

Impact de la nature du charbon

Sommaire

Introduction	239
1. Caractérisation des charbons	240
1.1. Analyses élémentaires	240
1.2. Analyses physiques et composition des cendres	241
1.3. Analyses pétrographiques	242
1.4. Analyses en spectroscopie infrarouge	243
1.5. Conclusion : rang et classification	244
2. Effets sur la structure-rendement des produits	245
2.1. Conversion du charbon	245
2.1.1. Conversion des quatre charbons en fonction du temps	245
2.1.2. Corrélations avec la composition macérale, la teneur en cendres, la teneur en pyrite et la teneur en matières volatiles	247
2.1.3. Modélisation simplifiée	248
2.1.4. Conclusion	251
2.2. Structures de rendement	253
2.2.1. Définition de l'avancement de la réaction	253
2.2.2. Structure de rendements globale	254
2.2.3. Structures de rendements des fractions lourdes	255
2.2.4. Structures de rendement des fractions valorisables	259
2.3. Conclusion	261
3. Effets sur la qualité des produits	262
3.1. Teneurs en hétéroéléments	262
3.1.1. Teneur en oxygène des coupes gazole, DSV et RSV	262
3.1.2. Teneur en azote des coupes GO, DSV et RSV	263
3.1.3. Teneur en soufre des coupes GO, DSV et RSV	264
3.2. Hydrotraitement	266
3.2.1. HDO	266
3.2.2. HDN	267
3.2.3. HDS	267
3.3. Conclusion	268
4. Effets sur les transferts d'hydrogène	269
4.1. Composition du solvant	269
4.2. Échanges d'hydrogène	271
4.2.1. Hydrogène échangé par le solvant	271
4.2.2. Consommation d'hydrogène gazeux	271
4.2.3. Incorporation d'hydrogène dans les produits (hydrotraitement inclus)	272
4.2.4. Accroissement du rapport H/C de la fraction 230°C+	272
Conclusion	274

Introduction

Les résultats présentés dans les chapitres précédents ont été obtenus à partir d'un seul charbon, l'Illinois n°6, couramment employé dans la littérature. Or, il a été établi dans l'étude bibliographique que la nature du charbon avait un impact significatif sur les performances d'hydroliquéfaction [59-62], ce que l'on va s'attacher à établir dans ce chapitre.

Il est important de préciser que l'objectif de ce travail n'est pas de décrire en détails l'impact du charbon sur sa réactivité en hydroliquéfaction. Il s'agit d'une part de valider l'approche expérimentale développée avec le charbon Illinois n°6 sur d'autres charbons, et d'autre part de dégager les points clés et éventuellement bloquants pour une prise en compte de la nature de la charge dans la modélisation cinétique. Idéalement, des corrélations entre propriétés et réactivité pourront être établies, mais cet aspect du travail restera à l'état d'ébauche.

Du fait que l'étude ait été limitée à 3 ou 4 charbons pour des questions de temps, leur sélection s'est révélée assez compliquée. En effet, l'idéal serait de pouvoir corrélérer les caractéristiques physico-chimiques des charbons et leur réactivité en liquéfaction, ce qui demande de découpler chacune des caractéristiques physico-chimiques les unes par rapport aux autres. Par exemple, il aurait été intéressant d'étudier l'impact de la teneur en soufre du charbon sur la conversion tout en conservant les autres caractéristiques du charbon (composition macérale par exemple) identiques ou proches. Cela demande une campagne de caractérisation très poussée en amont de l'étude, sur de multiples charbons, pour ensuite sélectionner ceux présentant les caractéristiques souhaitées. Dans le cas de cette étude, une telle démarche n'a pas été retenue car longue et quelque peu éloignée du sujet. Cela aura pour conséquence de compliquer l'interprétation des résultats.

Dans cette étude, en plus de l'Illinois n°6, charbon "de référence", utilisé dans les autres chapitres de ce manuscrit, trois charbons ont été étudiés : un charbon écossais, un charbon colombien et un charbon sud-africain. Ils ont été choisis pour la diversité de leur provenance géographique impliquant une bonne variabilité de leurs propriétés. Leur provenance précise (région, mine, âge du bassin) et les conditions d'extraction (profondeur, traitement avant conditionnement) ne sont pas connues. Dans la partie 1 de ce chapitre, leurs différences physiques et chimiques seront détaillées.

Pour chacune de ces charges, trois essais ont été réalisés, à iso-température (400°C), iso-pression d'hydrogène (16 MPa) et pour trois temps de réaction (2h, 3h et 6h), avec un rapport massique tétraline/charbon de 1.5/1, et un rapport massique catalyseur (NiMo/Al₂O₃)/charbon de 0.24/1. Ces ratios sont rapportés au charbon sec : 70g de charbon sec ont donc été utilisés par essai, impliquant une légère différence de masse en base dmmf, puisque les taux de cendres varient entre les 4 charbons.

Ces essais permettent d'étudier l'impact de la nature du charbon d'abord sur la structure rendement des produits d'hydroliquéfaction qui sera exposée en partie 2, puis l'impact sur la qualité de ces produits, en partie 3. Finalement, l'impact de la nature du charbon sur les échanges d'hydrogène sera abordé en partie 4.

1. Caractérisation des charbons

Il a été montré dans le chapitre I que le terme générique de charbon regroupe un ensemble de matériaux dont l'hétérogénéité provient d'une part de la provenance géographique et des composés organiques dont ils sont issus, et d'autre part des conditions de houillification qu'ils ont subies, et de leur degré de maturité notamment. Composé d'une fraction minérale et d'une fraction organique, un charbon peut être entre autres caractérisé par son rang [9,10].

Pour cette étude, les caractérisations effectuées sur les charbons sont les suivantes : analyses élémentaires, analyses physiques, analyses pétrographiques et analyses par spectroscopie infrarouge. Ces analyses devraient permettre de différencier les charbons en vue d'une corrélation avec leur réactivité en liquéfaction.

Il est à noter que l'Illinois n°6 est un charbon bien connu de la littérature. Une revue récente présente les différentes caractérisations ayant été réalisées sur ce charbon [178]. Cependant, bien que de même provenance, des différences compositionnelles ont été relevées entre le charbon Illinois n°6 utilisé dans ces travaux et celui de la littérature. Ainsi, l'Illinois n°6 utilisé pour ces travaux semble beaucoup plus riche en cendres que celui de la littérature (*Argonne program*). Ces différences peuvent provenir d'une différence sur le lieu précis d'extraction (veine, mine), ou sur la méthode d'échantillonnage employée par exemple. C'est pourquoi, cette partie ne présentera pas de comparaison directe entre les analyses réalisées durant la thèse et les valeurs trouvées dans la littérature.

1.1. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires CHONS des charbons ont été effectuées sur le charbon séché (sous air, donc partiellement oxydé, voir chapitre II), incluant la fraction minérale. Le complément à 100 de cette analyse est donc composé des métaux de la partie minérale du charbon. Les teneurs présentées dans le Tableau 22 avaient été ramenées par calcul à 100% pour pouvoir être comparées en base sèche et sans cendres. Ce calcul implique une approximation en ce qui concerne la teneur en soufre. En effet, la teneur en soufre mesurée inclut le soufre pyritique (la pyrite a pour formule FeS_2), c'est-à-dire le soufre inorganique. Le soufre "organique" calculé est donc surestimé, notamment dans le cas du charbon Illinois n°6, dont la teneur en fer est plus importante que dans le cas des autres charbons (voir partie 1.2).

		Illinois n°6	Écossais	Colombien	Sud-africain
Teneur en élément (%m/m dmmf)	Carbone	72.91	78.69	78.50	78.32
	Hydrogène	5.91	5.32	5.36	4.63
	Oxygène	16.30	13.86	13.61	14.12
	Azote	1.55	1.68	1.74	2.03
	Soufre	3.33	0.45	0.79	0.90
Rapport atomique H/C		0.97	0.81	0.82	0.71
Rapport atomique O/C		0.19	0.15	0.15	0.15

Tableau 62 : Analyses élémentaires des quatre charbons sélectionnés.

Les charbons colombien et écossais sont proches en termes de composition élémentaire, à l'exception du soufre, dont l'écossais est moins riche (0.45%/m/m contre 0.79%/m/m). Le charbon Illinois n°6 se distingue par une teneur en hydrogène assez élevée (rapport atomique H/C de 0.97), mais également un rapport O/C (0.19) et une teneur en soufre (3.33%/m/m) élevés. Enfin, le sud-africain possède le plus faible rapport H/C (0.71) ainsi que des teneurs intermédiaires en oxygène (14.12%/m/m) et soufre (0.90%/m/m). C'est également le charbon le plus azoté (2.03%/m/m). Les quatre charbons présentent donc une variabilité significative en termes de composition élémentaire.

1.2. Analyses physiques et composition des cendres

Les analyses physiques et la composition des cendres sont données dans le Tableau 63. Là encore, les charbons présentent des variations de propriétés notables. Toutefois, il est difficile d'observer une même tendance pour chaque caractérisation présentée.

Le charbon sud-africain se démarque tout de même, avec la teneur en matières volatiles la plus faible (21.7%/m/m) et le taux de cendres le plus élevé (11.5%/m/m). Le charbon écossais est particulièrement pauvre en cendres (2.6%/m/m), mais, concernant les matières volatiles, il est assez proche de l'Illinois n°6 (de l'ordre de 37 à 39%/m/m). Les pouvoirs calorifiques inférieurs sont dans la gamme 23.5-31.0 MJ/kg, le charbon écossais se démarquant en ayant la valeur la plus élevée. La variabilité de l'humidité n'est pas à prendre en compte puisque les charbons ont été utilisés secs.

En ce qui concerne les éléments présents dans les cendres, on trouve majoritairement le silicium, l'aluminium et le fer, ces trois éléments représentant plus de 90% des cendres pour tous les charbons.

		Illinois n°6	Écos-sais	Colom-bien	Sud-africain	
Teneur en matières volatiles	%m/m	38.8	37.1	33.3	21.7	
Teneur en cendres	%m/m	9.5	2.6	9.4	11.5	
Teneur en humidité	%m/m	10.2	6.2	8.6	4.4	
Carbone fixé	%m/m	41.5	54.1	48.7	62.4	
Pouvoir calorifique inférieur	MJ/kg sec	25.9	31.0	23.5	26.6	
Pouvoir calorifique supérieur	MJ/kg sec	27.2	32.1	24.3	27.4	
Teneur en éléments dans les cendres	Si (en SiO₂)	%m/m des cendres	49.3	56.4	61.2	49.4
	Al (en Al₂O₃)	%m/m des cendres	19.0	23.5	19.3	25.6
	Fe (en Fe₂O₃)	%m/m des cendres	18.9	8.8	8.0	6.4
	Ti (en TiO₂)	%m/m des cendres	1.0	2.0	1.8	1.2
	Ca (en CaO)	%m/m des cendres	4.4	2.8	2.6	8.1
	Mg (en MgO)	%m/m des cendres	0.9	1.6	1.9	15
	Na (en NaO)	%m/m des cendres	0.9	1.1	1.0	0.5
	K (en K₂O)	%m/m des cendres	2.3	2.0	2.1	1.0
	S (en SO₃)	%m/m des cendres	3.3	1.5	1.7	4.5
	P (en P₂O₅)	%m/m des cendres	< l.q.	0.3	0.3	1.7
Mn (en MnO₅)	%m/m des cendres	< l.q.	< l.q.	0.1	0.1	

Tableau 63 : Analyses physiques et composition des cendres, l.q. : limite de quantification.

1.3. Analyses pétrographiques

Les analyses pétrographiques des quatre charbons sont présentées dans le Tableau 64. Elles ont été réalisées selon la norme ISO 7404-33 pour l'analyse macérale et ISO 7404-53 pour l'analyse du pouvoir réflecteur, par les laboratoires LAOP (*Laboratories for Applied Organic Petrology*, Tübingen, Allemagne). Les groupes macéraux (appelés ici macéraux) (voir chapitre I) sont des fractions du charbon provenant de débris végétaux différents.

		Illinois n°6	Écossais	Colombien	Sud-africain
Teneur en macéral (en %v/v)	Vitrinite	77.4	69.0	71.0	34.1
	Exinite	10.6	5.2	8.0	4.8
	Inertinite	8.8	24.4	17.0	54.9
Teneur en minéral (en %v/v)	Argiles	0.6	< l.q.	1.4	2.8
	Kaolinite	< l.q.	< l.q.	< l.q.	0.3
	Micas	0.2	< l.q.	< l.q.	< l.q.
	Quartz	0.4	< l.q.	0.8	0.6
	Carbonates	< l.q.	< l.q.	0.4	1.0
	Pyrite	1.8	0.6	1.2	1.4
	Autre	0.2		0.2	0.1
Pouvoir réflecteur de la vitrinite (%)		0.52	0.61	0.64	0.60*
* Les substances lipidiques contenues dans certains macéraux peuvent avoir entraîné un abaissement du pouvoir réflecteur de l'ordre de 0.05%.					

Tableau 64 : Analyses pétrographiques des charbons, l.q. : limite de quantification.

Des différences très marquées peuvent être relevées : le charbon sud-africain contient 34.1%v/v de vitrinite, le charbon écossais 69.0%v/v, le charbon colombien 71.0%v/v et le charbon Illinois n°6 77.4%v/v. Les teneurs en inertinite suivent un ordre inverse.

Les compositions minérales sont également variées, le seul minéral présent dans les quatre charbons étant la pyrite, à des teneurs comprises entre 0.6 et 1.8 %vol/vol, suivant l'ordre charbon écossais < charbon colombien < charbon sud-africain < charbon Illinois n°6.

Le pouvoir réflecteur de la vitrinite (P.R.V.) varie de 0.52 (Illinois n°6) à 0.64 (colombien). Ces valeurs permettent de déterminer le rang du charbon dans certaines classifications (voir partie 1.5).

1.4. Analyses en spectroscopie infrarouge

Les techniques les plus couramment utilisées pour la caractérisation structurale des charbons sont la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la spectroscopie infrarouge (IR) [9,12,16-18]. Dans le premier cas, la sensibilité des signaux aux interférences provoquées notamment par la présence de fer complique la caractérisation, et une approche quantitative n'est pas envisageable sans méthode dédiée, ce qui nécessite dans le cas de cette étude de faire appel à un laboratoire extérieur. Ces analyses n'ayant pas été jugées prioritaires, la RMN n'a pas été utilisée pour déterminer la nature du squelette hydrocarboné des charbons.

La spectroscopie infrarouge a été utilisée, couplée à la technique d'ATR (*Attenuated Total Reflectance*), qui permet d'utiliser l'analyte directement, sans préparation. La Figure 148 illustre le principe de la méthode. Un faisceau infrarouge passe à travers un cristal de manière à être réfléchi au moins une fois sur la surface en contact avec l'échantillon, le rayon pénétrant ainsi les premiers nanomètres de la surface de celui-ci [179].

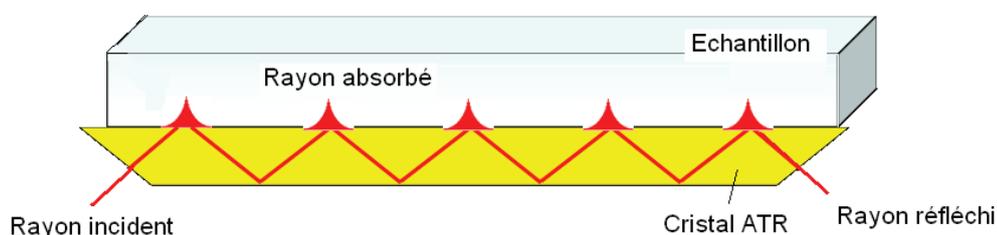


Figure 148 Schéma du principe de l'ATR-IR [179].

Les résultats semi-quantitatifs sont donnés dans le Tableau 65, et les spectres correspondant sont fournis en Annexe 7. Le charbon sud-africain est le plus aromatique, et comporte également le plus de doubles liaisons carbone-oxygène. Ce résultat confirme ce que montre le rapport H/C présenté dans le Tableau 22. De plus, on peut supposer un lien entre l'aromaticité et la composition macérale car le charbon sud-africain possède aussi une teneur en inertinite plus élevée. Cela semble indiquer que l'inertinite est plus aromatique que les autres macéraux, ce que rapporte la littérature [180-182]. Le charbon Illinois n°6 se démarque quant à lui par un grand nombre de liaisons simples oxygène-hydrogène.

	Illinois n°6	Écossais	Colombien	Sud-africain
Double liaison carbone-carbone aromatique	+++	+++	++	++++
Liaison carbone – hydrogène aliphatique	++	+	+	+
Double liaison carbone-oxygène	+	++	++	+++
Liaison oxygène-hydrogène	++++	+	+	+

Tableau 65 : Estimation quantitative de certaines liaisons chimiques par IR/ATR.

1.5. Conclusion : rang et classification

Les données analytiques présentées dans les parties précédentes ont permis de montrer que si les charbons utilisés sont très différents (ce qui devrait permettre d'observer des différences de réactivité), ces différences sont cependant multiples et il sera impossible de les découpler. Néanmoins, il est intéressant de se référer aux systèmes de classement existants dans la littérature.

Tout d'abord, les quatre charbons ont été placés dans un diagramme de Van Krevelen, qui donne en abscisses le rapport atomique oxygène/carbone et en ordonnées le rapport atomique hydrogène/carbone (Figure 149). Les indications de rang dans ce graphique sont approximatives et ne permettent pas de conclure de manière définitive sur le rang des charbons. Ceci est d'autant plus vrai que les analyses CHONS utilisées ici ont été réalisées sur le charbon sec (légèrement oxydé), ce qui augmente le rapport O/C. En toute rigueur, il faudrait utiliser les rapports O/C et H/C déterminés à partir du charbon brut, moyennant une correction de l'humidité. Cette méthode n'a pas été retenue car l'idée était de comparer les charges utilisées en liquéfaction, telles qu'oxydées, et non les charbons eux-mêmes. Ainsi, la Figure 149 montre que le charbon Illinois n°6 "sec" semble le moins mature des quatre charbons sélectionnés, les trois autres étant (dans ce système) relativement proches.

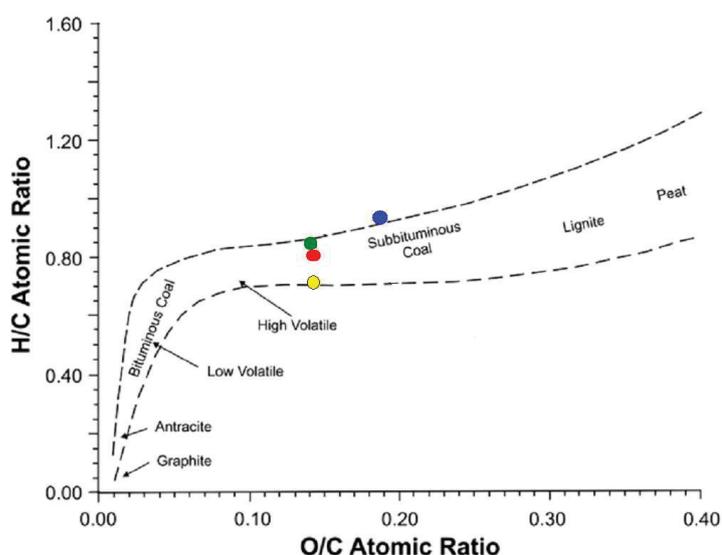


Figure 149 : Place des quatre charbons dans le diagramme de Van Krevelen. Bleu : charbon Illinois n°6, Rouge : charbon écossais, Vert : charbon colombien, Jaune : charbon sud-africain.

Selon la norme française NF M10-003, les quatre charbons sont des flambants B. Le fait qu'ils appartiennent à la même catégorie selon ce classement ne signifie pas forcément qu'ils vont avoir une réactivité proche : les différences compositionnelles qui ont été exposées précédemment semblent significatives. Le domaine d'étude a été restreint aux charbons flambants B car ils sont propices à la liquéfaction. En effet, ils sont suffisamment matures pour que les matériaux qui les constituent aient été partiellement désoxygénés, faisant diminuer le rapport O/C. Un rapport O/C faible est idéal, car l'hydrotraitement à effectuer sur les liquéfiats est ainsi réduit ainsi que la consommation d'hydrogène. Les charbons ne doivent pas non plus être trop matures pour que leur structure aromatique ne soit pas trop condensée et donc trop difficile à transformer. Cela se traduit par un rapport H/C relativement élevé.

2. Effets sur la structure-rendement des produits

Les effets du type de charbon présentés dans cette partie concernent l'impact de la nature du charbon sur la conversion ainsi que les structures de rendement, en fractions lourdes tout d'abord, puis en fractions valorisables.

2.1. Conversion du charbon

2.1.1. Conversion des quatre charbons en fonction du temps

La conversion des quatre charbons (insolubles à l'acétone) en fonction du temps de réaction est présentée sur la Figure 150.

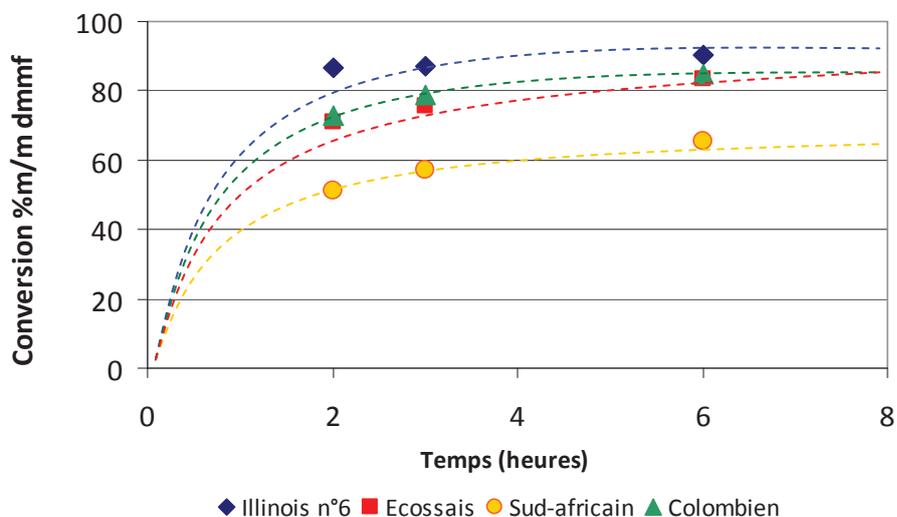


Figure 150 : Conversion des quatre charbons en fonction du temps (400°C, 16 MPa).

L'allure de ces courbes, représentée approximativement en pointillés sur la Figure 150, permet de faire deux constats :

- Chaque charbon semble avoir une conversion maximale propre : environ 63, 84, 85 et 91%*m/m dmmf* pour le charbon sud-africain, le charbon écossais, le charbon colombien et le charbon Illinois n°6 respectivement.
- Le temps nécessaire pour atteindre ce maximum n'est pas le même : alors qu'à 2h de réaction, le charbon Illinois n°6 semble déjà avoir atteint son maximum de conversion,

le charbon sud-africain n'atteint son maximum qu'à tout juste 6h. Pour les deux autres charbons (écossais et colombien), le maximum est atteint entre 3 et 6 heures.

Avant d'aller plus loin dans l'exploitation des résultats, il convient d'effectuer quelques rappels. Dans les chapitres précédents, un schéma réactionnel avait été proposé, basé sur les résultats de la littérature et observés au cours de ce travail. La Figure 151 présente ce schéma réactionnel. Il est constitué de deux étapes : une étape de dissolution, qui sera appelée dans la suite de ce travail étape 1, et une étape de conversion, qui sera appelée étape 2.

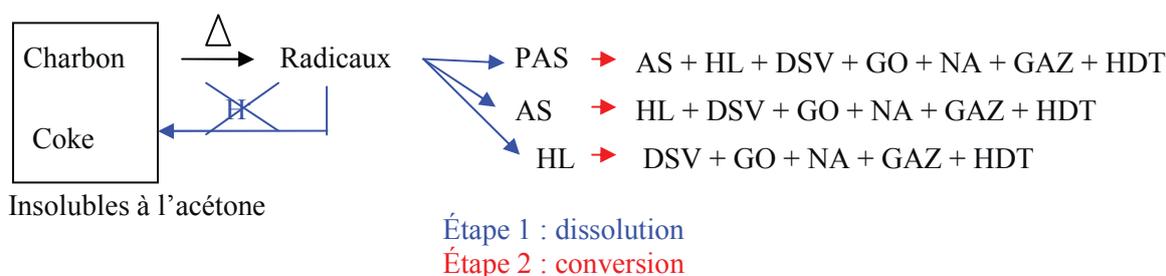


Figure 151 : Schéma réactionnel proposé en chapitre IV, d'après la littérature et les résultats expérimentaux obtenus.

Dans les chapitres précédents, il avait été montré que la conversion permettait de rendre compte de l'étape 1 de dissolution du charbon, lors de laquelle les ponts éthers ou sulfures des macromolécules de charbon sont rompus (essentiellement thermiquement) pour former des produits primaires lourds. Le fait que le maximum de conversion dépende du charbon montre que les différences de composition de celui-ci conduisent à l'existence de fractions du charbon plus ou moins réactives, certaines semblant totalement réfractaires.

Or, on peut considérer plusieurs types de fractions dans le charbon. Tout d'abord les différents macéraux sont un fractionnement lié aux composés dont le charbon est issu (type de plantes par exemple). Il est également possible d'envisager un fractionnement lié à la volatilité, en distinguant les matières volatiles du reste du charbon. Enfin, bien que la conversion ne soit basée que sur la fraction organique, la fraction minérale pourrait jouer un rôle sur les conversions. Afin d'étudier quel critère impacte le plus la conversion, la partie 2.1.2 présente les corrélations entre les caractéristiques physico-chimiques des charbons et leur réactivité.

D'autre part, le fait que le temps nécessaire pour atteindre le maximum de conversion soit variable d'une charge à l'autre signifie que chaque fraction du charbon réagit selon une cinétique propre. Cela pose un problème quand à l'interprétation des résultats. En effet, dans les chapitres précédents, dont les points expérimentaux ont été réalisés uniquement avec le charbon Illinois n°6, l'étape de dissolution du charbon, que l'on considère terminée lorsque la conversion a atteint son maximum, était relativement rapide (inférieure à 2h), ce qui permettait de relativement bien la distinguer de l'étape 2 de transformation des produits primaires en fractions valorisables. En ce qui concerne les autres charbons, et notamment le sud-africain, cette distinction ne sera pas aussi aisée. On comprend également que comparer les essais à un même temps de réaction se révèle compliqué. Afin de contourner cette difficulté, un "avancement" de la réaction a été défini, permettant de comparer les essais à iso-conversion du charbon. Les explications quand à la définition de l'avancement sont données en partie 2.2.1.

2.1.2. Corrélations avec la composition macérale, la teneur en cendres, la teneur en pyrite et la teneur en matières volatiles.

Afin d'expliquer l'allure des courbes présentées en Figure 150, il est nécessaire de comprendre de quelle manière les fractions composant le charbon réagissent. Pour cela, des descripteurs physico-chimiques du charbon (teneur en macéral, teneur en cendres, teneur en pyrite et teneur en matières volatiles) ont été corrélés linéairement à la conversion. Cette démarche est illustrée en Figure 152. Celle-ci présente la conversion en fonction de la teneur en inertinite, pour les points à 6 heures de temps de réaction. Un coefficient de régression R^2 de 0.9888 est ainsi obtenu. Cela montre que la conversion maximale du charbon est directement liée à la composition macérale de ce dernier.

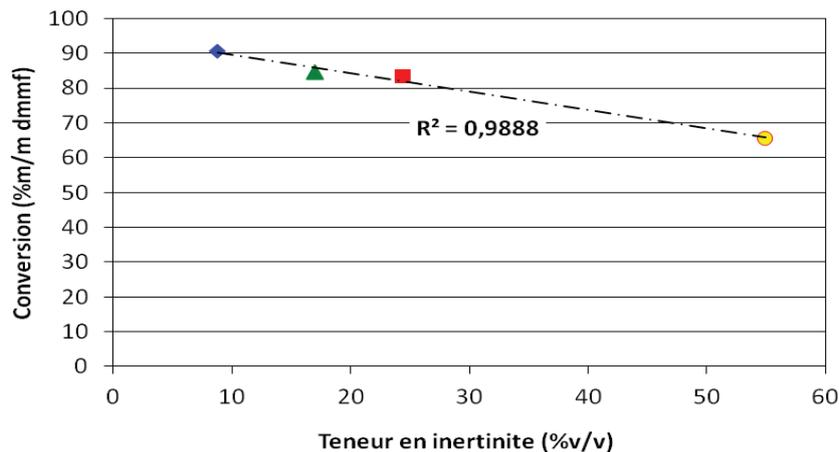


Figure 152 : Corrélation entre la teneur en inertinite et la conversion, pour un temps de réaction de 6 heures. Bleu : charbon Illinois n°6, Rouge : charbon écossais, Vert : charbon colombien, Jaune : charbon sud-africain.

Le Tableau 66 montre les coefficients de régression linéaire obtenus pour les autres descripteurs, aux trois temps de réaction étudiés (2h, 3h et 6h). On confirme que la composition macérale a un rôle clé sur l'étape de dissolution puisqu'à la fois les teneurs en vitrinite et en inertinite présentent des coefficients de corrélation supérieurs à 0.9. Ce résultat est homogène avec la littérature [59,61]. De plus, cela confirme les hypothèses effectuées dans le chapitre V pour décrire la réactivité du charbon Illinois n°6.

Les teneurs en exinite n'ont pas montré de corrélation probante avec la conversion. Les teneurs faibles dans les quatre charbons, comparativement aux teneurs en vitrinite, empêchent probablement de conclure quand à un lien avec la conversion.

De plus, les coefficients de régression ont tendance à s'améliorer avec le temps de réaction. Cela s'explique par le fait que le temps nécessaire pour obtenir la conversion maximale n'est pas le même pour tous les charbons. En d'autres termes, il est plus facile de corréler la composition macérale à la conversion "maximale" atteignable, car les fractions ne réagissent pas toutes à la même vitesse.

Les teneurs en cendres ou en pyrite n'ont pas montré de corrélation linéaire très probante, alors que cela a été observé dans la littérature. Cela peut s'expliquer d'une part par la présence du catalyseur NiMo/Al₂O₃, qui peut masquer l'effet catalytique des cendres. D'autre part, comme discuté au chapitre III, la conversion rend compte de l'étape de dissolution du charbon dont le mécanisme radicalaire est essentiellement thermique. Cette étape est très rapide, et les temps de réaction observés ne permettraient sans doute pas d'évaluer l'impact des cendres.

Enfin, la teneur en matières volatiles présente un coefficient de corrélation compris entre 0.86 et 0.93, ce qui montre qu'il existe un lien entre conversion et teneur en matières volatiles. Ceci s'explique assez facilement : plus le charbon est riche en matières volatiles, plus sa conversion est aisée (et donc élevée).

		Coefficient de régression linéaire R ² pour les points expérimentaux réalisés au temps de réaction :		
		2h	3h	6h
Composition macérale	Teneur en vitrinite (%v/v)	0.8996	0.9579	0.9876
	Teneur en exinite (%v/v)	0.7497	0.6947	0.5980
	Teneur en inertinite (%v/v)	0.9458	0.9886	0.9888
Partie minérale	Teneur en cendres (%v/v)	0.0591	0.0837	0.1439
	Teneur en pyrite (%v/v)	0.0679	0.0308	0.0055
Volatilité	Teneur en matières volatiles (%m/m)	0.8643	0.8910	0.9360

Tableau 66 : Coefficients de régression linéaire pour les descripteurs physico-chimiques des charbons et la conversion.

Il est important de souligner que si ces coefficients de régression linéaire permettent d'établir de manière indubitable le lien entre conversion et composition macérale, ils ne permettent pas d'exclure une corrélation entre la conversion et la teneur en cendres ou en matière volatile. En effet, il pourrait s'agir de corrélations de type exponentielle ou puissance. Le tracé de l'allure des courbes permet de mieux rendre compte d'une éventuelle corrélation. Les graphiques sont disponibles en Annexe 8. On constate que globalement il ne semble pas y avoir d'autre corrélation, ou alors le nombre de points expérimentaux n'est pas suffisant pour en juger.

2.1.3. Modélisation simplifiée

Il est intéressant de détailler davantage le lien existant entre la conversion et la composition macérale, à des fins de modélisation. En simplifiant à l'extrême la forme de l'équation, il a été tenté de rendre compte de la conversion en se basant uniquement sur la réactivité des 3 macéraux qui composent majoritairement les charbons : vitrinite, exinite et inertinite. Chacun de ces macéraux a une réactivité différente et les équations cinétiques utilisées sont toutes d'ordre 1. Il est à noter que l'équation globale traduisant l'évolution de la conversion au cours du temps n'est pas homogène du point de vue des unités, mais ce travail, essentiellement qualitatif, reste très superficiel et les constantes cinétiques déduites doivent être considérées avec précaution, à des fins de comparaison uniquement. De plus, une telle modélisation implique que les macéraux ont des réactivités identiques quel que soit le charbon, ce qui n'est vraisemblablement pas le cas. Encore une fois, il s'agit essentiellement de dégager des tendances.

$$\frac{d[Conversion]}{dt} = k_v[vitrinite] + k_e[exinite] + k_i[inertinite] \quad \text{Équation 65}$$

$d[Conversion]/dt$	(%m/m dmmf)	Vitesse de variation de conversion
$[vitrinite]$	(%v/v dmmf)	Fraction volumique de vitrinite à l'instant t
$[exinite]$	(%v/v dmmf)	Fraction volumique d'exinite à l'instant t
$[inertinite]$	(%v/v dmmf)	Fraction volumique d'inertinite à l'instant t
k_v		Constante cinétique associée à la disparition de la vitrinite
k_e		Constante cinétique associée à la disparition de l'exinite
k_i		Constante cinétique associée à la disparition de l'inertinite

Cette démarche est assez proche de ce qui a été effectué dans le chapitre V de modélisation, sur la base du charbon Illinois n°6. Dans un premier temps, les constantes cinétiques optimisées dans le cas du charbon Illinois n°6 seul, rappelées dans le Tableau 67, ont été appliquées aux quatre charbons.

Une représentation des conversions simulées et expérimentales est donnée sur la Figure 153.

k_v	k_e	k_i
3.22 h^{-1}	0.3 h^{-1}	0 h^{-1}

Tableau 67 : Constantes cinétiques utilisées lors de la modélisation dans le chapitre V, basée sur le charbon Illinois n°6.

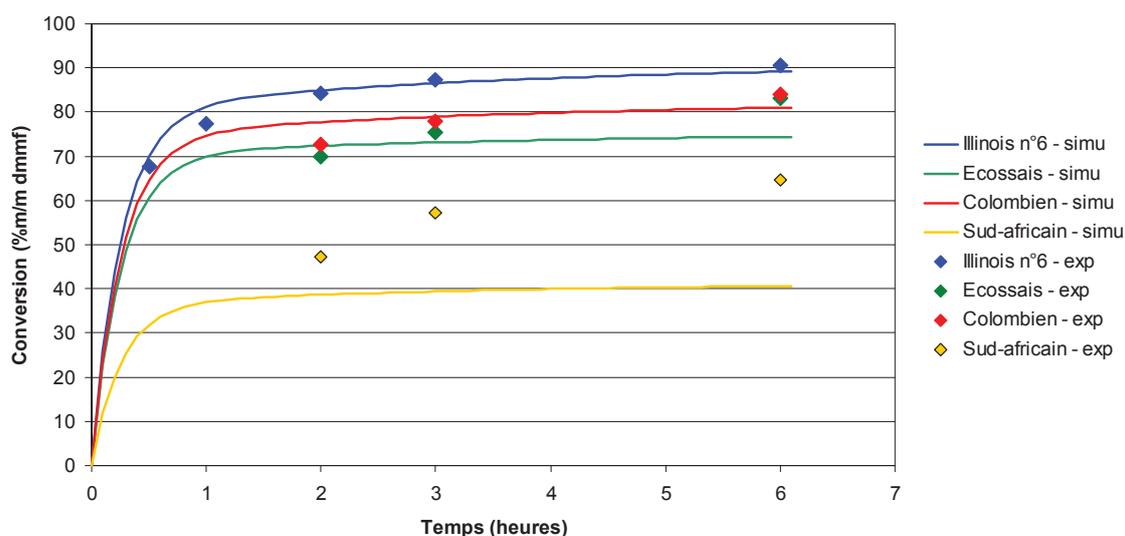


Figure 153 : Simulation Excel de la conversion en fonction de la concentration dans les principaux macéraux.

On constate que, si dans le cas du charbon Illinois n°6, l'hypothèse de l'inertinite non réactive (constante k_i égale à 0) permet de bien rendre compte de la conversion, cela n'est plus aussi vrai dans le cas des autres charbons, et notamment du sud-africain dont l'écart entre la conversion expérimentale à 6h (65% m/m dmmf) et la conversion simulée (40% m/m dmmf) est important.

Pour tenir compte de ce résultat, l'équation 62 a donc été résolue pour l'ensemble des charbons. Puis les conversions simulées à 2, 3 et 6 heures de temps de réaction (ainsi qu'à 0.5 et 1h dans le cas du charbon Illinois n°6) ont été comparées aux conversions expérimentales. La somme des carrés des écarts entre conversion simulée (issue de l'équation 62) et conversion expérimentale a été minimisée en ajustant les coefficients k_1 , k_2 et k_3 grâce à l'optimiseur d'Excel. Les Tableau 69 et Tableau 68 montrent les résultats obtenus. Le premier présente les conversions simulées aux différents temps de réaction et le second les paramètres optimisés. Enfin, la Figure 154 présente le tracé des courbes simulées et les points expérimentaux.

(h ⁻¹)	k _v	k _e	k _i
Coefficients optimisés dans le chapitre V sur la base de l'Illinois n°6 seul	3.22	0.30	0
Coefficient optimisés dans le chapitre VI sur la base des quatre charbons	2.97	0.05	0.10

Tableau 68 : Paramètres cinétiques de transformation des macéraux du charbon.

Teneur simulée (%v/v)		Temps de réaction				
		0.5h	1h	2h	3h	6h
Charbon Illinois n°6	Vitrinite	13.8	2.4	0.1	0.0	0.0
	Exinite	10.7	10.4	9.9	9.4	8.0
	Inertinite	8.6	8.2	7.4	6.6	4.9
Charbon écossais	Vitrinite	12.1	2.1	0.1	0.0	0.0
	Exinite	5.1	5.0	4.7	4.5	3.9
	Inertinite	23.5	22.3	20.1	18.1	13.2
Charbon colombien	Vitrinite	12.7	2.2	0.1	0.0	0.0
	Exinite	8.1	7.9	7.5	7.1	6.1
	Inertinite	16.8	16.0	14.4	12.9	9.5
Charbon sud-africain	Vitrinite	6.3	1.1	0.0	0.0	0.0
	Exinite	5.0	4.9	4.6	4.4	3.7
	Inertinite	55.6	52.7	47.5	42.8	31.3

Tableau 69 : Évolution des compositions simulées pour les quatre charbons en fonction du temps.

D'après ces constantes cinétiques, la vitrinite serait le plus réactif des trois macéraux, ce qui est proche de ce qui a été observé dans la littérature [183-185]. Quel que soit le charbon, la quasi totalité de la vitrinite est convertie en moins de 2h.

L'inertinite présente une constante cinétique non négligeable, ce qui montre que l'hypothèse faite dans le cas du charbon Illinois n°6 n'est pas valide pour tous les charbons. C'est principalement la dissolution d'une partie de l'inertinite qui permet à la conversion des charbons d'augmenter après 2h de réaction, temps auquel la vitrinite a disparu ou presque. Cette augmentation de conversion est faible dans le cas du charbon Illinois n°6 car la teneur en inertinite est très faible également (8.8%v/v). En revanche dans le cas du sud-africain, la conversion atteint 62%v/v à 6h, alors que la teneur en inertinite est de 54.9%v/v, ce qui représente une fraction "facilement convertible" de 41.5%v/v. Il serait intéressant d'étudier les sous-groupes de l'inertinite afin d'affiner la compréhension de sa réactivité.

Il est à noter que les constantes cinétiques optimisées ici montrent un ordre de réactivité différent de ce qui a été établi dans le chapitre V de modélisation : l'exinite est moins réactive que l'inertinite, ce qui est très surprenant et certainement faux. Comme les teneurs en exinite dans les quatre charbons sont assez faibles, le modèle rend plus difficilement compte de sa disparition, le paramètre étant beaucoup moins significatif.

Cependant, il convient d'être prudents quant aux interprétations. En effet, il a été considéré dans ce calcul que les macéraux ont la même masse volumique ce qui n'est pas exact. De plus, il est inexact de vouloir associer une constante de réaction à chaque fraction macérale puisque que d'un charbon à l'autre, même de rang proche, ces macéraux n'ont pas des compositions identiques et réagissent donc de manière différente. Il n'est donc pas possible d'utiliser directement les coefficients déduits du chapitre VI.

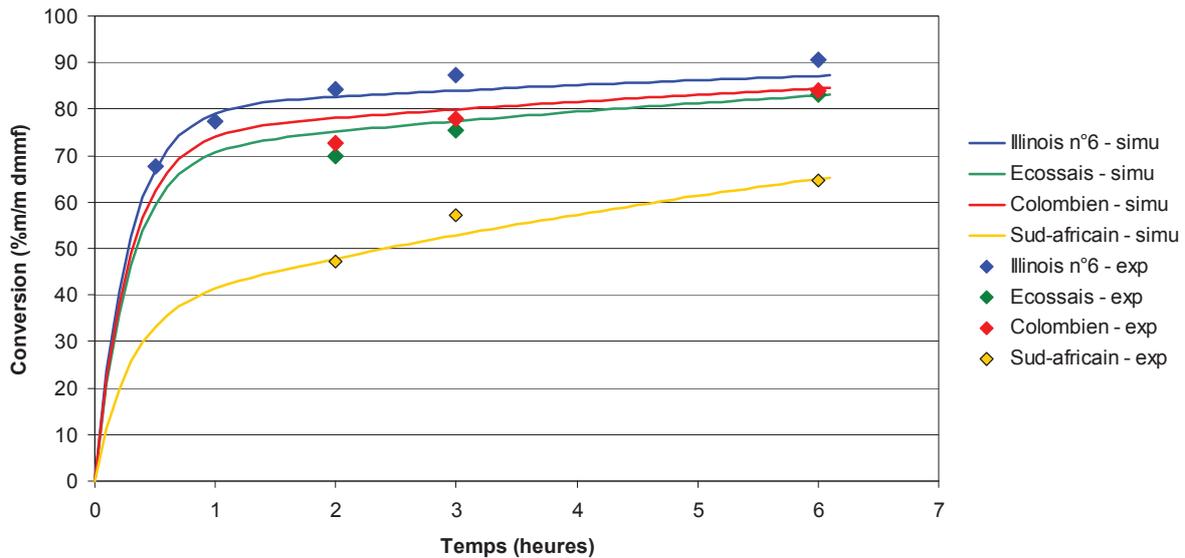


Figure 154 : Simulation avec le jeu de paramètres optimisé sur les quatre charbons (chapitre VI).

2.1.4. Conclusion

Il vient d'être montré que la vitesse de dissolution des charbons pouvait être expliquée par des réactivités différentes au niveau des macéraux. Grâce à trois constantes cinétiques, indépendantes de la charge considérée, il est possible d'évaluer la transformation d'un charbon en préasphaltènes, ce que schématise la Figure 155.

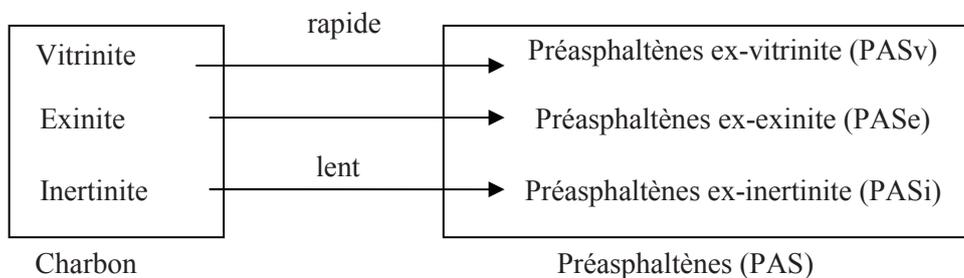


Figure 155 : Schéma cinétique pour représenter l'étape de dissolution des charbons.

Sur cette figure, les macéraux du charbon sont convertis directement en préasphaltènes, ce qui n'est pas exactement comme montré dans les chapitres précédents. Cependant, les essais ayant été effectués dans des conditions fortement hydrogénantes comparables (solvant tétraline, pression d' H_2 de 16 MPa), l'hypothèse simplificatrice de considérer que le charbon est converti directement en préasphaltènes est acceptable (sans formation de coke). La suite de ce travail consiste à s'interroger sur la deuxième étape de l'hydroliquéfaction du charbon, c'est-à-dire la conversion des préasphaltènes en fractions valorisables. Cela revient, en termes de réactivité des différents charbons, à se poser la question suivante : les trois types de préasphaltènes (ex-vitrinite, ex-exinite et ex-inertinite) ont-ils des réactivités comparables pour un charbon donné?

Pour répondre à cette question, il existe deux possibilités. Tout d'abord, il est possible de réaliser davantage d'investigations expérimentales. Il faudrait séparer les macéraux d'un même

charbon et les faire réagir de manière indépendante. Cela a déjà été tenté dans la littérature [11,186] et présente des difficultés importantes. En effet, les macéraux sont séparés soit par gradient de densité, soit par broyage. Ces deux méthodes nécessitent un travail important en amont de l'étude. En ce qui concerne ces travaux de thèse, cela ne sera donc pas abordé.

Il est également possible de s'intéresser aux rendements des différentes fractions issues de la conversion des préasphaltènes, ce qui est abordé dans la partie suivante.

2.2. Structures de rendement

2.2.1. Définition de l'avancement de la réaction

On souhaite donc étudier la réactivité des produits primaires de l'hydroliquéfaction (issus de la dissolution du charbon), que l'on a supposé ici être des préasphaltènes. Cette étude n'est pas simple. En effet, à temps égal l'étape 1. de dissolution des charbons n'est pas au même stade d'avancement. Pour essayer de s'affranchir de cette difficulté, un critère d'avancement de la réaction a été défini.

Ainsi, les résultats pourront donc être comparés à iso-avancement, l'avancement étant défini comme le rapport de la conversion et de la conversion maximale (voir équation ci-dessous). Par hypothèse, la conversion maximale sera considérée comme la conversion obtenue à 6 heures de temps de réaction.

$$\text{Avancement}(t) = \frac{\text{Conversion}(t)}{\text{Conversion}(6h)} \quad \text{Équation 66}$$

Le Tableau 70 présente les avancements pour les points représentés sur la Figure 150. Pour comparer les différents paramètres à iso-avancement, il a été décidé d'étudier le charbon écossais à 2h, le charbon colombien à 2h et le charbon sud-africain à 3h car ils ont alors des avancements comparables (entre 84.9 et 87%). Afin de compléter le jeu de données, le point à 1h pour le charbon Illinois n°6 a été ajouté, son avancement de 85.5% étant inclus dans la fourchette. Dans la suite de ce travail, si aucune indication contraire ne le mentionne, les résultats utilisés pour la comparaison à iso-avancement seront donc issus de ces points.

Charbon	Temps de réaction (h)	Conversion (%m/m dmmf)	Avancement (%)
Illinois n°6	1	77.4	85.5
	2	86.8	95.9
	3	87.0	96.1
	6	90.5	100.0
Écossais	2	70.8	84.9
	3	75.6	90.7
	6	83.4	100.0
Colombien	2	72.8	86.1
	3	78.6	93.0
	6	84.6	100.0
Sud-africain	2	51.0	77.8
	3	57.1	87.0
	6	65.6	100.0

Tableau 70 : Correspondances entre conversion et avancement.

La Figure 156 présente la conversion des quatre charbons en fonction de l'avancement. L'ordre de réactivité observé en fonction du temps est conservé : charbon sud-africain < charbon écossais < charbon colombien < charbon Illinois n°6.

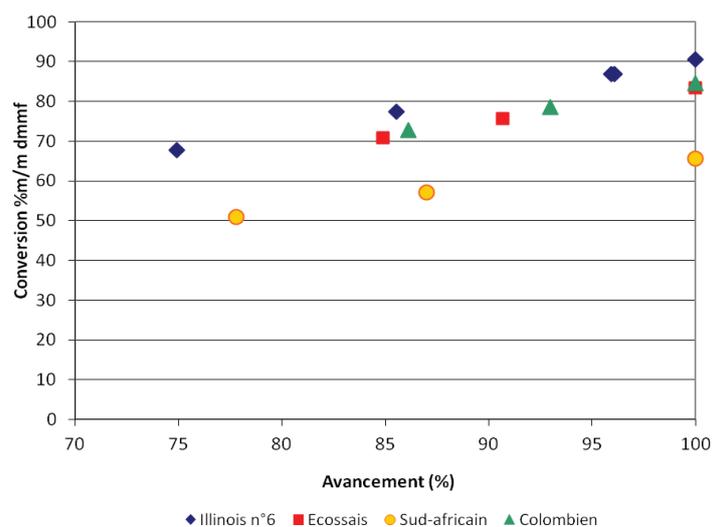


Figure 156 : Conversion en fonction de l'avancement (400°C, 16 MPa).

2.2.2. Structure de rendement globale

La Figure 157 présente les structures de rendement à iso-avancement (85%) pour les quatre charbons. Toutes les fractions du bilan matière sont représentées, rendant la lecture difficile. Pour la suite, les résultats seront séparés en rendement en fractions lourdes (non converti, préasphaltènes, asphaltènes et huiles lourdes), et fractions valorisables (distillat sous vide, gazole, naphta et gaz). Il est d'ores et déjà possible de remarquer que ces structures ne se ressemblent pas, notamment du fait des teneurs en non converti très différentes.

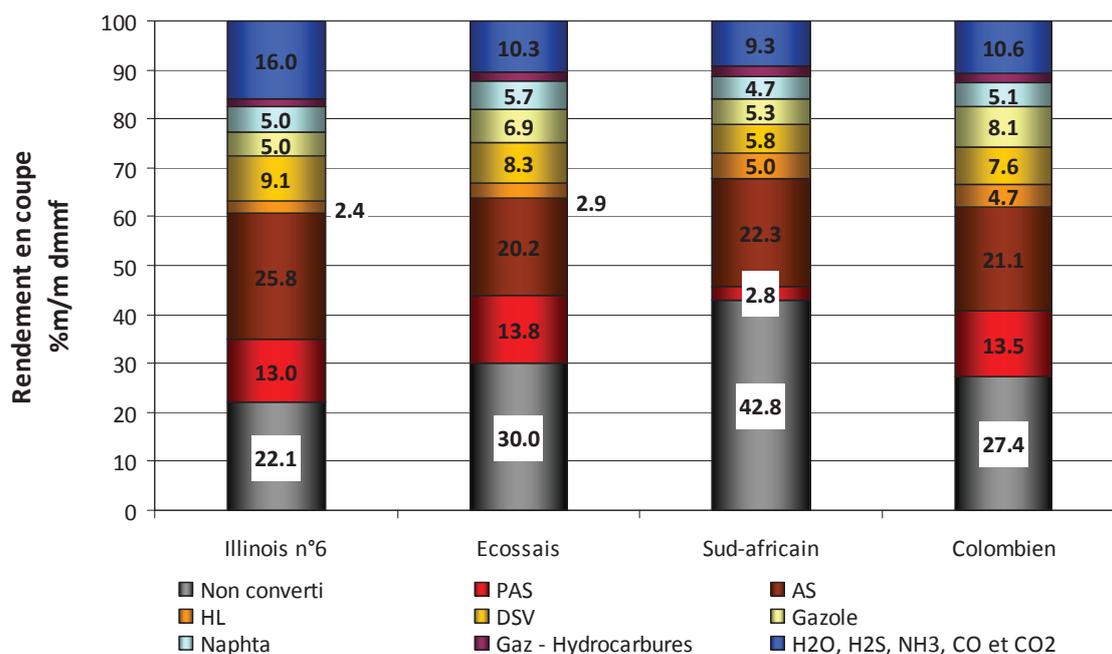


Figure 157 : Structures de rendement des quatre charbons à iso-avancement (85%) (400°C, 16 MPa).

2.2.3. Structures de rendement des fractions lourdes

Les rendements en fractions lourdes (non converti, préasphaltènes, asphaltènes, huiles lourdes) à iso-avancement ($\approx 85\%$) et rapportés au charbon dmmf sont très sensibles au type de charbon employé, ce que montre la Figure 158. Ceux-ci varient globalement entre 62 et 72%/m dmmf.

Dans le cas du charbon sud-africain, une faible teneur en préasphaltènes (2.8%/m) est observée, alors que la teneur en non converti (42.8%/m) est supérieure à celle des autres charbons. De premier abord, on pourrait rapprocher ce comportement (non converti élevé/ préasphaltènes faibles) de celui relevé dans le chapitre IV, pour les essais réalisés dans des solvants non-donneurs d'hydrogène. Les pistes proposées alors pour la compréhension étaient d'une part que les radicaux n'ayant pas été stabilisés par l'hydrogène formaient donc plus de coke (se trouvant dans la fraction non convertie) et moins de préasphaltènes. Cette explication n'est pas valable ici puisque les essais ont été réalisés dans le solvant donneur d'hydrogène.

En fait, la faible teneur en préasphaltènes du charbon sud-africain s'explique de la manière suivante : à iso-avancement, le charbon sud-africain est à 3h de réaction, c'est-à-dire plus que les autres charbons. Les préasphaltènes auront donc eu plus de temps pour réagir et se convertir en asphaltènes et huiles lourdes. C'est d'ailleurs ce qui explique que les teneurs en asphaltènes et huiles lourdes soient comparables à celles des autres charbons.

Les charbons Illinois n°6, écossais et colombien quand à eux ont des teneurs en préasphaltènes comparables. Là encore deux phénomènes se compensent : la production de préasphaltènes doit être du même ordre de grandeur puisque l'on se trouve à iso-avancement, et ces préasphaltènes ont été consommés sensiblement de la même manière puisque le temps de réaction considéré (1h pour l'Illinois n°6 et 2h pour les deux autres) est suffisamment court pour que la conversion des préasphaltènes en asphaltènes et huiles lourdes, phénomène plutôt lent, soit comparable.

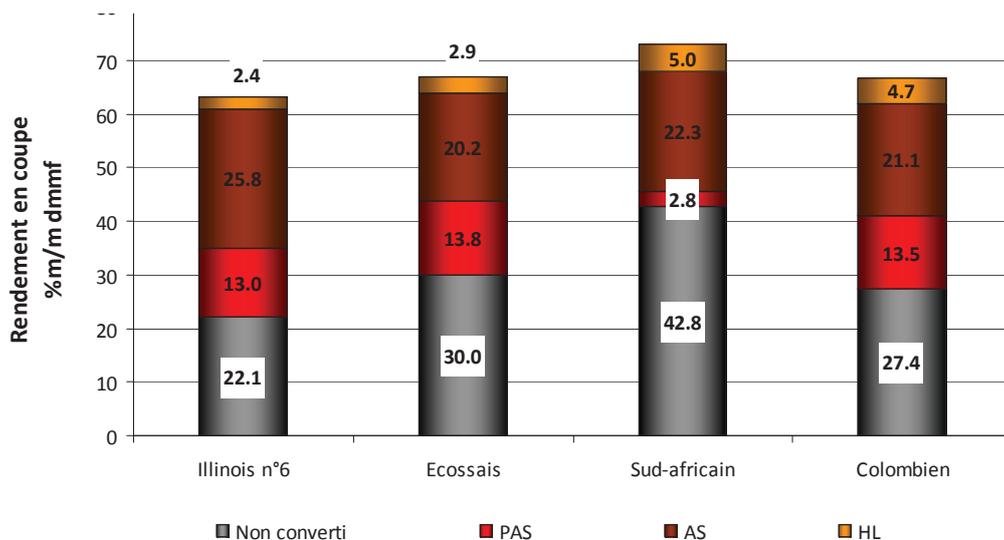


Figure 158 : Structures de rendement en fractions « lourdes » à isoavancement (85%), rapportées au charbon dmmf (400°C, 16 MPa).

La Figure 159 présente également les structures de rendement en fractions lourdes, à 85% d'avancement, mais cette fois-ci rapportées à la quantité de charbon converti, ce qui permet d'évaluer les variations de structures de rendement sans la fraction non convertie qui est très variable du fait des teneurs en inertinite différentes d'une charge à l'autre.

La somme cumulée de ces fractions lourdes ne semble pas vraiment dépendre de la charge, variant entre 61 et 66% dmmf, ce qui confirme que l'étape 1 de l'hydroliquéfaction du charbon, la dissolution du charbon, est très sensible à la charge employée. En se rapportant à la quantité de charbon converti, les mêmes quantités de fractions lourdes sont observées. Cela implique également que les macéraux convertis ont une réactivité similaire. Cependant, aucune donnée de caractérisation des fractions macérales n'est disponible pour comparer la structure du macéral et sa réactivité.

En se basant sur le rapport H/C global des charbons (voir Tableau 22), qui sont relativement proches, à l'exception du charbon sud-africain (plus riche en vitrinite), on peut supposer que le squelette hydrocarboné du charbon est relativement proche, surtout celui des fractions exinite et vitrinite. Leur dissolution conduit donc à des structures de rendement comparables.

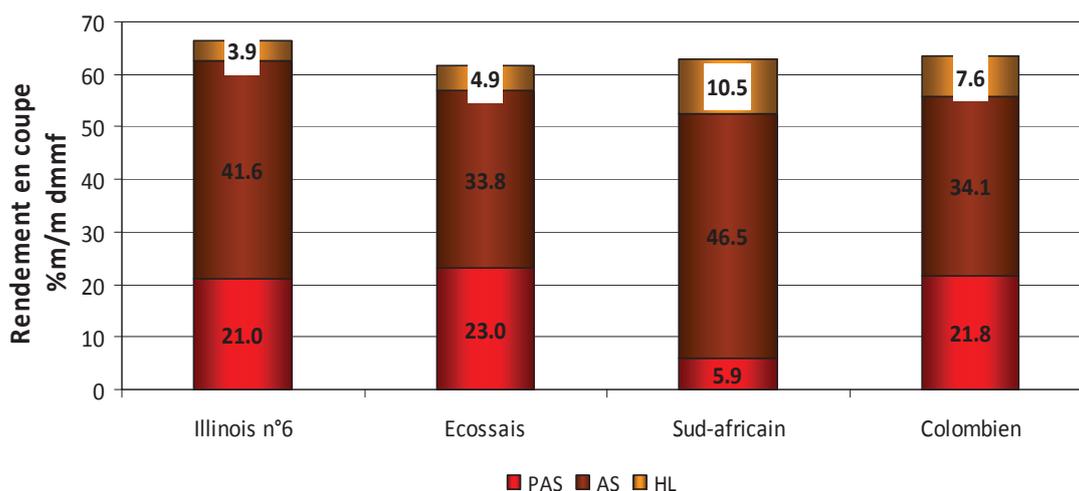


Figure 159 : Structures de rendement en fractions « lourdes » à iso-avancement (85%), rapportées au charbon converti (charbon dmmf – fraction non convertie) (400°C, 16 MPa).

En s'intéressant à présent au détail de ces rendements, les résultats sont plus nuancés. En effet, les teneurs en huiles lourdes augmentent dans l'ordre suivant : charbon Illinois n°6 < charbon écossais < charbon colombien < charbon sud-africain, passant de 3.9%/m/m à 10.5%/m/m. Cet ordre est directement lié au temps de réaction des points considérés (1h pour le charbon Illinois n°6, 2h pour les charbons écossais et colombien et 3h pour le charbon sud-africain), ce qui montre que la production des huiles lourdes est un phénomène lent.

En ce qui concerne les teneurs en asphaltènes, elles passent de 33.8 à 41.6%/m/m, dans l'ordre croissant charbon écossais < charbon colombien < charbon Illinois n°6 < charbon sud-africain. Cet ordre, différent de celui observé pour les huiles lourdes, montre que le type de charge a un impact sur la deuxième étape de l'hydroliquéfaction, ce qui peut s'expliquer de la manière suivante. Il a été montré dans les chapitres précédents que lors de l'étape de conversion des préasphaltènes, de nombreuses réactions d'hydrotraitement ont lieu. Si on suppose que les macéraux des différentes charges ont des compositions chimiques et notamment des teneurs en hétéroéléments très différentes, alors l'hydrotraitement des préasphaltènes qui en sont issus ne sera pas le même, conduisant à des structures de rendements en huiles lourdes/asphaltènes très différentes.

L'impact de l'avancement sur les rendements en résidu sous vide (RSV) est montré sur la Figure 160. L'allure observée est la même pour les quatre charbons : après une phase en plateau (voir légèrement décroissante), une inflexion est relevée, montrant une disparition progressive du RSV. Cela confirme les résultats déjà présentés. L'avancement est calculé à partir de la conversion, c'est-à-dire l'étape de dissolution essentiellement. Lors de cette étape, le RSV est produit par dissolution du charbon, et commence à être consommé pour la formation de fractions plus légères. Lorsque l'étape de dissolution se ralentit, il y a plus de consommation de RSV que de production, et la diminution s'accroît.

En termes de temps de réaction, il faut considérer que les 80 premiers pourcents (environ) d'avancement sont réalisés en 2 heures environ (étape de dissolution), et les 20 derniers pendant les 4 heures suivantes. Le fait que le rendement en RSV en fonction de l'avancement semble ne pas dépendre de la charge indique que la cinétique de transformation des préasphaltènes en fractions plus légères ne dépend pas beaucoup du charbon, ou que les charbons étudiés ici ont des structures trop proches (en termes de squelette hydrocarboné) pour que l'on observe un effet notable.

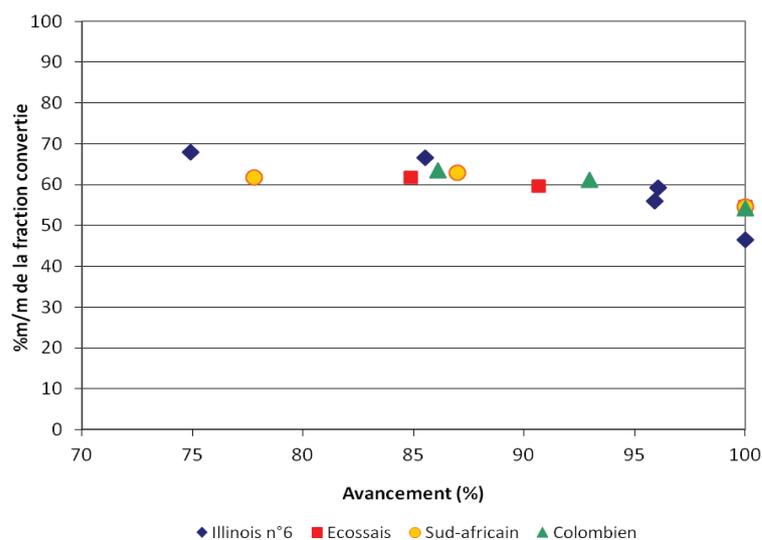


Figure 160 : Rendements en RSV rapporté au charbon converti, en fonction de l'avancement (400°C, 16 MPa).

De la même manière, les rendements en asphaltènes sont montrés en fonction de l'avancement sur la Figure 161. Les quatre charbons présentent une allure similaire, « en cloche », c'est-à-dire passant par un maximum, montrant que les asphaltènes sont formés à partir des préasphaltènes puis disparaissent pour former des huiles lourdes.

Ce maximum intervient à des avancements différents, estimés approximativement à 87% pour le sud-africain, 90% pour l'écosais, 92% pour le colombien et 96% pour l'Illinois n°6. Cela montre bien que la structure de rendements en HL/AS/PAS est impactée par le type de charge. Les macéraux dont les teneurs en hétéroéléments sont probablement différentes d'une charge à l'autre conduiront à un hydrotraitement différent d'une charge à l'autre, modifiant la polarité des molécules du RSV et donc la structure de rendements HL/AS/PAS.

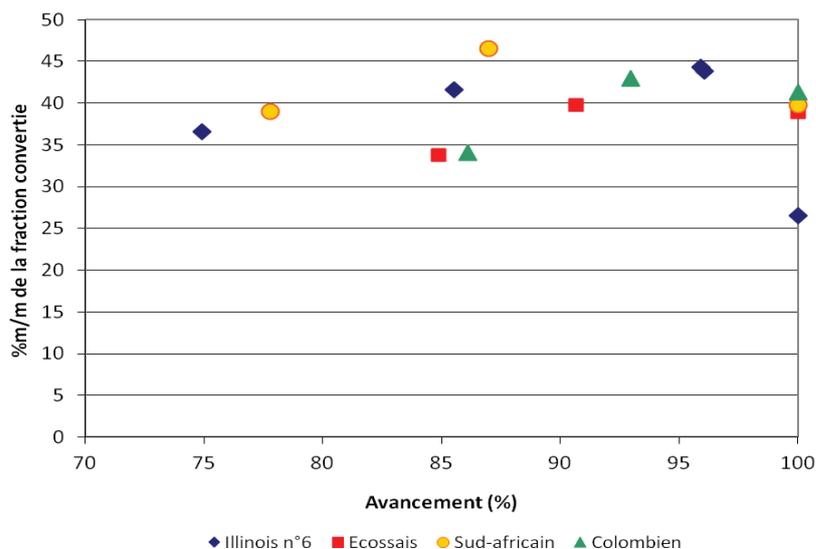


Figure 161 : Rendement en asphaltènes, rapporté au charbon converti, en fonction de l'avancement (400°C, 16 MPa).

2.2.4. Structures de rendement des fractions valorisables

Les rendements en fractions valorisables à iso-avancement (85%) sont présentés en Figure 162 et Figure 163, rapportés au charbon dmmf et au charbon converti respectivement. Dans ces conditions, les fractions valorisables représentent 17 à 26% du charbon dmmf, c'est-à-dire 32 à 38% de la fraction convertie.

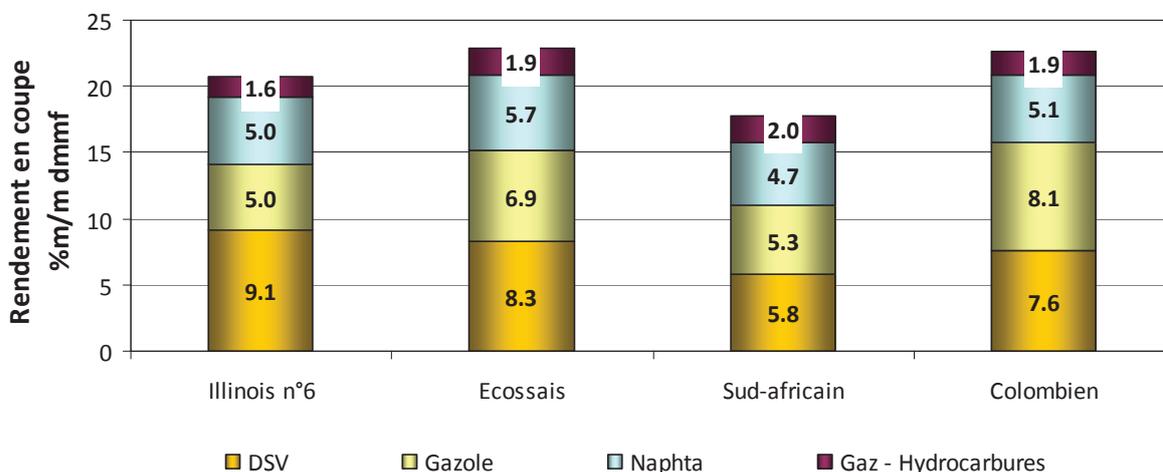


Figure 162 : Rendements en fractions valorisables, rapportées au charbon dmmf, à 85% d'avancement (400°C, 16 MPa).

Deux phénomènes doivent être pris en compte pour expliquer l'allure de la première figure. En effet, la quantité de fraction valorisable est directement liée à la quantité de fraction convertie. Or il a été montré qu'à iso-avancement, moins le charbon contient d'inertinite, plus il a été converti. Ainsi, on s'attendrait à observer des rendements en fractions valorisables suivant l'ordre : charbon sud-africain < charbon écossais < charbon colombien < charbon Illinois n°6. Or, cela n'est pas le cas, car à iso-

avancement, les temps de réaction de chaque point ne sont pas les mêmes. Ainsi, il y a eu moins de production de fractions valorisables pour le charbon Illinois n°6, dont le temps de réaction est d'1h, que pour l'écossais et le colombien (2h).

Pour découpler les deux phénomènes, les rendements ont été ramenés à la quantité convertie (Figure 163) : dans ce cas, à l'exception du charbon Illinois n°6 dont le rendement total est légèrement plus faible du fait du temps de séjour plus faible, ces structures de rendements sont relativement similaires, surtout en proportion relative. Cela semble montrer que les macéraux convertis conduisent à des rendements similaires, certainement parce que le squelette hydrocarboné est de composition proche.

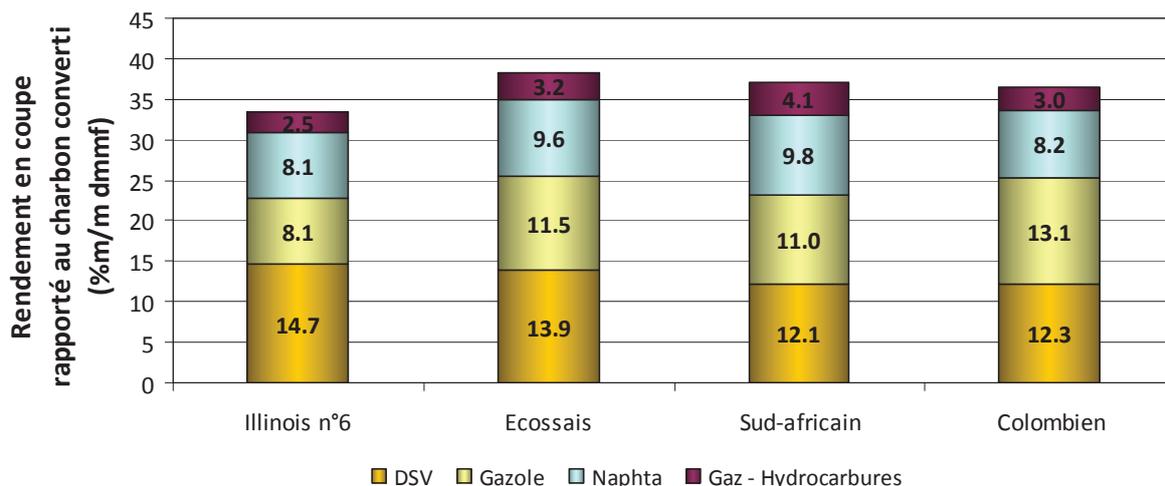


Figure 163 : Structures de rendement en fractions « valorisables », rapportées au charbon converti, à iso-avancement (85%) (400°C, 16 MPa)

2.3. Conclusion

Dans cette partie, l'impact du type de charbon utilisé sur la structure de rendement après hydroliquéfaction du charbon a été présenté.

Il a été mis en évidence que la dissolution du charbon, première étape de l'hydroliquéfaction, dépendait étroitement de la composition macérale du charbon. Ainsi, la vitrinite et l'exinite, macéraux très réactifs, sont tous deux convertis très rapidement, en moins de 2h. L'inertinite est en revanche plus réfractaire à la dissolution.

Ensuite, une fois les macéraux convertis, il a été mis en évidence que la structure de rendements ne dépendait que peu du charbon utilisé, en tout cas sur le base des quatre charbons sélectionnés pour cette thèse. Pour expliquer cela, il a été admis que les macéraux présentent des squelettes hydrocarbonés relativement proches, (peut-être parce que tous les charbons sont des bitumineux (flambants B) et qu'en conséquence, le "craquage" de ce squelette hydrocarboné conduit à des rendements plus ou moins similaires. En revanche, les macéraux semblent posséder une composition hétéroatomique variable d'une charge à l'autre. En effet, les réactions d'hydrotraitement des préasphaltènes et asphaltènes modifient la polarité des molécules composant ces fractions, entraînant des variations de rendement sur ces structures particulières. Il est également possible que le fait de comparer les résultats à des temps de réaction différents affecte la répartition HL/AS/PAS, les réactions d'hydrotraitement étant lentes.

Ces résultats sont basés sur des hypothèses concernant la composition de chaque macéral qui n'ont pas été justifiées analytiquement. Des analyses plus poussées en termes de composition chimique des charbons permettraient de corrélérer plus efficacement les propriétés d'hydroliquéfaction du charbon mises en évidence ici.

De plus, une étude sur un nombre d'échantillons plus important, avec plus de temps de réaction permettrait également d'aller plus loin dans la réflexion.

3. Effets sur la qualité des produits

Dans cette partie, l'impact du type de charbon liquéfié sur la qualité des produits obtenus va être discuté. Il s'agira dans un premier temps d'étudier les teneurs en hétéroéléments, à savoir l'oxygène, l'azote et le soufre, puis les performances d'hydrotraitement.

Dans le chapitre II concernant la méthodologie et les expérimentations, les hypothèses effectuées pour calculer les performances d'hydrotraitement avaient été présentées. Or, ces dernières sont extrêmement sensibles à la composition élémentaire de la fraction non convertie, qui n'est disponible expérimentalement que pour les essais non catalytiques. Les effets de charge ayant été effectués avec catalyseur NiMo, l'accès aux valeurs n'est donc pas possible. Dans le cas du charbon Illinois n°6, pour les autres chapitres, nous avons développé une corrélation afin d'estimer cette composition. Il n'est pas possible d'appliquer cette corrélation aux points obtenus sur les trois autres charbons.

Pour contourner cette difficulté, il a été supposé que le résidu non converti avait la même composition que le charbon initial, ce qui est bien sûr très approximatif.

3.1. Teneurs en hétéroéléments

3.1.1. Teneur en oxygène des coupes gazole, DSV et RSV

Les teneurs en oxygène dans la coupe gazole sont présentées en Figure 164.

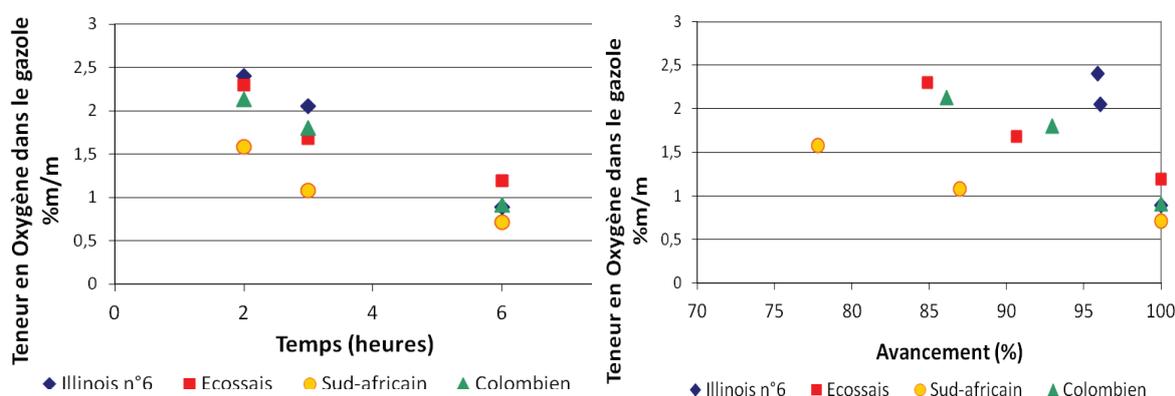


Figure 164 : Teneurs en oxygène de la coupe gazole en fonction du temps (gauche) et de l'avancement (droite) (400°C, 16 MPa).

Les résultats montrent que les teneurs en oxygène sont comprises entre 0.6 et 2.5%/m. A noter que les teneurs en oxygène dans les charbons à l'état initial sont de 16.5%/m (charbon Illinois n°6), 13.9%/m (charbon écossais), 14.1%/m (charbon sud-africain) et 13.6%/m (charbon colombien).

Les teneurs en oxygène du gazole ex-charbon sud-africain sont globalement plus faibles que celles des gazoles issus des autres charbons, ce qui est l'indice d'une meilleure qualité, alors que les rendements dans cette même coupe sont plus faibles. Cela peut être interprété de différentes manières. Tout d'abord, les quantités de gazole ex-sud-africain étant plus faibles, à quantité de catalyseur égale, le rapport entre le nombre de sites catalytiques actifs et le nombre de molécules à traiter est donc en faveur du charbon sud-africain.

D'autre part, il a été montré que la composition macérale contrôlait l'étape de dissolution du charbon. Les compositions élémentaires des différents macéraux ne sont pas constantes d'une charge à l'autre [11,177,186,187]. La vitrinite (macéral le plus réactif) du charbon sud-africain est probablement moins riche en oxygène, ou les oxygènes qui la composent appartiennent à des familles chimiques parmi les plus réactives en hydrotraitement.

Au cours du temps, l'écart entre les valeurs pour les différents charbons tend à se réduire, mais les temps de réaction étudiés ne sont pas assez longs pour constater si on tend vers un minimum ou si la désoxygénation continue de décroître.

Les teneurs en oxygène dans les coupes distillat sous vide (DSV) et résidu sous vide (RSV) sont montrées dans le Tableau 71 pour les essais réalisés à 3h de temps de réaction. Une tendance (peu marquée) d'une teneur accrue avec l'augmentation du point de coupe est constatée, quel que soit le charbon étudié. Ce phénomène de concentration des hétéroatomes est lié aux réactions d'hydrotraitement qui sont d'autant plus aisées que les atomes à éliminer sont accessibles, c'est-à-dire inclus dans des structures plus petites.

	Teneur en oxygène, en %m/m dans la coupe du liquéfiat ex :			
	charbon Illinois n°6	charbon écossais	charbon colombien	charbon sud-africain
Gazole	2.05	1.68	1.80	1.08
Distillat sous vide	2.01	1.75	1.80	1.08
Résidu sous vide	2.08	2.36	2.27	1.48

Tableau 71 : Teneurs en oxygène dans les coupes de distillations issues des liquéfiats des quatre charbons, pour les points à 3h de temps de réaction (400°C, 16 MPa).

3.1.2. Teneur en azote des coupes GO, DSV et RSV

Les teneurs en azote dans les coupes gazoles sont présentées sur la Figure 165. A noter que les teneurs en azote des charbons à l'état initial sont de 1.6%/m (charbon Illinois n°6), 1.7%/m (charbons écossais et colombien) et 2.0%/m (charbon sud-africain). Quel que soit le charbon et le temps de réaction considérés, la coupe gazole a une teneur comprise entre 0.8 et 1.4%/m, ce qui est une amplitude faible vue la sensibilité de la mesure et de la reproductibilité expérimentale.

Il est donc difficile de déduire un ordre de réactivité par rapport au charbon. Il semble tout de même que comme pour l'oxygène, les écarts tendent à se réduire au cours du temps et de plus, les charbons ayant les meilleures performances du point de vue des rendements ne sont pas forcément aussi performants en ce qui concerne la qualité des produits, les hypothèses avancées pour l'oxygène s'appliquant également ici.

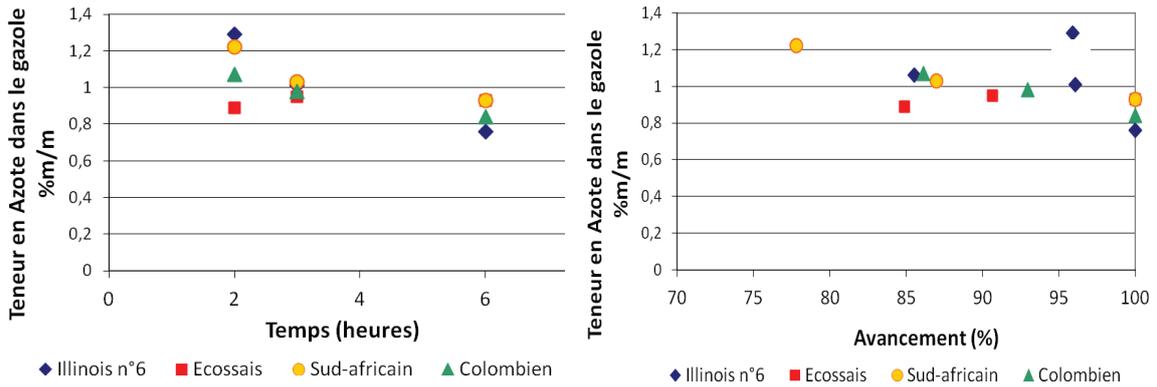


Figure 165 : Teneurs en azote de la coupe gazole en fonction du temps (gauche) et de l'avancement (droite) (400°C, 16 MPa).

En ce qui concerne les teneurs dans les autres coupes, les valeurs sont présentées pour 3h de temps de réaction dans le Tableau 72. Les mêmes conclusions que dans le cas de l'oxygène peuvent être déduites : ce phénomène de concentration des hétéroatomes est lié aux réactions d'hydrotraitement qui sont d'autant plus aisées que les atomes à éliminer sont accessibles, c'est-à-dire inclus dans des structures plus petites.

	Teneur en azote, en %m/m dans la coupe du liquéfiat ex :			
	Illinois n°6	Écosais	Colombien	Sud-africain
Gazole	1.01	0.95	0.98	1.03
Distillat sous vide	1.31	1.07	1.14	1.26
Résidu sous vide	1.56	1.47	1.52	1.58

Tableau 72 : Teneurs en azote dans les coupes de distillations issues des liquéfiats des quatre charbons, pour les points à 3h de temps de réaction (400°C, 16 MPa).

3.1.3. Teneur en soufre des coupes GO, DSV et RSV

Les teneurs en soufre dans les coupes distillat sous vide sont présentées sur la Figure 166.

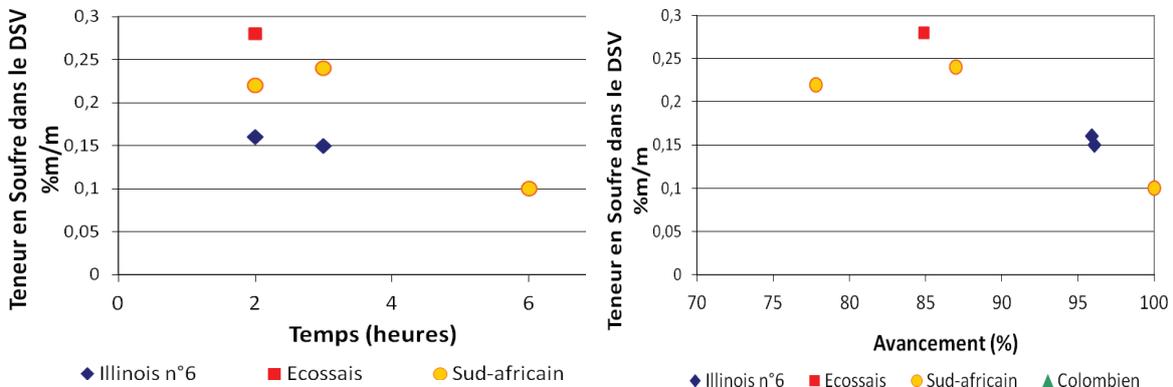


Figure 166 : Teneurs en soufre de la coupe distillat sous vide en fonction du temps (gauche) et de l'avancement (droite) (400°C, 16 MPa).

Pour le soufre, ce n'est pas la coupe gazole qui a été présentée mais la coupe DSV, à cause des problèmes de pollution déjà mentionnés dans les chapitres précédents, et également à cause du fait que pour les autres charbons, les teneurs se sont révélées inférieures à la limite de quantification de la méthode (0.1%*m/m*). C'est également la raison pour laquelle certains points sont absents sur la figure.

Le peu de points expérimentaux semble corroborer les résultats présentés pour l'oxygène et pour l'azote.

3.2. Hydrotraitement

Après avoir présenté les teneurs en hétéroéléments dans les coupes de distillation, cette partie montrera les performances globales d'hydrotraitement. Pour rappel, l'hydrotraitement est calculé comme le rapport entre la quantité d'hétéroéléments contenue dans la fraction "produit d'hydrotraitement : H₂O, CO₂, CO, NH₃ et H₂S" et la quantité d'hétéroéléments dans le charbon initial.

3.2.1. HDO

Les performances d'hydrodésoxygénation (HDO) sont présentées sur la Figure 167. Les valeurs augmentent avec le temps comme avec l'avancement, ce qui rejoint ce qui a été présenté dans les chapitres précédents.

L'ordre de réactivité (charbon sud-africain < charbon écossais < charbon colombien < charbon Illinois n°6) est le même pour l'HDO que pour la conversion. Cela s'explique par la définition de l'HDO. Dans le calcul, deux données interviennent principalement : les concentrations en hétéroéléments dans les fractions, et les masses dédités fractions. L'HDO suit l'ordre observé lors de la conversion car les variations massiques des fractions sont plus significatives que celles des concentrations en hétéroéléments.

Il serait intéressant de proposer une autre définition de l'HDO, qui serait considérée comme le rendement en H₂O+CO₂+CO, mais rapporté à la quantité convertie, et non au charbon. Cela pose le problème de la composition moyenne de cette « fraction de charbon convertie », qui n'est pas disponible. Il serait possible de considérer sa teneur en oxygène comme similaire à celle du charbon de départ, mais le calcul perdrait alors un peu de sa valeur. De plus, ne disposant pas de davantage d'informations sur la spéciation de l'oxygène, ni dans le charbon total, ni dans les macéreaux, il serait difficile de tirer d'autres conclusions que les valeurs en elles-mêmes.

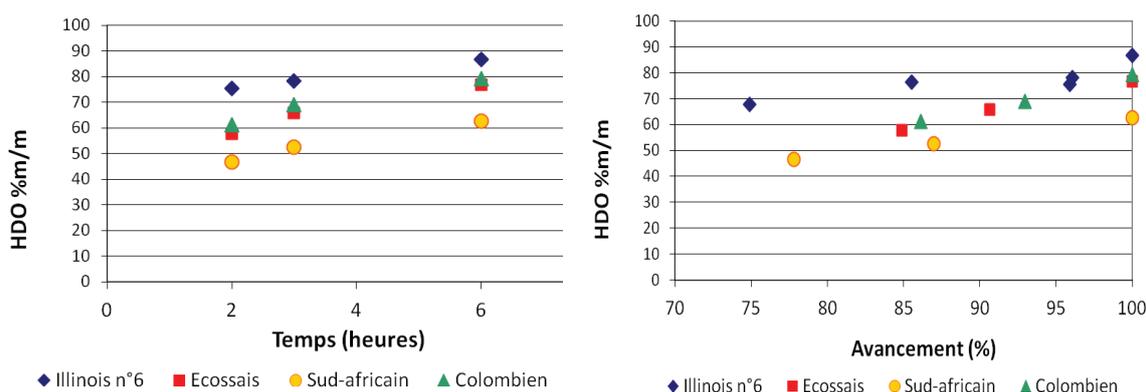


Figure 167 : Hydrodésoxygénation en fonction du temps (gauche) et de l'avancement (droite) (400°C, 16 MPa).

3.2.2. HDN

Les performances de désazotation sont présentées sur la Figure 168. Les valeurs sont comprises entre 10 et 45%/m, ce qui est beaucoup plus faible que l'hydrodésoxygénation, comme cela a déjà été observé dans les chapitres précédents.

En revanche, contrairement à l'hydrodésoxygénation, il n'est pas possible d'établir un ordre de réactivité pour les charbons en HDN. Même si cela avait été le cas, il a été montré la sensibilité de ces calculs aux rendements globaux, et les problèmes rencontrés pour résoudre cette difficulté. On retiendra que la sensibilité du protocole ne permet pas de conclure quant à un impact du type de charbon utilisé à l'HDN.

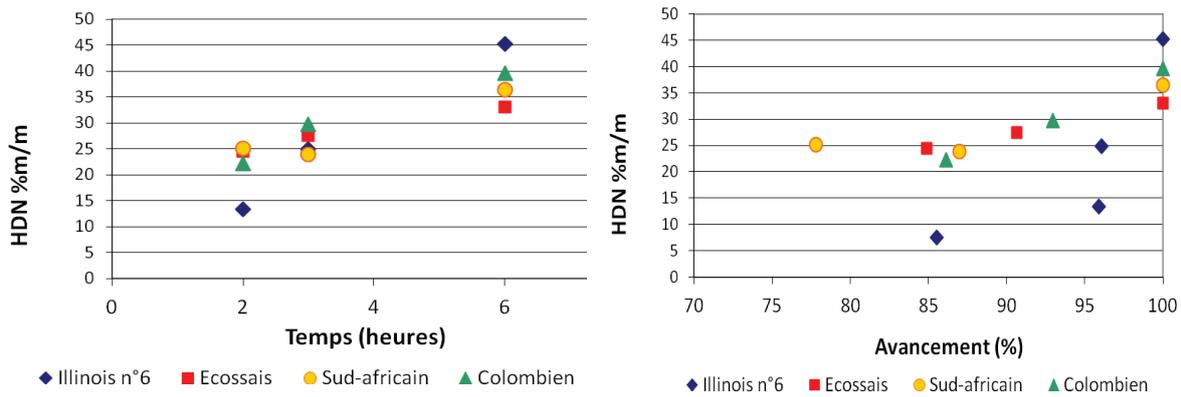


Figure 168 : Hydrodésazotation en fonction du temps (gauche) et de l'avancement (droite) (400°C, 16 MPa).

3.2.3. HDS

Les performances de désulfuration sont présentées sur la Figure 169. Les valeurs sont comprises entre 40 et 80%/m, ce qui est légèrement inférieur à l'HDO, comme cela a déjà été présenté pour les autres chapitres. Le classement charbon sud-africain < charbon écossais < charbon colombien < charbon Illinois n°6 est observé ici, à l'exception d'un point aberrant pour l'écossais à 2h. Là encore, la même discussion que pour l'HDO s'applique.

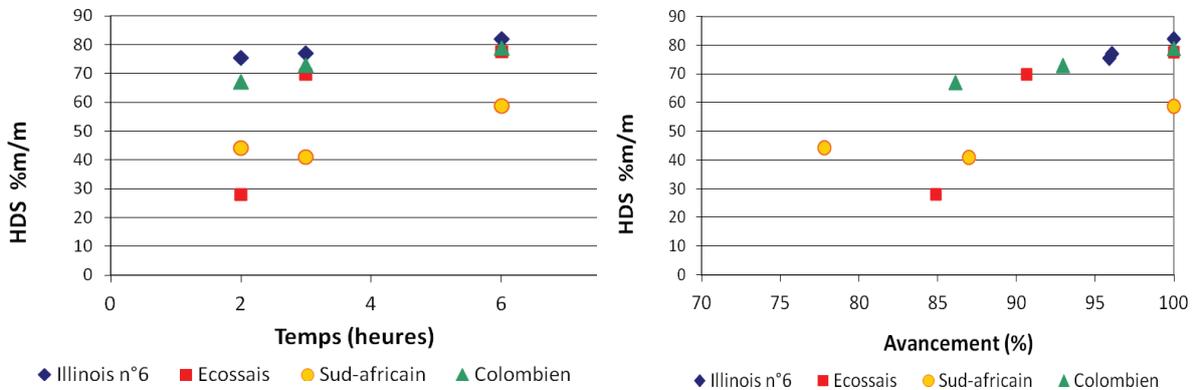


Figure 169 : Hydrodésulfuration en fonction du temps (gauche) et de l'avancement (droite) (400°C, 16 MPa).

3.3. Conclusion

L'impact du type de charbon sur la qualité des produits d'hydroliquéfaction a été abordé de manière superficielle, grâce aux teneurs en hétéroéléments et aux performances d'hydrotraitement. Dans le cas de l'azote et du soufre, l'exploitation des résultats a été limitée par la sensibilité de l'analyse. D'autres techniques comme la fluorescence X ou la chimiluminescence ont été envisagées, mais les quantités de produits nécessaires n'étaient pas toujours disponibles. De même, les spéciations des hétéroéléments n'ont pas été déterminées.

Une étude plus approfondie nécessiterait un fort investissement analytique, et aurait un caractère novateur plus marqué que ce qui a été fait ici, les données de la littérature étant peu nombreuses sur charges réelles.

4. Effets sur les transferts d'hydrogène

Le dernier volet de ce chapitre concerne les transferts d'hydrogène. Comme dans les parties précédentes, la composition du solvant en fin de réaction sera étudiée. Puis les échanges d'hydrogène seront quantifiés, qu'il s'agisse des échanges dus au solvant ou à la phase gaz. Ces données permettront de déduire l'accroissement du rapport atomique H/C pour chaque charbon étudié.

4.1. Composition du solvant

Tout d'abord, la composition du solvant en fin de réaction est indiquée en Figure 170. De manière un peu surprenante de prime abord, les teneurs en tétraline/décalines/naphtalène semblent dépendre de la charge, les formes déshydrogénées étant favorisées dans l'ordre charbon sud-africain < charbon colombien < charbon écossais < charbon Illinois n°6, ce qui est le même ordre que l'ordre de réactivité observé pour la conversion. S'il est possible de concevoir que la nature du charbon impacte l'équilibre thermodynamique entre ces espèces, le fait de retrouver un « ordre » lié à la conversion est un peu déroutant.

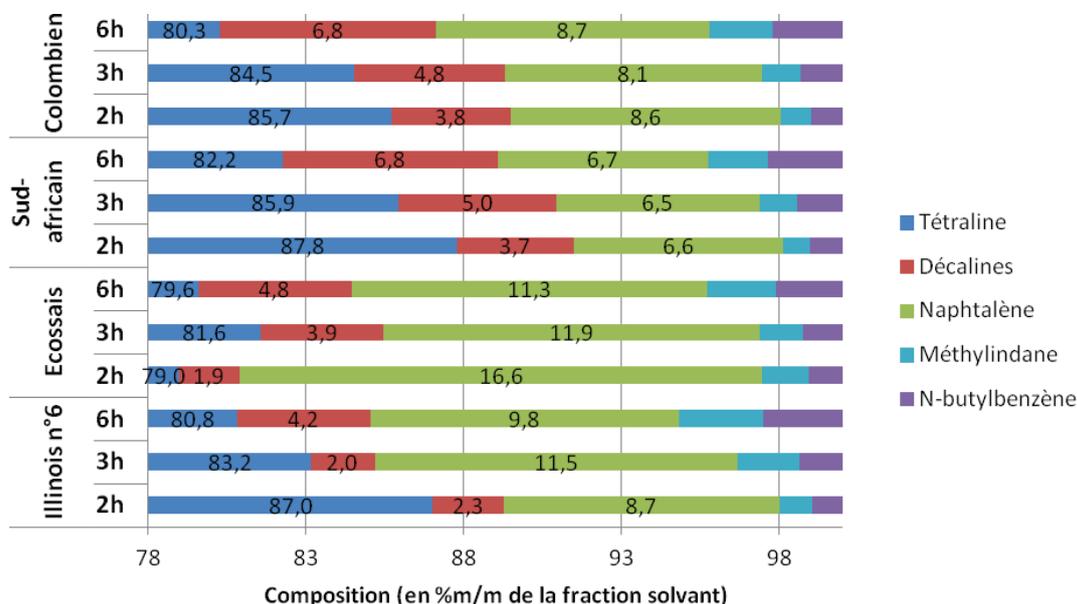


Figure 170 : Composition de la fraction solvant (400°C, 16 MPa).

Il est toutefois possible d'avancer quelques hypothèses : la conversion est proportionnelle à la production d'H₂O et d'H₂S qui ont un rôle sur l'inhibition du catalyseur, qui lui-même impacte les transferts d'hydrogène (mais pas l'équilibre thermodynamique, supposé dans les parties précédentes).

être atteint). De plus, l'équilibre thermodynamique est sensible à la pression partielle d'hydrogène, qui n'est pas rigoureusement la même puisque la production de gaz est variable d'une charge à l'autre.

A noter également que les pertes opératoires sur le solvant augmentent les incertitudes sur sa composition, incertitudes qui n'ont pas été déterminées de manière rigoureuse. Cependant, cela ne suffit pas à expliquer la totalité des résultats, car les teneurs en méthylindane et n-butylbenzène ont quant à elles un comportement attendu, c'est-à-dire uniquement sensibles au temps.

4.2. Échanges d'hydrogène

4.2.1. Hydrogène échangé par le solvant

Il vient d'être montré que le type de charbon utilisé a un impact sur la composition du solvant en fin de réaction, et notamment sur les répartitions entre formes hydrogénées et déshydrogénées. Ce phénomène induit un impact de la charge sur la participation du solvant dans les échanges d'hydrogène, ce que quantifie le Tableau 73. Si le solvant change de rôle pour passer globalement de donneur à accepteur d'hydrogène en fonction de la charge considérée, il convient de nuancer les propos : les quantités échangées par le solvant sont de l'ordre de 0.5g d'hydrogène par essai (pour 70g de charbon), ce qui est peu par rapport à la consommation d'hydrogène gazeux de l'ordre de 2 à 5g pour 100g de charbon dmmf.

Charbon	Temps de réaction (heures)	Masse relative de solvant en fin de réaction (g)	Effet sur l'hydrogénation
Illinois n°6	2h	-0.09	Donneur
	3h	-0.26	
	6h	-0.17	
Écossais	2h	-0.29	Donneur
	3h	-0.44	
	6h	-0.20	
Colombien	2h	-0.09	Neutre
	3h	-0.03	
	6h	0.06	
Sud-africain	2h	-0.03	Neutre à consommateur
	3h	0.04	
	6h	0.13	

Tableau 73 : Quantités d'hydrogène échangées par le solvant en fin de réaction, pour les quatre charbons (400°C, 16 MPa).

4.2.2. Consommation d'hydrogène gazeux

Le deuxième acteur dans l'hydrogénation est l'hydrogène de la phase gaz. La consommation d'H₂ gazeux, déduction faite de la quantité ayant servi à hydrogéner le solvant, est présentée en Figure 171. Comme mentionné à l'instant, ces consommations sont de l'ordre de 2 à 5g pour 100g de charbon dmmf. Pour un temps donné, l'intervalle incluant les quatre consommations est de l'ordre du gramme d'hydrogène pour 100g dmmf, ce qui est faible. Néanmoins, un ordre concernant la consommation d'hydrogène se dégage : charbon sud-africain < charbon écossais < charbon colombien < charbon Illinois n°6. Cette dépendance au type de charbon s'explique par le fait que plus la conversion est importante, plus la demande en hydrogène pour stabiliser les molécules produites est importante, augmentant ainsi la consommation globale, donc la consommation d'hydrogène gazeux (qui représente la majeure partie de la consommation d'hydrogène globale).

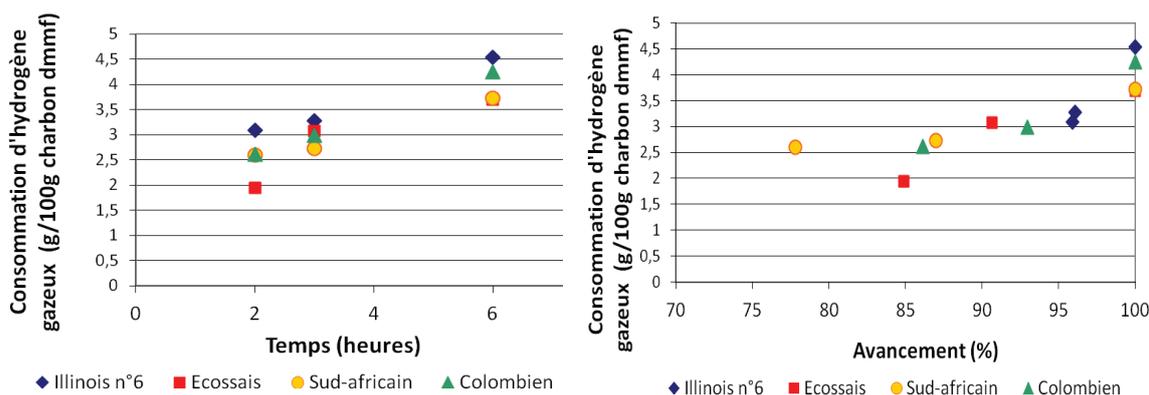


Figure 171 : Consommation d'hydrogène gazeux, en fonction du temps (à gauche), et de l'avancement (à droite), pour les quatre charbons (400°C, 16 MPa).

4.2.3. Incorporation d'hydrogène dans les produits (hydrotraitement inclus)

La somme de la participation du solvant et de la participation de la phase gaz dans l'hydrogénation des produits est présentée sur la Figure 172. Les tendances sont sensiblement les mêmes que celles de la Figure 171, ce qui s'explique par la faible participation du solvant dans les échanges. A noter que cette consommation d'hydrogène permet d'hydrogéner les produits ex-charbon, et également de former les produits d'hydrotraitement : H_2O , NH_3 et H_2S .

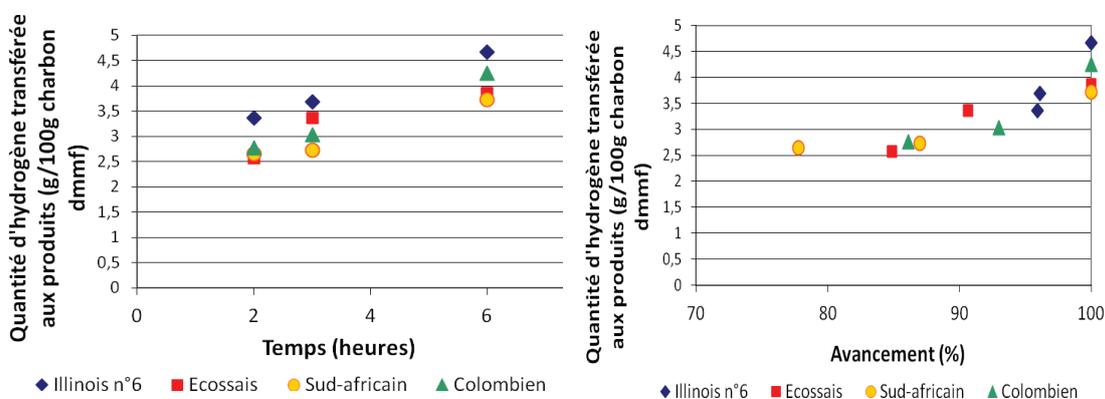


Figure 172 : Incorporation d'hydrogène dans les produits (hydrotraitement inclus) (400°C, 16 MPa).

4.2.4. Accroissement du rapport H/C de la fraction 230°C+

Pour avoir un aperçu de la qualité des produits en termes de quantité d'hydrogène transféré, il est intéressant d'évaluer les ratios atomiques H/C de la fraction 230°C+ (obtenus par calcul, en pondérant les ratios par les rendements). Le Tableau 74 présente ces ratios, ainsi que les variations (accroissements) par rapport au rapport H/C atomique du charbon utilisé.

Les ratios H/C atomiques sont de l'ordre de 1.0, ce qui est plus élevé que ceux des charbons (0.7 à 0.9). A titre informatif, un carburant actuel a un rapport de l'ordre de 1.8 à 2.0.

Alors que les rapports des charbons varient assez fortement, ceux des fractions 230°C+ sont assez stables. Cela s'explique peut-être par le fait qu'en moyenne, l'équilibre thermodynamique entre les aromatiques et les naphènes dans les conditions de température (400°C) et de pression (16 MPa) est atteint.

Charbon	Temps de réaction (heures)	Rapport H/C atomique dans la fraction 230°C+	Accroissement en % par rapport au rapport H/C atomique du charbon
Illinois n°6	2h	1.03	6.7
	3h	1.08	11.0
	6h	1.15	18.1
Écossais	2h	1.03	27.1
	3h	1.09	34.7
	6h	1.12	38.2
Colombien	2h	1.05	28.1
	3h	1.07	30.5
	6h	1.14	39.5
Sud-africain	2h	0.96	34.8
	3h	1.03	44.8
	6h	1.05	48.5

Tableau 74 : Évolution des ratios molaires H/C dans la fraction 230°C+ pour les quatre charbons.

Conclusion

Quatre charbons ont été étudiés dans ce chapitre : le charbon Illinois n°6, qui avait servi précédemment pour étudier plusieurs effets (conditions opératoires et interactions solvant-phase gaz-catalyseur), un charbon écossais, un charbon colombien et un charbon sud-africain. Ces quatre charbons sont caractérisés par des compositions élémentaires variées (teneurs en soufre de 0.6 à 3%*m/m*), des compositions physiques variées (teneur en cendres de 0.3 à 11%*m/m*) et des compositions macérales variées (teneurs en inertinite de 8 à 56%*v/v*).

Ces quatre charbons ont été liquéfiés à 400°C, 16 MPa, avec de la tétraline en rapport massique de 1.5/1, et avec un catalyseur NiMo/Al₂O₃ en rapport massique de 0.24/1, à trois temps de réaction : 2h, 3h et 6h.

L'impact du type de charbon sur la conversion est étroitement corrélé à la composition macérale du charbon. Ainsi, la dissolution de la vitrinite et de l'exinite est rapide, alors que celle de l'inertinite est beaucoup plus lente. La transformation des produits primaires issus de la dissolution n'a pas montré de variation significative en fonction de la charge, probablement parce que les macéraux des différents charbons ont un squelette hydrocarboné relativement proche. En revanche, un impact fort a été établi concernant les rendements en HL/AS/PAS. Ces rendements sont très sensibles aux réactions d'hydrotraitement, ce qui indique que les macéraux des différents charbons ont probablement des compositions hétéroatomiques très différentes. Pour approfondir les résultats, davantage de données expérimentales seraient nécessaires comme couvrir plus de temps de réaction, utiliser plus de charges, ou encore effectuer des essais directement à partir de macéraux.

L'impact du type de charbon sur la qualité des produits a aussi été esquissé, avec l'analyse des teneurs en oxygène, azote et soufre dans les coupes de distillation et le calcul des performances d'hydrotraitement correspondantes. De nombreuses perspectives sont possibles : la spéciation des hétéroéléments, à la fois dans les charbons et dans les produits, apporterait beaucoup de compréhension. Si la littérature présente des travaux à ce sujet, très peu proposent des études sur charges réelles, et encore moins utilisent des techniques analytiques de pointe.

Enfin, les transferts d'hydrogène ont été étudiés, permettant de quantifier les consommations d'hydrogène et d'évaluer l'impact de la charge sur les équilibres d'hydrogénation et de déshydrogénation.