

# Production des liquéfiats de charbon

---

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

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

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

## 1.1. Description de l'unité

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

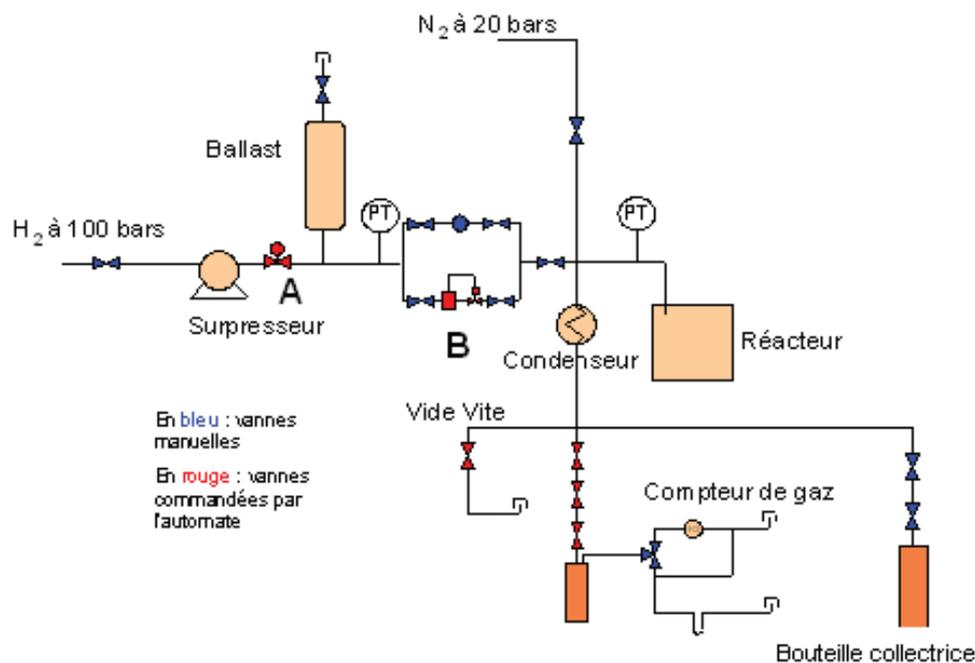


Figure 45 : Schéma simplifié de l'unité U547.

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

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

Le refroidissement est assuré par un vortex d'air de débit 170 Nm<sup>3</sup>/h (20°C, 1 atm.) passant entre la chemise et le corps métallique de l'unité. Le temps de chauffe dépend fortement des paramètres PID employés. Après optimisation de ceux-ci, pour une consigne de température de 400°C, le temps de chauffe est de 22 min. Le refroidissement est de l'ordre de 30°C/min sur les premiers 200°C de refroidissement. Il permet donc de diminuer la température de consigne en dessous de 200°C en moins de 8 min.

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

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

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

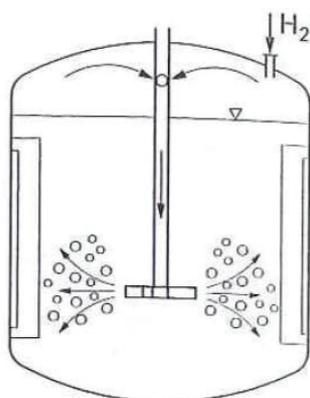


Figure 46 : Principe du mobile auto-aspirant.



Figure 47 : Photographie du réacteur U547.

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

## 1.2. Les réactifs

Pour un essai standard d'hydroliquéfaction, la charge est composée de 70 g de charbon (broyé à 250  $\mu\text{m}$  et séché), 105 g de solvant et, si nécessaire, 15 g de catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré. Ces quantités ont été optimisées d'une part afin de produire des quantités de liquéfiat suffisantes pour effectuer le post-traitement et les analyses associées, et d'autre part afin de laisser suffisamment de ciel gazeux dans le réacteur pour ne pas limiter les réactions. Le rapport massique solvant/charbon est de 1.5 et permet une bonne mouillabilité du charbon par le solvant.

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

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

Tableau 22 : Principales caractérisations des charbons.

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

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

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

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

Tableau 23 : Caractéristiques des solvants utilisés.

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

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

### 1.3. Protocole opératoire

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

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

## 2. Préparation et séparation des produits

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

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

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

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

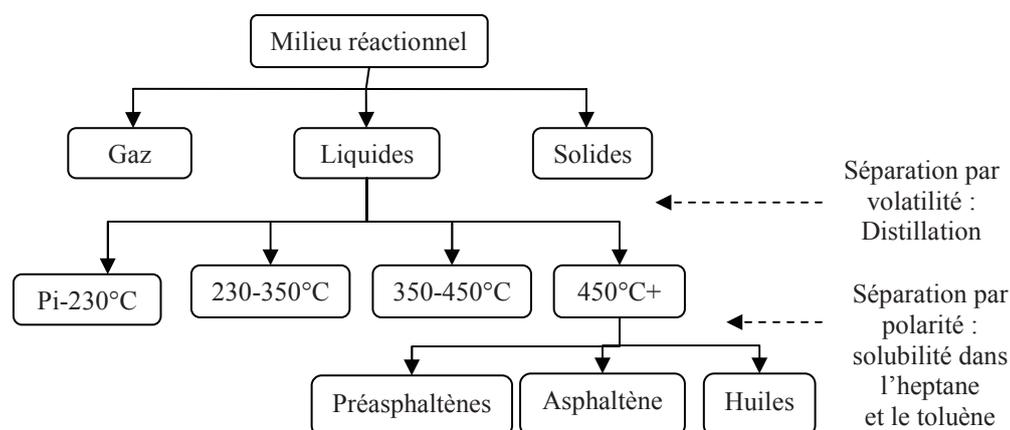


Figure 48 : Schéma simplifié de la maquette de préparation et séparation des produits.

## 2.1. Déchargement des gaz

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

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

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

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

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

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

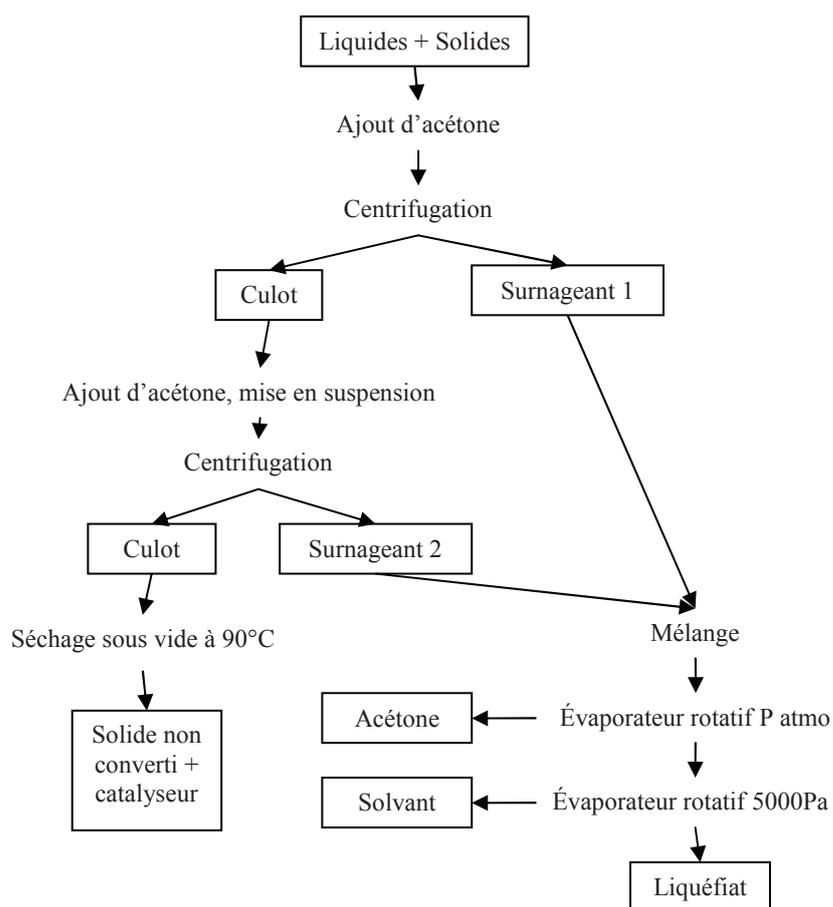


Figure 49 : Schéma du protocole de préparation des liquéfiats.

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

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

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

Les liquides collectés dans le ballon subissent pour leur part une évaporation afin d'enlever le solvant de lavage (acétone) et une partie du solvant d'hydroliquéfaction (tétraline dans le cas de référence). Cette étape est réalisée au laboratoire à l'aide d'un évaporateur rotatif. Tout d'abord, l'acétone est collectée à 130°C sous pression atmosphérique. Cette température élevée permet d'entraîner également l'eau ainsi que l'H<sub>2</sub>S et le NH<sub>3</sub> solubilisés dans la fraction liquide. Cette déshydratation du liquide est indispensable avant l'étape de distillation qui suit. En effet, avant d'appliquer cette méthode, de nombreux problèmes de "flash" de colonne avaient lieu. Cette manière de procéder présente cependant le défaut de ne pas permettre la quantification des espèces très légères (point d'ébullition <130°C).

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

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

La phase de solvant collectée sous vide est conservée.

## 2.3. Distillation du liquéfiat

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

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

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

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

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

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

Tableau 24 : Paramètres de la distillation.

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

## 2.4. Fractionnement HL/AS/PAS

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

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

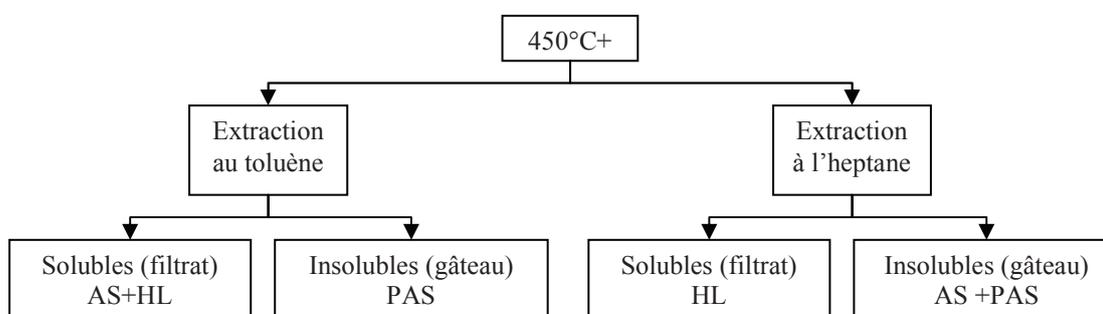


Figure 50 : Schéma du fractionnement HL/AS/PAS.

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

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

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

### 3. Caractérisation des produits

---

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

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

Deux familles de caractérisation ont été utilisées systématiquement sur ces fractions. Tout d'abord les analyses élémentaires CHONS, dont les méthodes sont décrites en partie 3.1 (p 89), permettent d'évaluer les performances d'hydrotraitement, et indirectement de quantifier les quantités d'H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>S formées par la réaction (partie 5 p 96). Ensuite, la chromatographie en phase gazeuse (GC pour *Gas Chromatography*) a été utilisée avec des approches différentes : détermination de la composition des gaz après liquéfaction (partie 3.2 p 90), utilisation de distillations simulées afin de corriger les points de coupe de la distillation physique (partie 3.3 p 92) et obtention de la composition moléculaire de la coupe Pi-230°C (partie 3.4 p 93).

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

### 3.1. Analyses élémentaires CHONS

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

Le principe de la mesure carbone/hydrogène/azote est basé sur une combustion suivie d'une analyse par conductibilité thermique. La combustion a lieu sous oxygène à 1050°C et les produits sont élués sous courant d'hélium. Les gaz de combustion passent tout d'abord sur une garniture d'oxyde de cuivre à 850°C pour former du CO<sub>2</sub>, de l'H<sub>2</sub>O et des oxydes d'azote. Les halogénés et soufrés éventuels sont retenus sur de la laine d'argent. L'oxygène de combustion en excès est retenu sur une garniture de cuivre préalablement réduit à 450°C tandis que les oxydes d'azote sont réduits en parallèle en diazote. Les trois espèces CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub> sont séparées sur colonne chromatographique à 86°C puis quantifiées par conductibilité thermique dans un catharomètre.

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

La teneur en soufre est déterminée par une méthode similaire à celle de l'oxygène sauf qu'il s'agit d'une oxydation. La combustion a lieu à 1350°C, formant du CO<sub>2</sub> et du SO<sub>2</sub>. Contrairement au dosage de l'oxygène, ce dernier n'est pas éliminé sur laine d'argent. Il est dosé par spectroscopie infrarouge également, le CO<sub>2</sub> étant éliminé par neutralisation préalable.

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

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

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

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

## 3.2. Analyse des gaz par chromatographie en phase gazeuse

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

L'appareil de chromatographie utilisé dans le cadre de cette thèse permet la quantification d'un grand nombre de gaz : CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. Il s'agit d'un Agilent 7890A équipé de cinq colonnes distinctes :

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

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

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

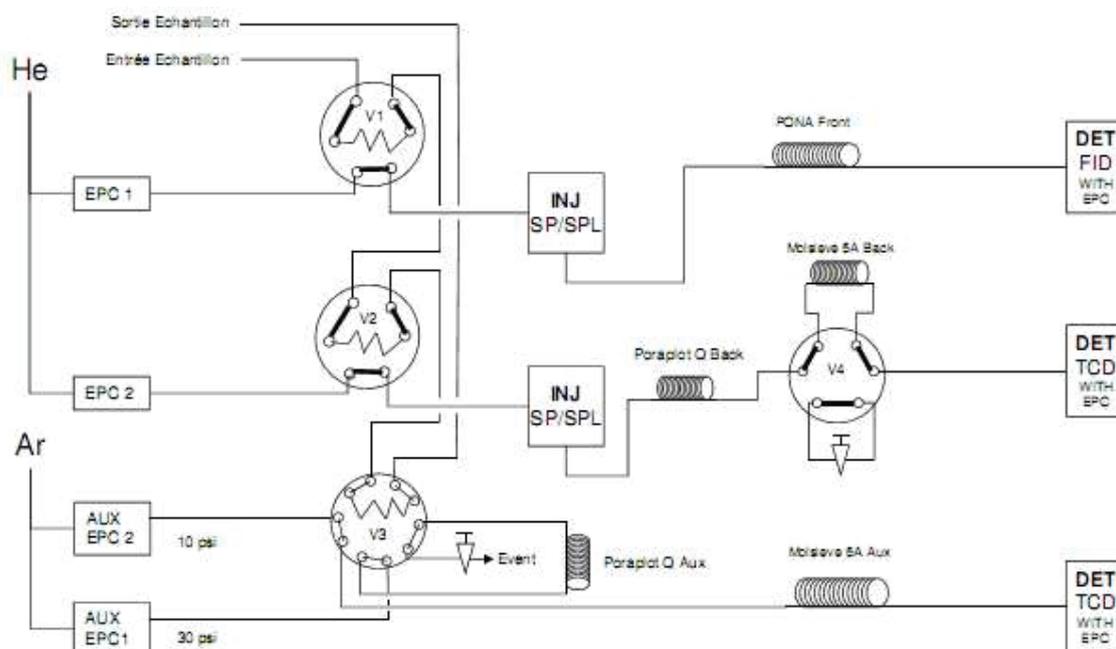


Figure 51 : Schéma du circuit de GC.

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

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

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

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

Il est à noter que cette méthode ne permet pas de quantifier ni l'eau, ni l'H<sub>2</sub>S, ni le NH<sub>3</sub>. Cependant, ces composés sont également présents dans la fraction liquide (solubilisés en partie dans la phase organique), et ne sont pas quantifiés non plus sous cette forme. Leur détection dans la phase gaz n'apparaît donc pas comme critique, puisqu'une quantification totale n'est pas possible.

### 3.3. Distillation simulée

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

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

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

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

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

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

### 3.4. Analyse moléculaire par GC-FID

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

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

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

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

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

## 4. Conditions opératoires étudiées au cours de l'expérimentation

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

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

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

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

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

Tableau 28 : Conditions opératoires des essais réalisés.

## **5. Exploitation des données expérimentales**

---

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

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

Pour pouvoir obtenir un bilan matière complet de chaque essai, plusieurs définitions, méthodes de calcul et hypothèses ont dû être posées. Elles sont donc décrites de manière détaillée dans la présente partie. La méthode de calcul de la conversion, de détermination de la composition du solide non converti sera d'abord développée (partie 5.1), puis les structures de rendement de distillation (partie 5.2), les rendements en gaz et l'hydrogénation (partie 5.3), la composition du solvant et la quantification de la coupe naphta (partie 5.4), la quantification d'H<sub>2</sub>O, du NH<sub>3</sub> et du H<sub>2</sub>S (partie 5.5), et enfin la structure de rendements huiles lourdes/asphaltènes/préasphaltènes (partie 5.6).

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

### **5.1. Conversion et composition du solide non converti**

#### **5.1.1. Conversion**

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

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

avec :

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

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

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

avec :

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

### 5.1.2. Composition du résidu non converti

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

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

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

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

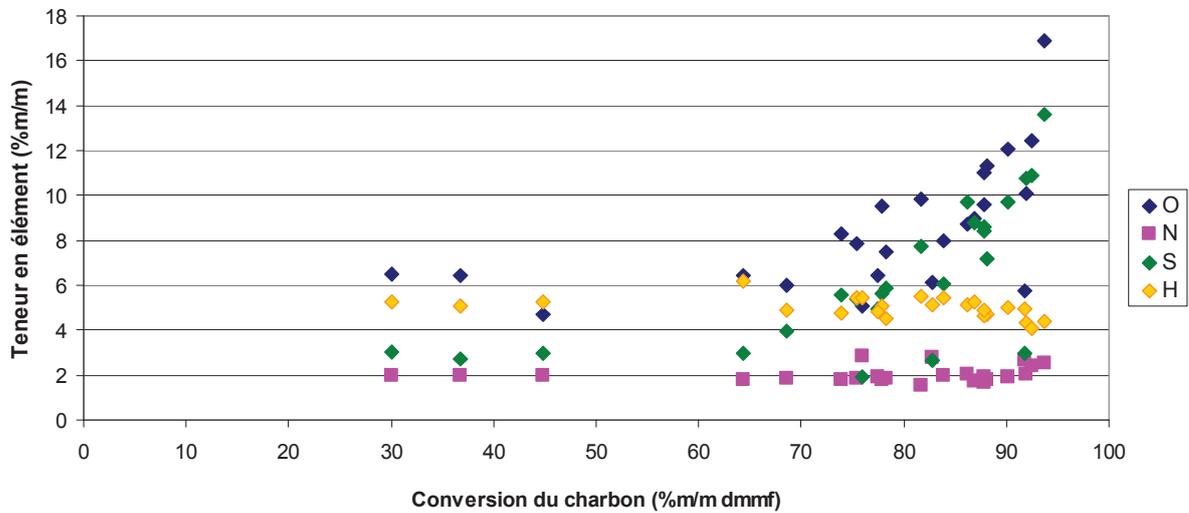


Figure 52 : Corrélation entre la teneur en élément des insolubles à l'acétone et la conversion.

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

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

## 5.2. Structures de rendement de distillation

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

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

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

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

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

avec :

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

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

## 5.3. Rendements en gaz et consommation d'hydrogène

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

### 5.3.1. Calcul de la quantité de gaz produits

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

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

avec :

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

L'indice  $i$  peut correspondre aux composés suivants : CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. Les hypothèses suivantes sont alors faites :

- L'azote et l'oxygène seront considérés comme des impuretés et non comptés dans le bilan matière, les quantités étant généralement négligeables (de l'ordre du pourcent volumique).
- Les masses de CO + CO<sub>2</sub> seront ajoutées à celles de H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S et NH<sub>3</sub> (voir partie 5.5) car ces composés ne seront pas considérés dans des produits valorisables, mais plutôt comme des coproduits de l'hydrotraitement.
- Les masses de CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> seront sommées pour former la fraction "gaz hydrocarbures", fraction qui peut être valorisable sous la forme d'énergie pour l'auto-consommation du procédé.
- Enfin, la quantité d'hydrogène présente en sortie sera utilisée pour le calcul de la consommation d'hydrogène qui sera expliquée dans le paragraphe suivant.

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

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

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

avec :

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

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

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

avec :

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

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

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

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

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

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

## 5.4. Composition du solvant et rendement en naphta

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

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

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

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

Tableau 31 : Molécules issues des solvants.

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

La masse d'H<sub>2</sub> ayant servi à hydrogéner le solvant, ou bien libérée par le solvant, appelée  $m_{H_2 \text{ échangée}}$ , pouvant donc être positive ou négative, est calculée grâce à l'équation suivante :

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

avec :

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

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

avec :

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

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

## 5.5. Rendement en H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S et NH<sub>3</sub>

Les réactions d'hydrodésoxygénation, d'hydrodésazotation et d'hydrodésulfuration produisent respectivement de l'H<sub>2</sub>O, du NH<sub>3</sub> et du H<sub>2</sub>S, composés qui n'ont pas pu être quantifiés expérimentalement. Pour contourner cette difficulté, des bilans élémentaires sur l'oxygène, l'azote et le soufre respectivement ont été réalisés pour chaque point expérimental, en considérant que tout ce qu'on ne retrouvait pas dans les autres fractions correspondait à ces composés. Ainsi les quantités d'H<sub>2</sub>O, de NH<sub>3</sub> et de H<sub>2</sub>S sont calculées respectivement grâce aux équations ci-dessous. Toutes les masses, notées m, sont exprimées en grammes.

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

avec :

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

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

avec :

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

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

avec :

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

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

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

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

avec :

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

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

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

avec :

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

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

Les mêmes types d'équations ont été utilisés pour le calcul des masses de NH<sub>3</sub> et de H<sub>2</sub>S en faisant le bilan sur le soufre et l'azote respectivement.

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

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

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

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

A partir de ces rendements en H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S et NH<sub>3</sub>, il est possible de calculer les performances d'hydrotraitement. Dans le cas de l'oxygène, l'HDO est calculée selon l'équation ci-dessous. Le CO<sub>2</sub> et le CO produits par la réaction ont été considérés comme des composés issus des réactions d'hydrodésoxygénation. Il est à noter que ce terme d'hydrodésoxygénation tel que défini ici n'a pas rigoureusement la même signification que dans le domaine pétrolier de l'hydroconversion des résidus. En effet, les charges étant différentes, les mécanismes réactionnels ne sont pas les mêmes. Le terme sera tout de même employé lors de l'étude, en gardant à l'esprit qu'il s'applique ici au charbon. Il en va de même pour l'hydrodésazotation et l'hydrodésulfuration.

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

avec :

$m_{\text{O H}_2\text{O}}$  (g) Masse d'oxygène dans l'H<sub>2</sub>O

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

$m_{\text{O CO}_2}$  (g) Masse d'oxygène dans le CO<sub>2</sub>

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

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

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

L'HDN et l'HDS sont calculées selon des méthodes similaires.

## 5.6. Huiles lourdes/Asphaltènes/Préasphaltènes

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

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

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

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

avec :

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

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

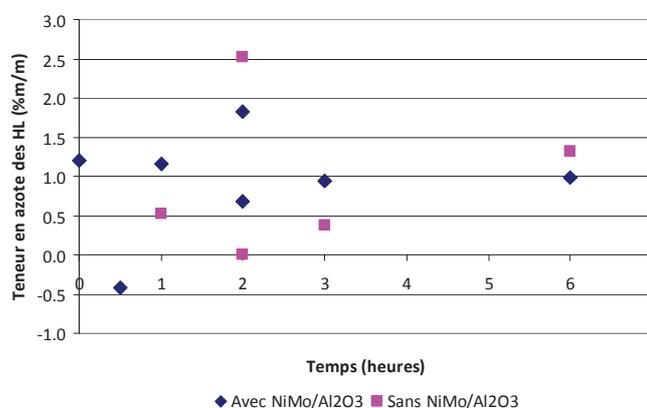


Figure 53 : Exemple d'incohérence des teneurs calculées en azote pour les huiles lourdes.

## 5.7. Synthèse : bilan-matière et validation

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

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

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

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

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

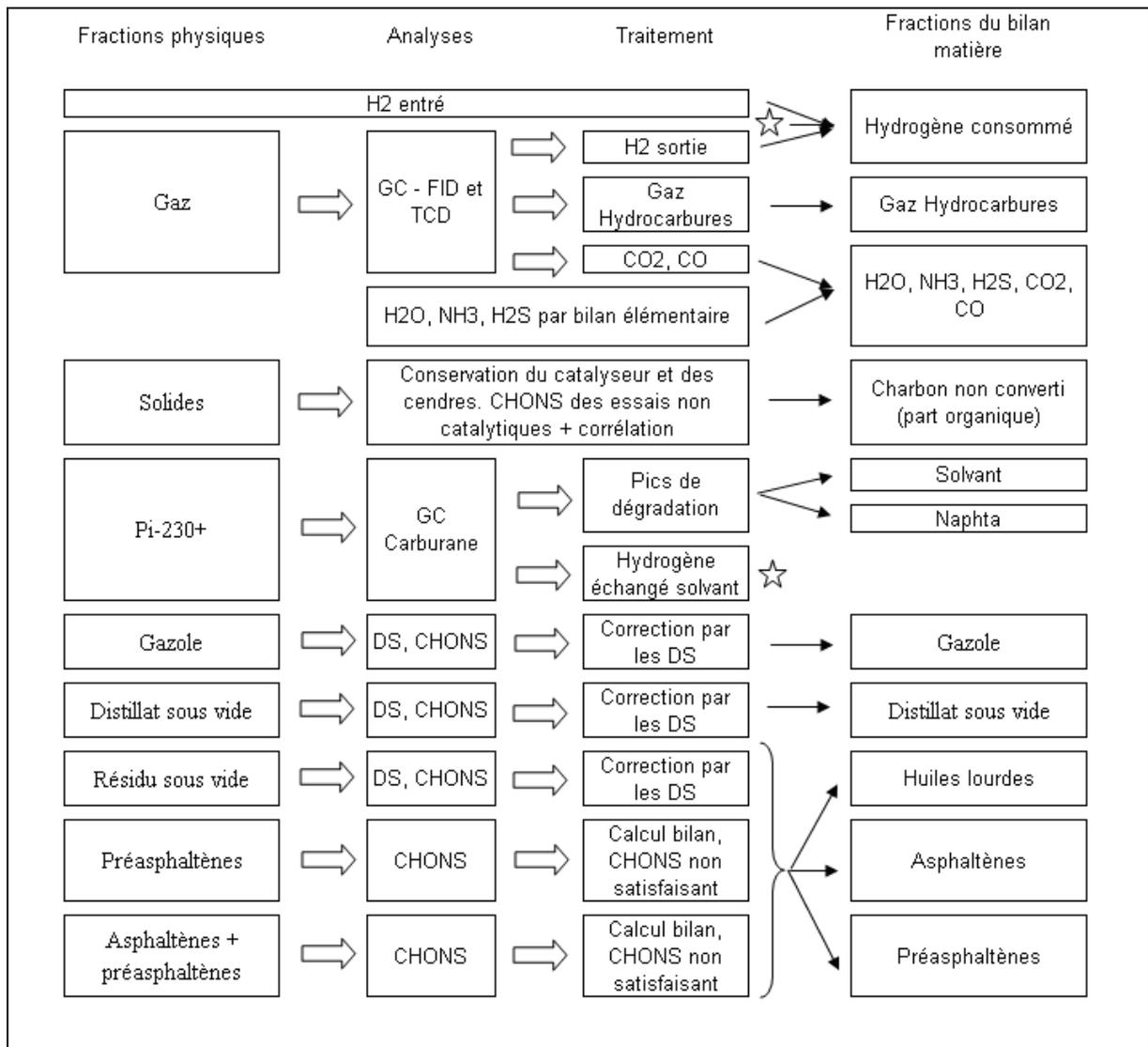


Figure 54 : Schéma de synthèse de l'établissement du bilan matière. Pour la compréhension : les deux étoiles sont sensées être liées par une flèche.

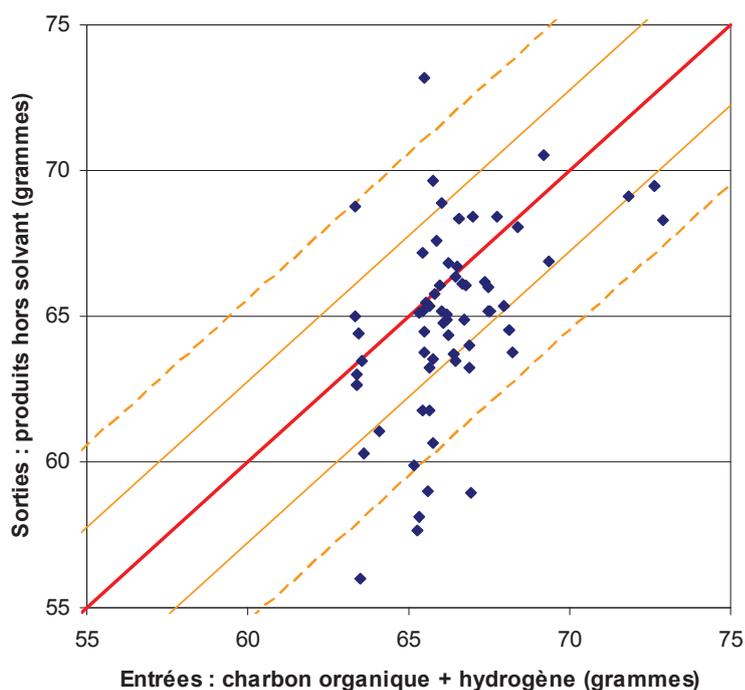


Figure 55 : Écarts entrées/sorties sur le bilan matière, hors solvant, hors cendres et hors catalyseur. Points bleus expérimentaux. Ligne rouge : égalité entrées/sorties. Ligne orange pleine : égalité  $\pm$  l'écart-type. Ligne orange pointillée : égalité  $\pm$  deux fois l'écart-type.

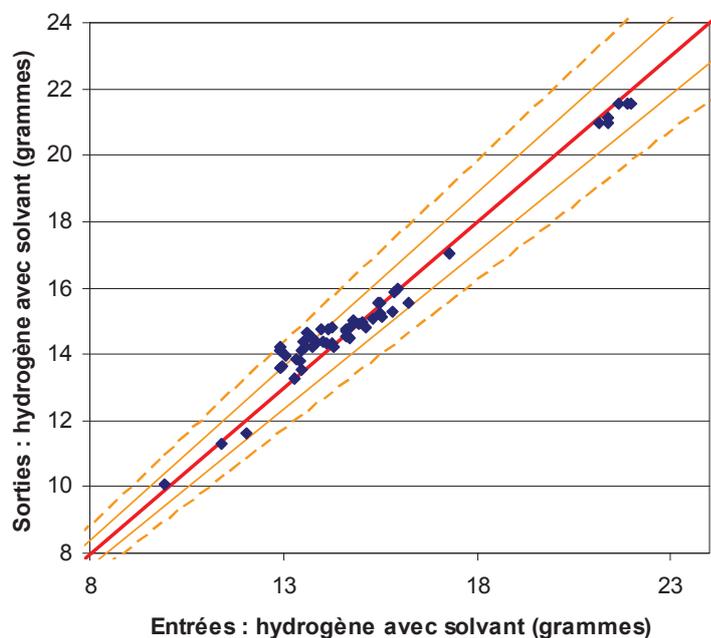


Figure 56 : Écarts entrées/sorties sur le bilan hydrogène, avec solvant, hors cendres et hors catalyseur. Points bleus expérimentaux. Ligne rouge : égalité entrées/sorties. Ligne orange pleine : égalité  $\pm$  5%. Ligne orange pointillée : égalité  $\pm$  10%.