

Impact des conditions opératoires

Sommaire

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

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

Introduction

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1. Effets des catalyseurs et du temps de réaction

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

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

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

1.1.1. Impact sur la conversion

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

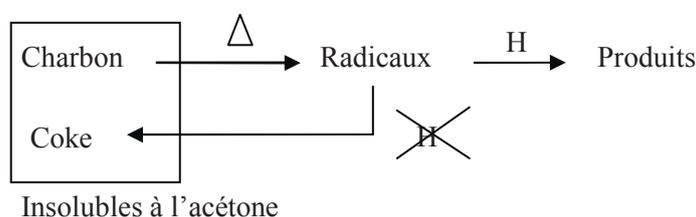


Figure 60 : Schéma simplifié du mécanisme de dissolution du charbon.

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

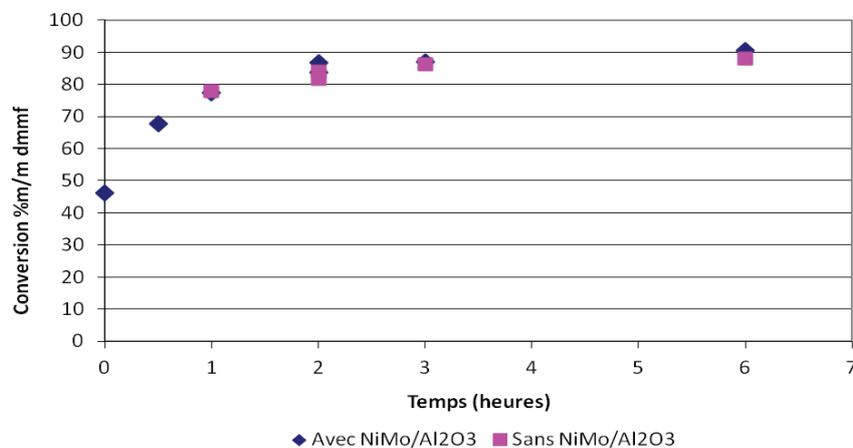


Figure 61 : Impact du catalyseur NiMo/Al₂O₃ sur la conversion de l'Illinois n°6, à 400°C, 16 MPa.

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

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

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

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

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

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

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

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

1.1.2. Structure de rendement

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

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

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

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

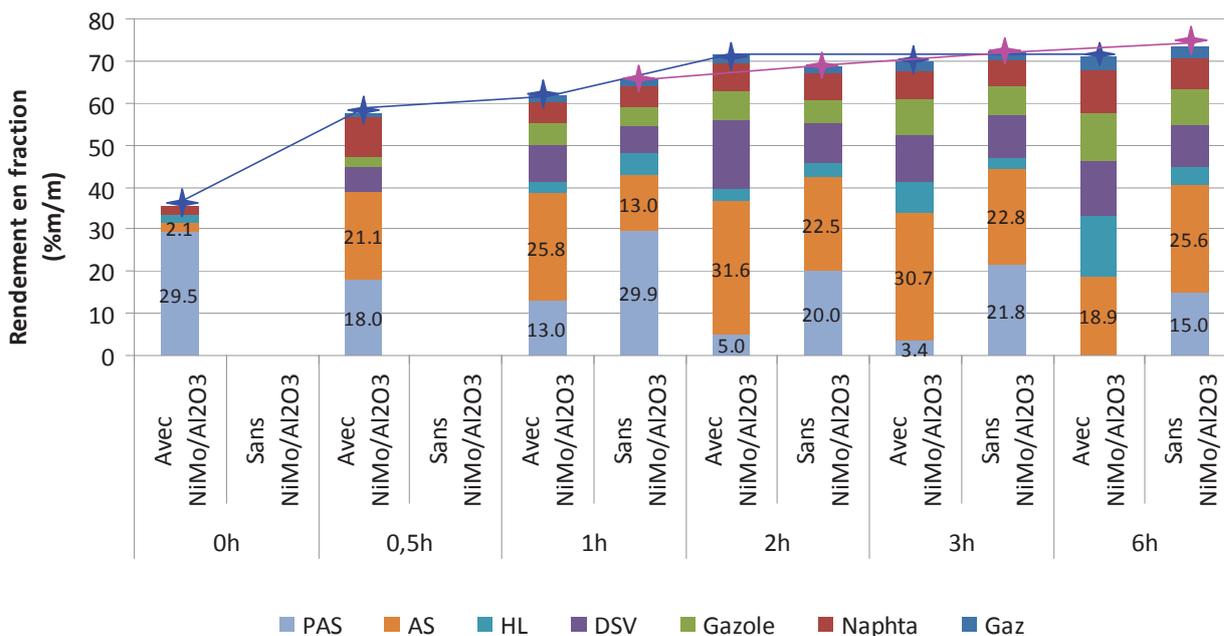


Figure 62 : Impact du catalyseur NiMo/Al₂O₃ sur les structures de rendement dans l'hydroliquéfaction du charbon Illinois n°6, à 400°C et 16 MPa

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

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

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

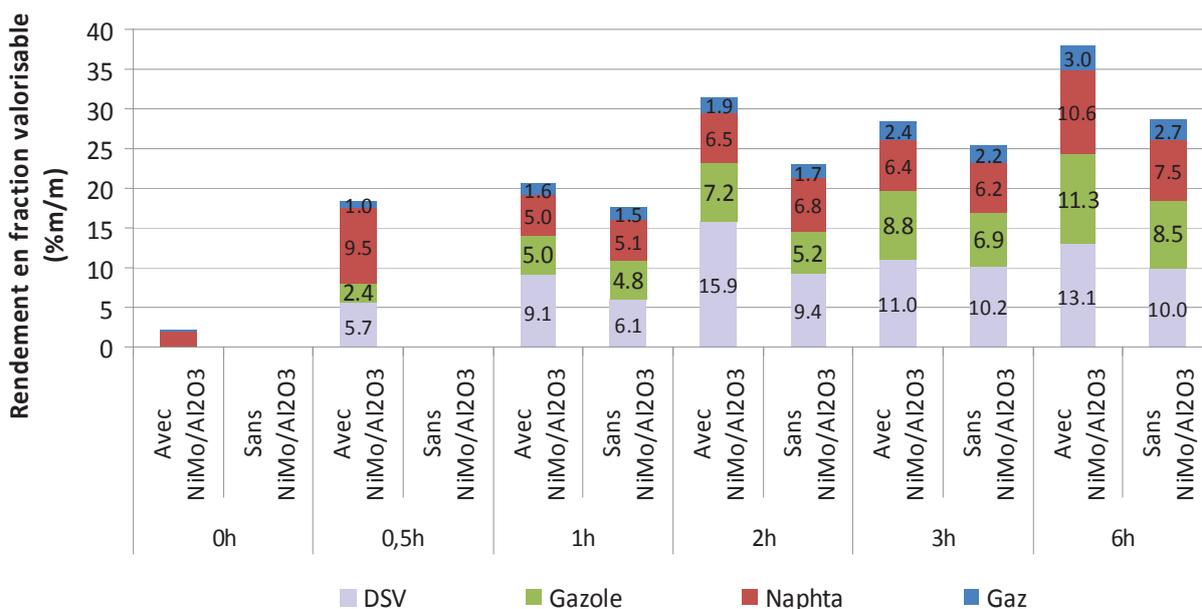


Figure 63 : Impact du catalyseur NiMo/Al₂O₃ sur les rendements en fractions valorisables dans l'hydroliquéfaction du charbon Illinois n°6, à 400°C et 16 MPa.

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

1.1.3. Conclusion

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

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

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

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

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

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

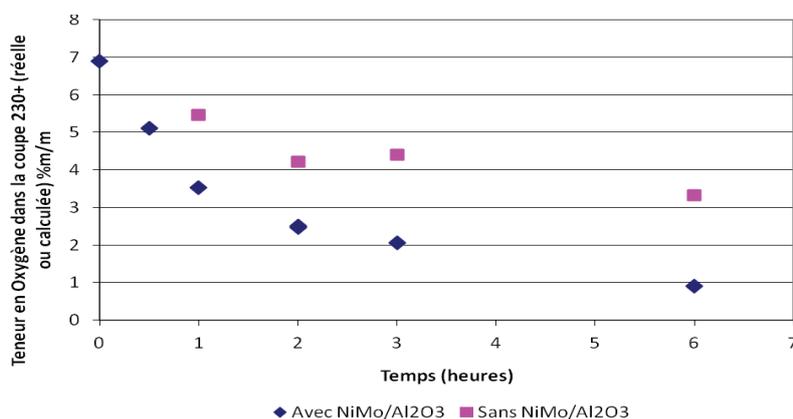


Figure 64 : Impact du catalyseur NiMo/Al₂O₃ et du temps de réaction sur la teneur en oxygène de la coupe 230°C+ (charbon Illinois n°6, 400°C, 16 MPa).

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

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

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

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

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

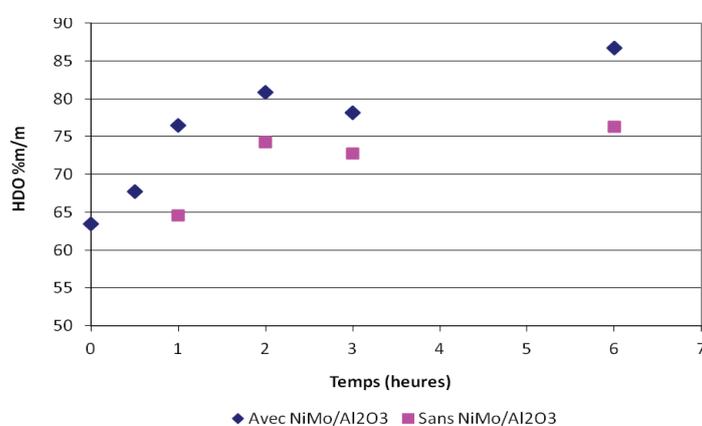


Figure 65 : Impact du catalyseur NiMo/Al₂O₃ sur l'hydrodesoxygénation - Hydroliquéfaction du charbon Illinois n°6, à 400°C et 16 MPa.

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

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

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

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

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

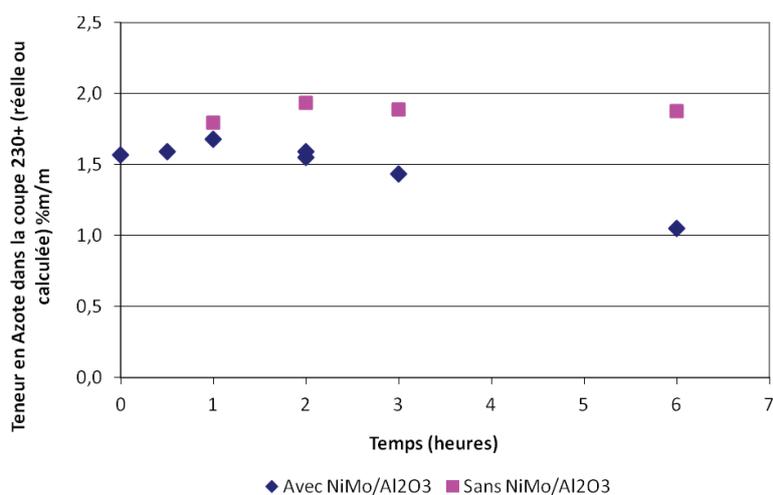


Figure 66 : Impact du catalyseur $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et du temps de réaction sur la teneur en azote de la coupe $230^\circ\text{C}+$ (charbon Illinois n°6, 400°C et 16 MPa).

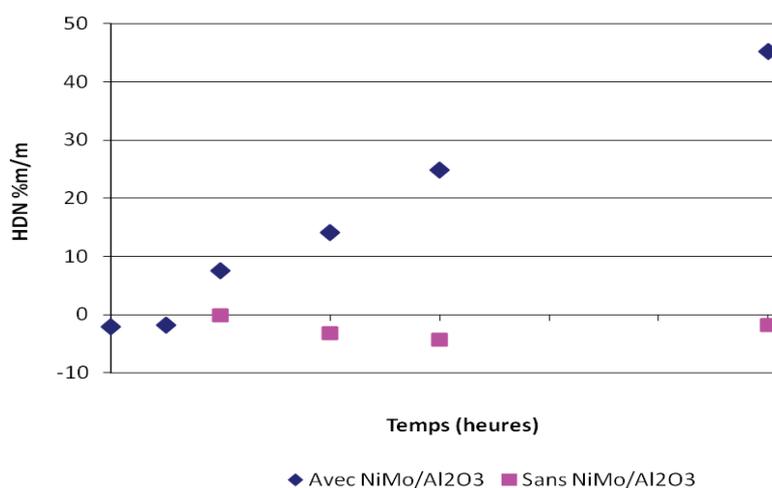


Figure 67 : Impact du catalyseur $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sur l'hydrodésazotation - Hydroliquéfaction du charbon Illinois n°6, à 400°C et 16 MPa.

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

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

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

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

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

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

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

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

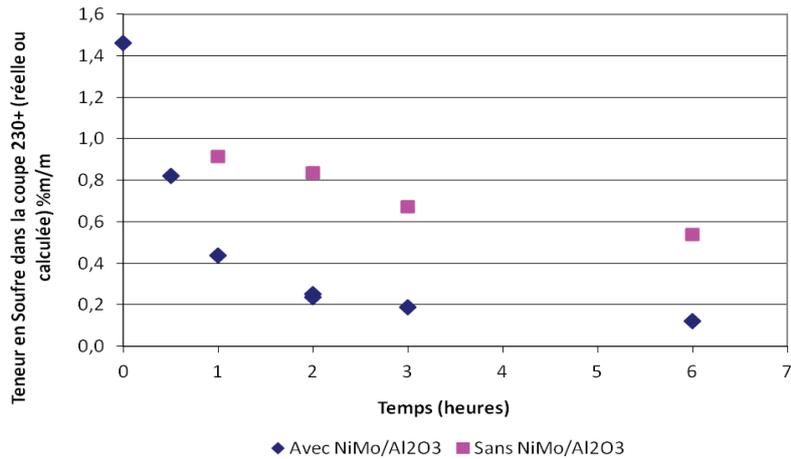


Figure 68 : Impact du catalyseur $NiMo/Al_2O_3$ et du temps de réaction sur la teneur en soufre de la coupe $230^\circ C+$ (charbon Illinois n°6, $400^\circ C$, 16 MPa).

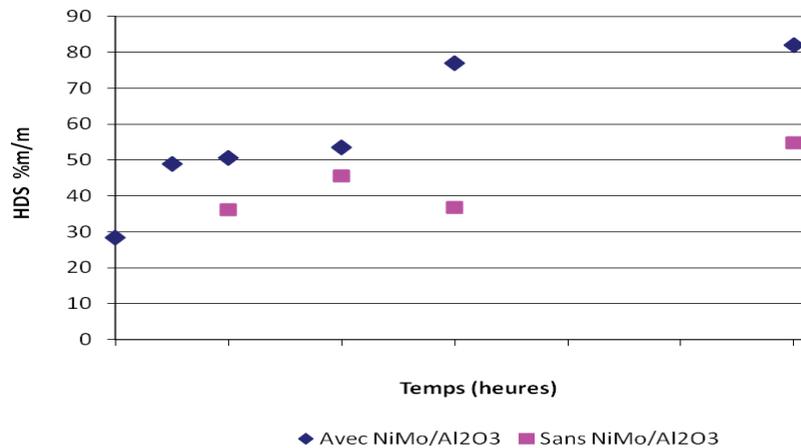


Figure 69 : Impact du catalyseur $NiMo/Al_2O_3$ sur l'hydrodésulfuration - Hydroliquéfaction du charbon Illinois n°6, à $400^\circ C$ et 16 MPa.

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

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

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

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

1.3.1. Composition du solvant

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

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

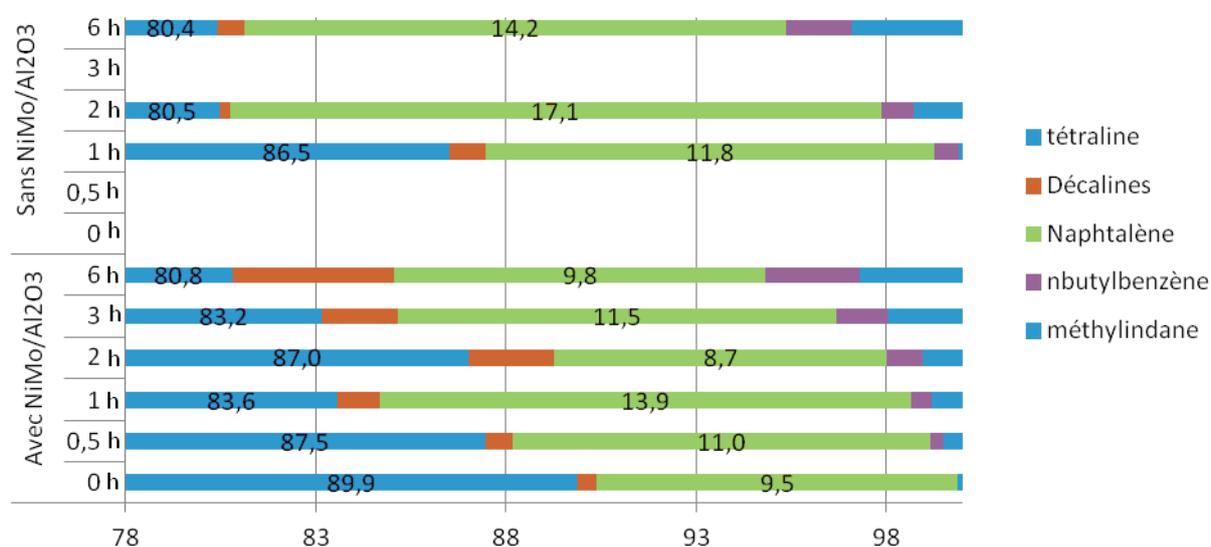


Figure 70 : Composition de la fraction solvant en fonction du temps de réaction et de la présence de NiMo/Al₂O₃. Hydroliquéfaction du charbon Illinois n°6, à 400°C et 16 MPa.

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

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

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

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

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

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

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

1.3.2. Hydrogénation

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

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

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

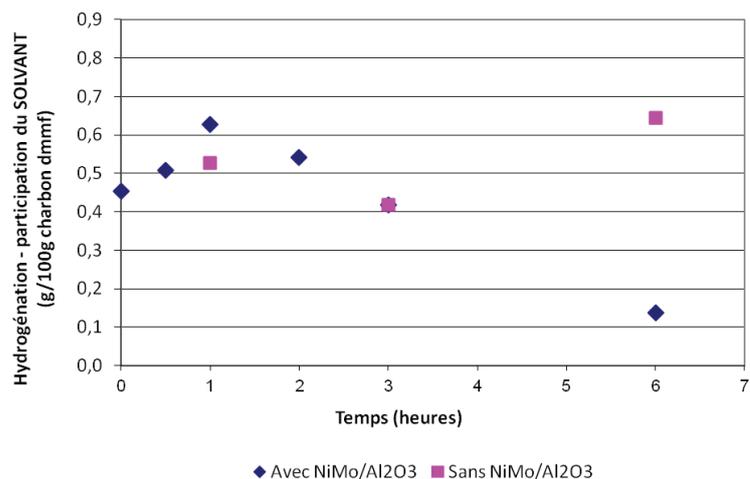


Figure 71 : Quantités d'hydrogène transférées du solvant vers les produits ex-charbon en fonction du temps de réaction et de la présence de NiMo/Al₂O₃. (charbon Illinois n°6, 400°C et 16 MPa).

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

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

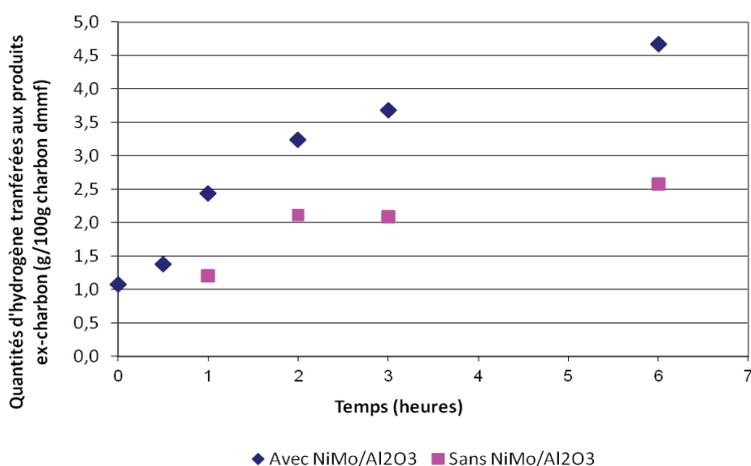


Figure 72 : Quantités totales (solvant+phase gaz) d'hydrogène transférées vers les produits ex-charbon en fonction du temps de réaction et de la présence de NiMo/Al₂O₃. (charbon Illinois n°6, 400°C et 16 MPa).

1.4. Impact de la matière minérale

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

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

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

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

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



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

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

1.4.1. Protocole de déminéralisation du charbon

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

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

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

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

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

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

1.4.2. Caractérisation du charbon déminéralisé

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.4.3. Impact sur le bilan matière

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

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

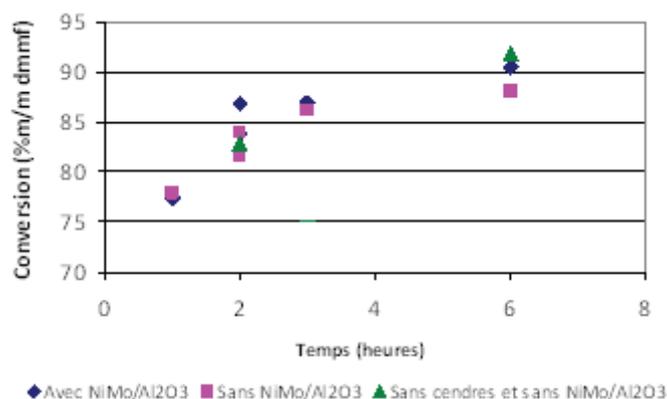


Figure 73 : Impact des cendres sur la conversion. Liquéfaction du charbon Illinois n°6, à 400°C et 16 MPa.

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

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

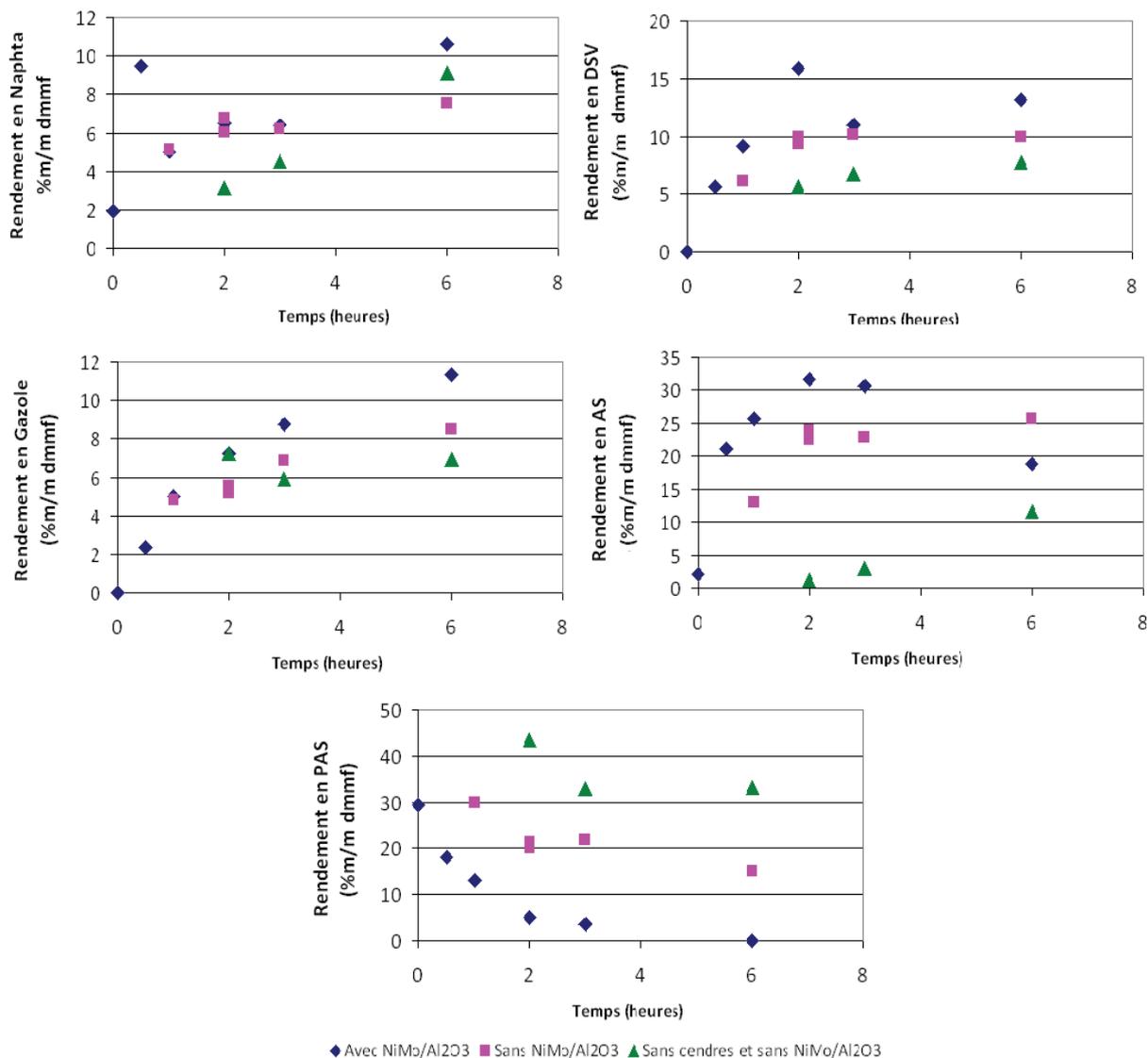


Figure 74 : Impact des cendres sur les rendements. Hydroliquéfaction du charbon Illinois n°6, à 400°C et 16 MPa.

1.4.4. Impact sur la qualité des produits

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

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

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

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

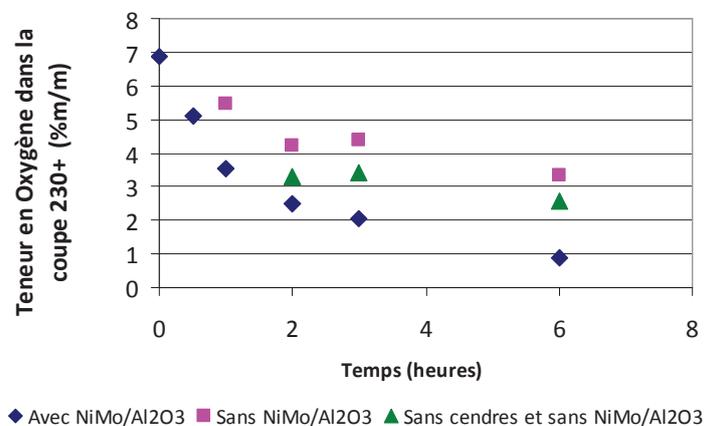


Figure 75: Impact des cendres sur la teneur en oxygène dans la coupe 230°C+ (charbon Illinois n°6, 400°C et 16 MPa).

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

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

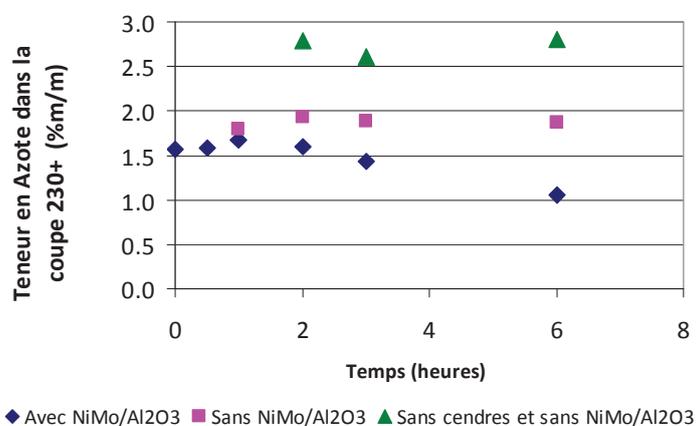


Figure 76 : Impact des cendres sur la teneur en azote de la coupe 230°C+ (charbon Illinois n°6, 400°C et 16 MPa).

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

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

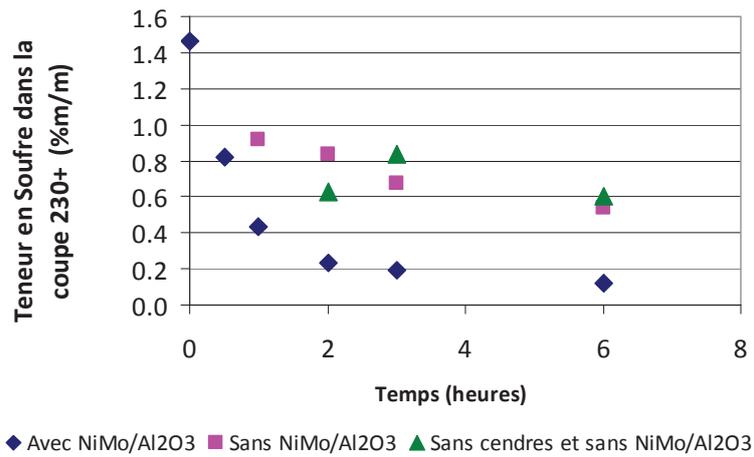


Figure 77 : Impact des cendres sur la teneur en soufre dans la coupe 230°C+ (charbon Illinois n°6, 400°C, 16 MPa).

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

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

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

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

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

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

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

2. Effet de la température

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

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

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

2.1. Impact sur le bilan matière

2.1.1. Impact sur la conversion

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

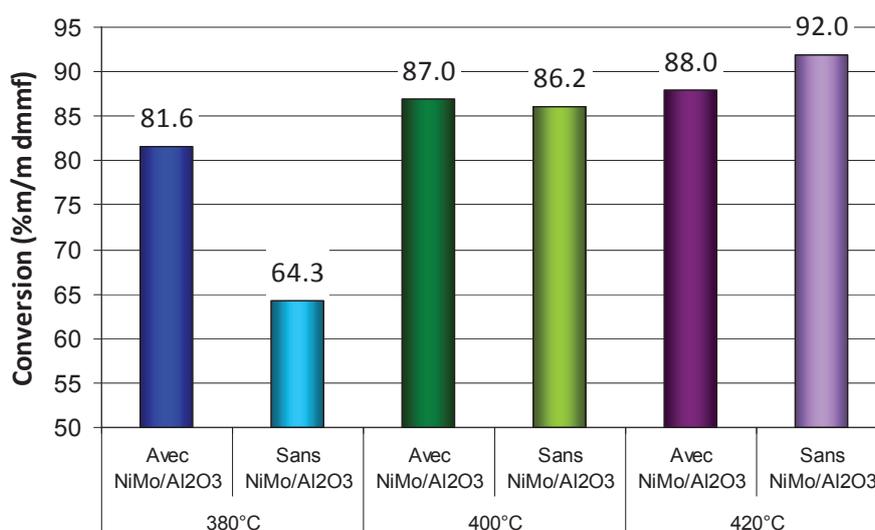


Figure 78 : Impact de la température sur la conversion (charbon Illinois n°6, 16 MPa et 3h).

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

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

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

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

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

2.1.2. Structure de rendement

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

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

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

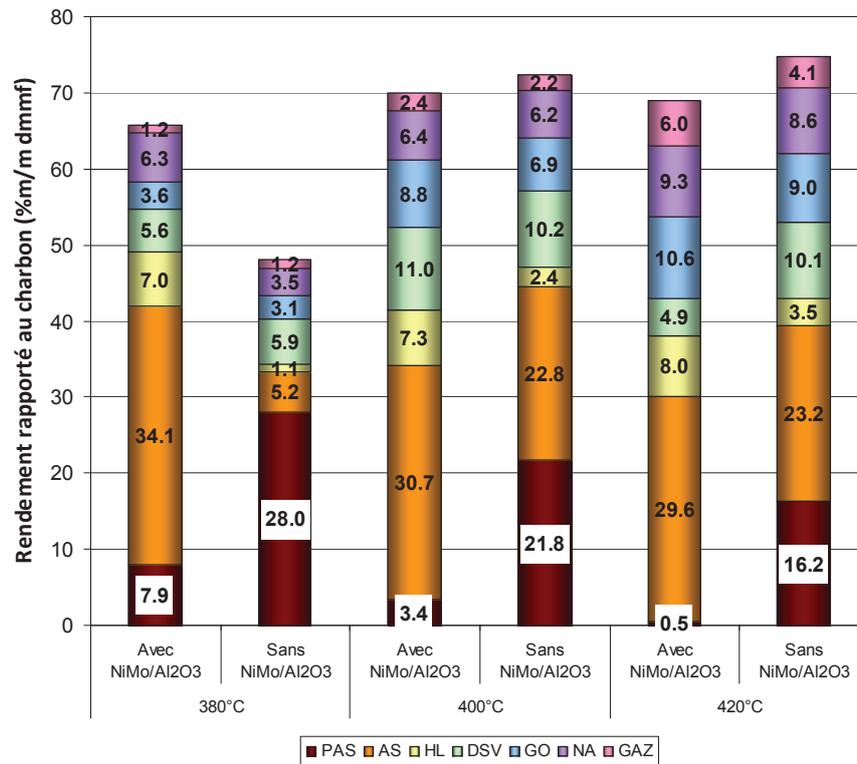


Figure 79 : Impact de la température sur les structures de rendement (charbon Illinois n°6, 16 MPa, 3h).

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

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

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

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

2.2. Effets sur la qualité des produits

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

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

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

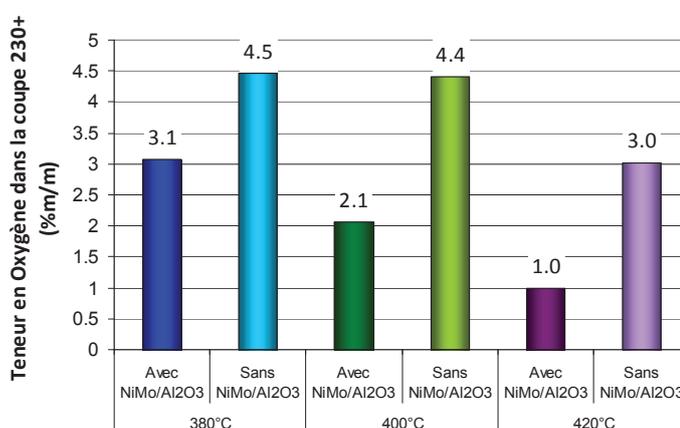


Figure 80 : Impact de la température sur la teneur en oxygène de la fraction 230°C+ (charbon Illinois n°6, 16 MPa et 3h).

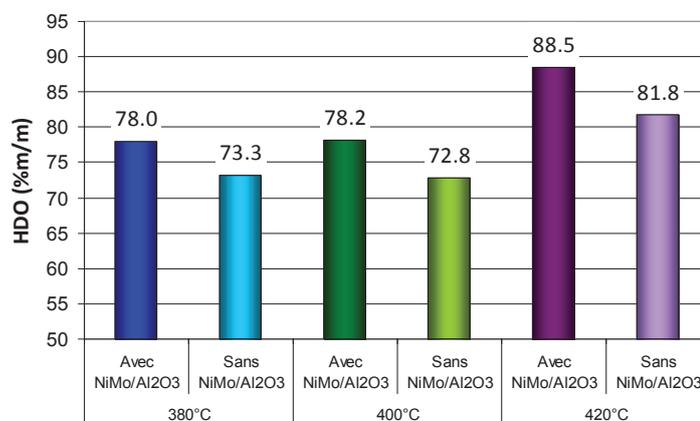


Figure 81 : Impact de la température sur l'hydrodésoxygénation (charbon Illinois n°6, 16 MPa et 3h).

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

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

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

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

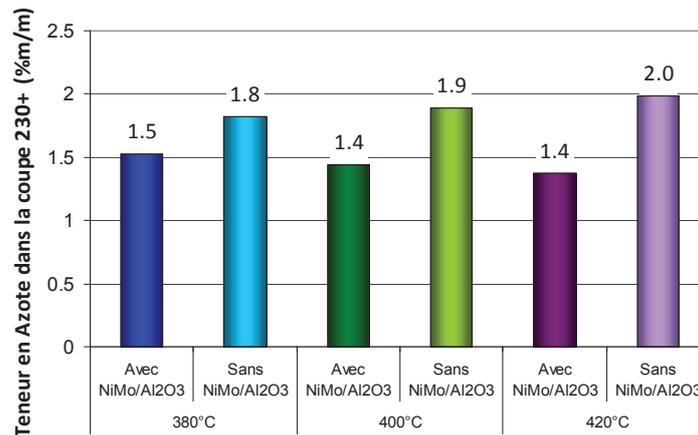


Figure 82 : Impact de la température sur la teneur en azote de la fraction 230°C+ (charbon Illinois n°6, 16 MPa, 3h).

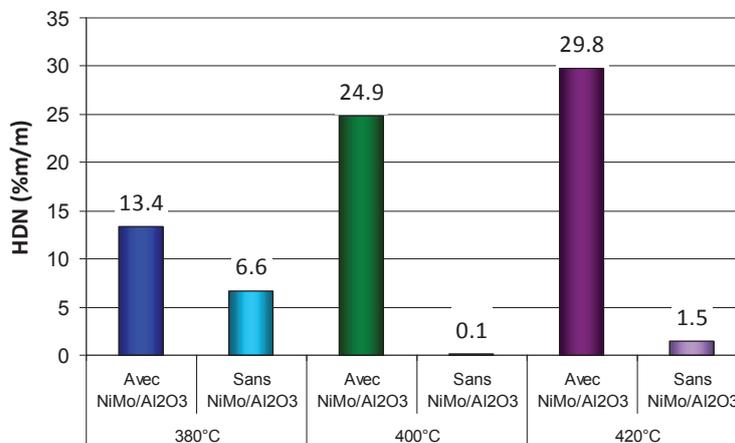


Figure 83 : Impact de la température sur l'hydrodésazotation (charbon Illinois n°6, 16 MPa, 3h).

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

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

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

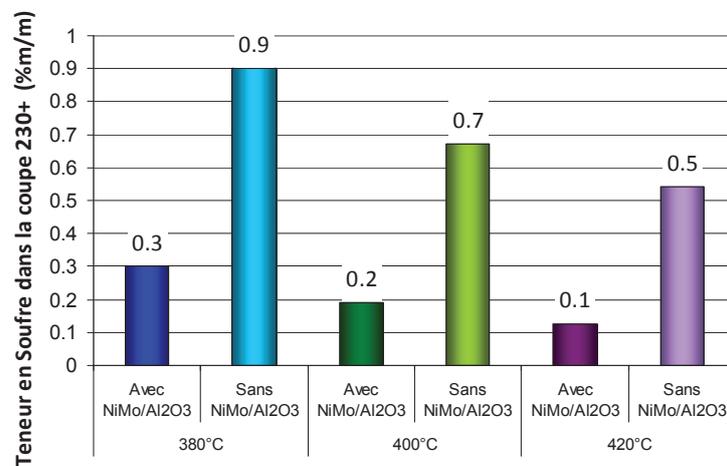


Figure 84 : Impact de la température sur la teneur en soufre de la fraction 230°C+ (charbon Illinois n°6, 16 MPa, 3h).

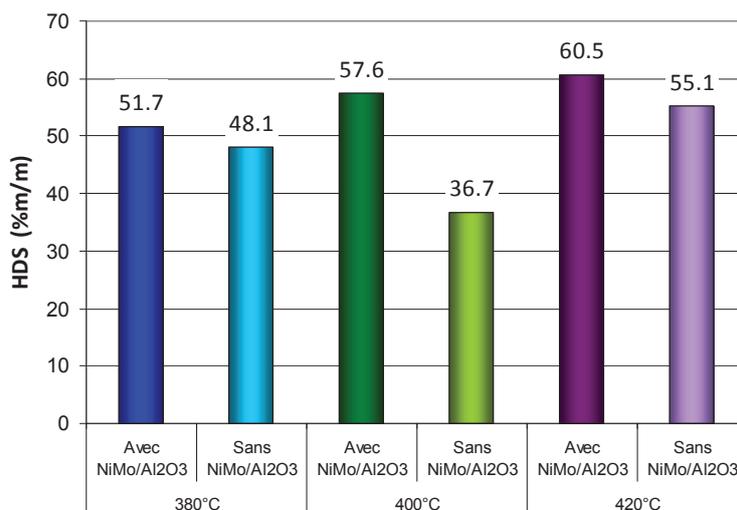


Figure 85 : Impact de la température sur l'hydrodésulfuration (charbon Illinois n°6, 16 MPa, 3h).

2.3. Effets sur les transferts d'hydrogène

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

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

2.3.1. Composition du solvant

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

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

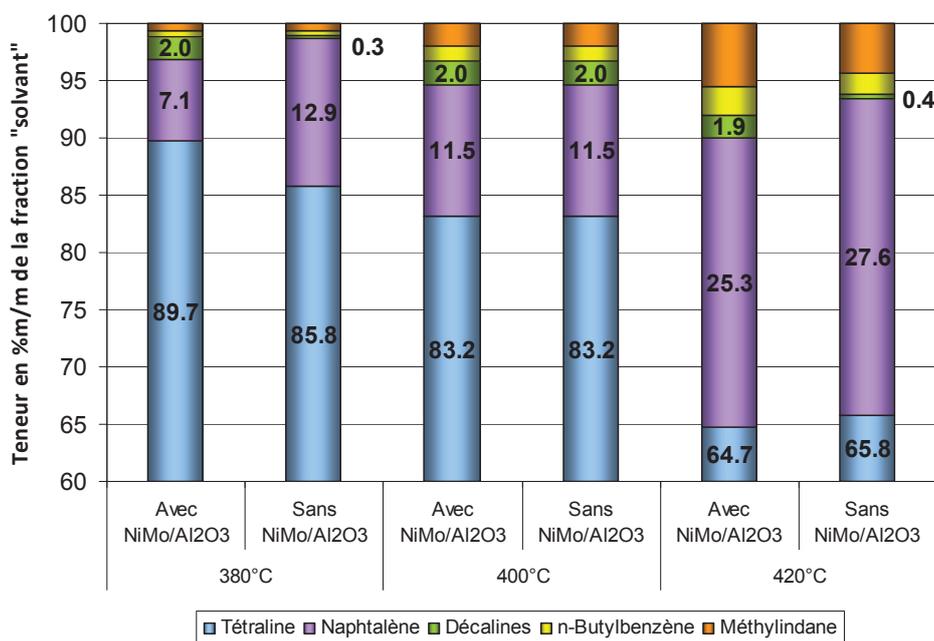


Figure 86 : Impact de la température sur la composition de la fraction "solvant" (charbon Illinois n°6, 16 MPa, 3h).

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

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

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

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

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

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

2.3.2. Hydrogénation

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

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

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

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

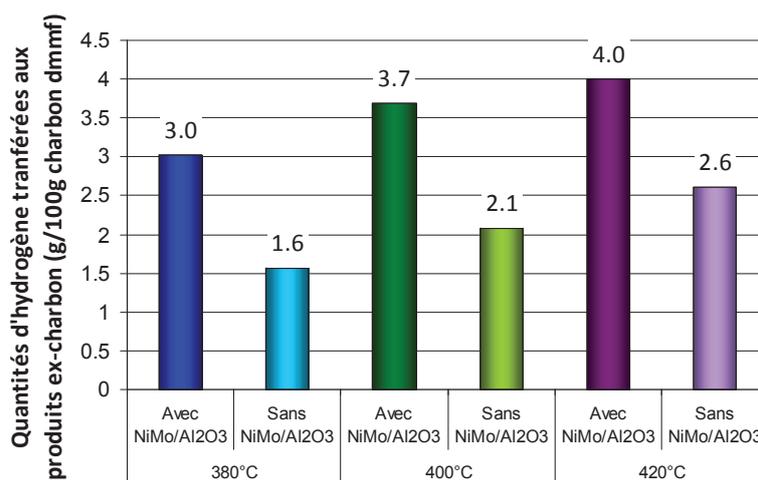


Figure 87 : Impact de la température sur la quantité d'hydrogène transférée aux produits ex-charbon (charbon Illinois n°6, 16 MPa, 3h).

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

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

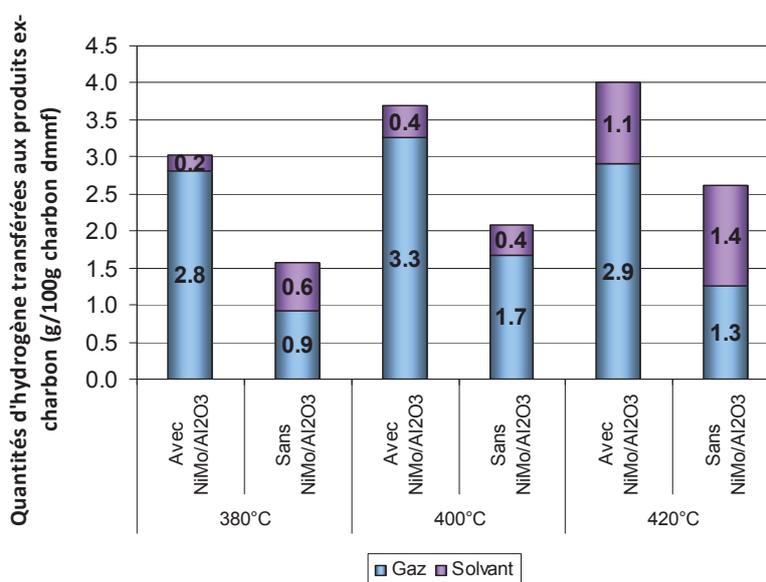


Figure 88 : Impact de la température sur la quantité d'hydrogène transférée aux produits ex-charbon, participations respectives de l'H₂ gaz et du solvant (charbon Illinois n°6, 16 MPa, 3h).

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

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

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

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

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

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

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

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