takarabe A. et col., **1979**, *Solvolytic Liquefaction of Coals With A Series of Solvents*, Fuel, Vol. 58, p 17-23.
- [131] Mochida I., Yufu A. et col., **1988**, *Influence of Donor Amount in the Hydrogen-Transfer Liquefaction of Australian Brown Coal*, Fuel, Vol. 67, p 114-118.
- [132] Curtis C.W., Guin J.A. et col., **1979**, *Effect of Solvent Characteristics on Coal Dissolution Behavior*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society, Vol. p 2-2.
- [133] Curtis C.W., Guin J.A. et col., **1984**, *Coal Solvolysis in A Series of Model-Compound Systems*, Fuel, Vol. 63, p 1404-1409.
- [134] Curtis C.W., Guin J.A. et col., **1985**, *Contribution of Transferable Hydrogen to Coal Conversion*, Fuel, Vol. 64, p 461-469.
- [135] Derbyshire F.J., Varghese P. et col., **1981**, *Interactions Between Solvent Components, Molecular-Hydrogen and Mineral Matter During Coal-Liquefaction*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society, Vol. 181, p 14-15.
- [136] Derbyshire F.J., Varghese P. et col., **1983**, *2-Stage Liquefaction of A Subbituminous Coal*, Fuel, Vol. 62, p 491-497.
- [137] Derbyshire F.J., Davis A. et col., **1986**, *Coal-Liquefaction by Molybdenum Catalyzed Hydrogenation in the Absence of Solvent*, Fuel Processing Technology, Vol. 12, p 127-141.

- [138] Weller S.W., Clark E.L. et col., **1950**, *Mechanism of Coal Hydrogenation*, Industrial & Engineering Chemistry, Vol. 42
- [139] Weller S.W., Pelipetz M.G. et col., **1951**, *Kinetics of Coal Hydrogenation*, Industrial & Engineering Chemistry, Vol. 43
- [140] Xu B., Kandiyoti R., **1996**, *Two-Stage Kinetic Model of Primary Coal Liquefaction*, Energy & Fuels, Vol. 10, p 1115-1127.
- [141] Douglas P.L., Lythgoe S.C. et col., **1994**, *Coal-Liquefaction Modeling .1. Development of a Kinetic-Model*, Fuel, Vol. 73, p 531-541.
- [142] Douglas P.L., Lythgoe S.C. et col., **1994**, *Coal-Liquefaction Modeling .2. Parameter-Estimation*, Fuel, Vol. 73, p 542-548.
- [143] Abichandani J.S., Shah Y.T. et col., **1982**, *Kinetics of Thermal Liquefaction of Coal*, Fuel, Vol. 61, p 276-282.
- [144] Abichandani J.S., Wieland J.H. et col., **1984**, *Kinetics of Short Contact Time Coal-Liquefaction .1. Effect of Operating Variables*, Aiche Journal, Vol. 30, p 295-303.
- [145] Abichandani J.S., Wieland J.H. et col., **1984**, *Kinetics of Short Contact Time Coal-Liquefaction .2. Effect of Nature of Coal and Solvent*, Aiche Journal, Vol. 30, p 304-310.
- [146] Cronauer D.C., Shah Y.T. et col., **1978**, *Kinetics of Thermal Liquefaction of Belle Ayr Subbituminous Coal*, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, Vol. 17, p 281-288.
- [147] Shah Y.T., Cronauer D.C., **1979**, *Oxygen, Nitrogen, and Sulfur Removal Reactions in Donor Solvent Coal-Liquefaction*, Catalysis Reviews-Science and Engineering, Vol. 20, p 209-301.
- [148] Brunson R.J., **1979**, *Kinetics of Donor-Vehicle Coal Liquefaction in A Flow Reactor*, Fuel, Vol. 58, p 203-207.
- [149] Gioia F., Murena F., **1993**, *Modeling the Kinetics of Coal Depolymerization During Hydroliquefaction - Hydrogen Donation and the Release of Nitrogen and Sulfur-Compounds*, Fuel, Vol. 72, p 1025-1033.
- [150] Omais B., Courtiade M. et col., **2011**, *Investigating Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Conditions to Optimize the Separation of Oxygenated Compounds in a Direct Coal Liquefaction Middle Distillate*, Journal of Chromatography A, Vol. 1218, p 3233-3240.
- [151] Oberson M., **1987**, *Etude des mécanismes d'hydroliquéfaction du charbon en présence de catalyseurs au fer, au molybdène, et à l'étain*, Mémoire de thèse.
- [152] Ishihara A., Sutrisna I.P. et col., **2004**, *Effect of Demineralization on Hydrogen Transfer of Coal With Tritiated Gaseous Hydrogen*, Fuel Processing Technology, Vol. 85, p 887-901.
- [153] Kister J., Guiliano M. et col., **1988**, *Changes in the Chemical-Structure of Low Rank Coal After Low-Temperature Oxidation Or Demineralization by Acid Treatment - Analysis by Ft-Ir and Uv Fluorescence*, Fuel, Vol. 67, p 1076-1082.
- [154] Kizgut S., Baris K. et col., **2006**, *Effect of Chemical Demineralization on Thermal Behavior of Bituminous Coals*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 86, p 483-488.

- [155] Tekely P., Bacaud R. et col., **1988**, *Structural-Changes of Highly Volatile Bituminous Coal After Catalytic-Hydrogenation at 350-Degrees-C, As Revealed by C-13 Cp/Mas Nmr and Ft-Ir*, Fuel, Vol. 67, p 932-937.
- [156] Tekely P., Bacaud R. et col., **1988**, *Structural-Changes of Highly Volatile Bituminous Coal After Catalytic-Hydrogenation at 350-Degrees-C, As Revealed by C-13 Cp/Mas Nmr and Ft-Ir*, Fuel, Vol. 67, p 932-937.
- [157] Wijaya N., Zhang L.A., **2011**, *A Critical Review of Coal Demineralization and Its Implication on Understanding the Speciation of Organically Bound Metals and Submicrometer Mineral Grains in Coal*, Energy & Fuels, Vol. 25, p 1-16.
- [158] *Catalysis by transition metal sulfides*, Toulhoat H., Raybaud P., **2013**, Technip.
- [159] Benito A.M., Callejas M.A. et col., **1997**, *Kinetics of Asphaltene Hydroconversion .2. Catalytic Hydrocracking of a Coal Residue*, Fuel, Vol. 76, p 907-911.
- [160] Lemberon J.L., Touzeyidio M. et col., **1991**, *Catalytic Hydroconversion of Simulated Coal Tars .3. Activity of Sulfided Nimo on Alumina Zeolite Catalysts for the Hydroconversion of Model Compounds*, Applied Catalysis, Vol. 79, p 115-126.
- [161] Martinez M.T., Benito A.M. et col., **1997**, *Kinetics of Asphaltene Hydroconversion .1. Thermal Hydrocracking of a Coal Residue*, Fuel, Vol. 76, p 899-905.
- [162] Qader S.A., Hill G.R., **1969**, *Catalytic Hydrocracking - Hydrocracking of a Low Temperature Coal Tar*, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, Vol. 8, p 450-455.
- [163] Stihle J., **2011**, *Catalyseurs supportés pour la conversion des liquéfiats de charbon*, Mémoire de thèse.
- [164] Furimsky E., **2000**, *Catalytic Hydrodeoxygenation*, Applied Catalysis A-General, Vol. 199, p 147-190.
- [165] Liaw S.J., Keogh R.A. et col., **1994**, *Catalytic Hydrotreatment of Coal-Derived Naphtha Using Commercial Catalysts*, Energy & Fuels, Vol. 8, p 581-587.
- [166] Liaw S.J., Raje A. et col., **1995**, *Catalytic Hydrotreatment of Illinois No-6 Coal-Derived Naphtha - the Removal of Individual Nitrogen and Sulfur-Compounds Over Mos2 and Mo2N*, Applied Catalysis A-General, Vol. 123, p 251-271.
- [167] Murti S.D.S., Choi K.H. et col., **2005**, *Analysis and Removal of Heteroatom Containing Species in Coal Liquid Distillate Over NiMo Catalysts*, Fuel, Vol. 84, p 135-142.
- [168] Raje A., Liaw S.J. et col., **1995**, *Catalytic Hydrotreatment of Illinois No-6 Coal-Derived Naphtha - Comparison of Molybdenum Nitride and Molybdenum Sulfide for Heteroatom Removal*, Applied Catalysis A-General, Vol. 123, p 229-250.
- [169] Furimsky E., **2005**, *Hydrodenitrogenation of Petroleum*, Catalysis Reviews-Science and Engineering, Vol. 47, p 297-489.
- [170] Sarbak Z., Lewandowski M., **2001**, *Catalytic Elimination of Nitrogen Organic Compounds From the Coal-Liquid and Structural Properties of NiMo Catalysts Supported on NaX and NaY Zeolites Modified With Transition Metal Cations*, Applied Catalysis A-General, Vol. 208, p 317-321.

- [171] Calkins W.H., **1994**, *The Chemical Forms of Sulfur in Coal - A Review*, Fuel, Vol. 73, p 475-484.
- [172] Chamberlin P.L., Schobert H.H., **1991**, *Effect of Mobile Phase Properties and Macromolecular Network Reactivity on Liquefaction Behavior of Bituminous Coals*, Fuel Processing Technology, Vol. 28, p 67-76.
- [173] Kabe T., Saito M. et col., **2000**, *Elucidation of Hydrogen Mobility in Coal Using a Tritium Pulse Tracer Method. Hydrogen Exchange Reaction of Coal With Tritiated Gaseous Hydrogen*, Fuel, Vol. 79, p 311-316.
- [174] Haulle F.X., **2002**, *Modélisation cinétique de l'hydrotraitement en lit fixe des résidus pétroliers. Etude de la réactivité des composés soufrés*, Mémoire de thèse.
- [175] Le Lannic K., **2006**, *Désulfuration profonde de résidus pétroliers. Elaboration d'un modèle cinétique*, Mémoire de thèse.
- [176] Dyrkacz G.R., Horwitz E.P., **1982**, *Separation of Coal Macerals*, Fuel, Vol. 61, p 3-12.
- [177] Taulbee D., Poe S.H. et col., **1989**, *Density Gradient Centrifugation Separation and Characterization of Maceral Groups From A Mixed Maceral Bituminous Coal*, Energy & Fuels, Vol. 3, p 662-670.
- [178] Castro-Marcano F., Mathews J.P., **2011**, *Constitution of Illinois No. 6 Argonne Premium Coal: A Review*, Energy & Fuels, Vol. 25, p 845-853.
- [179] Website : *FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR)*, http://shop.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH_FTIRATR.pdf, Perkin Elmer Life and Analytical Sciences, **2005**.
- [180] Wilson M.A., Pugmire R.J. et col., **1984**, *Carbon Distribution in Coals and Coal Macerals by Cross Polarization Magic Angle Spinning C-13 Nuclear Magnetic-Resonance Spectrometry*, Analytical Chemistry, Vol. 56, p 933-943.
- [181] Botto R.E., Wilson R. et col., **1987**, *Evaluation of the Reliability of Solid C-13 Nmr-Spectroscopy for the Quantitative-Analysis of Coals - Study of Whole Coals and Maceral Concentrates*, Energy & Fuels, Vol. 1, p 173-181.
- [182] Retcofsky H.L., Vanderhart D.L., **1978**, *C-13-H-1 Cross-Polarization Nuclear Magnetic-Resonance Spectra of Macerals From Coal*, Fuel, Vol. 57, p 421-423.
- [183] Crelling J.C., Skorupska N.M. et col., **1988**, *Reactivity of Coal Macerals and Lithotypes*, Fuel, Vol. 67, p 781-785.
- [184] Li C.Z., Bartle K.D. et col., **1993**, *Vacuum Pyrolysis of Maceral Concentrates in A Wire-Mesh Reactor*, Fuel, Vol. 72, p 1459-1468.
- [185] Gagarin S.G., Krichko A.A., **1992**, *The Petrographic Approach to Coal-Liquefaction*, Fuel, Vol. 71, p 785-791.
- [186] Begon V., Suelves I. et col., **2002**, *Catalytic Hydrocracking of Primary Maceral Concentrate Extracts Prepared in a Flowing Solvent Reactor*, Fuel, Vol. 81, p 185-202.
- [187] Dyrkacz G.R., Bloomquist C.A.A. et col., **1984**, *High-Resolution Density Variations of Coal Macerals*, Fuel, Vol. 63, p 1367-1373.

- [188] Ligouis B., Doubinger J., **1991**, *Petrology, palynology and depositional environments of the "Grande Couche de Bourran" from the Stephanian Basin of Decazeville, France*, Bul. Soc. Géol. France, Vol. 162, p 307-323.
- [189] *Coal, 3rd Edition Typology – Physics – Chemistry – Constitution*, Van Krevelen D., **1993**, , ed. Elsevier

Annexes

1. Impact de la vitesse d'agitation

La Figure Annexe 1 présente l'évolution de la consommation d'hydrogène (mesurée en delta de pression du ballast (bar)) en fonction de la vitesse d'agitation.

Pour les essais à 300 et 600 trs/min, on observe une sorte de palier lors de la première demi-heure de test, pendant lequel il n'y a pas eu de consommation d'hydrogène via le ballast. Cela s'explique par le fait que la pression dans le réacteur était trop élevée. En effet, la consigne de pression lors de l'ajustement de pression à température a été dépassée. Le surplus dans le ciel gazeux est donc tout d'abord consommé.

On en déduit que les variations de pression du ballast seules ne permettent pas de rendre compte de la consommation d'hydrogène totale et qu'un bilan total sur l'hydrogène doit être effectué.

De plus, on constate qu'au-delà de 900 trs/min, le dépassement de la consigne de pression n'a pas lieu. Il est difficile d'expliquer ce phénomène. En dessous de ces vitesses d'agitation, le milieu n'est peut-être pas homogène, ce qui provoque des difficultés lors de l'ajustement de pression à atteindre avec justesse la consigne. Quelle que soit l'explication, travailler au-delà de 900 trs/min semble éviter tout problème. Pour l'ensemble de l'étude, une vitesse de 1200 trs/min sera utilisée.

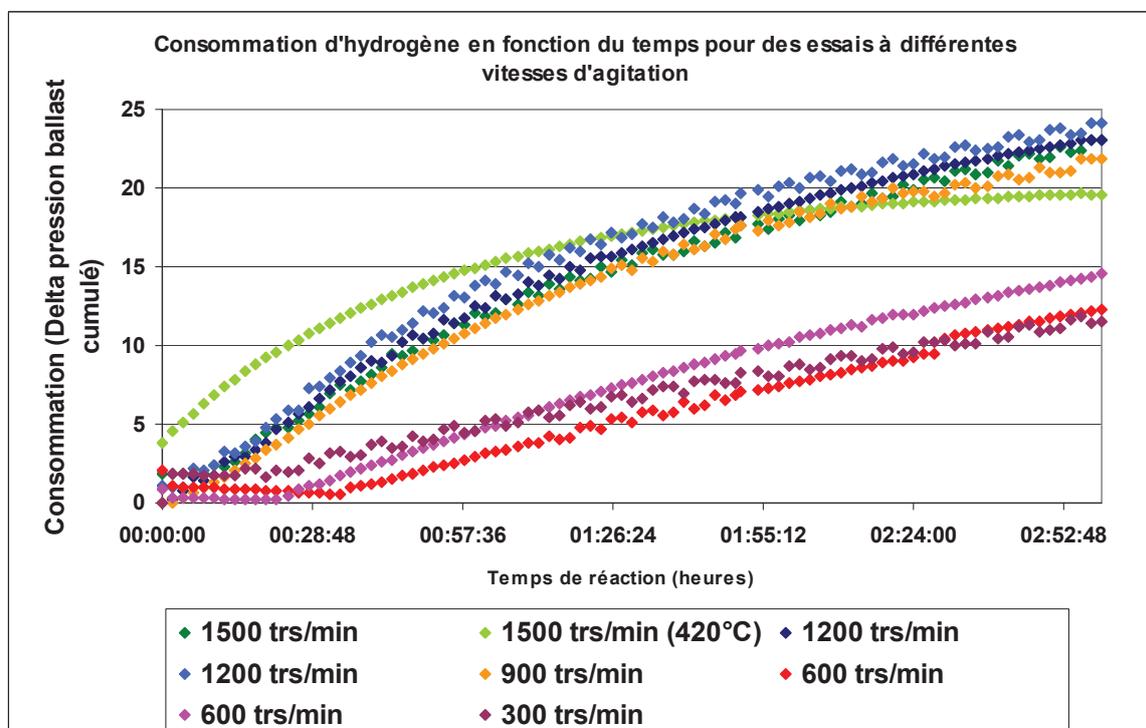


Figure Annexe 1 : Consommation d'hydrogène en fonction du temps pour des essais à différentes vitesses d'agitation.

2. Performances de micro-distillation

2.1. Structure de rendements simulée

L'appareil utilisé est une microdistillation BR18, de marque BR Instrument Corp. Il est composé d'une colonne de 45 cm de haut, de diamètre interne 7 mm contenant une bande tournante en inox (1500 tr/min). Le pouvoir de séparation est de 50 plateaux théoriques. Il semble que ce type d'outil n'ait jamais été utilisé sur des produits dont les points de coupe sont aussi élevés que ceux utilisés durant la thèse et l'évaluation des performances est détaillée ici.

Pour cela, on s'appuie sur les données de distillation simulée (méthodes décrites au chapitre II partie 3.3).

Un liquéfiat produit dans des conditions classiques (par exemple celui de l'essai de référence : 400°C, 16 MPa, 3h de réaction avec catalyseur) aura un profil de distillation simulée comme celui présenté en Figure Annexe 2. Sur cette figure, on constate la présence d'un important palier autour de 200°C correspondant à la présence du solvant, qui représente donc entre 60 et 70 %m/m du liquéfiat total (aux quantités de naphta près).

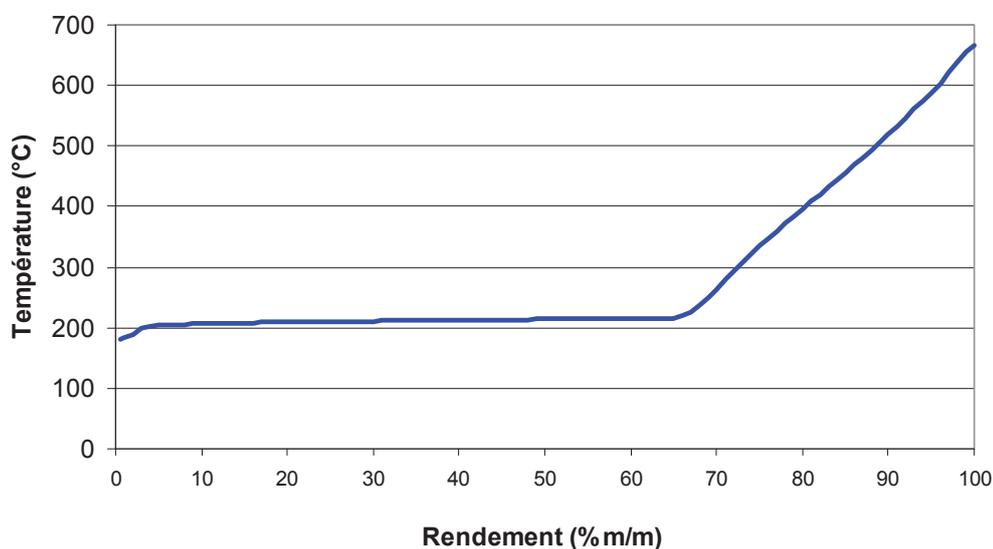


Figure Annexe 2 : Distillation simulée d'un liquéfiat produit dans les conditions de référence (Illinois n°6, 400°C, 16 MPa, 3h).

Dans ce cas, comme dans le cas des essais à conversion élevée (>70% m/m), quatre coupes sont généralement séparées par distillation :

- Point initial (Pi)-230°C, contenant le solvant et le naphta (NA),
- 230°C-350°C ou coupe gazole (GO)

- 350°C-450°C ou coupe distillat sous vide (DSV)
- 450°C+ (fond non distillé) ou résidu sous vide (RSV)

A l'aide de la Figure Annexe 2, il est possible de déterminer une structure de rendement "simulée", donnée en Tableau Annexe 1. Elle est comparée aux structures de rendement de distillation physique. On constate tout d'abord un écart très important en ce qui concerne les rendements en Pi-230°C, qui passe de 67% à 59%/m/m dans le cas simulé et physique respectivement. Des écarts du même ordre de grandeur ont été observés pour tous les essais, quelles que soient les conditions. Aucune explication satisfaisante n'a permis d'expliquer ce décalage. En effet, il ne peut pas s'agir de perte de solvant au niveau de la distillation physique, puisque le bilan massique boucle presque parfaitement (1g de perte environ par test). Il est certes possible que le mélange très naphthéno-aromatique ne soit pas strictement adapté à la méthode dont l'étalonnage est réalisé grâce aux alcanes linéaires, ce qui peut provoquer des décalages dans les températures relevées. Cependant, cela ne permet pas d'expliquer de tels écarts. Il est possible que les colonnes de distillation simulée ne sont pas adaptées à la présence massive de molécules "solvant" qui éluent en même temps, ce qui pourrait entraîner un effet de "rétention" artificiel. La présence de nombreux composés très polaires peut également induire des écarts par rapport à l'étalonnage réalisé avec des produits pétroliers apolaires. Cette problématique : la distillation simulée dans le cas d'effluents dilués, représente une perspective intéressante à ce travail.

Pour éviter tout problème, les rendements utilisés sont toujours les rendements physiques, sauf dans le cas des essais à faible conversion (<70%/m/m), pour lesquels les rendements ont été déterminés à partir de la distillation simulée de la fraction 230°C+, où le solvant est absent.

Coupe	Rendement en coupe (%/m/m) déterminé par :	
	Distillation simulée	Distillation physique
Pi-230°C	67	59.0
230-350°C	9	9.0
350-450°C	8	8.4
450°C+	16	23.8

Tableau Annexe 1 : Comparaison des rendements obtenus par distillation physique et distillation simulée.

2.2. Structure de rendements corrigée

D'autre part, le Tableau Annexe 1 met en évidence une autre problématique. Les rendements en coupe 230-350°C et 350-450°C sont généralement compris entre 5 et 10%/m/m. La quantité de liquéfiat distillée étant de l'ordre de 50g, les coupes ont une masse de l'ordre de 2 à 5g, ce qui est très faible et pose des problèmes de répétabilité des rendements et de pureté des coupes obtenues.

En effet, la température est mesurée en tête de colonne, et la fraction est ensuite condensée dans un tube d'une quinzaine de centimètres de long. Bien qu'entre chaque coupe, la température de tête soit abaissée, une part des molécules présentes dans cette fraction du condenseur reste sur les parois et est donc entraînée lors de la distillation de la coupe suivante. Un nettoyage complet de la colonne entre chaque coupe permettrait d'obtenir des coupes "pures", mais au détriment du bilan matière qui serait ainsi moins bon.

De plus, selon la composition des liquéfiats distillés, les quantités de gazole ou de DSV n'étaient pas toujours suffisantes pour atteindre les températures correspondantes en tête (la colonne fait 50cm de long), provoquant des variations de température importante et nécessitant une très bonne prise en main de l'appareillage.

Pour évaluer la pureté des coupes de distillation (donc séparées physiquement), des distillations simulées ont été réalisées sur chaque coupe. Les proportions d'"impuretés" correspondant aux molécules qui devraient se trouver dans la coupe inférieure ou supérieure sont données dans le Tableau Annexe 2.

En ce qui concerne la coupe Pi-230°C, il est difficile d'évaluer sa "pureté", car les teneurs en 230°C+ dans cette coupe sont de l'ordre de 1%/m. En rapportant cette fraction aux 50g distillés, cela représente jusqu'à 0.5g de gazole théoriquement présent dans cette coupe, que l'on pourrait ajouter au rendement de gazole obtenu physiquement. Cependant, la coupe gazole a une masse de l'ordre de 2 à 5g, cette "correction" n'est donc pas négligeable, bien que peu précise. Pour contourner le problème, on a donc toujours supposé que la coupe Pi-230°C était totalement pure, ce qui est validé par le fait que les teneurs en 230°C- dans la coupe gazole sont généralement <3%/m. Cela montre une très bonne séparation de ces coupes, malgré la difficulté que représente l'importante quantité de solvant.

Les résultats pour les autres points de coupe : 350°C et 450°C sont nettement moins bons, avec des teneurs en "impuretés" de l'ordre de 15% en moyenne dans le cas de la présence de 350°C+ dans le gazole par exemple. Ces valeurs paraissent importantes en absolu, mais en relatif, cela ne représente que quelques grammes et il sera difficile d'améliorer les choses. Néanmoins pour tenir compte de cet effet, les rendements en coupe ont donc été corrigés de ces quantités comme détaillé dans le chapitre II partie 5.2.

	Essai de référence présenté en Figure Annexe 1		Moyenne des essais
	%m/m	g	%m/m
230°C+ dans Pi-230°C	<1 (peu précis)	0-0.5	1
230°C- dans GO	3	0.2	3
350°C+ dans GO	12	0.6	15
350°C- dans DSV	10	0.5	12
450°C+ dans DSV	3	0.2	6
450°C- dans RSV	7	1	5

Tableau Annexe 2 : Proportions d'"impuretés" dans les coupes de distillation. Essai de référence (Illinois n°6, 400°C, 16 MPa, 3h) et moyenne des essais.

3. Pollution des coupes gazoles

3.1. Mise en évidence du problème

La Figure Annexe 3 montre les teneurs massiques en soufre dans les coupes de distillation pour 4 essais réalisés dans les mêmes conditions : Illinois n°6, 400°C, 16 MPa, 3h de réaction. Les teneurs dans les coupes 350-450°C (DSV) et 450°C+ (RSV) sont toutes au maximum de 0.21%/m/m, avec des teneurs légèrement supérieures dans la coupe dont la température de coupe est la plus élevée, ce qui est conforme à ce qui est attendu par analogie avec l'hydrotraitement des résidus pétroliers.

En revanche, concernant la coupe gazole (230-350°C), les valeurs relevées sont de l'ordre de 1.5%/m/m pour trois des essais, contre 0.18%/m/m pour l'essai 4, ce qui représente un écart totalement aberrant. De plus, la valeur attendue est plutôt de l'ordre du quatrième point, c'est-à-dire 0.1-0.2%/m/m.

Ces teneurs aberrantes, apparaissant de manière totalement aléatoires mais très fréquentes ont été relevées tout au long des expérimentations réalisées à partir d'Illinois n°6.

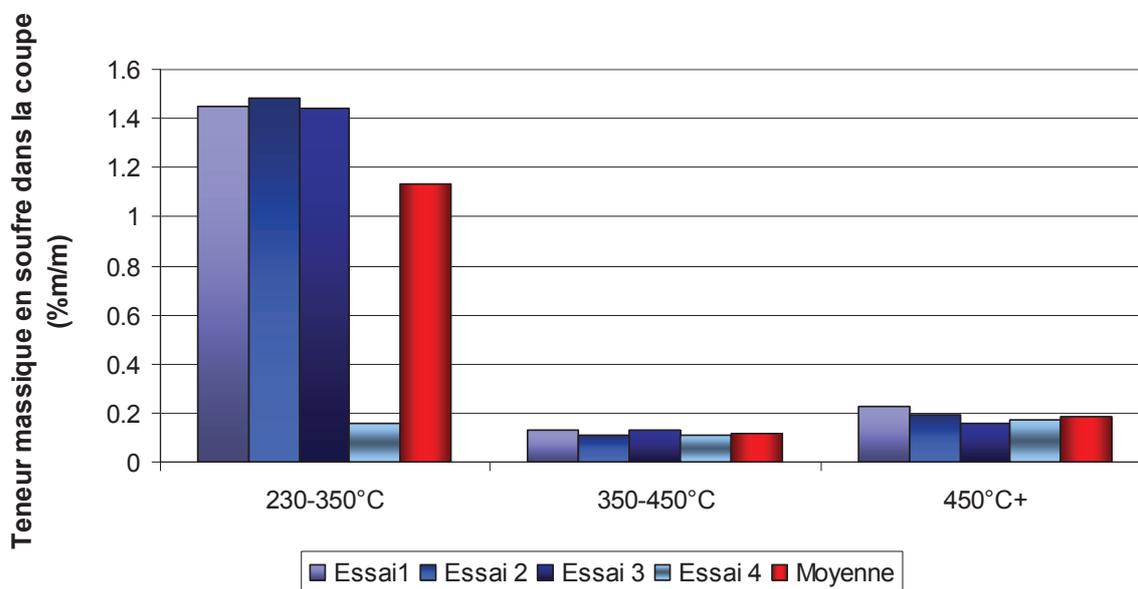


Figure Annexe 3 : Teneurs massiques en soufre dans les coupes de distillation pour les essais réalisés dans les conditions de référence (Illinois n°6, 400°C, 16 MPa, 3h).

L'analyse (par coulométrie, dont la limite de détection est de 0.1%/m/m) a tout d'abord été suspectée. Cependant, des mesures complémentaires réalisées par fluorescence X ont confirmé toutes les données.

3.2. Analyses GC-SCD

Afin d'obtenir davantage d'informations sur la nature des molécules soufrées présentes dans les échantillons de gazole, ceux-ci ont été analysés en GC-SCD (détecteur spécifique du soufre) selon une méthode qui ne sera pas décrite ici. La Figure Annexe 4 montre le chromatogramme obtenu pour l'un d'entre eux, les deux autres échantillons fournis montrant des profils similaires.

On constate la présence de seulement deux pics, correspondant à deux molécules différentes. Cela confirme donc que la teneur en soufre élevée est anormale. En effet, un profil normal aurait présenté une distribution beaucoup plus large de pics, correspondant aux différentes molécules soufrées, provenant de la décomposition du charbon.

En comparant les temps de rétention obtenus ici avec ceux d'une base de données, les molécules en question ont pu être proposées : il s'agit de dérivés alkylés (chaînes à 2 et 4 carbones respectivement) du benzothiophène, que l'on appellera C2-BT et C4-BT. En examinant la structure (Figure Annexe 5) de benzothiophène, qui ressemble assez à la tétraline utilisée pour la réaction, la première idée pour expliquer la présence de ces molécules dans les coupes gazoles est une réaction entre le solvant et du soufre (H_2S ?) présent dans le milieu. Cependant, la formation de benzothiophène dans les conditions de la réaction est thermodynamiquement impossible.

Un autre aspect du problème concerne les quantités engagées. Il y a 1.5%/m de soufre environ dans une coupe gazole de masse d'environ 5g (approximation), ce qui représente une masse d'atomes de soufre de 0.075g. Si on considère que les atomes de soufre sont engagés dans des structures de type C2-BT par exemple, dont la masse molaire est de 134 g/mol, cela représenterait une quantité de C2-BT de 0.34g environ, ce qui est loin d'être négligeable et écarte de premier abord l'idée d'une pollution, qui serait alors massive.

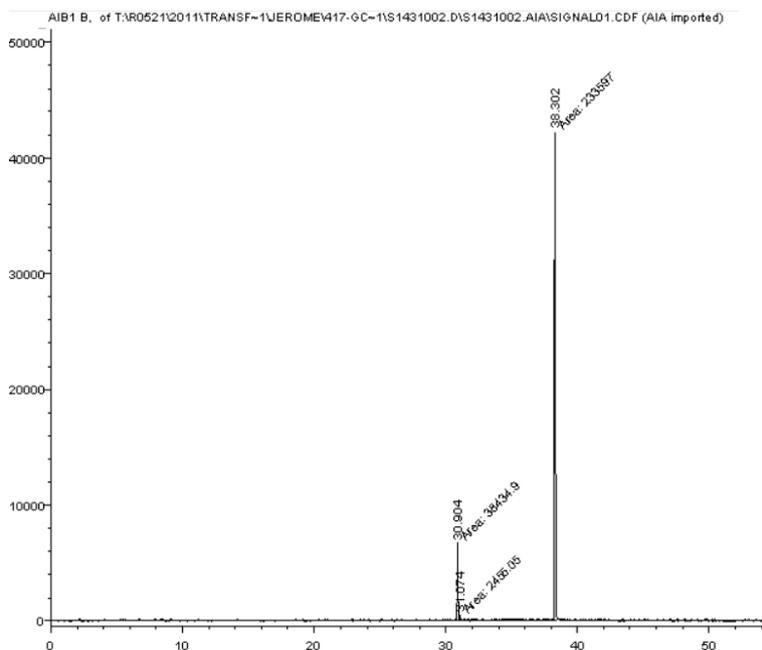


Figure Annexe 4 : Chromatogramme de GC-SCD d'un échantillon de gazole d'un test d'hydroliquéfaction produit dans les conditions de référence (Illinois n°6, 400°C, 16 MPa, 3h).

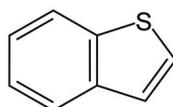


Figure Annexe 5 : Représentation de la molécule de benzothiophène.

Pour obtenir de telles quantités d'une ou deux mêmes molécules, l'hypothèse d'une réaction avec le solvant reste plausible. Si la formation de dibenzothiophène a été écartée, il est en revanche éventuellement possible, par analogie avec ce qui est observé dans les réactions d'hydrotraitement, d'observer la formation de mercaptans. Cette hypothèse est à prendre avec précautions: les conditions thermodynamiques de formation de ces composés n'ont pas été étudiées. Si cette hypothèse se trouvait validée, la mauvaise attribution des pics de GC-SCD pourrait être expliquée par un décalage des temps de rétention dus au reste de la matrice hydrocarbonée, assez différente des échantillons pétroliers traités habituellement avec la méthode. La Figure Annexe 6 montre les représentations des mercaptans pouvant possiblement être formés à partir du solvant.

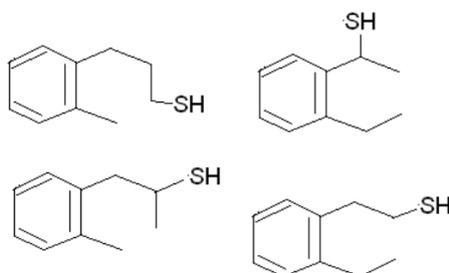


Figure Annexe 6 : Représentation de formules semi-développées de mercaptans pouvant potentiellement avoir été formés par réaction de la tétraline avec du H_2S , bien que peu probable dans les conditions de réaction.

D'autre part, le caractère aléatoire des problèmes observés est également difficile à expliquer. On peut considérer que le point d'ébullition de ces molécules sulfurées est très proche de 230°C, qui est la température de changement de coupe, et qu'elles pourraient alors se retrouver aléatoirement dans la coupe 230-350°C ou Pi-230°C, aucune analyse n'ayant été réalisée en routine sur cette dernière. En effet, bien que cette détermination soit très précise (limite de détection à 10ppm), la masse de soufre dans la coupe est très approximative du fait de la faible précision de la masse de Pi-230°C (les raisons sont exposées dans le chapitre II). Dans le cas de l'essai de référence, pour l'un des échantillons, la teneur en soufre de la coupe Pi-230°C a tout de même été déterminée : 0.0319%*m/m*. En supposant que cette coupe a une masse de 110g (105g de solvant +5g de naphta), cela correspond à une masse de soufre de 0.030g, soit environ la moitié de ce qui a été déterminé pour le gazole (0.075g environ). Les composés sulfurés semblent bien présents à la fois dans le naphta et dans le gazole.

3.3. Confirmation/infirmation en GC-MS

Afin de confirmer ou d'infirmier la présence de C2/C4-BT ou des mercaptans présentés ci-dessus, les échantillons de gazole ont été analysés en GC-MS, ce que montre la Figure Annexe 7 pour l'un d'entre eux, les autres profils obtenus étant similaires. Là encore, les détails de la méthode ne seront pas donnés.

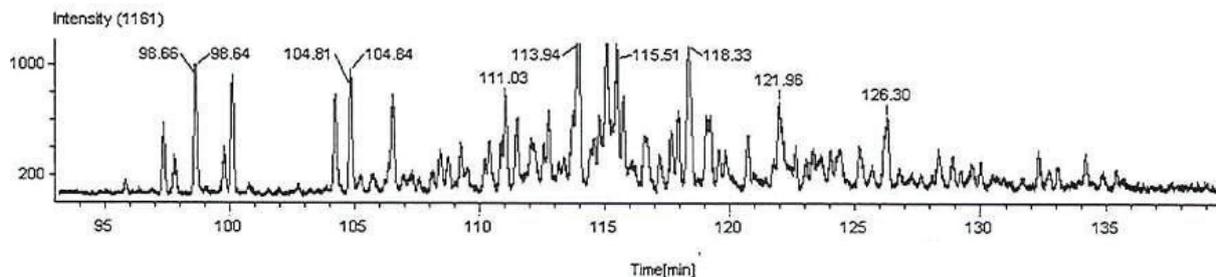


Figure Annexe 7 : Chromatogramme de GC-MS d'un échantillon de gazole d'un test d'hydroliquéfaction produit dans les conditions de référence (Illinois n°6, 400°C, 16 MPa, 3h).

Le chromatogramme présente de très nombreux pics d'intensité moyenne, le détecteur utilisé n'étant pas spécifique du soufre contrairement à ce qui a été fait précédemment.

Les ions caractéristiques du C2-BT, du C4-BT et des mercaptans probables ont été déterminés grâce aux spectres de masse étalons des bibliothèques de spectre. Seuls les ions fragments contenant un atome de soufre sont conservés pour plus de sélectivité. La démarche consiste à extraire du courant ionique total les signaux des différents ions caractéristiques et à comparer les différentes traces avec le chromatogramme du gazole. Pour les pics communs aux différents ions caractéristiques, le spectre de masse complet est analysé afin de conclure sur la présence de la molécule recherchée.

Les produits détectés à ces temps de rétention des ions caractéristiques ne correspondent pas à l'élution du C2 ou du C4-BT, ni à ceux des mercaptans probables. Ces composés n'ont pas pu être détectés par le couplage GC/MS.

Deux options permettent d'expliquer ce résultat :

- Soit le couplage n'est pas assez sensible, ni assez sélectif pour détecter des composés soufrés dans une matrice gazole ex-charbon.
- Soit les composés soufrés suspectés ne sont pas présents dans la matrice.

Ainsi, la GC/MS n'a pas permis de résoudre le problème.

3.4. Hypothèse d'une pollution

Parallèlement à ce travail d'identification des composés présents dans les coupes gazoles, l'hypothèse de la présence d'un polluant soufré, dont le point d'ébullition serait assez élevé pour que ce composé se trouve dans la coupe gazole après distillation, a également été investiguée.

Le polluant pourrait théoriquement provenir de 3 sources :

- Du solvant
- Du charbon
- Du catalyseur

Le solvant et le catalyseur ont été utilisés pour d'autres projets dans des essais très similaires, sur le même outil autoclave, mais dans des conditions opératoires (température, pression) légèrement différentes. Aucune valeur aberrante de soufre dans les coupes gazoles n'a été relevée. Le charbon semble donc très sérieusement mis en cause. Le plus simple à ce stade aurait certainement été de tester directement un autre charbon, mais une seule valeur n'est pas suffisante pour conclure (le caractère

aléatoire des valeurs aberrantes a déjà été discuté) et une série d'essais n'était alors pas prioritaire dans le travail.

Afin d'obtenir tout de même des informations, et confirmer ou infirmer nos hypothèses, plusieurs échantillons ont été analysés en GC-SCD.

- Un échantillon de tétraline d'un bidon entamé
- Un échantillon de tétraline d'un bidon neuf
- Un échantillon d'"extrait" de catalyseur à l'acétone : le catalyseur a été mis en suspension dans de l'acétone (température ambiante) pendant une heure. Le mélange est ensuite filtré (porosité 10 μ m). C'est le filtrat qu'on appelle "extrait".
- Un extrait de charbon Illinois n°6 à l'acétone, réalisé de la même manière
- Un extrait de charbon Illinois n°6 à la tétraline, toujours réalisé de la même manière.

La Figure Annexe 8 montre les chromatogrammes obtenus, dans l'ordre cité ci-dessus. Les échantillons réalisés en présence de tétraline montrent un pic large à 60 min, qui correspond à un polluant mineur puisque la teneur en soufre dans l'échantillon est inférieure à 10ppm. Les extraits de charbon montrent des massifs autour de 80min, qui semblent montrer qu'il y a bien eu extraction de soufre. Dans ce cas, le massif est d'intensité comparable au polluant mineur de la tétraline, car l'extrait ne contient probablement pas toute la pollution issue du charbon. Le fait que l'on soit ici en présence d'un massif et non d'un pic comme pour les gazoles est curieux.

Finalement, la pollution du charbon Illinois n°6 ne sera totalement validée que lors de la réalisation de la campagne d'essais pour le chapitre VI, où trois autres charbons testés sur chacun 3 points ne présenteront aucune valeur aberrante.

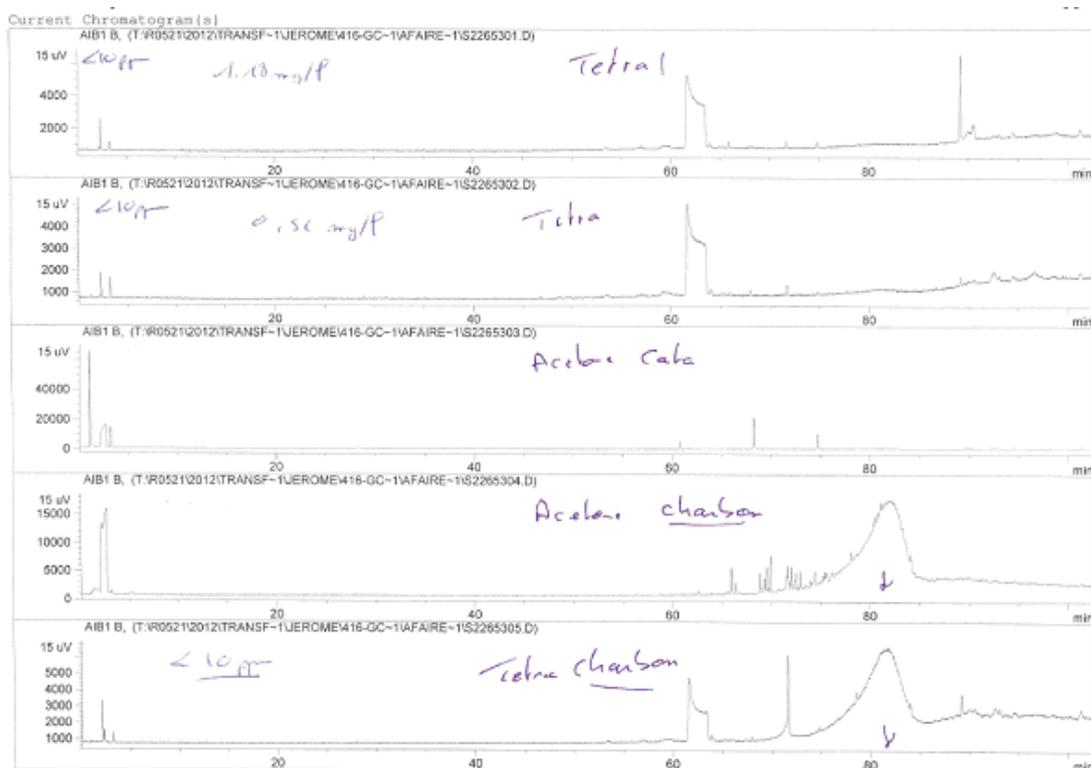


Figure Annexe 8 : Chromatogrammes de GC-SCD de différents échantillons. De haut en bas : 2 échantillons de tétraline issue de deux bidons différents (le deuxième neuf), un extrait (filtré) à l'acétone de catalyseur, un extrait (filtré) à l'acétone d' Illinois n°6 et un extrait (filtré) à la tétraline d' Illinois n°6.

4. Données expérimentales chapitre III

ESSAI		5	6	8	9	10	29	30	31	32	33	34	
Charge	Charbon	g	70	70.14	69.98	70.04	70.03	69.92	70.01	70.17	70.06	70.12	
	Solvant	g	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	
	Quantité	g	105.7	105.5	105.6	105.5	105.5	105.1	105.1	105.3	105	105.2	105.1
	Catalyseur	g	15.62	15	0	0	0	15.02	15.38	15	0	0	0
	Somme	g	191.3	190.7	175.6	175.6	175.5	190	190.4	190.5	175	175.3	175.3
	Température	°C	400	400	400	400	400	420	420	420	420	420	420
Conditions opératoires	Pression	bar	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	
	Temps de réaction	h	3	6	2	3	6	2	3	6	2	3	
	Vitesse d'agitation	trs/min	1200	1200	1000	1200	1000	1200	1200	1200	1200	1200	
Bilan gaz	P GRAYEL	bar	1.248	1.127	1.473	-	1.412	1.211	1.185	1.163	1.369	1.307	
	Rotavap	g	54.1	46.89	48.59	0	57.71	43.46	40.78	41.16	53.13	30.91	36.37
Conversion	Masse sèche totale	g	32.78	29.93	19.1	-	18.7	31.9	31.87	30.32	16.56	13.68	
	Tare coupelle	g	2.27	2.26	2.26	-	4.52	2.26	2.26	2.26	2.23	2.23	
	Masse produite	g	85.41	90.55	83.42	93.81	85.38	89.72	92.21	90.8	82.99	108	
Liquéfiat	Masse distillée	g	70.8	70.3	69.7	78.4	58.7	73.8	78	71	68.8	95.8	73.4
	PI-230°C	g	37.6	41.4	36.8	42.7	29.1	44	48.4	45.2	35.1	60.3	46.4
	230-350°C	g	5.1	6.3	3.2	5.5	4.4	5.7	7.4	6.6	5.1	5.4	5.2
	350-450°C	g	4.3	5.9	3.8	4.2	3.6	5.4	5.4	5.3	5.4	4.3	4.5
Analyses CHONS	Liquéfiat	C	89.8	90	87.7	88.2	87.6	89.5	90.7	90.8	89.1	90.1	
		H	8.45	8.81	7.98	7.47	7.97	8.17	8.2	8.06	7.64	7.78	7.76

	CO	%v/v	0.3	0.0	0.8	%N/A	0.6	0.4	0.4	0.0	0.6	0.6	0.5		
TCD3	H2	%v/v	80.6	79.1	76.3	%N/A	81.6	73.3	67.7	57.5	77.9	74.8	68.1		
	O2	%v/v	1.0	0.5	2.9	%N/A	3.5	0.8	1.1	2.3	0.9	1.5	1.2		
	N2	%v/v	5.6	4.9	10.2	%N/A	3.7	2.8	4.0	9.4	3.7	3.6	4.6		
	C1	%v/v	6.9	9.5	3.9	%N/A	7.5	9.9	12.8	15.3	9.2	10.8	15.0		
	Somme		%v/v	98.6	98.0	98.3	%N/A	99.6	96.1	97.4	102.6	98.4	97.5	97.9	
	Initial		P	bar	50	50.5	51.07	50.65	50.14	49.42	48.79	53.07	48.9	51.03	
	Ajustement pression		Pi	bar	189.7	184.8	171.8	183.8	174.2	179.5	166.6	193.4	187.6	186.5	
			Pf	bar	184.1	174.3	164.8	178.7	167.2	174.6	165	188.3	184.4	181.4	
			Pi	bar	0	0	199.8	0	0	199.7	0	0	0	0	
			Pf	bar	0	0	198.2	0	0	197.5	0	0	0	0	
Consommation pendant le test		Pi	bar	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
		Pf	bar	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
		Pi	bar	184.1	174.3	198.2	178.7	167.2	174.6	197.5	188.3	184.4	181.4		
		Pf	bar	165.7	166.3	192.4	168.5	165.3	165	178.8	173.2	181.2	176.5		
ESSAI		Pi	bar	190.7	189.7	0	0	199.8	199.7	0	0	0	0		
		Pf	bar	184.9	168.1	0	0	189.8	192.8	0	0	0	0		
		Somme		0	5	6	8	9	10	29	30	31	32	33	34
		Acétone		%m/m	12.29	15.05	15.53	12.29	12.64	0.98	1.34	0.99	3.26	1.94	4.13
Décane		%m/m	1.70	3.39	0.22	1.70	0.59	1.79	1.80	2.71	0.33	0.35	0.49		
N-butylbenzene		%m/m	1.15	1.99	0.67	1.15	1.44	1.74	2.35	3.15	1.38	1.64	2.45		
1-methylindane		%m/m	1.65	2.15	1.05	1.65	2.43	3.04	5.19	7.43	3.14	4.09	7.25		
Tétraline		%m/m	70.18	64.46	65.27	70.18	67.01	67.28	60.39	51.43	65.17	61.34	54.29		
Naphtalène		%m/m	9.71	7.78	13.89	9.71	11.86	20.50	23.59	27.32	23.14	25.74	24.98		
Undécane		%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Paraffines plus		%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Diéthylbenzène		%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
diéthylcyclohexane		%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
diméthyléthylbenzène		%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Total		%m/m	84.39	79.77	81.10	84.39	83.32	94.35	93.33	92.04	93.16	93.16	89.44		
Masse de solide		g	2.51	2.51				2.33	2.43	2.36	2.54	2.45	2.39		
Tare coupelle		g	2.27	2.28				1.16	1.18	1.18	1.17	1.18	1.16		
Masse coupelle		g	4.34	3.71				2.78	3.10	2.90	3.58	3.44	3.28		
Données carburanes															
Extraction à l'heptane															

	Masse AS+PAS	g	2.07	1.43					1.63	1.92	1.73	2.41	2.26	2.12	
Extraction au toluène	Masse de solide	g	2.52	2.56	2.47	2.54	2.61	2.33	2.33	2.25	2.16	2.41	2.58	2.28	
	Tare coupelle	g	2.26	2.27	1.18	2.27	1.15	1.17	1.17	1.18	1.17	1.16	1.17	1.16	
	Masse coupelle	g	2.46	2.27	2.26	3.45	2.02	1.24	1.24	1.21	1.17	2.15	2.15	1.98	
	Masse PAS	g	0.21	0.00	1.08	1.18	0.87	0.07	0.07	0.03	0.01	0.98	0.98	0.82	
	Rdt PAS+AS	%	82.35	57.03	92.54	94.92	90.63	70.00	79.05	73.26	73.26	94.69	91.96	88.65	
Rdts sur 450°+ ou 230°+	Rdt PAS	%	8.24	0.00	43.55	46.33	33.43	3.08	1.29	0.40	40.92	37.84	35.80		
	Rdt AS	%	74.10	57.03	48.99	48.59	57.20	66.92	77.77	72.86	53.77	54.12	52.85		
	Rdt HL	%	17.65	42.97	7.46	5.08	9.37	30.00	20.95	26.74	5.31	8.04	11.35		
Analyses élémentaires sur PAS et AS	AS+PAS	C	%m/m	89.00	90.50	87.10	87.20	88.30	89.60	90.30	91.40	87.10	87.70	88.70	
		H	%m/m	7.07	7.16	6.30	6.09	6.32	6.37	6.24	6.17	5.94	5.94	5.85	5.63
		O	%m/m	2.28	1.12	4.44	4.14	3.42	1.65	1.14	0.78	1.39	2.22	2.31	2.22
		N	%m/m	1.70	1.30	2.08	2.13	2.09	1.65	1.47	1.39	2.22	2.22	2.31	2.22
		S	%m/m	0.20	0.12	0.96	0.82	0.67	0.17	0.37	0.18	0.76	0.64	0.64	0.54
	PAS	C	%m/m	88.20	0.00	86.10	86.00	87.20	87.80	83.20	84.10	86.50	87.30	87.20	
		H	%m/m	5.95	0.00	5.75	5.61	5.59	5.00	4.62	4.58	5.27	5.18	4.81	
		O	%m/m	3.10	0.00	4.95	5.22	4.01	2.07	2.11	2.29	3.92	3.43	2.70	
		N	%m/m	2.01	0.00	2.28	2.42	2.40	1.73	1.61	1.50	2.60	2.58	2.49	
		S	%m/m	0.25	0.00	0.90	0.79	0.63	0.70	0.66	1.05	0.64	0.64	0.54	0.47

ESSAI		35	36	37	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	
Charge	Charbon	g	70.07	70.18	69.99	70.21	70	70.06	70	69.98	70.14	70.03	70.07	70.04	70	70.06	70.08
	Solvant	g	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T
	Quantité	g	105	105	105	105.1	105	105	105.5	105.5	106.3	105.6	105.6	111	105.1	105.3	105.1
	Catalyseur	g	15.05	15.5	15.01	0	0	0	15.01	15.01	15.09	15.04	15.08	15.57	0	0	0
	Somme	g	190.1	190.7	190	175.3	175	175.1	190.5	190.5	191.5	190.7	190.7	196.6	175.1	175.3	175.1
Conditions opératoires	Température	°C	380	380	380	380	380	380	400	400	400	400	400	400	400	400	400
	Pression	bar	160	160	160	160	160	160	190	190	190	220	220	220	220	220	220
	Temps de réaction	h	2	3	6	2	3	6	2	3	6	2	3	6	2	3	6
Bilan gaz	Vitesse d'agitation	trs/min	1200	1200	1200	1200	1200	1000	1000	1000	1100	1100	1000	1200	1200	1200	1200
	P GRAYEL	bar	1.46	1.368	1.319	1.611	1.613	1.564	1.528	1.485	1.451	1.88	1.832	1.752	2.13	2.125	2.131
Rotavap	Masse de solvant	g	38.26	33.38	45.78	41.83	46.69	48.68	63.78	53.97	61.7	51.03	52.46	55.1	46.42	40.36	40.52

Conversion	Masse sèche totale	g	34.89	36.08	30.69	24.5	33.8	17.26	30.83	28.78	28.94	29.84	29.39	28.82	16.57	15.13	12.88	
	Tare coupelle	g	2.21	2.21	2.21	2.23	4.52	2.26	2.26	2.26	2.26	2.27	2.28	2.28	2.26	2.21	2.26	
Liquéfiat	Masse produite	g	98.57	102.4	92.67	82.89	62.92	90.88	76.11	85.68	77.26	87.06	91.88	90.7	96.9	96.06	104.5	
	Masse distillée	g	83.6	92	81.4	62.5	54.5	80.4	64	72.6	65.8	71.9	70.9	76.4	85.3	86.1	96.1	
Distillation	PI-230°C	g	51.1	57.7	46.3	33.2	30.5	41.6	29.6	38.8	34.9	38.3	39.1	40.6	46	48.1	53.5	
	230-350°C	g	2.5	3.1	4.8	2.6	3.7	4.1	4.9	3.7	6.9	4.9	5.7	7.5	5	6	6.8	
	350-450°C	g	3.6	2.5	5.1	1.8	1.4	3.5	6.2	4.8	6.4	5.3	5.3	6.6	4	4.4	5.1	
	450°C+	g	26.4	28.7	25.2	24.9	18.9	31.2	23.3	25.3	17.6	23.4	20.8	21.7	29.5	27.6	30.7	
		C	0	89	0	88	88.1	88.2	88.6	88.6	89	89.1	88.9	89.2	89.6	88.4	88.6	88.3
Analyses CHONS	Liquéfiat	H	0	8.47	0	7.88	7.9	7.68	8.81	9.05	9.09	9.06	9.04	9.31	7.93	7.98	8.1	
		O	0	1.57	0	2.84	2.6	2.4	1.2	0.83	0.42	0.97	0.63	0.63	0.28	2.49	2.23	1.83
		N	0	0.62	0	0.86	0.84	0.93	0.78	0.63	0.63	0.52	0.64	0.56	0.28	0.84	0.89	0.87
		S	0	0.2	0	0.73	0.6	0.38	0.39	0.41	0.49	0.45	0.45	0.45	0.29	0.48	0.39	0.49
	230-350°C ou 230°C+	C	85.5	86.6	85.6	83.6	83.6	83.9	85.5	84.7	84.8	83.6	83.6	85.3	86.6	84.45	85.5	85.5
		H	9.73	9.74	10.13	8.6	8.59	8.93	10.06	9.53	10.18	10.24	10.24	10.62	10.89	8.79	9.13	9.13
		O	3.11	2.4	1.86	4.93	4.69	4.12	1.81	1.32	0.87	0.62	0.79	0.72	0.33	1.35	1.35	1.35
		N	1.03	1.15	0.93	1.04	1.23	1.2	0.92	0.87	0.87	0.62	0.62	0.79	0.72	0.33	1.35	1.35
	350-450°C	S	0.27	0.15	1.59	1.55	1.54	1.22	1.96	3.13	3.47	3.47	3.57	2.48	1.63	1.15	0.8	0.8
		C	85.5	86.6	87.6	82.9	82.6	83.5	87.4	87.8	89	87.1	87.1	87.9	89	84.2	85.7	85.7
		H	8.99	9.17	9.4	8.17	8.31	8.45	9.05	9.39	9.39	9.45	9.78	9.98	10.22	8.13	8.52	8.52
		O	3.27	2.63	1.9	5.37	6.14	4.34	1.84	1.35	0.71	1.72	1.72	1.14	0.49	5.15	3.8	3.8
		N	1.24	1.21	1.13	1.29	1.27	1.54	1.19	1.05	0.8	1.09	1.09	0.95	0.54	1.56	1.5	1.5
		S	0.28	0.18	0	1.74	1.37	1.24	0.13	0.1	0.1	0.1	0.13	0.11	0.1	1.06	0.72	0.72
450°C+	C	86.6	87.3	88.4	85.6	86.5	85.5	88.5	88.8	88.8	90.4	88.4	88.3	90.1	86.6	87.5	87.5	
	H	6.97	7.22	7.72	6.07	6.2	6.64	7.67	7.75	7.95	7.95	7.92	8.28	8.52	6.33	6.66	6.66	
	O	3.85	3.18	2.03	4.74	4.16	4.13	1.97	1.37	0.73	1.86	1.86	1.17	0.59	4.21	3.15	3.15	
	N	1.7	1.59	1.36	1.82	1.97	2.03	1.39	1.21	0.86	1.27	1.27	1.02	0.71	2.04	1.97	1.97	
	S	0.41	0.34	0.2	1.35	0.9	1.01	0.16	0.12	0.1	0.19	0.19	0.16	0.1	0.83	0.79	0.76	
Analyse des gaz	ESSAI		0	35	37	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	
		C1	%v/v	2.5	3.2	4.4	1.8	2.8	4.4	4.5	5.3	7.1	3.8	4.8	6.2	3.0	3.6	4.9
	FID1	C2	%v/v	0.7	0.8	1.0	0.6	0.7	1.0	1.0	1.2	1.6	0.9	1.0	1.3	0.8	0.9	1.2
		C3	%v/v	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.4	0.5	0.3	0.3	0.5	0.2	0.3	0.3
		C4	%v/v	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1

	Naphtalène	%m/m	6.81	6.71	12.42	13.09	11.12	11.23	4.29	4.32	4.85	3.12	2.46	2.83	12.69	10.92	9.49
	Undécane	%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Paraffines plus	%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Diéthylbenzène	%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	diéthylcyclohexane	%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	diméthyléthylbenzène	%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Total	%m/m	84.69	94.30	95.37	95.65	86.36	90.97	81.98	82.90	85.21	87.25	74.08	86.33	92.35	88.10	92.01
Extraction à l'heptane	Masse de solide	g	2.58	2.21	2.41	2.38	2.45	2.45	2.52	2.55	2.53	2.56	2.49	2.51	2.55	2.51	2.50
	Tare coupelle	g	1.17	1.18	1.18	1.16	1.19	1.19	2.26	2.26	2.27	2.26	2.27	2.26	1.19	1.17	1.16
	Masse coupelle	g	3.56	3.08	2.63	3.38	3.57	3.55	4.14	3.70	3.51	3.98	3.40	3.40	2.85	3.54	3.47
Extraction au toluène	Masse AS+PAS	g	2.39	1.90	1.45	2.23	2.38	2.36	1.88	1.44	1.24	1.72	1.13	0.58	2.36	2.32	2.31
	Masse de solide	g	2.29	2.46	2.34	2.36	2.53	2.84	2.54	2.52	2.54	2.52	2.56	2.51	2.49	2.46	2.68
	Tare coupelle	g	1.16	1.18	1.17	1.19	1.19	1.18	2.28	2.26	2.27	2.29	2.27	2.25	1.18	1.16	1.16
	Masse coupelle	g	1.91	1.58	1.17	3.24	3.25	2.48	2.28	2.26	2.27	2.29	2.27	2.25	2.36	2.06	1.81
	Masse PAS	g	0.74	0.40	0.00	2.05	2.07	1.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.18	0.90	0.65
Rdts sur 450°+ ou 230+	Rdt PAS+AS	%	92.53	85.68	60.15	93.52	96.85	96.31	74.63	56.27	49.26	67.05	45.53	23.23	92.46	92.40	92.24
	Rdt PAS	%	32.37	16.20	-0.04	86.61	81.61	45.91	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	47.48	36.50	24.20
	Rdt AS	%	60.15	69.47	60.19	6.91	15.24	50.40	74.63	56.27	49.26	67.05	45.53	23.23	44.98	55.90	68.04
	Rdt HL	%	7.47	14.32	39.85	6.48	3.15	3.69	25.37	43.73	50.74	32.95	54.47	76.77	7.54	7.60	7.76
Analyses élémentaires sur PAS et AS	C	%m/m	86.60	87.40	88.50	86.00	86.80	85.80	88.90	88.80	90.70	88.80	90.10	90.80	86.60	87.30	87.60
	H	%m/m	6.63	6.97	7.34	6.02	6.08	6.52	7.43	7.29	7.52	7.60	7.10	7.21	6.260	6.430	6.500
	O	%m/m	4.02	3.12	2.04	4.81	4.05	4.22	2.13	1.58	0.84	2.24	1.51	0.82	4.160	3.83	3.28
	N	%m/m	1.71	1.65	1.44	2.03	2.03	2.08	1.49	1.40	1.03	1.41	1.32	0.94	2.07	2.04	2.02
	S	%m/m	0.29	0.42	0.14	0.99	0.87	1.09	0.17	0.13	0.12	0.17	0.13	0.10	0.7300	0.7200	0.64
	C	%m/m	86.00	86.50	0.00	85.20	85.80	85.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	85.80	85.70
PAS	H	%m/m	5.95	5.89	0.00	5.93	5.71	5.91	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.900	5.710	5.76
	O	%m/m	4.32	3.76	0.00	4.95	4.29	4.72	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.44	4.40	3.87
	N	%m/m	2.10	2.03	0.00	2.13	2.21	2.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.30	2.38	2.38
	S	%m/m	0.53	0.51	0.00	1.04	0.89	0.91	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.7300	0.7200	0.58

5. Données expérimentales chapitre IV

ESSAI		5	6	7	8	9	10	11	12	13		
Charge	Charbon	g	70	70.1	70	70	70	70	70	70		
	Solvant		T	T	T	T	T	N	N	U		
	Quantité	g	106	106	105	106	106	106	105	105		
	Catalyseur	g	15.6	15	0	0	0	0	15.1	0	15.1	
	Somme	g	191	191	175	176	176	176	191	175	190	
Conditions opératoires	Température	°C	400	400	400	400	400	400	400	400		
	Pression	bar	160	160	160	160	160	160	160	160		
	Temps de réaction	h	3	6	1	2	3	6	3	3	2	
	Vitesse d'agitation	trs/min	1200	1200	1200	1000	1200	1000	1000	1100	1200	
Bilan gaz	P GRAYEL	bar	1.25	1.13	1.57	1.47	-	1.41	1.32	1.58	1.18	
Rotavap	Masse de solvant	g	54.1	46.9	41.3	48.6	0	57.7	51.4	66.3	45.4	
Conversion	Masse sèche totale	g	32.8	29.9	22.9	19.1	-	18.7	33.6	31.1	59.8	
	Tare coupelle	g	2.27	2.26	2.26	2.26	-	4.52	2.26	4.53	4.37	
Liquéfiat	Masse produite	g	85.4	90.6	84.4	83.4	93.8	85.4	89.1	62	63.6	
	Masse distillée	g	70.8	70.3	67.3	69.7	78.4	58.7	78.3	52.5	49	
	PI-230°C	g	37.6	41.4	35.8	36.8	42.7	29.1	44.9	28.2	38	
Distillation	230-350°C	g	5.1	6.3	5.2	3.2	5.5	4.4	4.4	3.5	10.8	
	350-450°C	g	4.3	5.9	0	3.8	4.2	3.6	5.5	2	-	
	450°C+	g	23.8	16.7	26.3	25.9	26	21.6	23.5	18.8	-	
Analyses CHONS	Liquéfiat	C	%m/m	89.8	90	88	87.7	88.2	87.6	89.8	88.4	84.4
		H	%m/m	8.45	8.81	7.52	7.98	7.47	7.97	8.15	6.67	14
		O	%m/m	1.11	0.52	3.18	2.34	2.15	2.07	0.89	2.36	0.41
		N	%m/m	0.75	0.5	0.9	0.97	0.89	1	0.7	0.83	0.2

		S	%m/m	0.24	0.42	0.83	0.59	0.63	0.67	0.14	0.7	0.1		
230-350°C ou 230°C+		C	%m/m	86.8	85.5	83.5	83.3	83.7	84.1	86.7	85.7	87.9		
		H	%m/m	10.1	10.3	8.43	9.12	8.23	9.32	9.92	8.42	8.42	8.93	
		O	%m/m	2.05	0.89	5.47	5.07	5.01	4.16	1.83	1.83	4.08	1.68	
		N	%m/m	1.01	0.76	1.17	1.35	1.36	1.59	1.06	0.89	1.01	1.01	
		S	%m/m	0.18	2.56	1.66	1.26	1.37	1.1	0.41	1.11	0.22	0.22	
		350-450°C	C	%m/m	87.5	88.5	84.4	84.2	84.7	85.2	87.9	85.9	-	-
			H	%m/m	8.95	9.37	6.2	8.41	7.96	8.25	9.05	7.72	-	-
			O	%m/m	2.01	0.91	5.36	4.72	5.05	4.14	1.8	4.32	-	-
			N	%m/m	1.31	1.02	1.8	1.5	1.53	1.55	1.31	1.26	-	-
			S	%m/m	0.15	0.1	1.36	1.13	0.86	0.8	0.16	0.91	-	-
		450°C+	C	%m/m	88.5	89.9	84.7	86.6	86.8	87.4	88.8	87.6	-	-
			H	%m/m	7.16	7.49	6.03	6.31	6.29	6.38	7.01	5.6	-	-
			O	%m/m	2.08	0.9	5.47	4.03	4.17	2.99	1.85	3.74	-	-
N	%m/m		1.56	1.16	1.86	2.09	2.04	2	1.62	2.1	-	-		
S	%m/m		0.24	0.17	0.95	0.87	0.73	0.58	0.24	0.91	-	-		
Analyse des gaz	ESSAI	0		5	6	7	8	9	10	11	12	13		
		C1	%v/v	6.9	9.4	2.9	3.9	%N/A	7.4	6.7	4.4	4.5	4.5	
		C2	%v/v	1.8	2.4	1.1	1.1	%N/A	1.9	2.3	1.7	1.8	1.8	
		C3	%v/v	0.6	0.8	0.4	0.4	%N/A	0.6	1.2	0.6	1.0	1.0	
		C4	%v/v	0.1	0.1	0.1	0.1	%N/A	0.1	0.3	0.1	0.3	0.3	
		C5	%v/v	0.0	0.0	0.0	0.0	%N/A	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	
		CX	%v/v	0.1	0.1	0.1	0.0	%N/A	0.1	0.5	0.1	0.3	0.3	
		CO2	%v/v	1.2	0.4	2.6	1.9	%N/A	2.1	2.0	2.7	3.8	3.8	
		C2	%v/v	1.9	2.4	1.0	1.1	%N/A	1.9	2.4	1.6	1.9	1.9	
		C3	%v/v	0.6	0.5	0.3	0.2	%N/A	0.3	1.3	0.3	1.0	1.0	
		C4	%v/v	0.5	0.7	0.3	0.3	%N/A	0.5	1.1	0.5	0.8	0.8	
		C5	%v/v	0.1	0.1	0.7	0.0	%N/A	0.1	0.3	0.0	0.3	0.3	
		TCD2	O2	%v/v	0.9	0.4	1.7	3.1	%N/A	1.1	0.3	0.0	0.5	0.5
N2	%v/v		6.0	5.2	5.5	10.8	%N/A	4.0	4.4	4.4	4.4	2.3		
C1	%v/v		7.2	9.6	2.8	3.9	%N/A	7.7	6.6	4.1	4.5	4.5		
CO	%v/v		0.3	0.0	0.4	0.8	%N/A	0.6	0.3	0.0	0.5	0.5		
TCD3		H2	%v/v	80.6	79.1	83.8	76.3	%N/A	81.6	78.4	81.5	81.7		

Consommation d'hydrogène	O2	%v/v	1.0	0.5	1.5	2.9	%N/A	3.5	1.2	1.1	0.7	
	N2	%v/v	5.6	4.9	4.9	10.2	%N/A	3.7	3.9	3.2	2.1	
	C1	%v/v	6.9	9.5	2.8	3.9	%N/A	7.5	6.8	4.4	4.5	
	Somme		%v/v	98.6	98.0	98.5	98.3	%N/A	99.6	96.5	95.5	96.9
	Initial		bar	50	50.5	49.4	44.2	51.1	50.7	50.4	47	49.4
	Ajustement pression		Pi	190	185	193	172	184	174	180	167	174
			Pf	184	174	183	165	179	167	165	165	168
			Pi	0	0	0	200	0	0	199	191	0
			Pf	0	0	0	198	0	0	197	186	0
			Pi	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Données carburanes	ESSAI		0	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	Acétone		%m/m	12.29	15.05	1.95	15.53	12.29	12.64	19.82	3.17	1.84
	Décaline		%m/m	1.70	3.39	0.90	0.22	1.70	0.59	1.03	0.29	0.00
	N-butylbenzene		%m/m	1.15	1.99	0.58	0.67	1.15	1.44	0.61	0.10	0.00
	1-méthylindane		%m/m	1.65	2.15	0.10	1.05	1.65	2.43	0.70	0.21	0.00
	Tétraline		%m/m	70.18	64.46	82.18	65.27	70.18	67.01	56.00	18.62	0.00
	Naphtalène		%m/m	9.71	7.78	11.21	13.89	9.71	11.86	18.45	74.34	0.00
	Undécane		%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	94.48
	Paraffines plus		%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.68
	Diéthylbenzène		%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Extraction à l'heptane	diéthylcyclohexane		%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	diméthyléthylbenzène		%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Total		%m/m	84.39	79.77	94.98	81.10	84.39	83.32	76.78	93.55	95.16
	Masse de solide		g	2.51	2.51	2.18				2.44	2.36	0.84
	Tare coupelle		g	2.27	2.28	1.18				1.18	1.17	1.18
	Masse coupelle		g	4.34	3.71	3.11				3.10	3.38	1.23
	Masse AS+PAS		g	2.07	1.43	1.94				1.92	2.21	0.05
	Masse de solide		g	2.52	2.56	2.34	2.47	2.54	2.61	2.56	2.42	0.76

toluène	Tare coupelle	g	2.26	2.27	1.18	1.18	2.27	1.15	1.17	1.18	1.15	
	Masse coupelle	g	2.46	2.27	2.63	2.26	3.45	2.02	1.43	2.95	1.15	
	Masse PAS	g	0.21	0.00	1.45	1.08	1.18	0.87	0.26	1.76	0.00	
	Rdt PAS+AS	%	82.35	57.03	88.82	92.54	94.92	90.63	78.68	93.59	5.91	
Rdts sur 450°+ ou 230°+	Rdt PAS	%	8.24	0.00	61.92	43.55	46.33	33.43	10.13	72.98	0.00	
	Rdt AS	%	74.10	57.03	26.90	48.99	48.59	57.20	68.55	20.60	5.91	
	Rdt HL	%	17.65	42.97	11.18	7.46	5.08	9.37	21.32	6.41	94.09	
		%m/m	89.00	90.50	84.90	87.10	87.20	88.30	89.60	87.80	86.40	
Analyses élémentaires sur PAS et AS	AS+PAS	C	%m/m	7.07	7.16	6.00	6.30	6.09	6.32	6.70	5.69	6.21
		H	%m/m	2.28	1.12	5.29	4.44	4.14	3.42	2.02	3.82	4.29
		N	%m/m	1.70	1.30	2.03	2.08	2.13	2.09	1.73	2.16	2.01
		S	%m/m	0.20	0.12	1.07	0.96	0.82	0.67	0.25	0.93	0.71
	PAS	C	%m/m	88.20	0.00	84.20	86.10	86.00	87.20	89.80	87.20	0.00
		H	%m/m	5.95	0.00	5.63	5.75	5.61	5.59	5.42	5.36	0.00
		O	%m/m	3.10	0.00	5.57	4.95	5.22	4.01	2.56	4.14	0.00
		N	%m/m	2.01	0.00	2.18	2.28	2.42	2.40	1.72	2.30	0.00
	S	%m/m	0.25	0.00	0.86	0.90	0.79	0.63	0.32	0.95	0.00	

Charge	Charbon	g	70.1	70	70.1	70	70.1	70	70.1	70.3	70	70.1	70.1	70.1	
	Solvant		U	U	U	U	U	D	D	D	T	T	T	N	
	Quantité	g	105	106	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	
	Catalyseur	g	0	15.4	0	15.2	0	15	15	15	15	15.1	15.4	15.1	
	Somme	g	0	191	175	190	175	190	190	190	190	192	191	190	
	Température	°C	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
	Pression	bar	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
	Temps de réaction	h	2	3	6	6	6	2	3	6	6	2	3	6	3
	Vitesse d'agitation	trs/min	1200	1000	1100	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1000	1200	1100
	Bilan gaz	P GRAYEL	bar	1.32	1.2	1.34	1.09	-	1.2	1.19	1.15	1.86	1.84	1.83	1.81
Rotavap	Masse de solvant	g	46.7	34.5	0	64.6	30.9	46.8	66.6	43	58.1	28.3	58.7	36.5	
Conversion	Masse sèche totale	g	55.4	68.8	51.3	55.1	46	60.3	56.7	48.4	42.4	34.9	40	27.6	
	Tare coupelle	g	4.41	9.24	4.53	4.42	4.38	4.41	4.41	4.42	4.41	2.26	4.42	4.35	

Liquéfiat	Masse produite	g	61.4	73.2	90	45.2	77.6	61.9	45.4	73.3	73.3	79.4	74.8	90.4	90	90.7	42.7		
	Masse distillée	g	54.6	58.5	87.8	30.3	69.4	57.6	41.9	67.4	64.6	71.1	65.3	81.9	87	82.1	38.6		
Distillation	PI-230°C	g	48.6	50.2	80.4	19.7	59.5	40.9	24.1	44.4	35.3	43.7	35.8	52	35.8	51.3	32.7		
	230-350°C	g	6	4.4	7.4	10.6	9.9	16.6	17.8	23	2.7	4.4	4.9	3.7	14.4	3.9	5.9		
	350-450°C	g	-	0	-	-	-	-	-	-	3.6	2.7	4.1	2	2.2	3.9	0		
	450°C+	g	-	3.9	-	-	-	-	-	-	23	18.6	20.5	24.2	34.6	24.2	0		
		C	%m/m	82.9	84	85.2	85.6	84.4	87.8	87.7	88.8	88.2	88.7	88.5	88.5	0	88.8	0	
Analyses CHONS	Liquéfiat	H	%m/m	14.4	13.9	13.5	13.3	14.6	9.95	9.33	9.7	7.18	7.54	7.01	7.3	0	7.18	0	
		O	%m/m	0.44	0.47	0.47	0.55	0.57	1.17	1.57	0.93	2.33	1.69	1.43	2.17	0	1.86	0	
		N	%m/m	0.14	0.21	0.12	0.42	0.15	0.39	0.59	0.59	0.54	0.84	0.8	0.78	0.79	0	0.83	0
		S	%m/m	0.14	0.11	0.2	0.16	0.16	0.16	0.25	0.36	0.18	0.47	0.37	0.31	0.42	0	0.38	0
		C	%m/m	85	86.8	85	88.5	85.1	85.9	87.2	87.9	85.4	86.1	87.9	84.5	88.1	85.3	86.2	86.2
	230-350°C ou 230°C+	H	%m/m	8.42	9.54	8.1	8.43	8.2	8.49	7.66	7.81	8.83	8.79	8.49	8.66	7.89	8.62	6	
		O	%m/m	3.98	2.41	3.85	1.7	3.28	3.69	3.06	3.06	2.13	4.16	2.41	4.24	1.89	3.65	4.2	
		N	%m/m	1.04	1.03	1.05	1.08	1.35	1.35	1.46	1.46	1.41	1.23	1.19	1.1	1.1	0.28	1.06	1.06
		S	%m/m	1.73	0.53	0.96	0.25	1.18	0.7	0.31	0.31	0.47	0.63	0.46	0.28	1.12	0.63	1.25	1.28
		C	%m/m	-	86.8	-	-	-	-	-	-	-	85.1	86.5	88	86.1	84.6	85.9	-
Analyse des gaz	350-450°C	H	%m/m	-	9.54	-	-	-	-	-	-	8.09	7.88	7.65	7.82	7.96	7.88	-	
		O	%m/m	-	2.41	-	-	-	-	-	-	-	3.91	3.69	2.72	4.01	4.37	3.88	-
		N	%m/m	-	1.03	-	-	-	-	-	-	-	1.35	1.29	1.35	1.29	1.28	1.32	-
		S	%m/m	-	0.53	-	-	-	-	-	-	-	0.59	0.48	0.25	0.74	1.16	1.14	-
		C	%m/m	-	87.8	-	-	-	-	-	-	-	87	87.7	89.5	88.5	87	87.3	-
	450°C+	H	%m/m	-	7.91	-	-	-	-	-	-	-	5.94	5.91	5.69	5.25	5.53	6.02	-
		O	%m/m	-	1.89	-	-	-	-	-	-	-	4.08	3.16	2.48	3.53	4.1	3.41	-
		N	%m/m	-	1.03	-	-	-	-	-	-	-	2.03	2.01	2.13	2.16	2.1	2.06	-
		S	%m/m	-	0.44	-	-	-	-	-	-	-	0.67	0.61	0.3	0.58	1.04	0.92	-
				0	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Analyse des gaz	ESSAI	C1	%v/v	2.4	3.9	4.1	7.4	4.1	3.6	5.4	8.7	2.8	3.3	4.8	3.0	5.8	5.3	4.0	
		C2	%v/v	0.7	1.1	1.4	2.2	1.4	1.2	2.0	2.0	3.0	1.1	1.2	1.7	1.0	0.7	1.9	0.6
		C3	%v/v	0.3	0.3	0.6	0.8	0.6	0.3	0.5	0.5	0.6	0.4	0.5	0.8	0.3	0.1	0.9	0.1
		C4	%v/v	0.0	0.1	0.1	0.2	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.0	0.2	0.0
		C5	%v/v	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		CX	%v/v	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.2	0.1

Consommation d'hydrogène	TCD2	CO2	%v/v	2.9	2.4	4.1	3.7	4.1	2.4	3.2	3.1	2.3	2.2	2.1	2.2	2.1	2.2	2.1	2.6	3.1		
		C2	%v/v	0.7	1.1	1.7	2.7	1.7	1.1	2.0	3.4	1.0	1.2	1.8	1.0	1.2	1.8	1.0	1.2	1.8	0.9	
		C3	%v/v	0.4	0.5	0.7	0.9	0.7	0.3	0.5	0.6	0.4	0.4	0.5	0.3	0.2	0.4	0.5	0.3	0.2	0.4	0.4
		C4	%v/v	0.2	0.3	0.5	0.8	0.5	0.2	0.4	0.6	0.4	0.6	0.4	0.4	0.7	0.0	0.4	0.7	0.0	0.7	0.0
		C5	%v/v	0.0	0.0	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
	TCD3	O2	%v/v	13.4	0.6	2.9	1.1	2.9	1.7	0.8	2.2	2.2	0.0	0.5	2.6	2.9	2.3	0.8	2.3	0.8	0.7	
		N2	%v/v	8.9	5.1	9.6	4.9	9.6	7.2	3.3	7.6	81.2	79.3	81.1	81.6	82.2	86.3	86.3	82.2	86.3	86.3	
		C1	%v/v	2.4	4.0	4.2	8.0	4.2	3.5	5.5	9.3	2.8	3.4	5.0	3.0	3.4	5.1	2.2	3.4	5.1	2.2	
		CO	%v/v	0.0	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
		H2	%v/v	80.6	82.2	76.0	77.4	76.0	80.3	83.2	74.3	8.4	9.5	9.0	5.8	7.2	5.7	1.0	5.8	7.2	5.7	1.0
	Somme	O2	%v/v	2.0	4.5	2.4	1.0	2.4	1.9	0.8	1.8	0.4	0.4	2.4	2.8	2.1	0.7	0.6	2.1	0.7	0.6	
		N2	%v/v	7.1	4.8	7.7	3.7	7.7	7.3	3.1	6.4	82.1	77.0	83.2	81.5	81.3	88.7	88.7	83.2	81.5	81.3	
		C1	%v/v	2.4	3.9	4.0	7.4	4.0	3.7	5.5	8.6	2.9	3.4	4.9	3.0	3.5	5.2	2.3	3.0	3.5	5.2	
		P	bar	109.2	96.2	99.3	98.2	99.3	97.2	99.0	100.2	96.3	100.9	100.6	96.3	99.8	99.6	96.0	96.3	99.8	99.6	
		Pi	bar	49.7	51	51.4	42	48.7	48.6	50.2	49.7	0	160	0	0	0	0	0	0	0	0	
Ajustement pression	Pf	bar	194	192	168	196	181	186	182	170	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	Pi	bar	189	186	165	186	177	176	173	165	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	Pf	bar	0	0	190	0	0	0	0	196	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	Pi	bar	0	0	189	0	0	0	0	194	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	Pf	bar	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
Consommation pendant le test	Pi	bar	189	186	189	186	177	176	173	194	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	Pf	bar	187	180	185	177	172	172	166	181	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	Pi	bar	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	Pf	bar	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	ESSAI	0	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	25	26	27	28	
Données carburanes	Acétone	%m/m	3.07	8.25	0.00	1.68	1.41	4.53	6.14	4.37	24.40	38.69	1.67	12.85	13.97	0.83	1.67	12.85	13.97	0.83		
	Décaline	%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.44	0.14	0.59	1.05	0.45	1.00	0.00	0.45	1.00	0.00		
	N-butylbenzene	%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33	0.25	0.00	0.49	0.65	0.73	0.00	0.65	0.73	0.00		
	1-méthylindane	%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.82	0.62	1.48	1.22	1.66	3.08	0.00	1.66	3.08	0.00		
	Tétraline	%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	0.27	0.26	39.60	18.82	22.42	54.73	49.41	39.33	0.17	54.73	49.41	39.33		
	Naphtalène	%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	32.11	16.41	33.51	37.39	32.50	38.58	97.78	32.50	38.58	97.78		
	Undécane	%m/m	93.97	86.28	97.12	93.85	95.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		

	Paraffines plus	%m/m	0.25	0.32	0.20	0.80	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Extraction à l'heptane	Diéthylbenzène	%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	60.16	58.94	58.86	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	diéthylcyclohexane	%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.74	5.57	5.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	diméthyléthylbenzène	%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	25.59	25.01	25.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	Total	%m/m	94.22	86.60	97.32	94.65	95.65	91.67	89.79	90.05	73.30	36.23	57.99	94.87	84.68	82.72	97.94								
	Masse de solide	g	0.73	-	0.79	1.43	0.99	0.51	0.71	0.49	2.49		2.45	2.38	2.26	2.34	0.35								
Extraction au toluène	Tare coupelle	g	1.17	-	1.18	1.17	1.16	1.18	1.16	1.16		1.18	1.16	1.17	1.18	1.16									
	Masse coupelle	g	1.32	-	1.36	1.43	1.29	1.44	1.29	3.49		3.42	3.44	3.21	3.44	1.45									
	Masse AS+PAS	g	0.15	-	0.17	0.25	0.13	0.11	0.26	0.13	2.33		2.25	2.28	2.04	2.26	0.29								
	Masse de solide	g	0.66	-	0.77	0.51	0.89	0.99	0.59	0.53	2.44	2.52	2.14	2.33	2.66	2.48	0.61								
	Tare coupelle	g	1.18	-	1.18	1.18	1.18	1.17	1.17	1.17	1.15	1.17	1.17	1.18	1.17	1.19	1.18								
Rdts sur 450°+ ou 230+	Masse coupelle	g	1.18	-	1.18	1.18	1.18	1.24	1.17	1.20	2.51	2.57	1.88	3.27	3.42	2.94	1.49								
	Masse PAS	g	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.03	1.36	1.40	0.71	2.08	2.25	1.76	0.31								
	Rdt PAS+AS	%	20.05	-	21.90	17.75	13.10	21.44	36.31	25.79	93.41	88.87	91.52	95.63	89.99	96.83	81.86								
	Rdt PAS	%	0.00	-	0.00	0.00	0.00	6.42	0.00	5.31	55.85	55.76	33.13	89.60	84.85	70.80	51.23								
	Rdt AS	%	20.05	-	21.90	17.75	13.10	15.02	36.31	20.48	37.57	33.11	58.39	6.03	5.14	26.03	30.63								
Analyses élémentaires sur PAS et AS	Rdt HL	%	79.95	-	78.10	82.25	86.90	78.56	63.69	74.21	6.59	11.13	8.48	4.37	10.01	3.17	18.14								
	AS+PAS	C	%m/m	82.80	-	82.80	87.20	82.20	84.62	86.60	88.60	86.40	88.10	88.40	87.30	86.70	87.50	84.10							
		H	%m/m	6.74	-	6.70	6.52	6.25	6.30	6.54	6.67	5.96	5.84	5.78	5.21	5.49	5.58	4.29							
		O	%m/m	6.27	-	5.52	2.84	5.02	4.95	3.96	2.42	3.86	3.63	2.24	3.11	3.94	3.06	5.01							
		N	%m/m	1.81	-	1.99	1.95	1.77	2.05	2.01	1.86	2.13	2.08	2.19	2.34	2.06	2.31	1.47							
		S	%m/m	1.13	-	1.52	0.58	1.16	0.94	0.52	0.50	0.82	0.65	0.49	0.86	0.56	0.87	1.70							
	PAS	C	%m/m	0.00	-	0.00	0.00	0.00	83.70	0.00	86.20	86.50	87.50	88.40	87.30	85.10	87.10	82.30							
		H	%m/m	0.00	-	0.00	0.00	0.00	5.95	0.00	5.74	5.56	5.36	5.02	5.15	5.21	4.15								
		O	%m/m	0.00	-	0.00	0.00	0.00	5.45	0.00	3.37	4.03	4.03	2.56	3.18	3.92	3.36	4.41							
		N	%m/m	0.00	-	0.00	0.00	0.00	2.02	0.00	2.21	2.36	2.21	2.47	2.34	2.04	2.53	1.41							
		S	%m/m	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.91	0.00	0.99	0.83	0.63	0.51	0.86	0.71	0.87	1.60							

6. Données expérimentales chapitre VI

	Essai	1	2	3	4	5	6	51	52	53	54	55	56	57	58	59	
Charge	Charbon	g	70	70.29	70.06	70.06	70	69.93	70.09	70.07	70.14	70.03	70.06	70.59	70.06	70.2	
	Solvant		T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	
	Quantité	g	105	105	105.6	105.1	105.7	105.5	106.2	105.1	105.1	105.3	105.1	105.8	105.4	105	
	Catalyseur	g	15.02	15.22	15.12	15.11	15.62	15	15.24	17.21	15.44	15.07	15.13	15.3	15.5	15.11	15.56
	Somme	g	190	190.5	190.8	190.3	191.3	190.7	190.3	193.5	190.6	190.3	190.5	190.5	191.9	190.5	190.8
Conditions opératoires	Température	°C	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	
	Pression	bar	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	
	Temps de réaction	h	0	0.5	1	2	3	6	3	6	2	3	6	2	3	6	
Bilan gaz	Vitesse d'agitation	trs/min	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	
	Pression GRAYEL en fin de réaction (Tambiante)	bar	1.617	1.461	1.373	1.309	1.248	1.127	1.385	1.262	1.22	1.453	1.4	1.363	1.346	1.248	
Rotavap	Masse de solvant extraite	g	0	44.16	49.06	45.31	54.1	46.89	43.16	28.75	32	48.83	33.04	26.27	34.8	45.78	
	Masse sèche totale	g	62.42	46.89	38.35	34.25	32.78	29.93	40.75	37.2	30.04	58.82	55.18	50.21	43.53	35.92	
	Tare coupelle	g	6.63	4.52	2.26	2.24	2.27	2.26	4.46	2.23	2.23	4.46	4.46	4.46	4.46	4.46	
Liquéfiat	Masse produite	g	133.4	83.74	80.75	91.31	85.41	90.55	97.86	92.83	111.5	67.98	80.09	101.6	97.83	88.15	
	Masse distillée	g	128.2	65.2	73.9	81.5	70.8	70.3	80.4	88.7	91.7	46.1	53.1	66.6	86.4	81.8	75.6
Distillation	PI-230°C	g	107	39.3	40.9	46	37.6	41.4	51.2	52.5	58.8	33.3	45.1	56.1	51.8	44.3	
	230-350°C	g	21.2	25.9	3	4.6	5.1	6.3	4	4.9	3.6	2.9	3.5	5	3.3	5.3	
	350-450°C	g	0	0	4.7	6.5	4.3	5.9	3.3	4.8	5.9	0.8	1.9	3.2	3.9	5.4	
	450°C+	g	0	0	25.3	24.4	23.8	16.7	21.9	26.5	23.4	10.9	15.1	14.8	21.4	20.9	20.6
Analyses CHONS	Essai		1	2	3	4	5	6	51	52	53	54	55	56	57	58	59
	C	%m/m	87.3	89	88.4	89.3	89.8	90	89.6	90	90.2	89.5	90.3	90	89	89.6	89.5
	H	%m/m	8.49	8.07	7.78	8.24	8.45	8.81	8.45	8.59	8.84	8.62	8.76	8.85	8.76	8.8	8.86
	O	%m/m	1.08	2.21	2.5	1.27	1.11	0.52	1.54	1.13	0.66	0.87	0.67	0.42	0.94	0.82	0.55
	N	%m/m	0.16	0.25	0.82	0.7	0.75	0.5	0.59	0.57	0.46	0.6	0.59	0.42	0.57	0.6	0.64

		C1	%v/v	0.6	2.0	3.5	5.9	6.9	9.5	5.6	8.1	12.2	4.5	5.7	7.8	5.5	7.3	10.1	
	Somme		%v/v	101.3	97.8	97.7	102.0	98.6	98.0	98.6	98.8	99.2	98.6	98.4	96.3	99.9	99.1	99.9	
	Essai			1	2	3	4	5	6	51	52	53	54	55	56	57	58	59	
Consommation d'hydrogene	Initial		bar	47.58	49.2	44.99	53.11	50	50.5	49.55	52.95	49.88	48.93	47.73	45.99	51.84	51.1	49.91	
		Pi	bar	187.9	180.9	181.6	169.6	189.7	184.8	181.6	176.5	184.4	189.5	182.9	170.6	166.9	166.4	185.6	
		Pf	bar	176.3	172.3	170.2	165	184.1	174.3	172.6	167.8	174.2	173.7	168.8	164.1	165	165	173.6	
		Pi	bar	0	0	0	200.1	0	0	0	0	0	0	0	0	190	190	0	
		Pf	bar	0	0	0	198.5	0	0	0	0	0	0	0	184.2	182.1	179.1	0	
		Pi	bar	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		Pf	bar	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		Pi	bar	0	172.3	170.2	198.5	184.1	174.3	172.6	172.6	167.8	174.2	173.7	168.8	184.2	182.1	179.1	173.6
		Pf	bar	0	169.7	165.1	180.6	165.7	166.3	165	165	165	165	165	165	165	165.4	165	165
		Pi	bar	0	0	199.1	0	190.7	189.7	189.3	188.8	188.4	188.4	189.7	186.3	189.5	0	187.9	189
	Pf	bar	0	0	194.5	0	184.9	168.1	185	170.4	171.5	186.9	175.7	183.3	0	185	168.3		
Données carburanes brutes	Acétone		%m/m	20.63	6.16	0.60	2.24	12.29	15.05	1.34	5.33	3.53	5.14	4.57	2.36	2.13	1.98	3.37	
	Décaline		%m/m	0.40	0.62	1.10	1.49	1.70	3.39	1.82	3.52	4.45	3.44	4.65	6.41	3.57	4.55	6.31	
	N-butylbenzene		%m/m	0.00	0.28	0.54	1.15	1.15	1.99	1.01	1.15	1.93	0.94	1.34	2.22	0.94	1.25	2.05	
	1-methylindane		%m/m	0.10	0.45	0.77	2.17	1.65	2.15	1.42	1.23	2.01	0.80	1.09	1.79	0.91	1.17	1.85	
	Tétraline		%m/m	70.47	77.16	80.56	77.53	70.18	64.46	75.14	74.01	73.10	81.28	79.85	77.25	81.37	80.04	74.16	
	Naphtalène		%m/m	7.44	9.71	13.45	12.56	9.71	7.78	15.78	10.83	10.35	6.13	6.00	6.25	8.14	7.70	8.00	
	Undécane		%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	Paraffines plus courtes		%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	Diéthylbenzène		%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	diéthylcyclohexane		%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
diméthyléthylbenzène		%m/m	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Total		%m/m	78.42	88.22	96.41	94.90	84.39	79.77	95.16	90.73	91.85	92.59	93.92	94.93	94.71	92.38			
Essai			1	2	3	4	5	6	51	52	53	54	55	56	57	58	59		
Masse de solide		g	1.91	2.40	2.49	2.42	2.51	2.51	2.48	2.31	2.57	1.78	2.61	2.13	2.46	2.48	2.44		
Tare coupelle		g	1.18	1.19	1.16	1.17	2.27	2.28	1.16	1.18	1.16	1.16	1.18	1.17	1.16	1.18	1.16	1.18	
Masse coupelle		g	2.98	3.32	3.50	3.24	4.34	3.71	3.45	3.07	3.14	2.76	3.35	2.79	3.34	3.39	3.07		
Masse AS+PAS		g	1.80	2.12	2.34	2.07	2.07	1.43	2.28	1.90	1.98	1.58	2.18	1.62	2.17	2.23	1.89		
Masse de solide		g	2.14	2.36	2.50	2.56	2.52	2.56	2.26	2.50	2.32	2.07	2.87	2.52	2.49	2.33	2.52		
Tare coupelle		g	1.19	1.17	1.18	1.18	2.26	2.27	1.17	1.18	1.16	1.18	1.17	1.17	1.18	1.18	1.16		
Masse coupelle		g	3.07	2.07	1.97	1.87	2.46	2.27	2.01	1.56	1.30	1.70	1.44	1.26	2.04	1.64	1.19		
Masse PAS		g	1.88	0.90	0.79	0.69	0.21	0.00	0.84	0.38	0.13	0.53	0.27	0.09	0.86	0.46	0.03		

Rdts sur 450°+ ou 230+	Rdt PAS+AS	%	94.27	88.52	94.15	85.43	82.35	57.03	92.04	81.95	77.01	88.75	83.34	76.45	88.05	89.86	77.34	
	Rdt PAS	%	88.00	38.10	31.58	26.93	8.24	0.00	37.30	15.11	5.77	25.49	9.39	3.62	34.34	19.53	1.12	
	Rdt AS	%	6.28	50.43	62.57	58.50	74.10	57.03	54.74	66.84	71.24	63.26	73.95	72.83	53.71	70.33	76.22	
	Rdt HL	%	5.73	11.48	5.85	14.57	17.65	42.97	7.96	18.05	22.99	11.25	16.66	23.55	11.95	10.14	22.66	
Analyses élémentaires sur PAS et AS	AS+PAS	C	%m/m	82.40	84.60	87.60	88.10	89.00	90.50	87.90	89.80	89.70	89.60	90.40	88.30	88.60	89.70	
		H	%m/m	6.39	6.73	6.67	6.71	7.07	7.16	6.560	6.78	6.72	6.26	6.77	6.65	6.66	6.78	7.01
		O	%m/m	6.89	4.92	3.81	2.27	2.28	1.12	3.430	2.54	1.60	1.88	1.69	1.15	2.86	2.39	1.43
		N	%m/m	1.58	1.85	1.88	1.87	1.70	1.30	1.73	1.60	1.53	1.75	1.64	1.41	1.74	1.71	1.39
		S	%m/m	1.26	0.96	0.53	0.38	0.20	0.12	0.1100	0.13	0.00	0.13	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00
	PAS	C	%m/m	82.20	84.20	86.70	87.70	88.20	88.20	0.00	87.20	87.90	89.20	88.00	80.30	87.90	88.70	59.40
		H	%m/m	6.36	5.81	5.89	5.56	5.95	0.00	5.780	5.56	5.38	5.26	5.55	4.87	5.58	5.62	3.92
		O	%m/m	7.01	5.92	4.56	2.89	3.10	0.00	3.89	3.11	2.28	2.52	2.45	1.78	3.51	2.62	2.96
		N	%m/m	1.64	2.24	2.26	2.21	2.01	0.00	2.05	2.05	1.96	2.09	2.46	2.04	2.09	2.03	1.87
		S	%m/m	1.30	1.09	0.72	0.44	0.25	0.00	0.2300	0.21	0.24	0.16	0.47	0.41	0.18	0.12	0.47

7. Spectres IR des quatre charbons

7.1. Conditions opératoires

Mode réflexion

Réglages du spectromètre :

Spectromètre : Nexus 2 (ThermoOptek Nicolet)

Accessoire : ATR Golden Gate pointe diamant type IIa (pénétration dans l'échantillon de 2 μm)

Résolution : 4 cm^{-1}

Nombre de scans : 64

Détecteur : DTGS

Conditions opératoires :

Température : ambiante

Pression : atmosphérique

7.2. Résultats

Les spectres présentent les bandes caractéristiques de composés aromatiques, de chaînes aliphatiques, de minéraux de type kaolinite, de composés oxygénés ainsi que des sulfates de fer.

Les fréquences observées sur les spectres des différents charbons sont attribuées d'après Norman E.Cooke and al. FTIR spectroscopic analysis of coals and coal extracts 1254 FUEL, 1986, vol65, September.

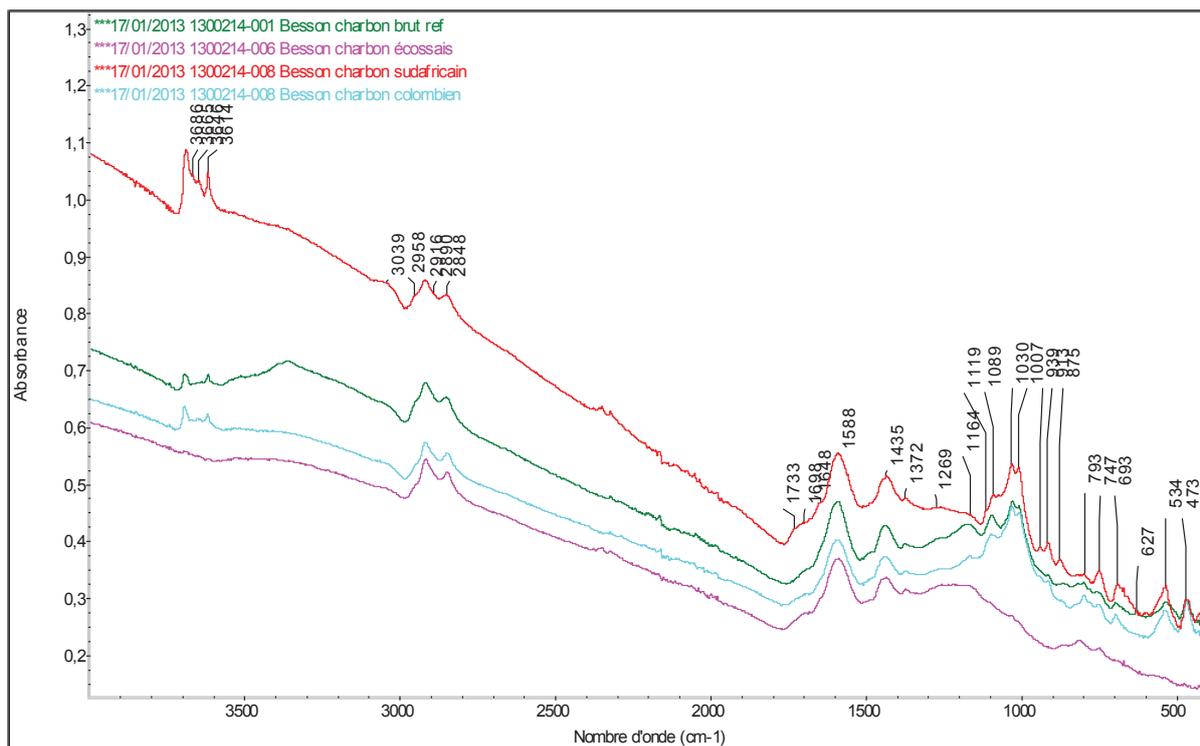


Figure Annexe 9 : Spectres IR obtenus en mode réflexion à 25°C (zone 4000-400 cm^{-1})

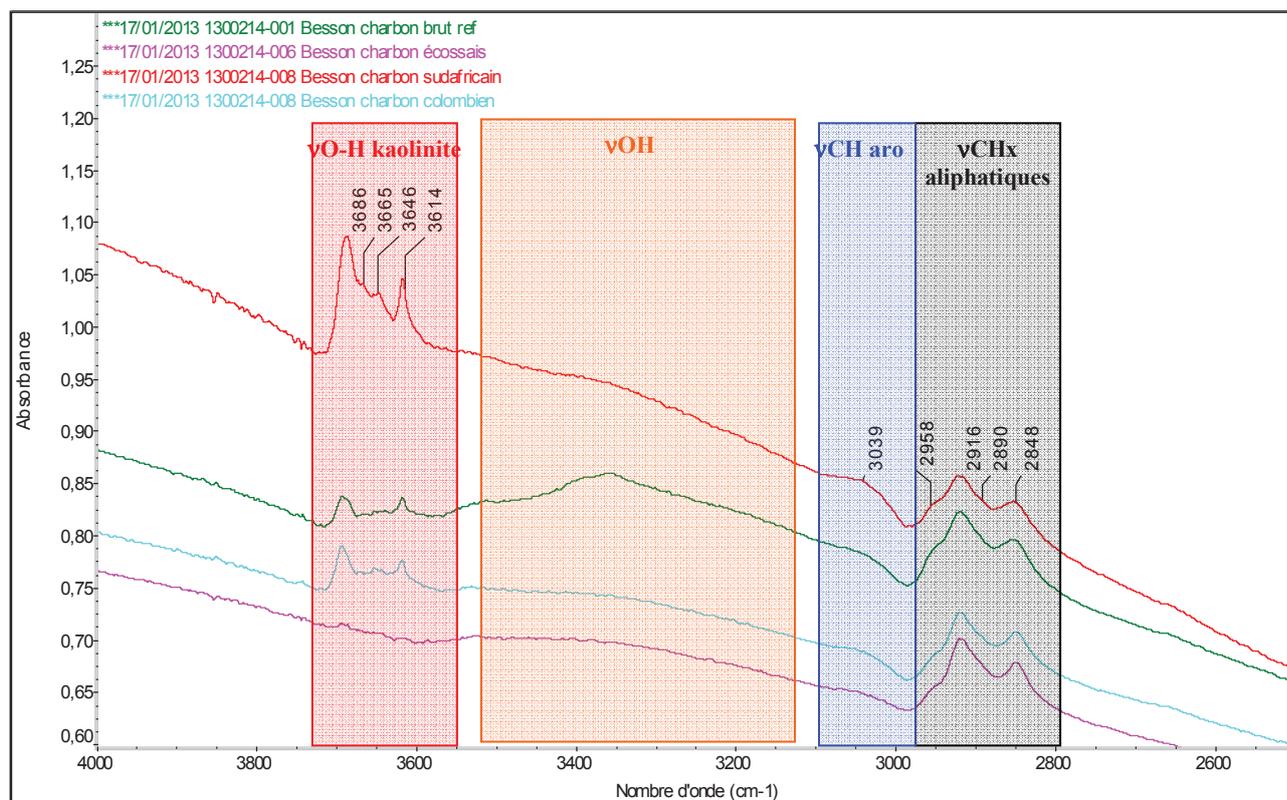


Figure Annexe 10 : Spectres IR obtenus en mode réflexion à 25°C (zone 4000-2500 cm^{-1})

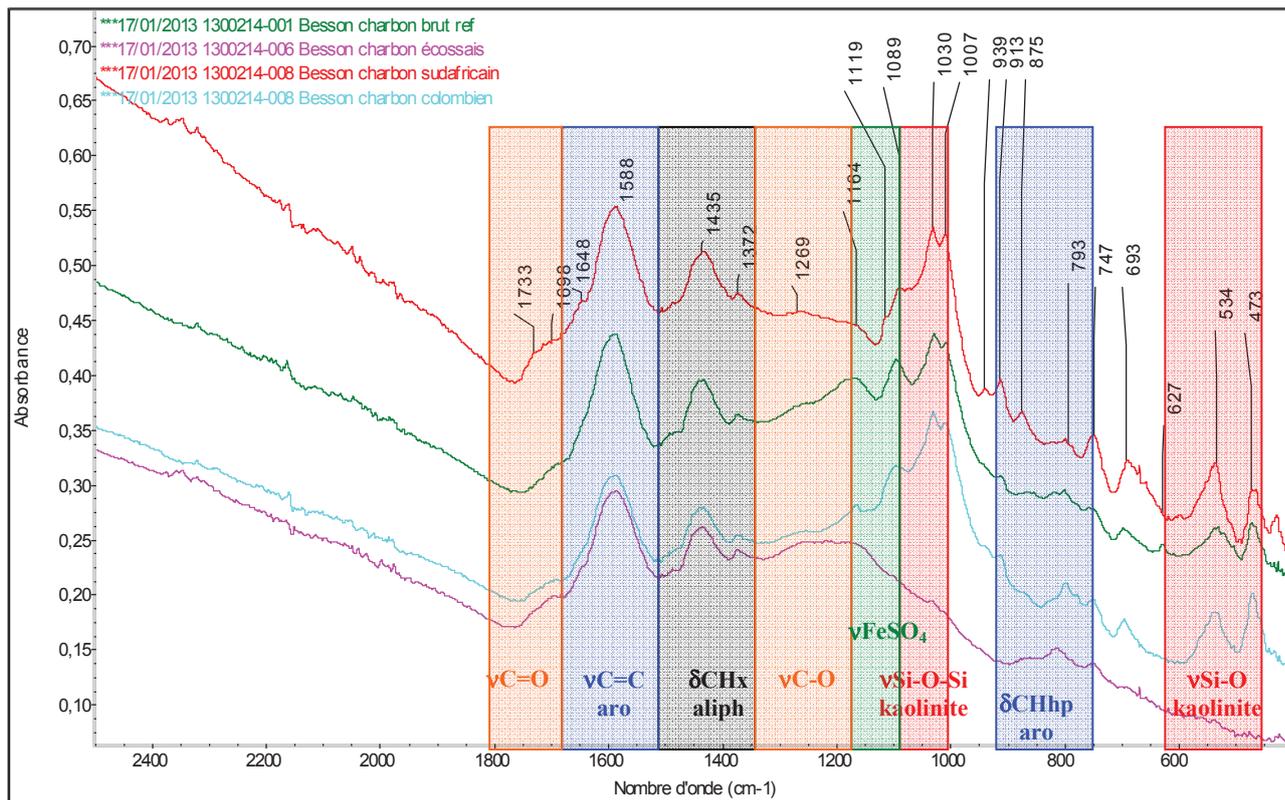


Figure Annexe 11: Spectres IR obtenus en mode réflexion à 25°C (zone 2500-400 cm^{-1})

8. Corrélations propriétés/réactivité des quatre charbons

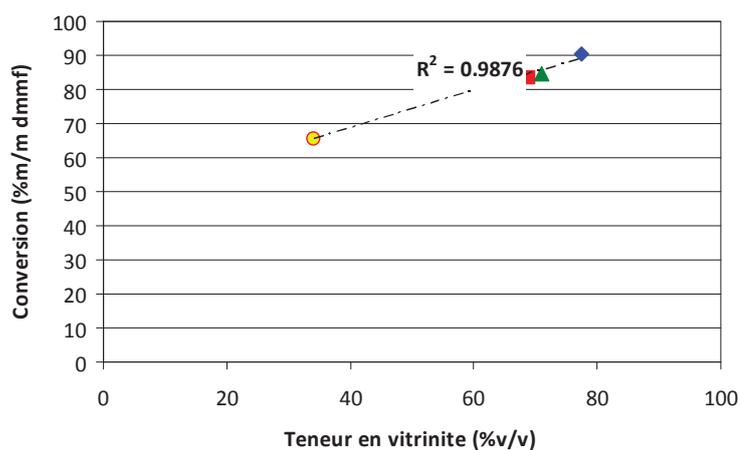


Figure Annexe 12 : Teneur en vitrinite en fonction de la conversion pour les quatre charbons (400°C, 16 MPa, 6h).

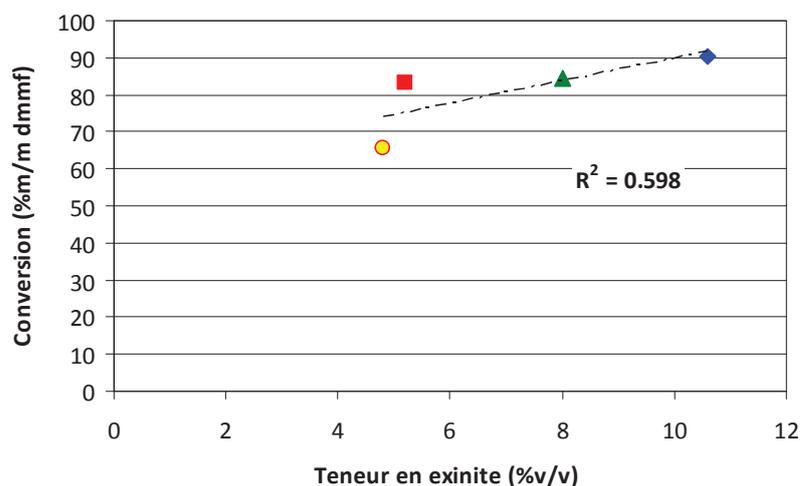


Figure Annexe 13 : Teneur en exinite en fonction de la conversion pour les quatre charbons (400°C, 16 MPa, 6h).

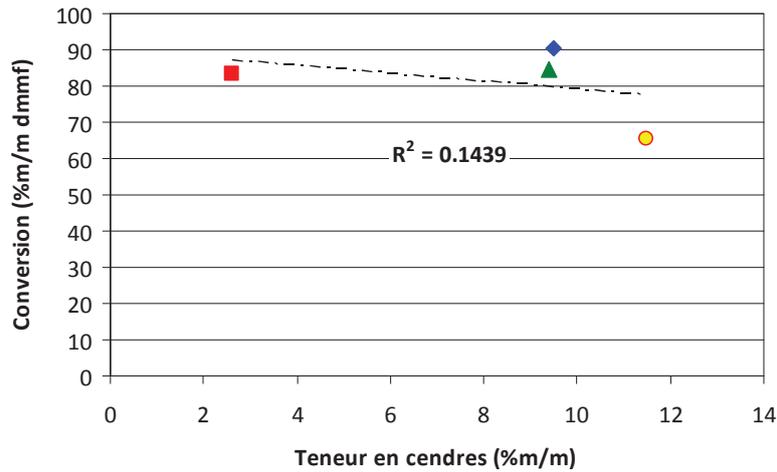


Figure Annexe 14 : Teneur en cendres en fonction de la conversion pour les quatre charbons (400°C, 16 MPa, 6h).

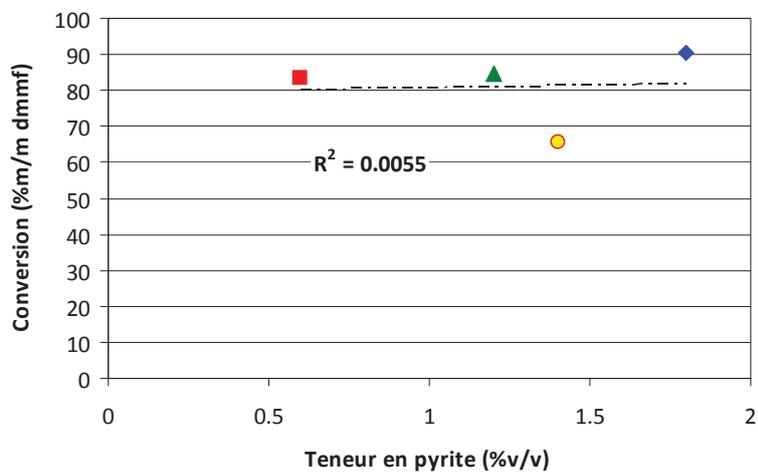


Figure Annexe 15 : Teneur en pyrite en fonction de la conversion pour les quatre charbons (400°C, 16 MPa, 6h).

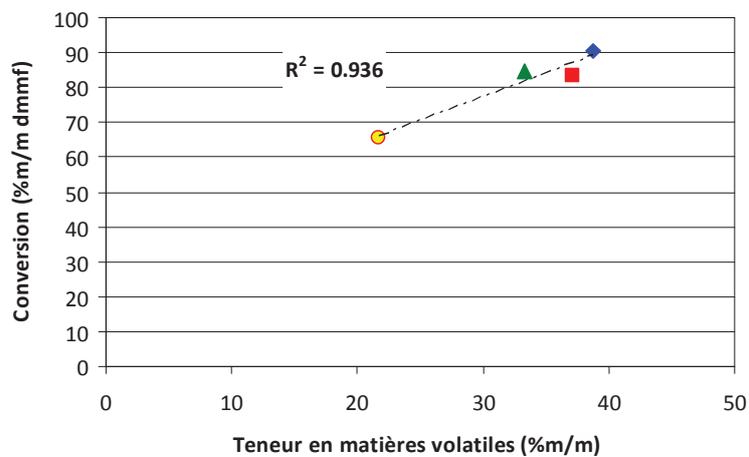


Figure Annexe 16 : Teneur en matières volatiles en fonction de la conversion pour les quatre charbons (400°C, 16 MPa, 6h).