

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.

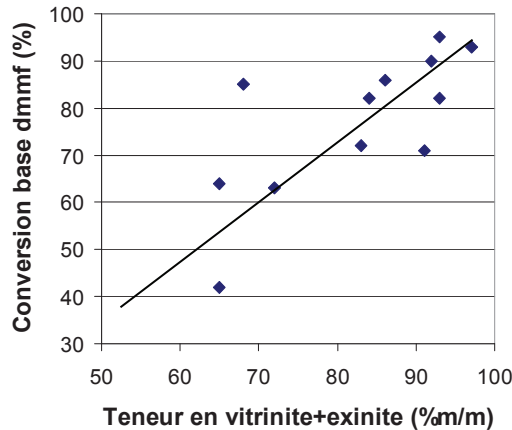


Figure 14 : Conversion en fonction de la teneur en vitrinite + exinite. Réaction à 385°C, 24.1 MPa, 1 heure pour un charbon bitumineux. [58,59]

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.

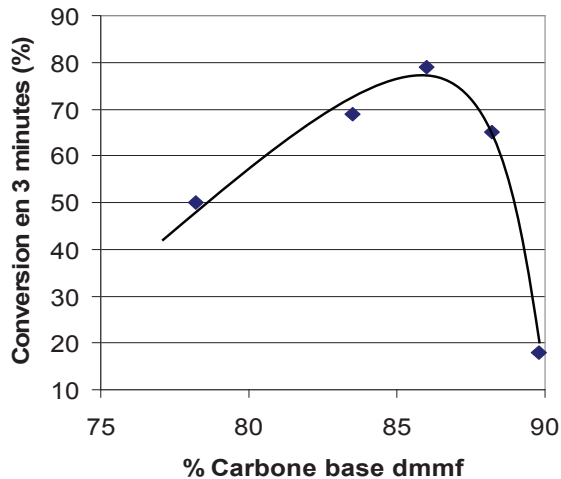


Figure 15 : Conversion en fonction du rang du charbon, ce dernier étant représenté par la teneur en carbone dans le charbon. [9]

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).

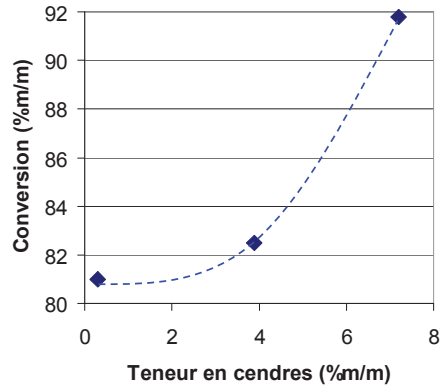


Figure 16 : Conversion en fonction de la teneur en cendres. [9]

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).

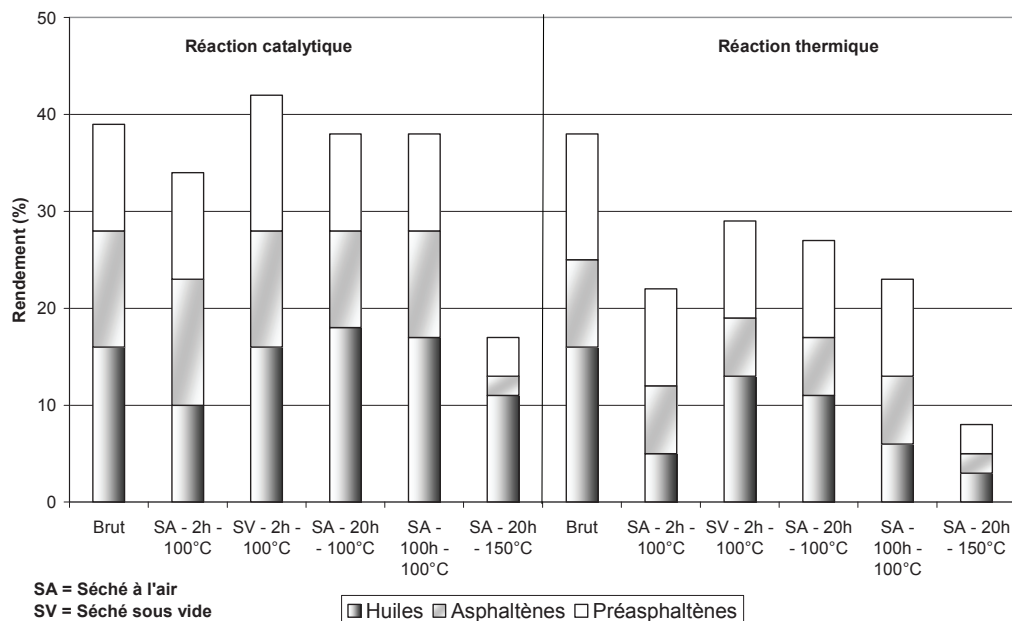


Figure 17 : Influence du séchage sur les structures de rendement (350°C, tétraline). [65]

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.

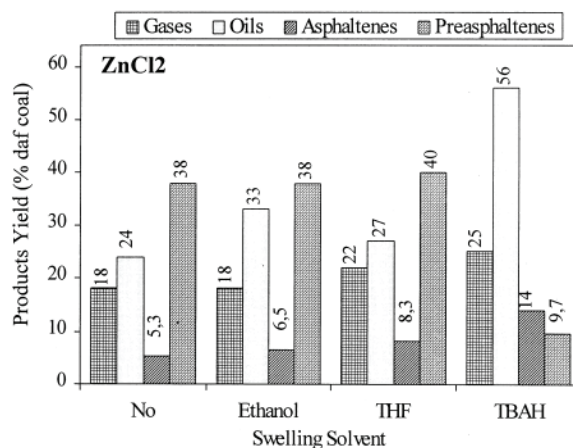


Figure 18 : Influence du gonflement par solvant sur les produits de conversion. [67]

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.

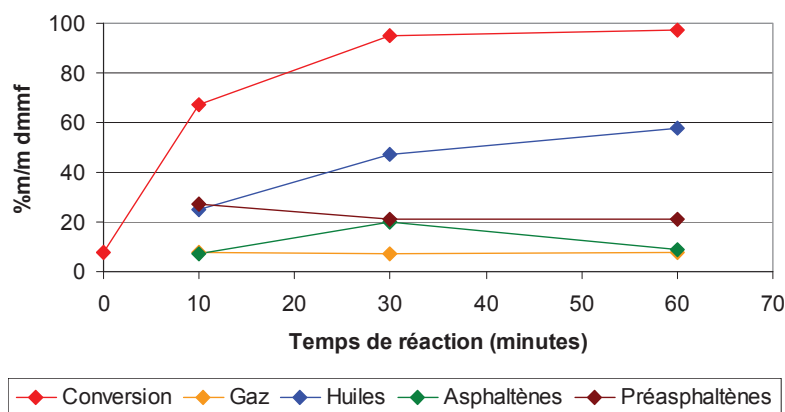


Figure 19 : Influence du temps de séjour sur la conversion et les structures de rendements. [68]

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.

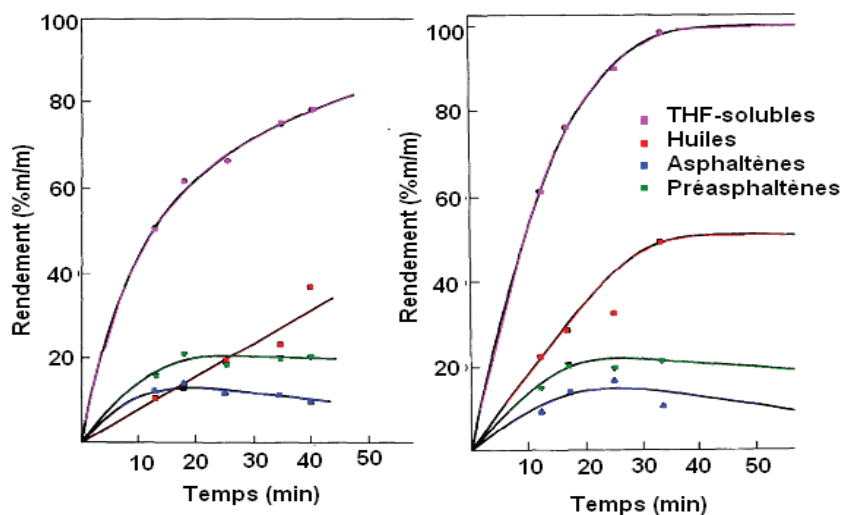


Figure 20 : Influence du temps de réaction sur la conversion et la répartition huiles/asphaltènes/préasphaltènes (395°C). A gauche : sans catalyseur, à droite : avec catalyseur. [69]

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]

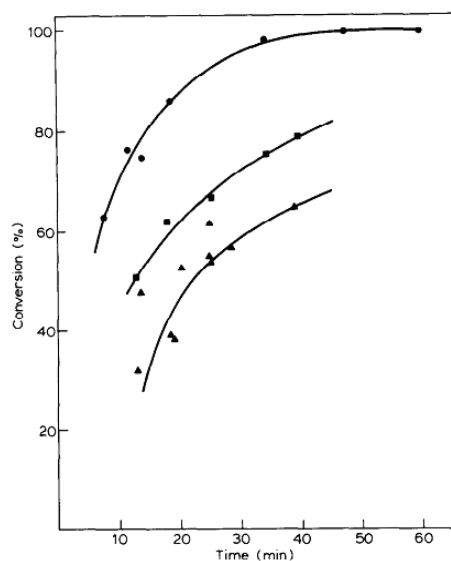


Figure 21 : Influence de la température sur la conversion en fonction du temps de séjour, sans catalyseur, à 27 MPa en fin de réaction. Ronds : 415°C, Carrés : 395°C et Triangles : 375°C. [69]

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.

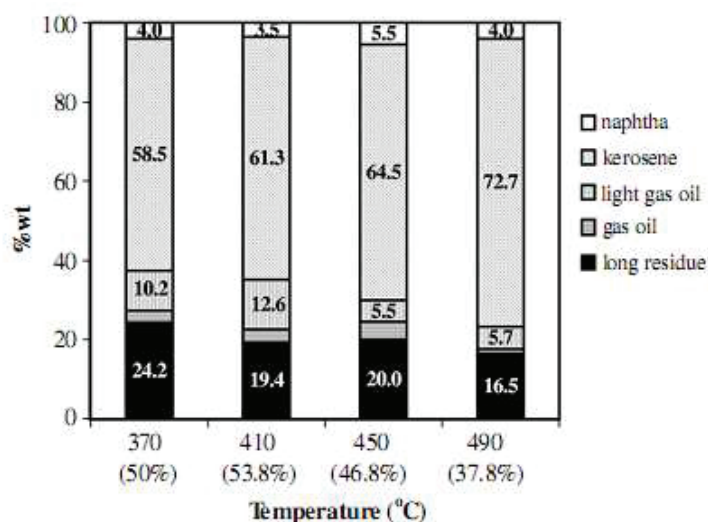


Figure 22 : Structure de rendement pour quatre températures de réaction. Réactions non-catalytiques, rapport solvant/charbon de 1/1, solvant : mélange tétraline/toluène 30/70 massique, 12 MPa. [26]

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 naphthènes), 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.

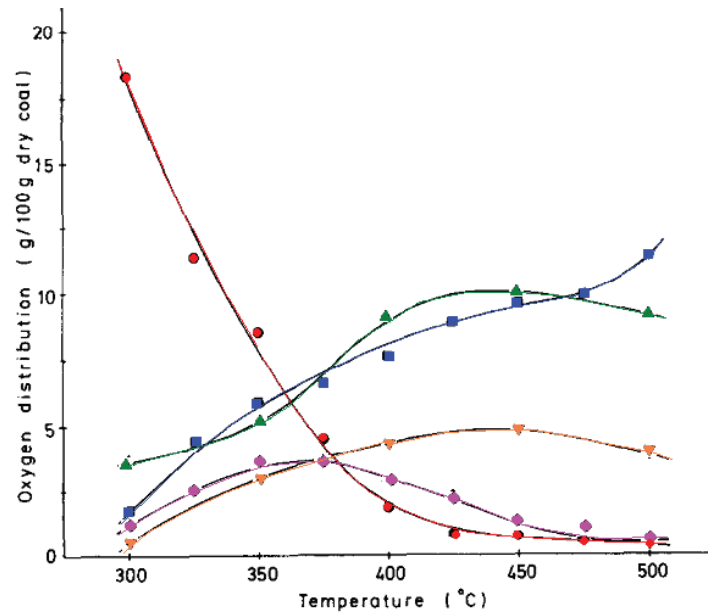


Figure 23 : Distribution de l'oxygène atomique dans les différentes fractions en fonction de la température. ● : résidu, ■ : eau, ▲ : COx, ▼ : huiles légères ◆ : huiles lourdes. [71,72]

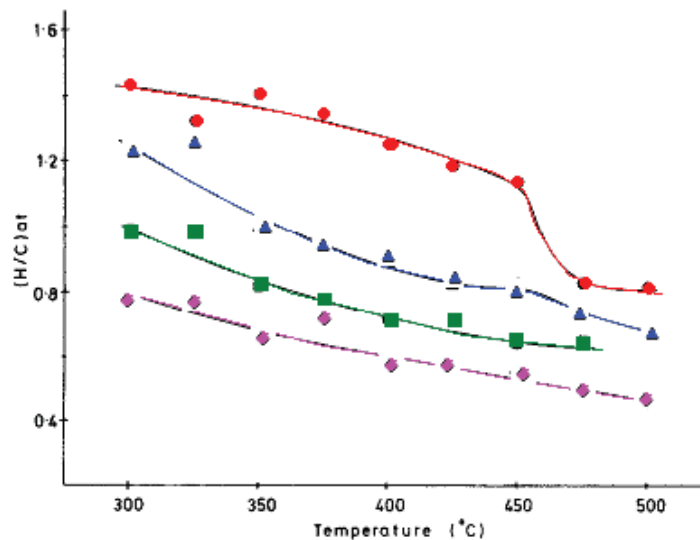


Figure 24 : Rapport H/C atomique des fractions PAS/AS/MA de la fraction huiles lourdes, ainsi que du résidu en fonction de la température. ● : MA, ■ : PAS, ▲ : AS, ◆ : résidu. [71,72]

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.

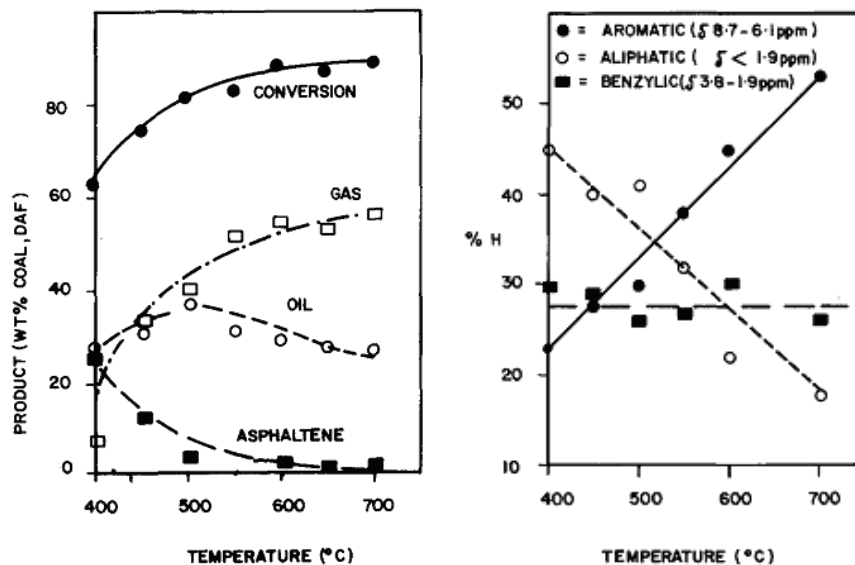


Figure 25 : A gauche : structures de rendement en fonction de la température, à droite: distribution des atomes d'hydrogène dans la fraction huiles. [73]

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.

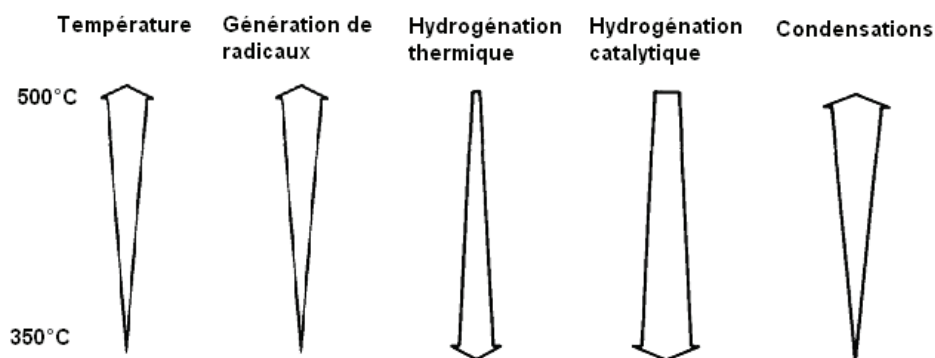


Figure 26 : Réactions se déroulant durant la liquéfaction du charbon en fonction de la température. [74]

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.

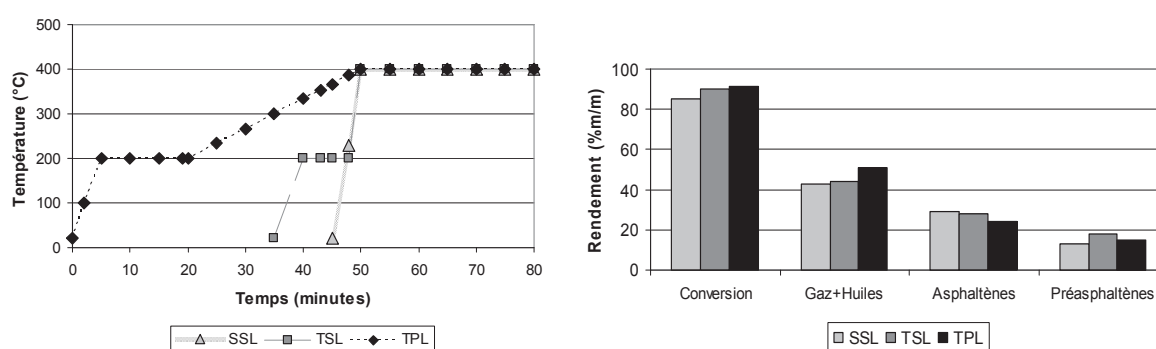


Figure 27 : Intérêt des changements de température au cours de la liquéfaction du charbon. [68]

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.

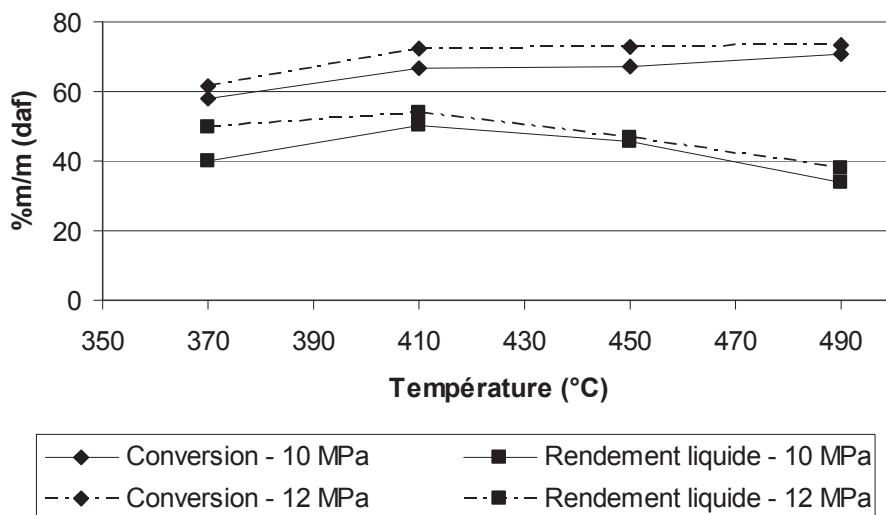


Figure 28 : Conversion et rendement en liquides en fonction de la température, pour une réaction non catalytique. [26]

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.

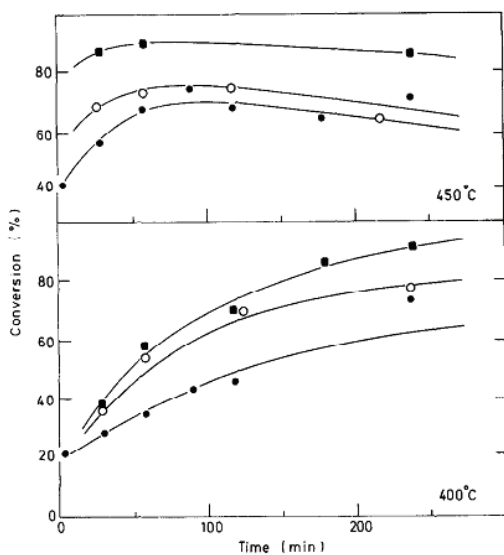


Figure 1 Change of conversion rate with reaction time.
 ■ 10 MPa; ● 3 MPa; ○ 3 + 7 MPa

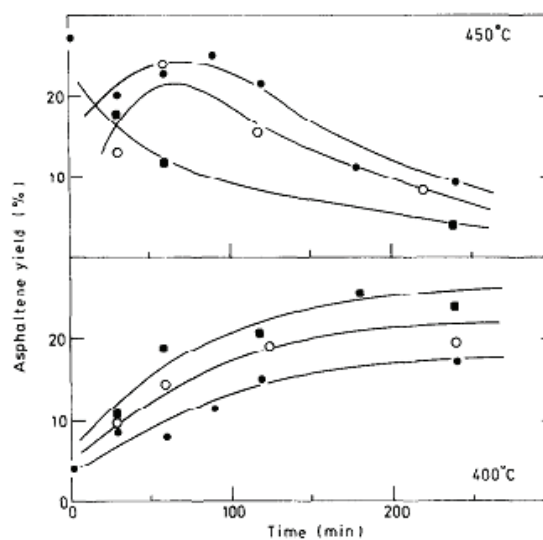


Figure 2 Change of asphaltene production with reaction time.
 Key as for Figure 1

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'H₂.

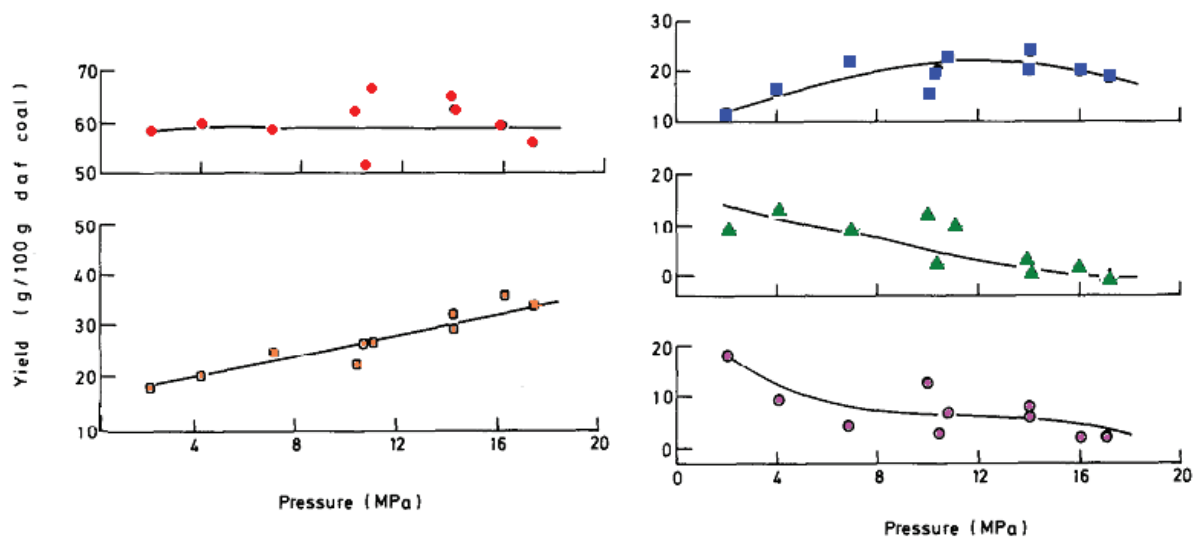


Figure 30 : Effet de la pression sur les rendements en différentes fractions issues d'un liquéfiant de charbon. . ● : total, ■ : "pitch" (résidu), ▲ : PAS, □ : huiles, ○ : AS. [77]

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.

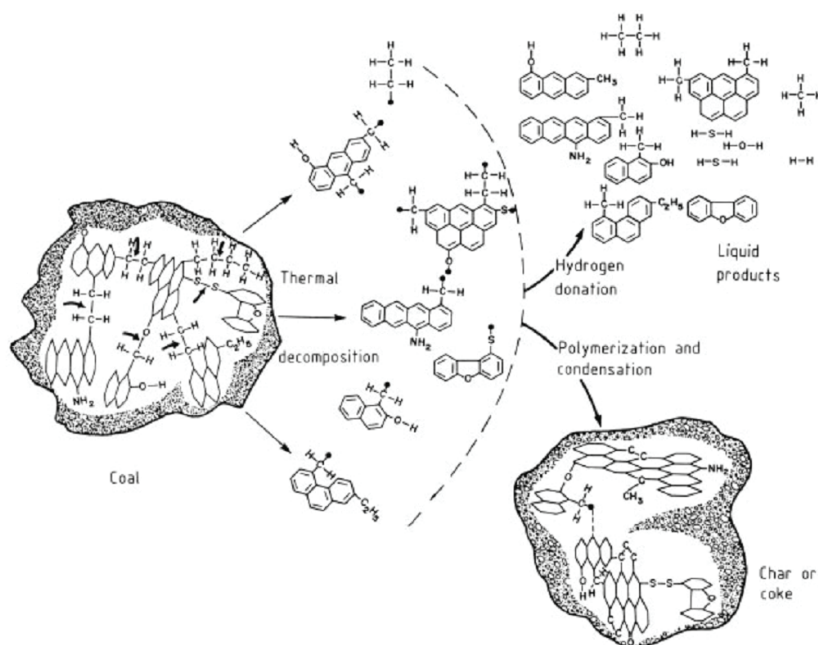


Figure 31 : Schéma simplifié du mécanisme de dissolution du charbon.[81]

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.

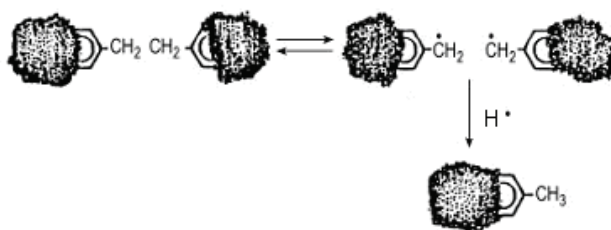


Figure 32 : Mécanisme d'homolyse, établi par Curran et al. [87,88]

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.

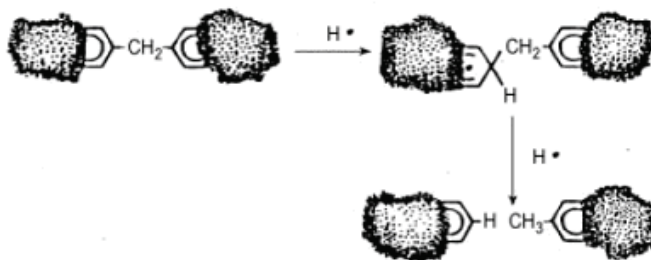


Figure 33 : Mécanisme concerté, proposé par McMillen et al. [89,90]

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.

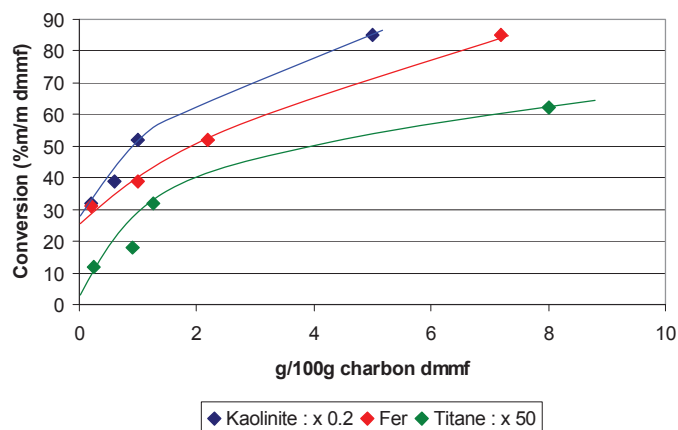


Figure 34 : Relation entre la concentration en fer (rouge), titane (vert), kaolinite (bleu) et la conversion. [92]

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.

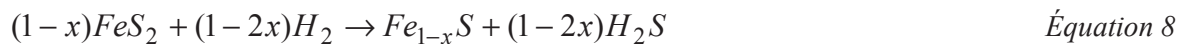
Les métaux utilisés en catalyse sont ajoutés au milieu sous forme d'oxydes, de sulfates ou de chlorures [17]. Le charbon peut être imprégné, ou le catalyseur simplement dispersé. Dans tous les cas, les composés introduits sont les précurseurs des formes actives. Il a été montré que les formes actives 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.