
L'hydrotraitement de gazoles

I. L'hydrotraitement de coupes pétrolières en raffinerie

De manière générale, les procédés d'hydrotraitement consistent à traiter sous pression d'hydrogène une coupe pétrolière à l'aide d'un catalyseur (en lit fixe ou en lit bouillonnant). L'hydrotraitement concerne toutes les coupes pétrolières d'une raffinerie, de l'essence légère au résidu sous vide, et constitue l'un des procédés les plus utilisés dans les schémas de raffinage (Figure I.3).

Ces procédés d'hydrotraitement ont plusieurs rôles. D'une part, ils permettent d'améliorer les caractéristiques des produits finis en termes de spécifications techniques et environnementales requises (diminution de la teneur en soufre, limitation de la quantité des composés polyaromatiques, etc.). D'autre part, ils sont utilisés pour préparer les charges pour d'autres unités de transformation ou de conversion de la raffinerie (isomérisation, reformage, craquage catalytique, hydrocraquage) dont les catalyseurs sont sensibles aux impuretés (soufre pour les catalyseurs métalliques, azote pour les catalyseurs acides et métaux d'une manière générale).

Les conditions opératoires des procédés d'hydrosourçage sont très variables en fonction de la nature de la charge et de la réaction principale : les pressions utilisées varient de 1 MPa pour les coupes les plus légères à plus de 20 MPa pour les résidus tandis que l'échelle de températures de réaction s'étend de 250°C à 390°C [ENSPM 2006].

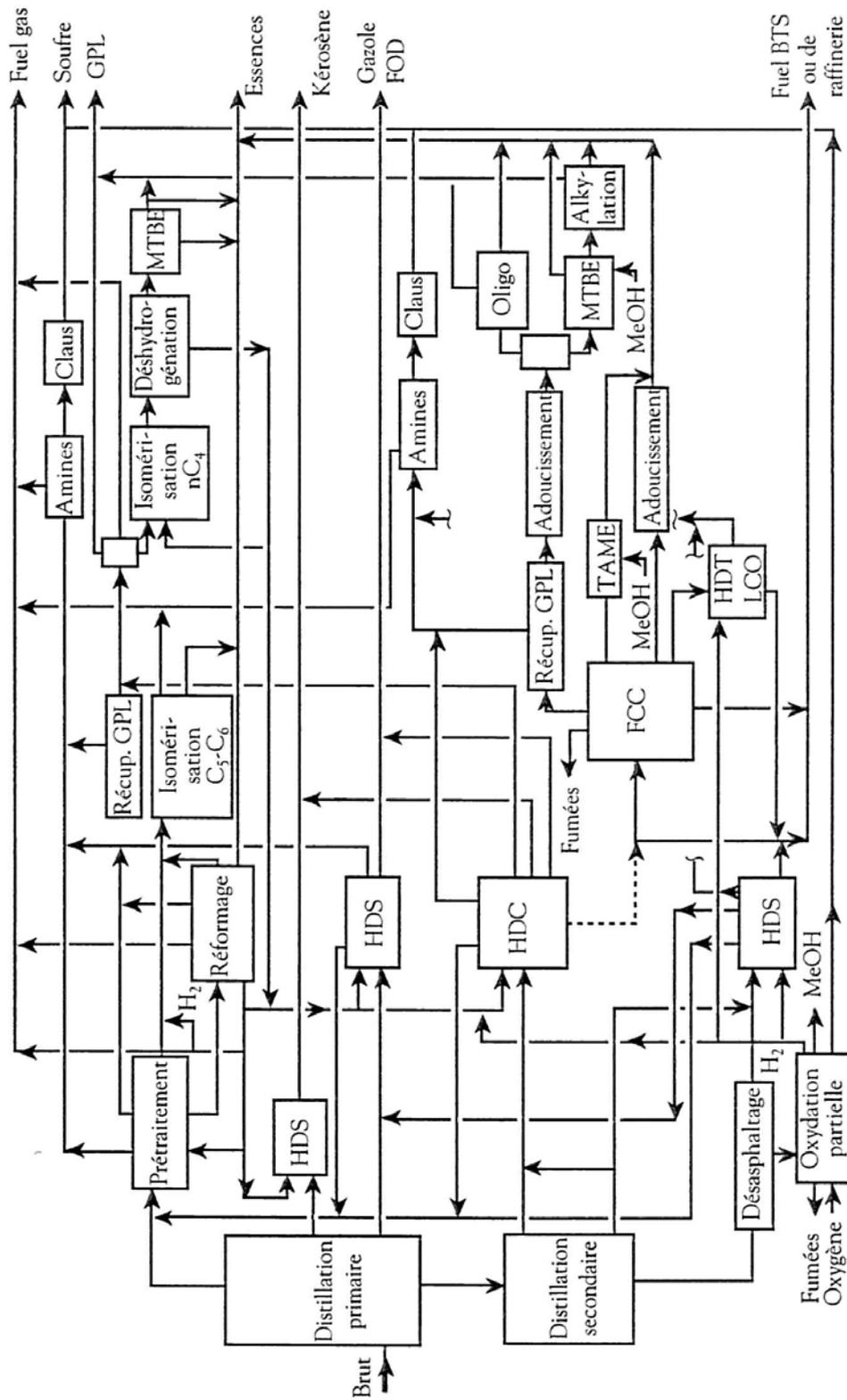


Figure I.3 – Schéma du procédé de raffinage des charges pétrolières [ENSPM 2006]

I.1.2 L'hydrotraitement de gazoles

Sur le marché européen, les gazoles font partie des coupes pétrolières les plus recherchées. Le but de l'hydrotraitement de la fraction gazole consiste principalement à réduire la teneur en soufre de façon à répondre aux spécifications carburants de plus en plus drastiques (Tableau I.1) et à réduire la teneur en aromatiques de manière à améliorer l'indice de cétane, la couleur et la stabilité thermique du produit commercial.

Tableau I.1 – Normes européennes sur les spécifications du diesel [IFP 2005]

Gazole	1996 ^a	2000 ^b	2005 ^c	2009 ^c
Soufre max (ppm pds)	500	350	50	10
Indice de cétane	49	51	51	51
Polyaromatiques (% pds)	nd	11	11	11
Densité à 15°C (g/cm ³)	nd	0.845	0.845	0.845

^a Directive 1993/12/CEE; ^b Directive 1998/70/CE; ^c Directive 2003/17/CE

Les coupes gazoles peuvent avoir plusieurs origines dans la raffinerie (Figure I.3). Celui provenant de la distillation atmosphérique est dénommé *Straight Run* (SR). Ses caractéristiques varient en fonction de l'origine du brut dont il est issu. Il contient généralement entre 0.5 et 2 % poids de soufre et jusqu'à quelques centaines de ppm poids d'azote.

Le gazole issu du craquage catalytique (*Fluid Catalytic Cracking* ou FCC), qui permet la rupture des longues chaînes carbonées des composés lourds) est appelé *Light Cycle Oil* (LCO). Les quantités de soufre sont similaires à celles énoncées précédemment et dépendent de la charge initiale du FCC. Par contre, les quantités d'azote et d'aromatiques sont plus importantes et l'indice de cétane est plus faible. Ce type de gazole est globalement plus réfractaire aux réactions d'hydrotraitement.

Enfin, des gazoles sont produits par des procédés de conversion thermique (coker) ou catalytique sous hydrogène (hydroconversion H-Oil) des produits pétroliers lourds (par

exemple, des résidus sous vide). Les proportions de composés azotés sont plus élevées que dans les deux autres types de gazoles. Ce sont des gazoles très réfractaires à l'hydrotraitement.

I.1.3 Procédés d'hydrotraitement de gazoles

Le schéma simplifié d'une unité industrielle d'hydrotraitement de gazole est présenté Figure I.4. La fraction à traiter (charge) est mélangée avec de l'hydrogène en fort excès stœchiométrique par rapport aux réactions d'hydrotraitement, préchauffée dans un réseau d'échangeurs de chaleur puis dans un four. Le mélange est ensuite introduit en écoulement descendant (*downflow*) dans le réacteur qui possède un ou plusieurs lits fixes de catalyseur.

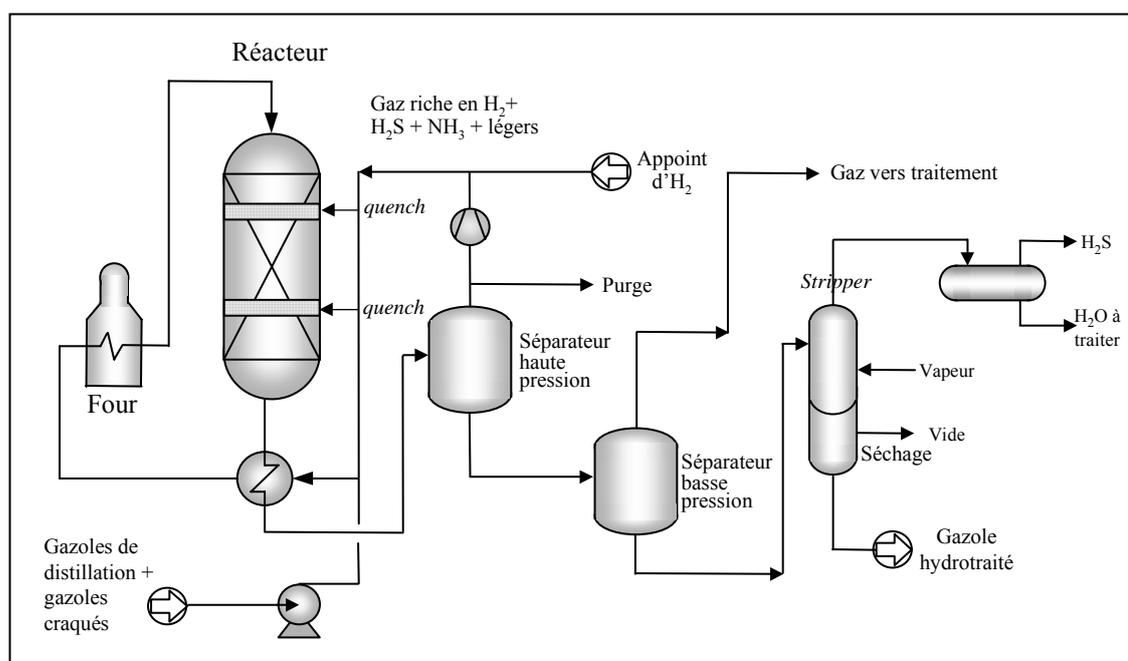


Figure I.4 – Schéma simplifié d'une unité d'hydrotraitement de gazole

Les réactions d'hydrotraitement étant exothermiques, une augmentation de la température réactionnelle est susceptible d'accélérer la formation de coke sur le catalyseur. Pour lutter contre l'accroissement de la température, les unités sont équipées d'un ou plusieurs *quenches* qui permettent l'injection étagée d'un gaz froid riche en hydrogène dans le réacteur. La température à l'entrée du réacteur (généralement comprise entre 340 et 370°C) est ajustée grâce au four. En raison de la perte progressive d'activité du catalyseur liée au cokage et au

dépôt croissant de différents poisons (métaux, silicium, etc.), celle-ci doit être augmentée au cours du temps. Une fois, la température maximale atteinte, le catalyseur usé est déchargé et remplacé par un catalyseur frais. Le dimensionnement du procédé est réalisé de telle sorte que ces opérations de remplacement sont réalisés ne soient effectuées que tous les deux à trois ans [Topsoe et al. 1996].

La pression et plus particulièrement la pression d'hydrogène sont des facteurs favorables à la désulfuration et à l'hydrogénation. De plus, la pression d'hydrogène limite la formation de coke. Classiquement, la pression exigée est d'autant plus élevée que la coupe est lourde. L'hydrotraitement de gazoles fonctionne en général avec une pression totale du réacteur comprise entre 2 et 7 MPa. La quantité d'hydrogène apportée par le gaz de recyclage et par le gaz d'appoint correspond à un débit d'environ 150-450 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge liquide à 15°C. La consommation d'hydrogène se situe le plus souvent entre 0,3 et 0,8 % en masse de la charge injectée.

À la sortie du réacteur, le gazole hydrotraité est séparé des gaz au moyen d'un séparateur haute pression. La partie gaz est constituée principalement d'hydrogène non consommé par les réactions qui est recyclé pour alimenter le ou les *quenches* du réacteur ou pour être mélangé avec la charge fraîche en entrée du réacteur.

En ce qui concerne la partie liquide, la section de séparation est constituée de deux séparateurs, un à haute pression et un à basse pression. Le premier permet la séparation du gaz riche en hydrogène qui sera recyclé et le deuxième a comme objectif principal la séparation de l'hydrogène sulfuré (H₂S), de l'hydrogène restant (H₂) et des hydrocarbures. Un *stripping* permet aussi d'éliminer les hydrocarbures légers et l'hydrogène sulfuré résiduels de la coupe hydrotraitée. Finalement, un sécheur sous vide élimine l'eau solubilisée dans le gazole.

I.1.4 Les réactions d'hydrotraitement de gazoles

Les différents hétéroatomes présents dans les gazoles sont éliminés des molécules qui les contiennent par réaction avec l'hydrogène sur un catalyseur. Ces réactions mènent à la formation d'hydrocarbures plus ou moins saturés et à l'élimination du soufre et de l'azote sous

la forme d' H_2S et de d'ammoniac (NH_3). En parallèle aux réactions d'élimination, les hydrocarbures insaturés comme les oléfines et les aromatiques sont en partie hydrogénés.

Les études sur les réactions d'hydrotraitement, menées la plupart du temps sur des molécules modèles, ont fait l'objet de nombreux articles de revues dans la littérature. Par exemple, une revue étendue a été effectuée par Girgis et Gates dans les années 90 concernant les réactions d'hydrodésulfuration (HDS), d'hydrodésazotation (HDN), d'hydrogénation des cycles aromatiques (HYD) et d'hydrodéoxygénation (HDO) [Girgis et Gates 1991].

I.1.4.1 L'hydrogénation des aromatiques

Étant donné que la quantité de composés polyaromatiques est limitée par les réglementations actuelles, un des objectifs de l'hydrotraitement des gazoles est la diminution de cette teneur. Les quatre grandes familles d'aromatiques que contiennent les coupes gazoles sont :

- les monoaromatiques : alkylbenzènes ($\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$), indanes ($\text{C}_n\text{H}_{2n-8}$), tétralines et indènes ($\text{C}_n\text{H}_{2n-10}$)
- les diaromatiques : naphtalènes ($\text{C}_n\text{H}_{2n-12}$), acénaphènes et diphényls ($\text{C}_n\text{H}_{2n-14}$), acénaphylènes et fluorènes ($\text{C}_n\text{H}_{2n-16}$)
- les triaromatiques : phénanthrènes et anthracènes ($\text{C}_n\text{H}_{2n-18}$)
- les polyaromatiques : pyrènes ($\text{C}_n\text{H}_{2n-22}$), chrysènes ($\text{C}_n\text{H}_{2n-24}$), pérylènes ($\text{C}_n\text{H}_{2n-28}$), dibenzanthracènes ($\text{C}_n\text{H}_{2n-30}$)

La Figure I.5 montre quelques exemples de composés aromatiques présents dans des gazoles.

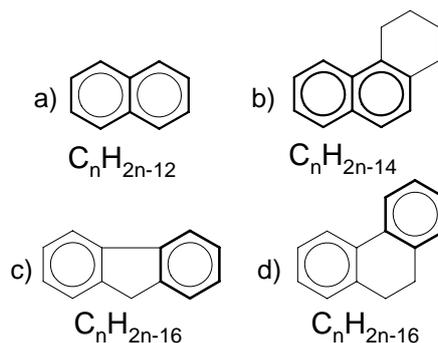


Figure I.5 – Exemples de composés diaromatiques présents dans les gazoles a) naphthalène, b) 1,2,3,4-tétrahydrophénanthrène c) fluorène d) 9,10-dihydrophénanthrène.

Les études sur les réactions d'hydrotraitement, menées la plupart du temps sur des molécules modèles, ont fait l'objet de nombreux articles de revues dans la littérature. Une revue extensive sur l'hydrogénation catalytique des aromatiques a été publiée dans les années 90 [Stanislaus et Cooper 1994].

I.1.4.2 L'hydrodésazotation

L'hydrodésazotation prend de plus en plus d'importance car l'élimination de l'azote est indispensable pour atteindre les niveaux de soufre imposés par les spécifications. Si l'azote n'était pas éliminé, les composés azotés inhiberaient les réactions d'hydrotraitement puisqu'ils sont préférentiellement adsorbés sur les sites catalytiques [Grange 1980; Koltai et al. 2002]. De plus, lorsqu'ils sont présents, les composés azotés ont un effet sur la stabilité des carburants. Pour atteindre des spécifications toujours plus contraignantes, il est donc nécessaire de diminuer la présence de l'azote dans les coupes gazoles.

L'azote se trouve majoritairement sous la forme de composés hétérocycliques aromatiques à 5 ou 6 atomes de carbone. Contrairement à l'hydrodésulfuration, l'hydrodésazotation nécessite l'hydrogénation préalable des cycles aromatiques, ceci afin de libérer le carbone en position α de l'azote. Des composés azotés non hétérocycliques (anilines, amines) sont aussi présents, mais en plus faible quantité et ils sont désazotés beaucoup plus facilement que les composés hétérocycliques [Furimsky et Massoth 2005].

La Figure I.6 illustre la réactivité relative de quelques composés azotés qui existent dans les gazoles.

Les développements sur l'hydrodésazotation ont été périodiquement revus par Katzer et Sivasubramanian [Katzer et Sivasubramanian 1979], Ho [Ho 1988], Perot [Perot 1991], Prins [Prins 2002; Prins et al. 1997]. Plus récemment Mochida et Choi ont effectué une revue sur les réaction d'HDS et HDN en général [Mochida et Choi 2004] et Furimsky et Massoth sur l'HDN [Furimsky et Massoth 2005].

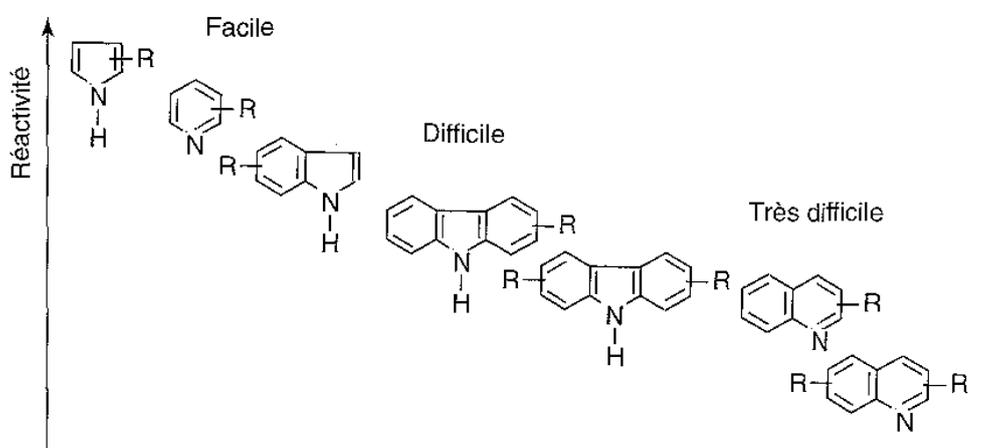


Figure I.6 – Réactivité relative des composés azotés présents dans un gazole [Leprince 1998]

I.1.4.3 L'hydrodésulfuration

L'élimination des composés soufrés a toujours été une des principales préoccupations de la recherche dans le domaine de l'hydrotraitement. Les taux de soufre admis dans les divers carburants sont de plus en plus faibles (Tableau I.1) car la présence de soufre entraîne la formation d'oxydes de soufre qui sont partiellement à l'origine des pluies acides et de diverses pollutions atmosphérique. De plus, le soufre se trouve être un poison des nouveaux systèmes de dépollution embarquée sur les véhicules. A cet effet, la directive 2003/17/CE impose une teneur inférieure à 50 ppm poids pour le gazole à partir de 2005 et 10 ppm poids à partir de 2009.

Dans les gazoles, il est possible de rencontrer des sulfures et des disulfures comportant de 12 à 25 atomes de carbone ainsi que des composés où le thiophène peut être conjugué avec un ou plusieurs noyaux benzéniques comme les benzothiophènes (BT) et les dibenzothiophènes (DBT). Les dérivés dibenzothiophéniques sont les composés soufrés les plus difficiles à éliminer lors de l'hydrotraitement et requièrent un intérêt tout particulier.

La Figure I.7 illustre la réactivité relative de quelques composés soufrés qui existent dans les gazoles.

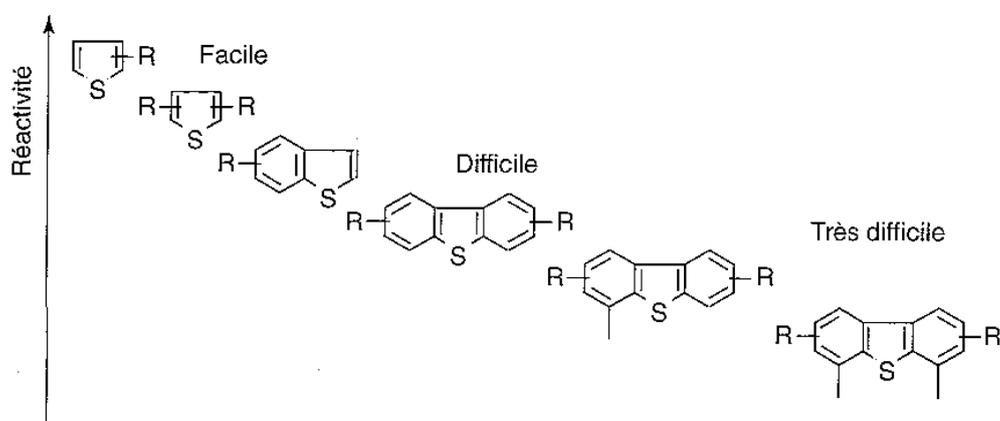


Figure I.7 – Réactivité relative des composés soufrés présents dans un gazole [Leprince 1998]

Plusieurs revues bibliographiques proposent des modèles cinétiques de conversion de molécules modèles ou de charge réelles pour les réactions d'HDS [Vrinat 1983; Mochida et Choi 2004; Ho 2004].

I.1.5 Conclusion

Le pétrole est un mélange complexe d'hydrocarbures et de composés hétéroatomiques et doit subir des opérations de séparation et de transformation afin d'améliorer ses caractéristiques et pouvoir être commercialisé sous différentes formes (essence, kérosène, gazole, fioul domestique, lubrifiants, goudrons, etc.). Les procédés d'hydrotraitement adaptés aux coupes gazoles permettent à la fois d'éliminer les composés soufrés et azotés de ces derniers mais aussi d'améliorer d'autres caractéristiques comme l'indice de cétane, la couleur et la stabilité.

Afin de satisfaire aux réglementations imposées pour la teneur en composés soufrés dans les gazoles, l'étude des réactions d'hydrotraitement est fondamentale afin d'atteindre les objectifs en termes de caractéristiques techniques et environnementales.

I.2 Les huiles de pyrolyse de biomasse lignocellulosique

Les principales voies de transformation de la biomasse lignocellulosique par voie thermochimique sont la pyrolyse, la gazéification et la combustion. Le Tableau I.2 précise, pour chaque type de transformation, les conditions en termes de température et de type d'atmosphère rencontrés ainsi que la qualité des produits obtenus. Seule la pyrolyse sera étudiée dans la suite de ce manuscrit.

Tableau I.2 - Conditions opératoires des différentes transformations thermochimiques de la biomasse [Mohan et al. 2006]

Transformations thermochimiques	Température	Type d'atmosphère	Produits
Pyrolyse	< 700°C	Inerte (absence d'agent oxydant)	Solide carboné + liquide + gaz
Gazéification	>800°C	Gaz réactif Air, O ₂ , CO ₂ , H ₂ O, etc.	Essentiellement mélange gazeux H ₂ , CO, CO ₂ et CH ₄
Combustion	>900°C	O ₂ (air)	CO ₂ + H ₂ O

Prise dans son sens étymologique de *pyro* (feu) et *lyse* (coupure), la pyrolyse est le processus primaire de conversion thermique des matières carbonées. Sous l'action de la chaleur, les constituants principaux de la biomasse sont convertis en trois phases valorisables sous forme de solide (charbon végétal), de composés organiques condensables (huiles) et de gaz permanents dont les principaux sont le CO₂, le CO, l'H₂ et le CH₄.

Selon les conditions de réaction, température et temps de séjour des solides et des vapeurs, il est possible de maximiser les rendements en gaz, liquides ou solides issues de la pyrolyse de la biomasse. Une vitesse de chauffe lente favorisera la formation de solides charbonnés alors qu'une vitesse de chauffe rapide et l'atteinte de température de l'ordre de 400 à 500°C favorisera les formations de vapeurs condensables. Lorsque les températures sont supérieures à 500°C les réactions de craquage des vapeurs en gaz permanents ont alors lieu.

Les modes de pyrolyse et les ordres de grandeur des rendements de chacune de ces conversions sont présentés dans le Tableau I.3

Tableau I.3 – Produits majoritaires obtenus par pyrolyse de la biomasse à pression atmosphérique selon les conditions de température et de temps de résidence [Bridgwater 2007]

Mode	Conditions	Rendements massiques		
		Huile	Charbon	Gaz
Rapide ou <i>flash</i>	Température modérée ~500°C Temps de résidence de la vapeur court ~1s	75%	12%	13%
Intermédiaire	Température modérée ~500°C Temps de résidence de la vapeur modéré ~ 15s	50%	20%	30%
Lent (carbonisation)	Température faible ~ 400°C Temps de résidence des solides longs	30%	35%	35%
Gazéification	Température élevée ~ 800°C Temps de résidence des solides longs	5%	10%	85%

Ce chapitre bibliographique sera focalisé sur les procédés de pyrolyse flash de la biomasse lignocellulosique qui maximisent la production de liquide "huile de pyrolyse" ainsi que sur la caractérisation de ces huiles.

I.2.1 Les procédés de pyrolyse flash de biomasse

La pyrolyse rapide (ou pyrolyse *flash*) de la biomasse a pour objectif la production d'un liquide énergétiquement ou chimiquement valorisable, habituellement à partir du bois, des résidus du bois ou de pailles. Dans ces procédés, la biomasse est soumise à un fort gradient de température dans un laps de temps extrêmement court. Les vapeurs formées par pyrolyse sont refroidies très rapidement pour éviter les recombinaisons et les craquages secondaires. Le chauffage rapide produisant peu de charbon, les produits obtenus sont essentiellement sous forme liquide ou gazeuse selon le temps de séjour dans le réacteur [Bridgwater et al. 2002].

Différents types de réacteurs ont été développés pour les procédés de pyrolyse rapide : les réacteurs ablatifs [Lede et al. 1985; Diebold et Scahill 1988; Peacocke et Bridgwater 1994; Lede 2000; Lede et al. 2007], les réacteurs de type lit fluidisé [Scott et Piskorz 1984; Scott et al. 1985; Scott et al. 1997; McLellan 2000; Robson 2001], les réacteurs à lit entraîné [O'Neil et al. 1990; Maniatis et al. 1993], les réacteurs à cône rotatif [Wagenaar et al. 1994; Wagenaar et al. 2001] et les réacteurs de pyrolyse sous vide [Yang et al. 2001]. Ces différents types de procédés sont détaillés en annexe A.

Les avantages et les limitations des différents types de réacteurs sont présentés dans le tableau comparatif suivant (Tableau I.4).

Tableau I.4 – Types de réacteur, leurs avantages et leurs limitations
[Bridgwater 2003; Bridgwater et al. 1999]

Réacteur	Avantages	Limitations
Lit fluidisé dense	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicité de construction et d'opération • Bon contrôle de la température • Efficacité du transfert de chaleur vers les particules de biomasse • Extrapolation industrielle facilitée • Technologie bien connue • Bonne performance concernant le rendement en liquide (70-75% pds) 	<ul style="list-style-type: none"> • Besoin de particules de biomasse de petite taille (2-3mm) de façon à atteindre des vitesses de chauffe importantes • Transfert de chaleur à large échelle qui doit être considéré avec précaution à cause des limitations liées au dimensionnement
Ablation	<ul style="list-style-type: none"> • Procédé compact 	<ul style="list-style-type: none"> • Abrasion mécanique très élevée • Les vitesses de réaction sont limitées par le transfert de chaleur au réacteur
Lit fluidisé circulant	<ul style="list-style-type: none"> • Technologie simple • Bonne extrapolation industrielle 	<ul style="list-style-type: none"> • Transfert de chaleur limité • Bas rendement en liquide • Mélange solide/gaz limité
Cône rotatif	<ul style="list-style-type: none"> • Le transport est réalisé par des forces de centrifugation • Rendement de liquide typiquement de 60-70% poids 	<ul style="list-style-type: none"> • Transfert de chaleur à large échelle • Besoin de particules de biomasse de petite taille
Pyrolyse sous vide	<ul style="list-style-type: none"> • Température requise largement inférieure par rapport aux autres procédés 	<ul style="list-style-type: none"> • Rendement de liquide très faible (35-50% pds) par rapport aux autres technologies

Bien que de nombreux types de réacteur aient été développés pour les procédés de pyrolyse rapide, la configuration en lit fluidisé est la plus couramment rencontrées. Cette technologie est robuste est extrapolable à l'échelle industrielle. Cependant les rendements énergétiques des lits fluidisés denses (de type Dynamotive) sont pénalisés par l'utilisation de d'un gaz vecteur pour assurer l'apport de chaleur. Ces procédés ont néanmoins l'avantage d'assurer la production d'une huile de pyrolyse de bonne qualité.

Le Tableau I.5 présente une liste des unités de pyrolyse flash actuellement en fonctionnement.

Tableau I.5 – Installations de pyrolyse rapide actuellement en fonctionnement
[Bridgwater 2007]

Producteur d'huile	Pays	Type de technologie	Capacité (tonnes/jour)
Dynamotive	Canada	Lit fluidisé dense	100
Ensyn	Canada	Lit fluidisé circulant	70
BTG	Malaisie	Cône rotatif	50
PyTec	Allemagne	Réacteur ablatif	50
BTG	Pays Bas	Cône rotatif	5

Il est à noter que peu de procédés de pyrolyse flash ont atteint la maturité industrielle. Seule les installations des sociétés Dynamotive et Ensyn connaissent des activités constantes. Les autres installations sont des dispositifs de démonstration. Il existe néanmoins quelques installations pilote, le plus souvent de technologie lit fluidisé, réparties dans différents laboratoires [Bridgwater 2007].

I.2.2 Description moléculaire des huiles de pyrolyse

La composition des huiles de pyrolyse de la biomasse dépend de la nature de la charge (e.g. des teneurs en cellulose, hémicellulose, lignine, etc.) et des conditions de pyrolyse (e.g. de la dimension des particules de biomasse, de la température, du temps de résidence, etc.).

La biomasse lignocellulosique est constituée essentiellement de trois biopolymères : la cellulose qui est un polymère linéaire de glucoses à liaisons glycosidiques $\beta(1,4)$ et de degré de polymérisation élevé pouvant atteindre une valeur de 10000, l'hémicellulose qui est un polymère branché de pentoses et d'hexoses dont le degré de polymérisation est faible (100-200) et la lignine qui est un polymère réticulé amorphe dont les motifs constitutifs sont de type propyl-méthoxy-phénols (Figure I.8). Ceux-ci sont présents en proportions variables selon la plante considérée.

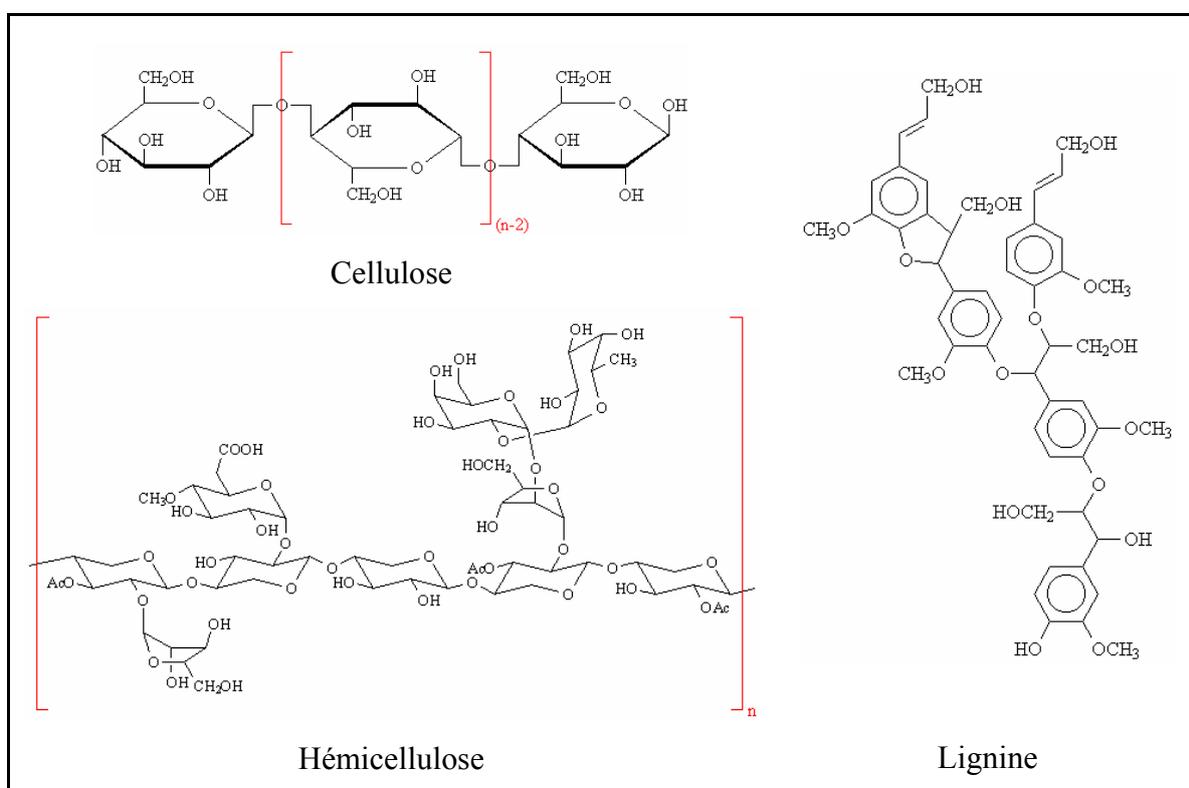


Figure I.8 – Les trois constituants de la biomasse lignocellulosique : cellulose, hémicellulose et lignine

Le Tableau I.6 présente la composition de différents types de biomasses lignocellulosiques.

Tableau I.6 – Composition de différentes biomasses lignocellulosiques [Sun et Cheng 2002]

Biomasse	Composition (%pds)		
	Cellulose	Hémicellulose	Lignine
Bois dur	40-55	24-40	18-25
Bois tendre	45-50	25-35	25-35
Pailles	30-43	22-35	15-23
Herbes	25-40	35-50	10-30

Le bois est constitué majoritairement de cellulose, lignine et d'hémicellulose ainsi que d'un faible pourcentage d'autres substances organiques telles que les pentosanes, les hexosanes, les résines, les tannins, les colorants, les cires et les alcaloïdes. Des éléments chimiques tels que le soufre, le chlore, le silicium, le fer, les métaux alcalins (sodium, potassium) et les métaux alcalino-terreux (phosphore, calcium, magnésium) sont aussi présents en quantités très variables.

Dans le cadre de la transformation thermochimique de la lignocellulose, les hémicelluloses sont les molécules les plus réactives et se dégradent lors des montées en température dès 175°C [Dobele 2002]. La littérature indique que l'acide acétique est formé à partir des groupes acétyles d'hémicelluloses alors que le méthanol se forme surtout à partir du groupe méthoxyle [Dobele 2002]. Le contenu en xylane du bois (un des motifs constitutifs de l'hémicellulose) détermine le rendement en furfural de la pyrolyse. Parmi les produits de pyrolyse du xylane traité au préalable avec du peroxyde d'hydrogène sont également trouvés des phénols monofonctionnels, principalement le o-crésol.

La cellulose a, quant à elle, une stabilité thermique plus élevée, comparativement aux hémicelluloses. La pyrolyse de la cellulose a été étudiée par divers groupes d'auteurs [Antal et Varhegyi 1995; Boon et al. 1994; Luo et al. 2004; Piskorz et al. 1986; Radlein et al. 1987a; Antal 1982; Demirbas 2000b]. La composition des produits de pyrolyse de cellulose est complexe car elle peut comporter plus de 150 substances différentes [Dobele 2002]. Le produit principal de la pyrolyse de la cellulose dans des conditions de vide partiel et de pyrolyse rapide est le levoglucosan et ses produits de déshydratation [Radlein 2002].

Finalement, la pyrolyse de la lignine a aussi été étudiée par plusieurs groupes d'auteurs [Kawamoto et al. 2006; Demirbas 2000a; Demirbas 2000b; Meier et al. 1994; Piskorz et al. 1989; Radlein et al. 1987b; Antal 1985]. La nature aromatique de la lignine prédétermine la qualité de l'huile, qui se compose à 40-50% poids de substances phénoliques. La famille principale contient donc des phénols, des éthers méthyliques et des dérivés alkyles. La fraction soluble dans l'eau des huiles issues de la pyrolyse de la lignine (dont le rendement est beaucoup plus élevé que pour la cellulose et l'hémicellulose) contient, pour sa part, des substances telles que des acides, des alcools, des aldéhydes, des cétones et des éthers.

Le Tableau I.7 rassemble quelques des produits de dégradation par pyrolyse rapide des constituants de la biomasse.

Tableau I.7 – Produits de dégradation par pyrolyse rapide des constituants de la biomasse
[Bridgwater et al. 2002]

Constituant de la biomasse	Produits de pyrolyse
Hémicellulose	acide acétique, furfural, furane
Cellulose	levoglucosan, 5-hydroxyméthylfurfural
Lignine	faibles quantités de phénols monomériques (en incluant phénols, crésols, gaïacols, syringols), mais surtout produits oligomériques de masse moléculaire de quelques centaines à quelques milliers de g/mol.

I.2.3 Propriétés physico-chimiques des huiles de pyrolyse

La pyrolyse de la biomasse lignocellulosique produit un mélange liquide complexe d'eau et de composés organiques oxygénés présentant une dispersion moléculaire importante.

Les huiles de pyrolyse se présentent typiquement sous la forme d'un liquide brun foncé odorant. En fonction de la nature de la matière première utilisée et des conditions opératoires de pyrolyse rapide, la couleur peut varier du rouge-brun foncé jusqu'au vert foncé, dépendant de la présence ou non de particules solides microscopiques et de la composition chimique du liquide. Une filtration des vapeurs de pyrolyse à haute température donne aux huiles de pyrolyse un aspect rouge-brun, plus translucide, dû justement à l'absence de ces particules.

Des teneurs importantes en azote dans les huiles de pyrolyse conduisent à une coloration vert foncé.

Ces huiles ont une odeur caractéristique. Les vapeurs âcres qui s'en dégagent peuvent irriter les yeux lors d'une période d'exposition prolongée. Cette odeur est due à la présence d'aldéhydes et d'acides carboxyliques de faible poids moléculaire.

Les propriétés des liquides de pyrolyse ont été décrites par plusieurs auteurs [Mohan et al. 2006; Bridgwater 2007; Oasmaa et al. 2005; Czernik et Bridgwater 2004; Demirbas 2004; Bridgwater 2003; Bridgwater et al. 2002; Oasmaa et Meier 2002a; Oasmaa et Peacocke 2001; Venderbosch et al. 2001; Bridgwater et Peacocke 2000; Sipila et al. 1998]. Le Tableau I.8 présente les propriétés typiques des huiles de pyrolyse, comparées à celles de carburants pétroliers conventionnels (gazole et fioul lourds).

Tableau I.8 – Propriétés d'une huile de pyrolyse comparées à celles d'un gazole et d'un fioul lourd [Ballerini et al. 2006]

Propriétés		Huile de pyrolyse	Gazole	Fioul lourd
Taux d'humidité	% poids	15-30	0.1	0.1
Acidité	pH	2.5	-	-
Masse volumique (à 15°C)	g/cm ³	1.2	0.85	0.96
Viscosité (à 50°C)	cSt	13	2.5	350
Teneur en Carbone	% poids	55-58	86.3	86.1
Teneur en Hydrogène	% poids	5.5-7.0	12.8	11.8
Teneur en Oxygène	% poids	35-40	-	-
Teneur en Soufre	% poids	-	0.9	2.1
Teneur en Cendres	% poids	0-0.2	<0.01	0.03
Pouvoir Calorifique Inférieur	MJ/kg	16-19	42.9	40.7
Point d'éclair	°C	66	70	100

La densité énergétique (17 MJ/kg à 25% poids d'eau) et la composition élémentaire de l'huile de pyrolyse sont très proches de celles de la biomasse brute. Des traces de charbons (particules solides) et de composés inorganiques sont également détectées dans les huiles. Ce mélange présente une forte acidité présentant un pH voisin de 2.5.

Les huiles de pyrolyse contiennent des quantités d'eau variables (de 15% à 30% poids) qui peuvent former une phase liquide stable et homogène. Il faut noter que les huiles de pyrolyse ne sont pas complètement miscibles avec l'eau. Elles sont cependant miscibles avec des solvants polaires comme le méthanol et l'acétone et se révèlent être immiscibles avec des produits pétroliers habituels [Oasmaa et al. 1997].

La masse volumique des huiles de pyrolyse, d'environ 1.2 g/cm³, est très élevée lorsqu'elle est comparée à celles des combustibles pétroliers classiques (entre 0.7 et 0.9 g/cm³). La viscosité des huiles de pyrolyse peut varier de 25 cSt jusqu'à plus de 1000 cSt à 40 °C selon la charge, le procédé de pyrolyse, la teneur en eau, la quantité en composés légers et le temps et les conditions de stockage de l'huile. Les changements de viscosité des huiles ont d'ailleurs été étudiés par divers auteurs dans le cadre d'études de stabilité des bio-huiles [Garcia-Perez et al. 2006; Chaala et al. 2004; Diebold 2000; Oasmaa et al. 1997; Diebold et Czernik 1997; Czernik et al. 1994].

Les variations au cours du temps des propriétés suivantes sont relatées : augmentation de la viscosité, diminution de la volatilité, séparation potentielle des phases et formation de gommages. Ces altérations sont dues à des processus physiques et chimiques tels que la polymérisation, la condensation, l'estérification, l'éthérification et l'agglomération de molécules oligomériques. Ces phénomènes sont également responsables de l'instabilité thermique des huiles qui, chauffées à plus de 100 °C, réagissent rapidement et produisent un résidu solide carboné d'environ 50 % poids, un distillat contenant des composés organiques volatils et de l'eau [Bridgwater et al. 2002; Bertoncini et al. 2006].

I.2.4 Caractérisation analytique des huiles de pyrolyse

Globalement, selon la littérature [Mohan et al. 2006; Oasmaa et Meier 2002b; Meier 1999], les huiles de pyrolyse peuvent être divisées en environ 35 % poids de composés organiques volatils (caractérisables par chromatographie gazeuse, GC), 15 % poids de composés organiques non-volatils (caractérisables par chromatographie liquide à haute performance, HPLC), 25 % poids de lignine pyrolytique (hydroinsolubles) et 25 % poids en eau (déterminée par titrage Karl Fisher).

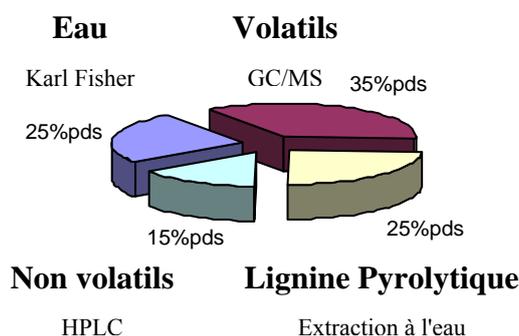


Figure I.9 – Composition des huiles de pyrolyse [Oasmaa et Meier 2002b]

Le Tableau I.9 présente la composition chimique représentative des huiles de pyrolyse présentée par différents auteurs [Oasmaa et al. 2003; Bridgwater et al. 2002; Radlein 1999].

Tableau I.9 - Composition chimique représentative des huiles de pyrolyse (issues de bois de feuillus ou de résineux) [Bridgwater et al. 2002]

Composés	Composition (% poids)
Eau	20-30
Lignine pyrolytique	15-30
Aldéhydes : formaldéhyde, acétaldéhyde, hydroxyacétaldéhyde, acétaldéhyde, glyoxal, méthylglyoxal	10-20
Acides carboxyliques : formique, acétique, propénoïque, butyrique, pentatonique, hexanoïque	10-15
Carbohydrates : cellobiosan, levoglucosan, oligosaccharides, 1,6 anhydroglucofuranose)	5-10
Phénols : phénol, crésols, gaïacols, syringols	2-5
Alcools : méthanol, éthanol	2-5
Cétones : acétol (1-hydroxy-2-propanone), cyclopentanone	1-5
Furfurals	1-4

Du fait de leur complexité, les huiles de pyrolyse peuvent difficilement être caractérisées moléculairement. L'analyse de ces liquides présuppose la mise en œuvre de différents fractionnements en amont de leur caractérisation. Les techniques analytiques appliquées à ces liquides sont répertoriées dans le Tableau I.10. Ces méthodes analytiques et les résultats obtenus dans la littérature concernant la composition des huiles de pyrolyse sont présentés plus en détail dans le chapitre IV.

Tableau I.10 – Techniques analytiques appliquées aux huiles de pyrolyse

Analyse	Information
Microscopie	Homogénéisation, solubilisation
Titration Karl Fisher	Teneur en eau
Analyse élémentaire (CHONS)	Composition élémentaire
Fractionnement par solvant	Fractionnement par familles de solubilité
Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	Identification de groupes fonctionnels et de liaisons chimiques
Infra-rouge (IR)	Identification de groupes fonctionnels
Oximation	Quantification des groupes carbonyles
Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)	Composés polaires et de masse moléculaire élevée qui sont non volatils
Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	Classement par masse moléculaire
Chromatographie gazeuse (GC)	Identification et / ou quantification des composés volatils

I.2.5 Conclusion

Différents types de réacteurs ont été développés pour les procédés de pyrolyse rapide de la biomasse lignocellulosique : les réacteurs ablatifs, les réacteurs de type lit fluidisé, les réacteurs à lit entraîné, les réacteurs à cône rotatif et les réacteurs de pyrolyse sous vide. Le lit fluidisé reste cependant le procédé plus flexible et robuste du point de vue technologique, il est de plus extrapolable à l'échelle industrielle. Aujourd'hui, la grande majorité des unités de pyrolyse rapide en fonctionnement restent des outils de recherche et de développement. Les informations concernant la technologie de ces installations et leurs performances énergétiques sont peu disponibles.

La qualité et la stabilité des huiles de pyrolyse produites sont souvent recherchées et font l'objet de nombreuses études.

De propriétés physico-chimiques très différentes de celles des coupes pétrolières conventionnelles, les huiles de pyrolyse constituent des mélanges complexes de composés oxygénés aux structures variées, qui sont répartis sur une large gamme de polarités et de masses moléculaires. Une approche analytique multi-techniques, précédée d'un fractionnement, doit donc être adoptée pour décrire de façon la plus complète possible la composition chimique de ces produits, et ceci afin de déterminer les voies possibles pour leur valorisation comme biocarburant.

I.3 L'hydrotraitement des huiles de pyrolyse

Les composés oxygénés présents dans les huiles de pyrolyse ont des propriétés indésirables pour une utilisation comme carburant. En effet, leur présence en grande quantité fait que ces liquides ont un faible pouvoir calorifique et présentent une viscosité élevée. De plus, ils sont corrosifs et instables thermiquement. Enfin, ils ont tendance à polymériser lors d'une exposition à l'air et ne sont pas miscibles avec des produits dérivés du pétrole [Sipila et al. 1998; Czernik et Bridgwater 2004; Bridgwater 2003; Bridgwater et al. 2002; Oasmaa et Meier 2002a; Demirbas 2004].

De ce fait, la valorisation des bio-huiles implique la suppression de tout ou partie de l'oxygène. Plusieurs voies possibles sont trouvées dans la littérature pour effectuer la déoxygénation catalytique des huiles de pyrolyse [Gandarias et al. 2008; Snare et al. 2008; Huber et Corma 2007; Zhang et al. 2007; Rep et al. 2006; Czernik et al. 2002; Maggi et Delmon 1997; Bridgwater 1996] comme le craquage catalytique et l'hydrotraitement. D'autres voies combinant le reformage catalytique des fractions oxygénés légères et le craquage séquentiel des fractions plus lourdes des huiles de pyrolyse sont aussi évoqués dans la littérature [Domine et al. 2008; Marker et Petri 2008]. Une revue très complète a été publiée récemment par Elliott concernant ces procédés de valorisation des huiles de pyrolyse [Elliott 2007].

Le craquage catalytique élimine l'oxygène par déshydratation-décarboxylation simultanées sur un catalyseur zéolithique à 450°C et sous pression atmosphérique. L'oxygène est éliminé sous la forme d'eau et de dioxyde de carbone. La fraction hydrocarbonée restante est composée majoritairement de molécules aromatiques. Cependant, le procédé souffre d'un faible rendement en hydrocarbures et d'une forte désactivation du catalyseur provoquée par sa cokéfaction rapide.

L'hydrotraitement des liquides de pyrolyse est effectué de manière catalytique à température élevée et sous pression d'hydrogène. Il en résulte une élimination de l'oxygène sous la forme d'eau ainsi qu'une hydrogénation et un craquage des molécules les plus lourdes.

Dans ce chapitre seront présentées les études d'hydrotraitement des huiles de pyrolyse réelles existantes dans la littérature ainsi que les études effectuées sur des molécules modèles. Il est à noter que ces dernières représentent la très grande majorité des travaux publiés.

I.3.1 L'hydrotraitement d'huiles de pyrolyse réelles

L'hydrotraitement catalytique consiste à désoxygéner les huiles de pyrolyse sous pression d'H₂ élevée, en prenant en compte l'expérience de l'industrie du raffinage du pétrole. Les principales équipes de recherche qui ont mené des études sur la valorisation catalytique des huiles de pyrolyse par hydrotraitement sont présentées dans le Tableau I.11.

Tableau I.11 – Laboratoires impliqués dans des études sur l'hydrotraitement de bio-huiles réelles

Laboratoires	Références
Battelle Pacific Northwest Laboratory (PNL), États Unis	[Elliott et Baker 1987] [Baker et Elliot 1988] [Baker et Elliott 1988] [Elliott et al. 1991] [Elliott et Neuenschwander 1997] [Elliott et al. 2006]
Université Catholique de Louvain, Belgique	[Churin et al. 1987] [Churin et al. 1988]
Université de Laval, Canada	[Gagnon et Kaliaguine 1988]
Université du Texas A&M, États Unis	[Sheu et al. 1988]
Université d'Hambourg, Allemagne	[Scholze 2002]
Institut of Wood Chemistry, Allemagne	[Meier et Bridgwater 1997]
Université de Sassari, Italie	[Conti et al. 1994] [Conti et al. 1997]
Department of Chemical Engineering for Energy Resources, Chine	[Zhang et al. 2003] [Zhang et al. 2005]

Les premières expériences menées sur des liquides de pyrolyse [Elliott et Baker 1987] ont été largement infructueuses à cause principalement de la polymérisation de l'huile qui a lieu bien en dessous des températures classiques d'hydrotraitement (350°C-400°C).

L'équipe d'Elliott (Pacific Northwest Laboratory) a par conséquent développé un traitement en deux étapes. Tout d'abord un prétraitement équivalent à un hydrotraitement doux avec un catalyseur CoMo ou NiMo sulfuré est proposé à des températures basses (270°C, 13.8 MPa). L'objectif est alors d'éliminer les composés les plus réactifs comme les aldéhydes, les cétones et les oléfines [Elliott et Baker 1987; Elliott et Baker 1989] afin de stabiliser le liquéfiat avant un hydrotraitement plus sévère. La deuxième étape consiste à effectuer un hydrotraitement à une température plus élevée (400°C, 13.8 MPa) avec élimination des composés oxygénés les plus stables comme les phénols et les furanes [Baker et Elliott 1988].

Deux brevets ont été déposés par l'équipe d'Elliott et Baker. Le premier concerne la méthode de prétraitement, ou méthode de stabilisation, [Elliott et Baker 1989] et le deuxième présente le traitement des liquéfiats de biomasse lignocellulosique par l'enchaînement de procédés suivant : hydrodéoxygénation catalytique, séparation de l'eau formée, séparation par distillation des composés monoaromatiques et des composés polyaromatiques et craquage de la fraction polyaromatique lourde [Baker 1993].

Churin a utilisé la même méthodologie de traitement en deux étapes mais a augmenté les rendements en utilisant de la tétraline (1,2,3,4-tétrahydronaphtalène) comme solvant donneur d'hydrogène [Churin et al. 1988]. Les huiles de pyrolyse ont été hydrotraitées dans un réacteur batch agité. Les catalyseurs, CoMo ou NiMo supportés sur alumine, ont ainsi été mis en suspension directement dans l'huile grâce à une agitation contrôlée. Du sulfure de carbone CS₂, qui se décompose en H₂S, a été ajouté de façon à maintenir le catalyseur sous sa forme sulfure. Des rendements supérieurs de 40 % poids en hydrocarbures ont été trouvés.

D'autres expériences d'hydrodéoxygénation ont été effectuées dans un réacteur batch à l'Université de Laval [Gagnon et Kaliaguine 1988]. Des bio-huiles issues de la pyrolyse sous vide qui polymérisaient extrêmement facilement à cause de la quantité élevée en composés

carbonyles ont été traitées. Un prétraitement à des températures très basses (80-140°C) en utilisant un catalyseur commercial Ru/Al₂O₃ a été mis au point avant d'opérer l'étape d'HDO à 325°C. La stabilisation de l'huile est expliquée par l'hydrogénation des fonctions aldéhydes des sucres présents dans les liquides de pyrolyse.

Quelques articles de revue ont été publiés sur l'amélioration des propriétés liquéfiats de biomasse dans les années 90 [Sharma et Bakhshi 1991; Bridgwater 1994; Maggi et Elliott 1997] ainsi que des études technico-économiques sur la production et l'amélioration des huiles [Bridgwater et Cottam 1992; Solantausta et al. 1992; Cottam et Bridgwater 1994; Diebold et al. 1994]. Des inconvénients majeurs ont ainsi été soulignés comme les bas rendements des procédés, les coûts de production élevés et la consommation d'hydrogène trop importante. En effet, la consommation d'hydrogène est estimée entre 700 et 800 Nm³/t ce qui est très proche, voire supérieure, aux valeurs déjà très élevées que l'on peut trouver dans le raffinage des coupes pétrolières les plus lourdes.

L'hydrotraitement doux, appelé aussi procédé de stabilisation, apparaît comme un procédé intéressant pour la production de combustibles partiellement désoxygénés pouvant être utilisés pour la génération d'électricité et chaleur. Dans ce contexte, l'équipe du PNNL [Elliott et Neuenschwander 1997] a rapporté des travaux d'hydrotraitement doux en continu. L'influence de la configuration *downflow* / *upflow*, du catalyseur (NiMo supporté sur alumine vs. CoMo supporté sur spinelle) ainsi que l'effet de l'origine de l'huile de pyrolyse ont été analysés. Des niveaux de conversion supérieurs ont été obtenus en *downflow* par rapport aux valeurs obtenues en *upflow*. Les tests effectués sur un catalyseur CoMo supporté sur spinelle ont montré une meilleure stabilité chimique du support mais une activité globale inférieure par rapport au catalyseur NiMo supporté sur alumine. Les résultats obtenus pour l'hydrotraitement de deux huiles de différentes origines (NREL et Union Fenosa) sont présentés dans le Tableau I.12. L'huile d'Union Fenosa a été obtenue par pyrolyse flash, en lit fluidisé, à partir de lignocellulose d'eucalyptus et l'huile NREL a été produite par pyrolyse flash, par procédé ablatif, à partir de lignocellulose de peuplier.

**Tableau I.12 – Résultats d'hydrotraitement de deux huiles de
pyrolyse [Elliott et Neuenschwander 1997]**

	NREL	Union Fenosa
VVH (h ⁻¹)	0.7	0.54
Température (°C)	355	365
Rendement (g/g base sèche)	0.53	0.41
Déoxygénation (%)	96	92
Densité produit (g/mL)	0.86	0.94
Consommation d'hydrogène (NL/L)	779	554

Le groupe de travail de l'Université de Sassari [Conti et al. 1997] a aussi relaté des expériences d'hydrotraitement doux (T=140°C-280°C; pression partielle en H₂ = 15 MPa) d'une huile produite par Ensyn à partir du bois. Le traitement a été effectué dans un réacteur continu en utilisant un catalyseur NiMo sulfuré. Le rendement liquide obtenu est de 72 % pds avec une réduction de 60 % de la teneur en oxygène et une consommation d'hydrogène de 264 NL par kg de bio-huile. Le détail des résultats est présenté dans le tableau suivant.

**Tableau I.13 – Analyses de l'huile de pyrolyse avant et après hydrotraitement
doux [Conti et al. 1997]**

Analyse	Bio-huile	Bio-huile hydrotraitée
Cendres	0.20	0.06
pH	3.17	6.5
Teneur en eau (%pds)	24.8	3.6
Densité à 15°C	1.21	1.07
PCS (MJ/kg)	19.4	30.2
C (% poids)	52.9	68.8
H (% poids)	6.2	7.7
N (% poids)	0.2	0.3
O (% poids)	40.7	23.2

Les catalyseurs métalliques sont plus actifs que les catalyseurs sulfurés et peuvent être utilisés à des températures inférieures tout en atteignant des niveaux élevés d'activité [Elliott et al. 2006]. Ces catalyseurs peuvent aussi être fabriqués à l'aide de supports autres que

l'alumine comme le carbone ou l'oxyde de titane afin d'éviter l'instabilité de l'alumine lorsqu'elle est en présence d'eau.

Le groupe de l'Institut of Wood Chemistry [Meier et Bridgwater 1997] a effectué des tests sur un réacteur batch à différentes pressions (de quelques bars à 100 bars) et températures (de 20°C à 200°C) avec des catalyseurs ayant des phases actives au ruthénium, au cuivre, au chromite de cuivre, au palladium, au platine, au cobalt-molybdène, au nickel et à l'oxyde de nickel et sur différents supports (non énoncés). Dans cette étude la stabilisation de l'effluent était recherchée et non une hydrodéoxygénation totale. Les résultats détaillés ne sont pas reportés. Toutefois, il est indiqué que les meilleurs résultats ont été obtenus avec du nickel Raney sous une pression de 0.2 à 0.3 MPa et à une température de 80°C. Dans ces conditions, les aldéhydes et les cétones ont été complètement transformés en alcools mais l'acide acétique n'a pas été converti.

L'hydrogénation des huiles de pyrolyse flash avec différents catalyseurs métalliques a aussi été étudiée par Scholze en utilisant un réacteur batch à basse température [Scholze 2002]. Il a été montré que les températures de réaction au dessus de 80°C sont inadéquates pour l'hydrogénation des huiles de pyrolyse à cause de la séparation de phases du produit en une phase aqueuse et une phase organique. De plus, aucune des combinaisons de catalyseurs et conditions testées n'a permis d'obtenir une huile plus stable.

Plus récemment, l'équipe d'Elliott a rapporté des expériences menées en utilisant un réacteur tubulaire à lit fixe (400 cm³ de catalyseur) en *downflow* et sous pression d'hydrogène [Elliott et al. 2006]. Le catalyseur était un catalyseur métallique au ruthénium. Les conditions opératoires et les résultats obtenus concernant l'hydrotraitement de deux huiles de pyrolyse provenant de Dynamotive sont présentés dans le Tableau I.14.

Tableau I.14 – Résultats de l'hydrotraitement de deux huiles de pyrolyse**[Elliott et al. 2006]**

	Bio-huile issue de pyrolyse de bois de conifères	Bio-huile issue de pyrolyse de bagasse
VVH (h ⁻¹)	0.22-0.67	0.22-0.67
Température (°C)	181-238	182-240
Pression en hydrogène (atm)	133-142	132-143
Déoxygénation (%)	31-70	32-46
Consommation d'hydrogène (L/L)	261-491	163-311
Rendement (g/g base sèche)	0.54-0.79	0.64-0.81

Les dépôts sur le catalyseur (Fe, Ni, Cr, Mn, Cu, Ca, etc.) ont été analysés. Il a été trouvé que le fer était le principal contaminant. De plus, le soufre présent dans les huiles avec des teneurs inférieures à 40 ppm poids a réagi et empoisonné le catalyseur métallique au ruthénium.

I.3.2 L'hydrodéoxygénation de composés oxygénés modèles de bio-huiles

Après les premières études plutôt empiriques effectuées dans les années 80 sur les huiles réelles résumées dans le sous-chapitre précédent, des études plus fondamentales ont été menées sur des composés modèles de façon à élucider les principaux mécanismes de réaction, l'influence des paramètres de réaction, la compétition entre les différentes molécules et les possibles inhibiteurs ou poisons des catalyseurs. Les principales études d'hydrodéoxygénation sur composés oxygénés modèles de bio-huiles ont été menées à l'Université de Louvain et à l'Université d'Helsinki (Tableau I.15).

Tableau I.15 – Laboratoires impliqués dans des études d'hydrodéoxygénation sur composés oxygénés modèles de bio-huiles

Laboratoire	Références
Université Catholique de Louvain, Belgique	[Laurent et Delmon 1993] [Laurent et al. 1994a] [Laurent et al. 1994b] [Laurent et Delmon 1994a] [Laurent et Delmon 1994b] [Laurent et Delmon 1994c] [Maggi et Delmon 1994] [Grange et al. 1996] [Centeno et Delmon 1999] [De La Puente et al. 1999] [Ferrari et al. 1999] [Ferrari et al. 2001]
Université d'Helsinki, Finlande	[Vuori et al. 1989] [Viljava et al. 2000] [Senol et al. 2005b] [Senol et al. 2005a] [Bredenberg et al. 1989] [Bredenberg et al. 1982] [Huuska et Rintala 1985] [Senol et al. 2007b]
Université de Toronto, Canada	[Kallury et al. 1985]
PNNL, États-unis	[Elliott et al. 2006]

Deux articles de synthèse sur l'hydrodéoxygénation catalytique ont été publiés par Furimsky [Furimsky 2000; Furimsky 1983]. Ces articles soulignent en particulier les principaux résultats et mécanismes décrits dans les différentes études d'hydrodéoxygénation de composés modèles oxygénés.

La Figure I.10 montre quelques composés modèles représentatifs qui sont fréquemment trouvés dans les études sur les mécanismes d'hydrodéoxygénation.

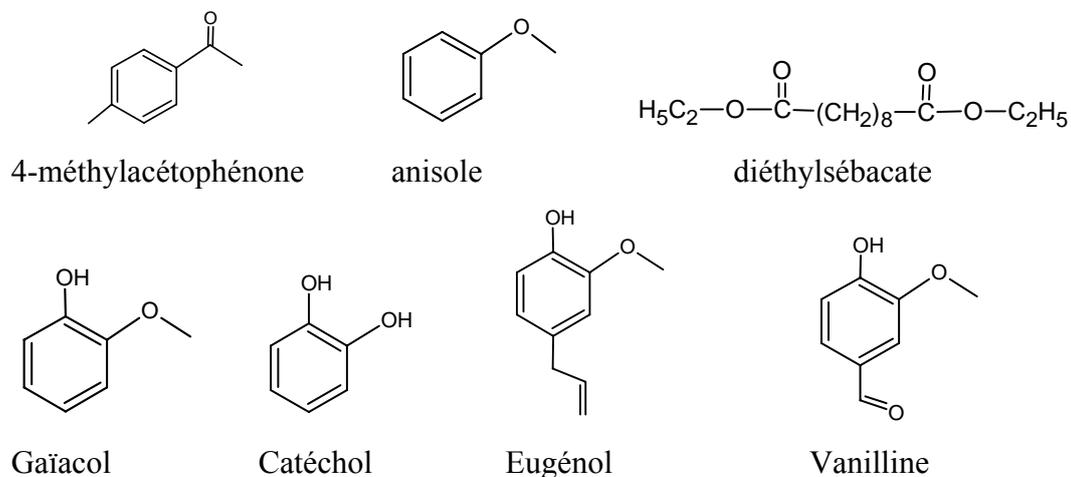


Figure I.10 – Composés oxygénés rencontrés dans les études d'hydrodéoxygénation

Dans la majorité des études, des catalyseurs classiques d'hydrotraitement CoMo- γ -Al₂O₃ ou NiMo- γ -Al₂O₃ ont été utilisés. Ces études ont été effectuées en réacteur batch sous diverses conditions opératoires.

Le mécanisme simplifié d'hydrodéoxygénation du gaïacol montré dans la Figure I.11 a été établi par l'équipe de Laurent [Laurent et Delmon 1994c].

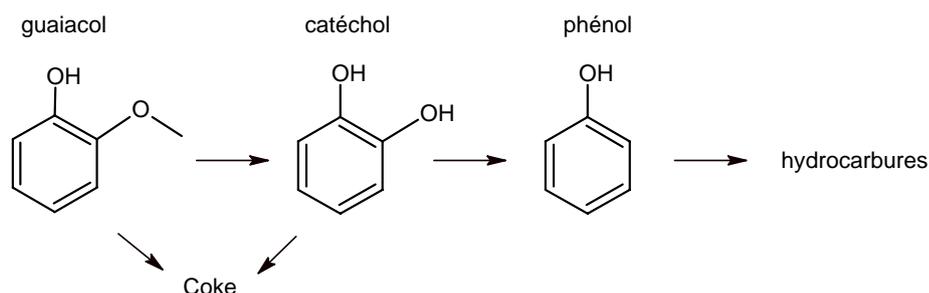


Figure I.11 – Mécanisme d'hydrodéoxygénation du gaïacol [Laurent et Delmon 1994c]

Le schéma réactionnel proposé par les équipes de Laurent [Laurent et al. 1994a; Laurent et al. 1994b] et de Bredenberg [Bredenberg et al. 1989; Bredenberg et al. 1982; Huuska et Rintala 1985] décrit une première étape d'hydrogénolyse du groupement méthoxy pour former du catéchol et du méthane suivie de l'élimination d'un groupe hydroxyle du catéchol pour former le phénol. Il a été vérifié que le coke est formé à partir du gaïacol et de son produit intermédiaire, le catéchol. Cette formation de coke est attribuée à l'interaction avec le support d'alumine γ -Al₂O₃ du catalyseur plutôt qu'avec la phase active métallique [Laurent et al. 1994a].

Un schéma réactionnel similaire a été proposé par d'autres auteurs pour l'hydrodéoxygénation du méthylgaïacol, de l'eugénol et de la vanilline [Petrocelli et Klein 1987].

Vuori [Vuori et al. 1989] a rapporté un effet bénéfique de la sulfuration du catalyseur et de la présence de soufre dans la charge (sous la forme de CS₂) sur la conversion du gaïacol. Selon cette étude, la sélectivité des réactions d'HDO a été également influencée par la présence de soufre car les formations de vératrole (1,2-diméthoxybenzène), d'anisole

(méthoxybenzène) et de méthylcatéchol ont été observées en plus de celles du catéchol et du phénol.

La réactivité du catéchol a été comparée [Kallury et al. 1985] à celles des méta et para-dihydroxybenzènes. Il a été observé que les méta et para-dihydroxybenzènes donnent principalement des cycles saturés tandis que le catéchol est converti essentiellement en phénol.

L'équipe de l'Université de Louvain [Laurent et Delmon 1994b; Laurent et Delmon 1994c] a aussi étudié l'hydrodéoxygénation de cétones et d'esters sur des catalyseurs CoMo et NiMo/Al₂O₃, en utilisant, comme composés modèles, le 4-méthylacétophénone (cf. Figure I.12) et l'acide décanedioïque (cf. Figure I.13). Pour ces composés, la formation de coke était très inférieure à celle obtenue pour le gaïacol [Laurent et al. 1994a].

Il a été observé que le groupe carbonyle du 4-méthylacétophénone (Figure I.12) peut être facilement hydrogéné en un groupe méthylène (-CH₂-) à 200°C en obtenant comme produit principal le 4-méthyléthylbenzène.

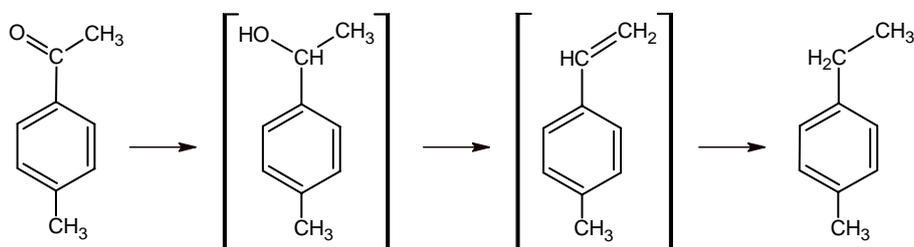


Figure I.12 – Réactions d'hydrodéoxygénation du 4-méthylacétophénone
[Laurent et Delmon 1994b]

Pour les groupes carboxyles, l'hydrogénation en groupes méthyles est observée ainsi qu'une décarboxylation qui a lieu en parallèle. Les produits de décarboxylation sont dominants. En effet, à 280°C, l'hydrodéoxygénation de l'acide décanedioïque et du décanoate d'éthyle a conduit principalement à la formation de n-nonane et de n-décane avec un ratio n-nonane / n-décane de 1.5 et 1.1 respectivement.

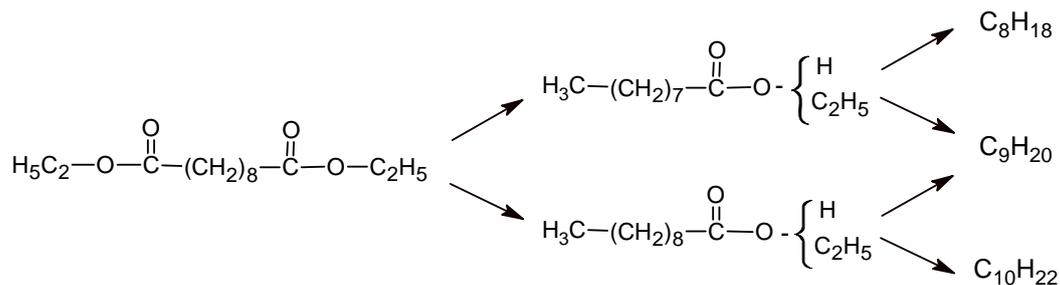


Figure I.13 – Réactions d'hydrodéoxygénation de l'acide décanedioïque [Laurent et Delmon 1994b]

Plus récemment, l'équipe d'Elliott [Elliott 2006; Elliott et al. 2006] a effectué des tests d'hydrodéoxygénation avec quelques composés oxygénés modèles sur un catalyseur au ruthénium plus spécifique à l'hydrotraitement de bio-huiles. Les produits d'HDO du 4-méthylgàïacol, de l'éthylgàïacol, de l'eugénol et de l'acétovanillone à la température de 150-200°C et à la pression de 13.5 MPa d'hydrogène ont été identifiés et sont présentés dans le Tableau I.16. Il a ainsi été observé que les principaux produits de réaction sont les alcools cycliques saturés ce qui diffère de ce qui avait été observé lors de l'utilisation d'un catalyseur soufré conventionnel d'hydrotraitement pour lequel des composés cycliques hydrocarbonés avaient été obtenus.

Tableau I.16 – Réactions d'hydrotraitement de composés modèles oxygénés sur un catalyseur au ruthénium [Elliott 2006; Elliott et al. 2006]

Réactions identifiées
• hydroxyacétaldéhyde → éthylène glycol
• acétol → propylèneglycol
• acide acétique → éthanol
• furfural → tétrahydrofuran-méthanol
• méthyl-hydroxy-cyclopentenone → méthyl-cyclopentanone → méthyl-cyclopentane
• isoeugenol et eugenol → 4-propyl-gàïacol
• acétovanillone → éthyl-gàïacol
• alkyl-(propyl, méthyl, et éthyl) gàïacols → alkyl-méthoxy-cyclohexanols → alkyl-cyclohexanols ou alkyl-phénols → alkyl-cyclohexanes
• acide oléique → acide stéarique → heptadécane

I.3.3 Influence de l'eau, de l'ammoniac et du sulfure d'hydrogène sur l'hydrodéoxygénation

L'eau et l'ammoniac (inhérents à la composition d'huiles de pyrolyse) sont potentiellement des poisons ou des inhibiteurs des catalyseurs d'HDO. L'effet inhibiteur de l'eau sur les catalyseurs sulfurés peut être limité en maintenant une pression partielle en H₂S suffisante pour que le catalyseur reste dans son état sulfuré [Furimsky et Massoth 1999]. Dans le cas des charges à haute teneur en oxygène, ceci peut nécessiter l'adjonction dans la charge de composés soufrés produisant de l'H₂S. De plus, l'eau peut modifier le support catalytique pendant la période d'opération et ainsi contribuer à la perte d'activité irréversible du catalyseur [Furimsky et Massoth 1999; Vogelzang et al. 1983].

L'influence de l'eau, de l'ammoniac et du sulfure d'hydrogène sur les réactions d'HDO a été étudiée par le groupe de l'Université Catholique de Louvain dans les années 90 [Laurent et Delmon 1993; Laurent et al. 1994b; Laurent et Delmon 1994b; Grange et al. 1996]. Dans ces études, l'ajout de quantités d'eau élevées a eu un effet inhibiteur faible sur les réactions d'HDO des phénols, des cétones et des composés carboxyliques par rapport à l'ajout d'H₂S ou d'ammoniac. L'ammoniac a fortement inhibé la conversion des esters carboxyliques et le déplacement du groupe méthoxy du gaïacol mais l'hydrogénation du groupe carbonyle n'a pas été affectée. Le sulfure d'hydrogène a diminué l'activité du catalyseur NiMo pour la conversion du groupe carbonyle mais pas celle du catalyseur CoMo. Il a été également vérifié qu'une pression partielle minimale d'H₂S était nécessaire pour maintenir le catalyseur dans sa phase active sulfurée.

Ces effets ont été résumés dans l'article de revue de Maggi et Delmon [Maggi et Delmon 1997] et sont repris qualitativement dans le Tableau I.17.

Tableau I.17 – Effets promoteurs ou inhibiteurs du NH₃, de l'H₂S et de l'eau sur les réactions d'hydrodéoxygénation [Maggi et Delmon 1997]

Réaction	Composés		
	NH ₃	H ₂ S	H ₂ O
Hydrogénation du 4-méthyl-phénol	---	0	0
Hydrogénolyse du 4-méthyl-phénol	---	--	0
Hydrogénation de la 4-méthyl-acétophenone	0	--	0
Hydrolyse de l'ester carboxylique		0	++
Décarboxylation	--	+	0
Hydrogénation de l'ester carboxylique	---	-	0
Déméthylation du gaïacol	---	0	0

légende : --- fort effet inhibiteur; 0 pas d'effet ;+++ fort effet promoteur

Plus récemment, l'équipe de Senol [Senol et al. 2007a] a étudié l'effet de l'H₂S injecté pour assurer le maintien de la phase sulfure des catalyseurs NiMo/ γ -Al₂O₃ et CoMo/ γ -Al₂O₃ sulfurés lors l'HDO du phénol et de l'heptanoate de méthyle.

Sans ajout d'H₂S, le catalyseur CoMoS est plus actif que le NiMoS et deux voies de conversions sont trouvés pour l'HDO du phénol par les réactions d'hydrogénolyse directe (formation directe de benzène) ou d'hydrogénation (formation de cyclohexanone intermédiaire). L'ajout d'H₂S inhibe ces voies réactionnelles. Sur le catalyseur NiMo les deux voies sont inhibées de manière similaire alors que dans le cas du catalyseur CoMo l'hydrogénolyse directe du phénol en benzène est plus fortement affectée. L'inhibition a été attribuée à une compétition d'adsorption entre le phénol et l'H₂S.

Au contraire, l'H₂S a eu un effet promoteur sur l'HDO de l'heptanoate d'éthyle, pour lequel les réactions de craquage et d'hydrogénation prédominent. Les différences de comportement entre le phénol et l'heptanoate d'éthyle ont été attribuées à des mécanismes de réactions différents qui seraient dues à la structure moléculaire et électronique distincte des oxygénés aromatiques et aliphatiques.

I.3.4 Compétition entre l'hydrodéoxygénation et l'hydrodésulfuration

Des travaux réalisés dans les années 80 ont montré des effets inhibiteurs de composés oxygénés sur des composés soufrés [Krishnamurty et Shah 1982; Lee et Ollis 1984; Odebunmi et Ollis 1983].

Concernant l'étude plus spécifique sur les interactions entre composés oxygénés présents dans les huiles de pyrolyse et les composés soufrés existants dans les coupes pétrolières, peu d'études existent à ce jour.

Le co-traitement des composés oxygénés et soufrés a été traité à l'Université d'Helsinki par Viljava dans le cadre d'une thèse [Viljava et Krause 1996; Viljava et Krause 1997; Viljava et al. 1999; Viljava et al. 2001] en utilisant des mélanges de composés modèles oxygénés et soufrés.

Généralement, pour l'hydrotraitement de ces mélanges, il est noté une forte inhibition de l'HDS en présence des composés oxygénés. Il est aussi constaté une diminution des vitesses de réaction d'HDO en présence des composés soufrés, ce qui est attribué à l'adsorption compétitive des deux types d'espèces sur les sites actifs du catalyseur.

Viljava et son équipe [Viljava et al. 2001] ont étudié l'hydrodésulfuration (HDS) et l'hydrodéoxygénation (HDO) simultanées des groupes mercapto et/ou méthoxy contenus dans des composés modèles (anisole et mercaptobenzène) sur un catalyseur commercial CoMo/ γ -Al₂O₃ présulfuré, dans un réacteur batch et dans des conditions d'hydrotraitement classiques (150-280°C, 7 MPa).

Les schémas ci-dessous illustrent les différentes voies réactionnelles du co-hydrotraitement de l'anisole (Figure I.14) et du mercaptobenzène (Figure I.15).

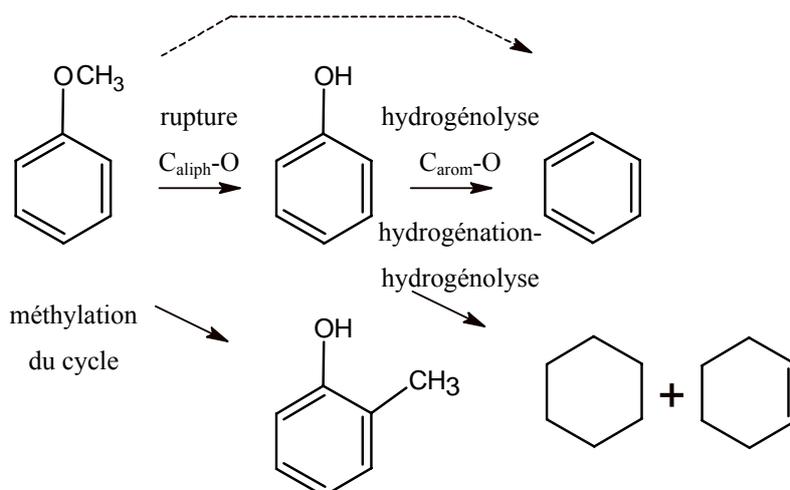


Figure I.14 – Mécanisme simplifié de la conversion de l'anisole [Viljava et al. 2001]

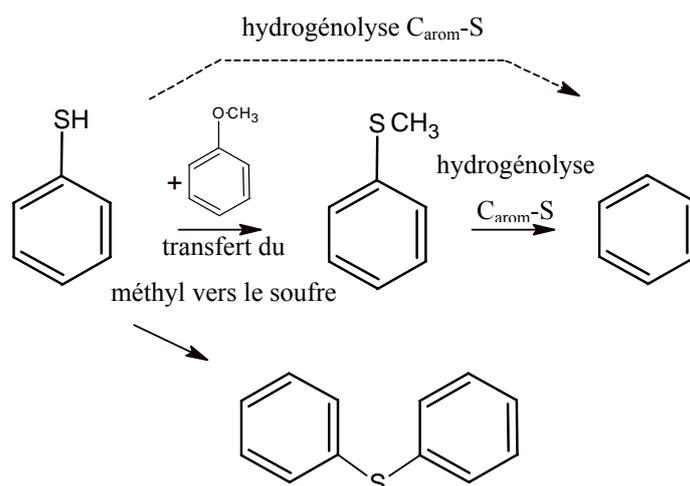


Figure I.15 – Mécanisme simplifié de la conversion du mercaptobenzène [Viljava et al. 2001]

Il a été observé une inhibition de l'HDS du mercaptobenzène en présence de l'anisole de l'ordre de 30 % ainsi que la formation d'un composé sulfuré moins réactif par transfert d'un groupe méthyle. Les réactions d'HDO de l'anisole ont aussi été fortement inhibées par la présence du mercaptobenzène.

L'addition de faibles quantités d'un agent sulfurant, le CS₂ (précurseur de l'H₂S), à l'alimentation du réacteur a eu, par contre, un effet positif sur la conversion de l'anisole, mais elle n'a pas affecté particulièrement les taux d'HDO.

I.3.5 Conclusion

L'hydrodéoxygénation (HDO) est un processus analogue à l'hydrodésulfuration (HDS) qui est une réaction essentielle du raffinage du pétrole. L'HDO des huiles de pyrolyse ou des composées oxygénées modèles a été étudiée sur différents catalyseurs conventionnellement utilisés dans l'industrie du raffinage : les catalyseurs CoMo et NiMo sulfurés supportés sur alumine et d'autres catalyseurs à base de métaux nobles. Les conditions opératoires décrites dans ces études sont proches des conditions utilisées en raffinage conventionnel.

Les études d'hydrotraitement des huiles de pyrolyse réelles existantes dans la littérature ont été présentées. Les inconvénients majeurs de cette conversion sont les bas rendements des procédés, la forte consommation d'hydrogène et la désactivation du catalyseur par cockage, dépôt d'inorganiques présents dans la charge ou perte de la phase sulfure. Des traitements alternatifs consistant à stabiliser les huiles de pyrolyse par hydrodéoxygénation partielle dans des conditions plus douces sont relatés.

Les études effectuées sur des molécules modèles oxygénées représentent la très grande majorité des travaux publiés. Ces travaux menés sur des systèmes modèles mettent en lumière les mécanismes l'hydrodéoxygénation de molécules oxygénées sur différents catalyseurs et les compétitions entre l'hydrodéoxygénation et l'hydrodésulfuration en présence d'espèces sulfurées. Des études analogues mettant en jeu le co-traitement des charges réelles (charge hydrocarbonée et liquéfiats de biomasse) n'ont pas été trouvées dans la littérature.

I.4 Conclusion

Cette étude bibliographique a permis, dans un premier temps, de montrer l'intérêt et l'importance de l'hydrotraitement des coupes gazole ainsi que d'identifier les molécules et les principales réactions impliquées dans l'hydrotraitement : l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodézotation (HDN) et l'hydrogénation des cycles aromatiques (HDC_A).

Dans un deuxième temps, ont été identifiés les procédés de pyrolyse flash de la biomasse, les propriétés et la composition des bio-huiles provenant de ces procédés ainsi que les méthodes analytiques utilisées pour l'analyse des composés oxygénés existants dans les bio-huiles. Cette partie de l'étude permettra d'arriver au choix des molécules modèles oxygénées représentatives de la conversion de la lignocellulose qui seront utilisées pour l'étude cinétique effectuée dans le cadre de ce travail (chapitre II).

Finalement, les processus de valorisation de liquides issus de la pyrolyse de biomasse par déoxygénation catalytique ont été présentés en focalisant notre intérêt sur l'hydrotraitement des huiles de pyrolyse réelles et sur les études d'hydrodéoxygénation des molécules modèles.

Dans le cadre d'un hydrotraitement de dérivés liquides oxygénés issus de la biomasse en mélange avec des coupes pétrolières, une étude sur le couplage hydrodéoxygénation / hydrodésulfuration a été également réalisée. Cependant, les publications sur ce sujet restent rares. Dans ce contexte, l'étude de l'impact des composés oxygénés sur les réactions d'hydrodésulfuration, qui sera effectuée durant ce travail, apparaît essentielle.