



Influence des composés oxygénés issus de la biomasse lignocellulosique et de leurs produits d'hydrodéoxygénation sur les cinétiques des réactions d'hydrotraitement de gazoles

Ana Pinheiro

► To cite this version:

Ana Pinheiro. Influence des composés oxygénés issus de la biomasse lignocellulosique et de leurs produits d'hydrodéoxygénation sur les cinétiques des réactions d'hydrotraitement de gazoles. Chimie. Université Claude Bernard - Lyon I, 2008. Français. NNT: . tel-00356682

HAL Id: tel-00356682

<https://theses.hal.science/tel-00356682>

Submitted on 28 Jan 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée devant

l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1

pour l'obtention

du DIPLÔME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Spécialité : Chimie

présentée et soutenue publiquement le 15 octobre 2008

par

Ana PINHEIRO

TITRE :

**INFLUENCE DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS ISSUS DE LA BIOMASSE
LIGNOCELLULOSIQUE ET DE LEURS PRODUITS
D'HYDRODÉOXYGÉNATION SUR LES CINÉTIQUES DES
RÉACTIONS D'HYDROTRAITEMENT DE GAZOLES**

Texte

Directeur de thèse : Christophe GEANTET

JURY :	M. LANTERI Pierre	Président du jury
	Mme BRUNET Sylvette	Rapporteur
	M. LÉDÉ Jacques	Rapporteur
	Mlle DUPASSIEUX Nathalie	Membre du jury
	M. GEANTET Christophe	Membre du jury
	M. HUDEBINE Damien	Membre du jury
	M. POITRAT Etienne	Membre du jury
	M. RÂMOA RIBEIRO Fernando	Membre du jury

Aos meus pais...

A ti...

A nós...

Remerciements

Je voudrais tout d’abord remercier Mme Sophie Jullian, M. Luc Nougier et M. Jean-François Joly de m’avoir fait confiance pour mener à bien ce travail et de m’avoir accueilli au sein de la direction Conception Modélisation Procédés de l’IFP-Lyon.

Je tiens à remercier l’Agence de l’Environnement et de la Maîtrise de l’Energie (ADEME) pour le co-financement de cette thèse.

Je remercie très sincèrement le professeur Pierre Lanteri qui a bien voulu me faire l’honneur de présider ce jury. Je tiens également à remercier M. Jacques Lédé, Mlle Sylvette Brunet ainsi que M. Fernando Ramôa Ribeiro, qui ont bien voulu s’intéresser à ce travail en y apportant leur critiques et suggestions et en acceptant de siéger au jury de cette thèse.

Je tiens tout particulièrement à remercier Damien Hudebine et Nathalie Dupassieux pour l’encadrement de cette thèse au quotidien, pour leurs nombreux conseils, leur gentillesse, leur disponibilité et leur infinie patience dans la correction orthographique de ce manuscrit, que j’ai pu rédiger en français grâce à eux.

Je souhaiterais exprimer ma plus profonde reconnaissance à M. Christophe Geantet pour avoir dirigé ce travail, pour ses conseils et pour son soutien, tant scientifique que moral.

Je remercie M. Etienne Poitrat de l’ADEME pour avoir suivi ces travaux tout au long de ces trois années.

Je tiens aussi à remercier Alain Forestière, Jan Verstraete, Hugues Dulot et Antoine Daudin pour les discussions scientifiques qu’on a pu avoir et pour leurs remarques constructives.

Je remercie Bruno Furnion, Serge Coatanea, et Vanessa Regamey, pour leur disponibilité au cours de cette thèse. Je tiens aussi à remercier tous les autres techniciens de la

direction Expérimentation Procédés et les équipes de postés, qui m'ont aidé dans mon travail sur les unités pilotes.

Que toutes les personnes de la Division Physique et Analyse soient ici remerciées pour leur efficacité et l'intérêt qu'elles ont manifesté pour mon travail. Je tiens à remercier en particulier, Nadège Charon et Didier Espinat qui ont suivi avec grand intérêt le déroulement de cette thèse. Je remercie Jérémie Ponthus et son équipe du laboratoire de Spectrométrie de Masse, Marion Courthiade et son équipe de Chromatographie Gazeuse, Isabelle Merdrignac et son équipe de Chromatographie liquide, et Anne-Agathe Quoineaud et son équipe de RMN.

Merci à Aymeric Rey et Céline Bachasson pour leur contribution à l'avancement des travaux sur le fractionnement des huiles par membranes.

Merci à tous mes collègues et amis João, Nuno, Tânia, Vitor, Vânia, Gonçalo, Rita, Edgar, Cristina, Joana, Ricardo, Ana, Tiago, Marco, Noémie, Helena, Nathalie, Pierre, Ghislain, Javad, Elena, Caroline, Karima, Deana, et tant d'autres avec qui j'ai passé de très bons moments au cours de ces trois ans.

Pour finir, je tiens à remercier ma famille et mes amis pour m'avoir toujours soutenue et supportée.

Obrigada...

Table de matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	9
I.1 L'HYDROTRAITEMENT DE GAZOLES.....	9
I.1.1 L'hydrotraitement de coupes pétrolières en raffinerie	9
I.1.2 L'hydrotraitement de gazoles	11
I.1.3 Procédés d'hydrotraitement de gazoles.....	12
I.1.4 Les réactions d'hydrotraitement de gazoles	13
I.1.5 Conclusion	18
I.2 LES HUILES DE PYROLYSE DE BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE.....	19
I.2.1 Les procédés de pyrolyse flash de biomasse	20
I.2.2 Description moléculaire des huiles de pyrolyse.....	22
I.2.3 Propriétés physico-chimiques des huiles de pyrolyse	25
I.2.4 Caractérisation analytique des huiles de pyrolyse.....	28
I.2.5 Conclusion	30
I.3 L'HYDROTRAITEMENT DES HUILES DE PYROLYSE.....	31
I.3.1 L'hydrotraitement d'huiles de pyrolyse réelles.....	32
I.3.2 L'hydrodéoxygénation de composés oxygénés modèles de bio-huiles.....	37
I.3.3 Influence de l'eau, de l'ammoniac et du sulfure d'hydrogène sur l'hydrodéoxygénation	42
I.3.4 Compétition entre l'hydrodéoxygénation et l'hydrodésulfuration	44
I.3.5 Conclusion	46
I.4 CONCLUSION.....	47
RÉFÉRENCES	48
 II. ÉTUDE DE L'IMPACT DES COMPOSÉS MODÈLES OXYGÉNÉS SUR L'HYDROTRAITEMENT D'UN GAZOLE	 61
II.1 CHOIX DES COMPOSÉS MODÈLES.....	61
II.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	63
II.2.1 L'unité pilote.....	63
II.2.2 Tests d'hydrotraitement - démarche expérimentale.....	65
II.2.3 Conditions opératoires.....	66
II.2.4 Charges	67
II.2.5 Méthodes analytiques.....	69
II.3 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	71

II.3.1	Réactions d'hydrodéoxygénation.....	71
II.3.2	Impact sur les conversions globales en hydrodésulfuration, hydrodéazotation et hydrogénation des cycles aromatiques.....	80
II.3.3	Impact sur les réactions d'hydrodésulfuration des composés soufrés dibenzothiophéniques	87
II.4	CONCLUSIONS	92
	RÉFÉRENCES	93
 III.ÉTUDE DE L'IMPACT DU CO ET DU CO₂ SUR L'HYDROTRAITEMENT D'UN GAZOLE		99
III.1	PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	99
III.1.1	L'unité pilote.....	99
III.1.2	Charges	99
III.1.3	Conditions opératoires.....	100
III.2	RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	102
III.2.1	Réactions de water gas-shift et de méthanation	102
III.2.2	Impact du CO et du CO ₂ sur les conversions globales en hydrodésulfuration, hydrodéazotation et hydrogénation des cycles aromatiques.....	108
III.2.3	Comparaison avec les résultats obtenus sur des composés oxygénés modèles	112
III.2.4	Conclusions	115
III.3	MODÉLISATION CINÉTIQUE.....	116
III.3.1	Description du modèle	116
III.3.2	Résultats de la modélisation.....	119
III.3.3	Conclusions	125
III.4	CONCLUSIONS	126
	RÉFÉRENCES	127
 IV. ÉTUDE DE L'IMPACT DE LA PRÉSENCE D'UNE FRACTION D'HUILE DE PYROLYSE RÉELLE SUR L'HYDROTRAITEMENT D'UN GAZOLE		131
IV.1	ÉTAT DE L'ART SUR LE FRACTIONNEMENT ET LA CARACTÉRISATION DES HUILES DE PYROLYSE	132
IV.1.1	Fractionnement des huiles de pyrolyse	132
IV.1.2	Microscopie optique.....	136
IV.1.3	Analyses élémentaires	136
IV.1.4	Résonance magnétique nucléaire.....	139
IV.1.5	Chromatographie d'exclusion stérique.....	140
IV.1.6	Chromatographie en phase gazeuse.....	142
IV.1.7	Chromatographie en phase gazeuse multidimensionnelle	145
IV.1.8	Conclusion	147

IV.2 FRACTIONNEMENT D'UNE HUILE DE PYROLYSE PAR MEMBRANES	148
IV.2.1 Choix de la méthode de fractionnement.....	148
IV.2.2 Partie expérimentale	149
IV.2.3 Conclusions.....	160
IV.3 CARACTÉRISATION ANALYTIQUE DES FRACTIONS DE NANOFILTRATION D'UNE HUILE DE PYROLYSE.....	161
IV.3.1 Chromatographie d'exclusion stérique.....	161
IV.3.2 Spectrométrie de masse à transformée de Fourier.....	164
IV.3.3 Analyses élémentaires	169
IV.3.4 Résonance magnétique nucléaire du carbone.....	170
IV.3.5 Chromatographie gazeuse bidimensionnelle	172
IV.3.6 Conclusions.....	175
IV.4 TESTS D'HYDROTRAITEMENT D'UNE FRACTION D'UNE HUILE DE PYROLYSE EN MÉLANGE AVEC UN GAZOLE	176
IV.4.1 Partie expérimentale	178
IV.4.2 Résultats et discussion.....	177
IV.4.3 Conclusions.....	182
IV.5 CONCLUSIONS	183
RÉFÉRENCES	184
CONCLUSION GÉNÉRALE	191
 ANNEXES	195
ANNEXE A – LES PROCÉDÉS DE PYROLYSE FLASH DE BIOMASSE	197
ANNEXE B – RÉSULTATS BRUTS	203
ANNEXE C – CHROMATOGRAMMES GC-FID DES CHARGES ET DES RECETTES HYDROTRAITÉES...	226
ANNEXE D – CHROMATOGRAMMES GCXGC DES CHARGES ET DES RECETTES HYDROTRAITÉES...	233
ANNEXE E – BILANS MOLAIRES.....	238
ANNEXE F – TRAITEMENT DES RÉSULTATS	246
ANNEXE G – CALCUL DES INCRÉMENTS THERMIQUES.....	263
ANNEXE H – CALCUL DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE	266
ANNEXE I – ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE CO-CO ₂ -CH ₄ -H ₂ O.....	268
ANNEXE J – ANALYSE STATISTIQUE DU MODÈLE CINÉTIQUE	270
ANNEXE K – AUTRES MÉTHODES ANALYTIQUES UTILISÉES POUR LA CARACTÉRISATION DES HUILES DE PYROLYSE	274
ANNEXE L – RÉSULTATS DE LA CARACTÉRISATION DES FRACTIONS D'HUILE DE PYROLYSE PAR RMN DU CARBONE.....	280
ANNEXE M – RÉSULTATS DE LA CARACTÉRISATION DE FRACTIONS D'HUILE DE PYROLYSE PAR GCXGC	283
RÉFÉRENCES	287

Nomenclature

b_{CO}	Constante d'adsorption du CO	$m^3 \text{ mol}^{-1}$
b_{CO_2}	Constante d'adsorption du CO_2	$m^3 \text{ mol}^{-1}$
b_{H_2O}	Constante d'adsorption de l'eau	$m^3 \text{ mol}^{-1}$
$[C_{A0}]$	Teneur en carbone aromatique de la charge préparée	%
$[C_A]$	Teneurs en carbone aromatique de l'effluent hydrotraité	%
$F_{additive}$	Débit molaire du composé oxygéné ajouté au gazole	mol h^{-1}
$F_{CO \text{ entrée}}$	Flux molaire horaire de CO en entrée	mmol h^{-1}
$F_{CO_2 \text{ entrée}}$	Flux molaire horaire de CO_2 en entrée	mmol h^{-1}
$F_{CO \text{ sortie}}$	Flux molaire horaire de CO en sortie	mmol h^{-1}
$F_{CO_2 \text{ sortie}}$	Flux molaire horaire de CO_2 en sortie	mmol h^{-1}
$F_{CH_4 \text{ sortie}}$	Flux molaire horaire de CH_4 en sortie provenant des réactions de méthanation	mmol h^{-1}
F_i	Débit molaire du produit de réaction i	mol h^{-1}
%HDS	Conversion en hydrodésulfuration	%
%HDN	Conversion en hydrodésulfuration	%
%HDC _A	Conversion en hydrogénation du carbone aromatique	%
k_2	Constante cinétique apparente de méthanation du CO	h^{-1}
K_{eq1}	Constante cinétique apparente de la réaction de <i>water gas shift</i>	h^{-1}
k'	Constante de vitesse de premier ordre du composé soufré	h^{-1}
k'_{GO}	Constante de vitesse de premier ordre du composé soufré obtenue pour la charge gazole seul	h^{-1}
k'_{GO+de}	Constante de vitesse de premier ordre du composé soufré obtenue pour la charge gazole + décanoate d'éthyle	h^{-1}
k'_{GO+ap}	Constante de vitesse de premier ordre du composé soufré obtenue pour la charge gazole + acide propanoïque	h^{-1}
$k_{app S}$	Constante cinétique apparente d'hydrodésulfuration	h^{-1}
$k_{app N}$	Constante cinétique apparente d'hydrodésazotation	h^{-1}
m_{charge}	Masse de charge liquide injectée pendant 12 heures de bilan	g
$m_{effluent}$	Masse d'effluent liquide recueillie pendant 12 heures de bilan	g

n^N	Ordre de réaction par rapport à l'azote	-
n^S	Ordre de réaction par rapport au soufre	-
$[N_0]$	Teneur en azote de la charge préparée	ppm pds N
$[N]$	Teneurs en azote de l'effluent hydrotraité	ppm pds N
P	Pression dans le réacteur	MPa
Q_{charge}	Débit volumique de charge à 15°C	l.h^{-1}
r_{HDS}	Vitesse de réaction d'hydrodésulfuration	$\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-3}_{\text{cata}}$
r_{HDN}	Vitesse de réaction d'hydrodéazotation	$\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-3}_{\text{cata}}$
$[S_0]$	Teneur en soufre de la charge préparée	ppm pds S
$[S]$	Teneur en soufre de l'effluent hydrotraité	ppm pds S
$S_{\text{réacteur}}$	Section du réacteur	m^2
t_c	Temps de contact	h
T	Température du réacteur	°C
ΔT	Incrément thermique	°C
V_{cata}	Volume du lit catalytique	l
VVH	Vitesse volumique horaire	$l_{\text{charge}} l_{\text{cata}}^{-1} \text{h}^{-1}$
u	Vitesse linéaire en fut vide	m.h^{-1}
y_i	Valeurs mesurées	-
$\hat{y}_i$	Valeur prédites	-
z	Longueur de la zone catalytique	m
Δz	Pas d'intégration	m

Introduction générale

L'utilisation de la biomasse à des fins énergétiques permet de diversifier les sources d'énergie, de favoriser l'indépendance énergétique vis-à-vis des énergies fossiles et de contribuer de manière significative aux objectifs du Protocole de Kyoto développant une filière énergétique présentant un bilan CO₂ plus favorable pour lutter contre l'effet de serre et le changement climatique.

Le 8 avril 2003, le Parlement Européen a approuvé la Directive 2003/30/CE visant à stimuler le développement des biocarburants en Europe. Cette Directive fixe des objectifs croissants de consommation en biocarburants dans le domaine des transports. Ces consommations devront représenter au minimum 5.75 % (sur une base énergétique) des consommations globales d'essence et de gazole utilisés dans les transports en 2010.

Plus récemment, le 23 janvier 2008, la Commission Européenne a adopté un ensemble de mesures ambitieuses faisant suite aux engagements pris par le Conseil Européen en mars 2007. L'Union Européenne a pour objectif de diminuer d'au moins 20 % ses émissions de gaz à effet de serre à l'horizon 2020 (30 % si les autres pays industrialisés s'engagent sur un objectif similaire et si les principaux pays émergents apportent une contribution adaptée), d'améliorer de 20 % son efficacité énergétique et d'atteindre une proportion de 20 % d'énergies renouvelables à l'horizon 2020 [Commission des Communautés Européennes 2008].

On peut distinguer deux générations de procédés de production des carburants d'origine végétale. La première génération, industrialisée depuis plusieurs années, correspond à la filière éthanol basée sur la conversion de plantes sucrières (cannes à sucre, betterave, etc.) ou amidonnières (maïs, céréales, etc.) et à la filière ester basée sur la conversion des huiles issues de plantes oléagineuses (colza, palme, etc.). La seconde génération, non-industrialisée à ce jour, concerne les nouveaux procédés de synthèse de carburants à partir de biomasse lignocellulosique (bois, résidus céréaliers ou forestiers, déchets organiques, etc.). Cette seconde génération présente l'avantage de ne pas être en concurrence avec l'industrie alimentaire.

En France, les utilisations à un stade industriel concernent à ce jour l'incorporation d'éthyl-tertio-butyl-éther (ETBE) ou d'éthanol dans les essences (E85) ainsi que l'incorporation des esters méthyliques d'huile végétale (EMHV, biodiesel ou Diester) dans les gazoles. La Figure I.1 illustre les deux filières de cette première génération de biocarburants

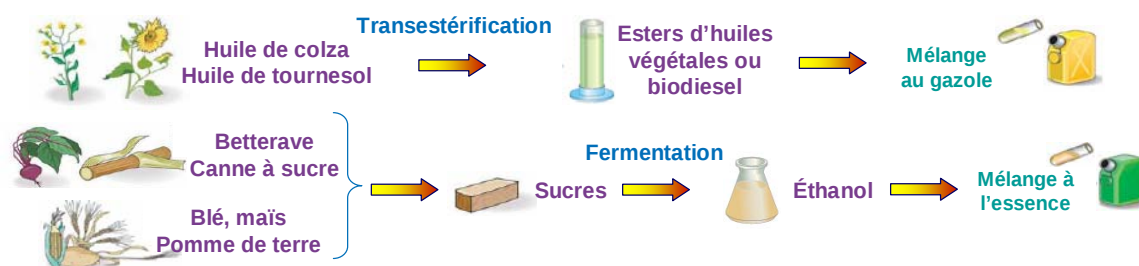


Figure I.1 – Les filières classiques pour la fabrication de biocarburants

Ces biocarburants sont d'ores et déjà couramment utilisés dans tous les véhicules puisqu'ils sont incorporés respectivement dans l'essence et le gazole et ne nécessitent pas de modification des moteurs. À l'échelle mondiale, c'est l'usage de l'éthanol, essentiellement produit et consommé aux États-Unis et au Brésil, qui est largement majoritaire, la consommation d'EMHV, qui reste encore une spécificité européenne, étant environ 10 fois inférieure [IFP 2007].

En ce qui concerne la biomasse lignocellulosique, elle peut être convertie en carburant par l'intermédiaire de différents processus thermiques ou biologiques (Figure I.2).

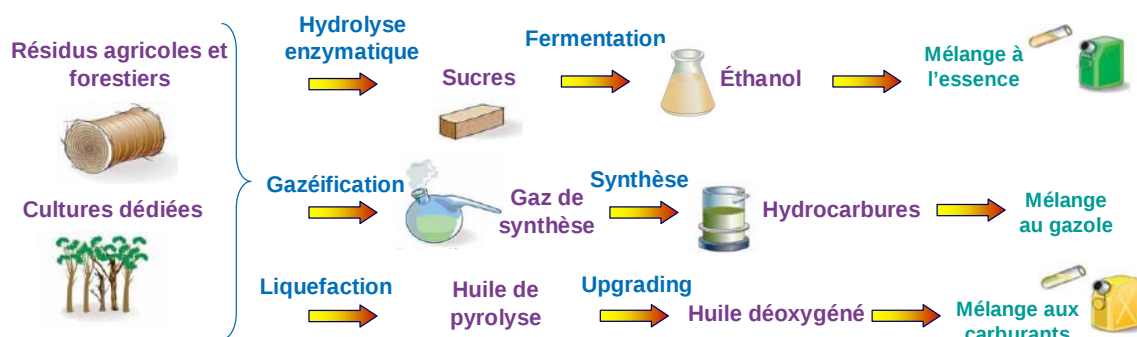


Figure I.2 – Les filières du futur pour la fabrication de biocarburants

Les différentes étapes conduisant à la production d'éthanol à partir de matériaux lignocellulosiques sont proches de celles pratiquées sur le maïs ou le blé. L'éthanol est produit par fermentation du sucre obtenu par hydrolyse enzymatique de la cellulose après une étape de prétraitement (comme l'explosion à la vapeur ou la cuisson en présence d'acide dilué).

La gazéification, effectuée à haute température et en présence d'un réactif gazeux (oxygène pur, air ou vapeur d'eau), fournit un gaz de synthèse qui est ensuite converti en hydrocarbures plus lourds par le procédé Fisher-Tropsch de manière à produire des gazoles de haute qualité.

Les effluents de la pyrolyse (conversion thermique sans agent oxydant) peuvent être, selon les conditions opératoires, des solides ou des liquides appelés alors, dans ce dernier cas, huiles de pyrolyse. Les huiles obtenues à partir de la pyrolyse du bois sont actuellement valorisées soit dans l'industrie agro-alimentaire pour l'extraction d'arômes soit comme combustible en substitution du fioul lourd. La conversion de ces liquides en carburants pour le secteur des transports est aussi envisagée. Ce travail de thèse portera sur cet aspect de valorisation des huiles de pyrolyse en carburants.

L'utilisation énergétique des huiles de pyrolyse tire actuellement avantage du fait que ce liquide est plus facilement stockable et transportable qu'un solide hétérogène comme le bois. De ce fait, la production d'huiles pyrolytiques permet de séparer le moment et le lieu d'exploitation du bois de ceux de son utilisation énergétique finale ou de son lieu de conversion.

Cependant, les huiles de pyrolyse ont des propriétés indésirables pour une utilisation directe comme carburant. En effet, la présence de composés oxygénés et d'eau en grande quantité fait que ces liquides ont un faible pouvoir calorifique et une viscosité élevée. Ils sont aussi corrosifs et thermiquement instables. Enfin ils ont tendance à polymériser lors d'une exposition à l'air [Bridgwater 2007; Czernik et Bridgwater 2004; Oasmaa et Meier 2002a]

De ce fait, la valorisation des bio-huiles issues de la lignocellulose implique la suppression de tout ou partie de l'oxygène. Une solution possible pour effectuer cette élimination est d'effectuer une déoxygénation catalytique. Plusieurs voies possibles sont décrites dans la littérature pour réaliser la déoxygénation catalytique des huiles de pyrolyse [Elliott 2007; Zhang et al. 2007; Czernik et al. 2002; Maggi et Delmon 1997; Bridgwater 1996] : le craquage catalytique et l'hydrotraitement. D'autres voies combinant le reformage catalytique des fractions oxygénés légères et le craquage séquentiel des fractions plus lourdes des huiles de pyrolyse sont aussi évoqués dans la littérature [Domine et al. 2008; Marker et Petri 2008].

Dans le cas de l'hydrotraitement, une voie potentielle pour la valorisation de ces huiles comme carburant pourrait être l'hydrotraitement en mélange avec des coupes pétrolières, tout en conservant les normes techniques et environnementales européennes sur les carburants.

Une telle valorisation nécessite cependant une connaissance de la nature et de la réactivité des composés oxygénés présents dans les bio-huiles. Dans le contexte d'un hydrotraitement intégré dans un schéma de raffinage classique, il est donc essentiel de réaliser une étude cinétique des réactions d'hydrodéoxygénation (HDO) et d'hydrodésulfuration (HDS) en compétition dans le procédé.

L'objectif de ce travail est d'étudier les cinétiques d'hydrodésulfuration et d'hydrodéoxygénation sur des mélanges composés principalement d'un gazole de distillation directe du pétrole et d'une quantité plus limitée de liquéfiats de biomasse (de l'ordre de 5 % poids). Cette étude a aussi pour objectif de déterminer l'influence de la structure chimique des composés oxygénés représentatifs des liquéfiats de biomasse sur les mécanismes réactionnels et les cinétiques des réactions d'hydrotraitement de gazoles.

Pour cela, la première approche envisagée consiste à utiliser des molécules modèles oxygénées représentatives des composés présents dans les liquéfiats de biomasse, et cela en mélange avec un gazole de distillation directe du pétrole.

Lors de l'hydrotraitement, la dégradation des composés oxygénés peut mener à la formation potentielle d'eau, de CO ou de CO₂. Pour cette raison, l'étude de l'influence de ces trois composés sur l'hydrotraitement du gazole sera aussi effectuée, de manière à distinguer l'impact propre des composés oxygénés de celui de leurs produits de réaction.

Pour finir, une approche alternative à celle des composés modèles est aussi envisagée en utilisant des fractions d'huiles de pyrolyse réelles mélangées avec le gazole. Pour atteindre cet objectif, la mise au point d'une méthode de fractionnement spécifique de ces huiles est alors primordiale. Les résultats obtenus sur l'hydrotraitement de gazoles additivés avec des molécules modèles pourront ainsi être validés via le co-traitement d'une fraction d'huile de pyrolyse et d'un gazole.

CHAPITRE I – ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Étude bibliographique

Ce travail concerne l'étude et la modélisation des réactions d'hydrodéoxygénation et d'hydrodésulfuration de gazoles enrichis en composés oxygénés existants dans les liquéfiats de biomasse. L'étude bibliographique qui suit porte donc sur l'hydrotraitement de gazoles, l'obtention et la composition des huiles de pyrolyse de biomasse lignocellulosique et l'amélioration de ces huiles par déoxygénation catalytique, notamment par hydrotraitement.

I.1 L'hydrotraitement de gazoles

I.1.1 L'hydrotraitement de coupes pétrolières en raffinerie

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

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

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

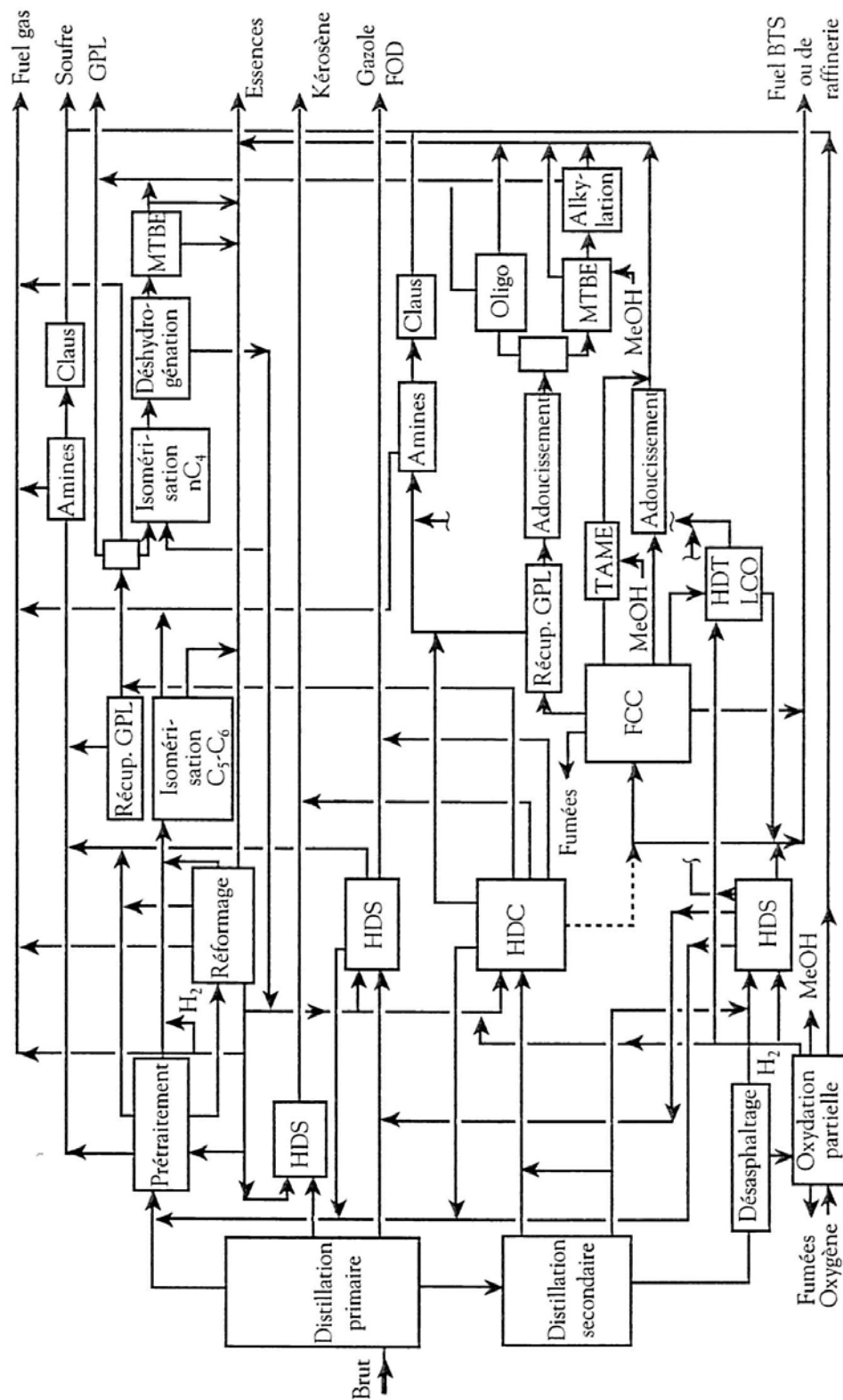


Figure I.3 – Schéma du procédé de raffinage des charges pétrolières [ENSPM 2006]

I.1.2 L'hydrotraitement de gazoles

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

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

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

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

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

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

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

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

I.1.3 Procédés d'hydrotraitement de gazoles

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

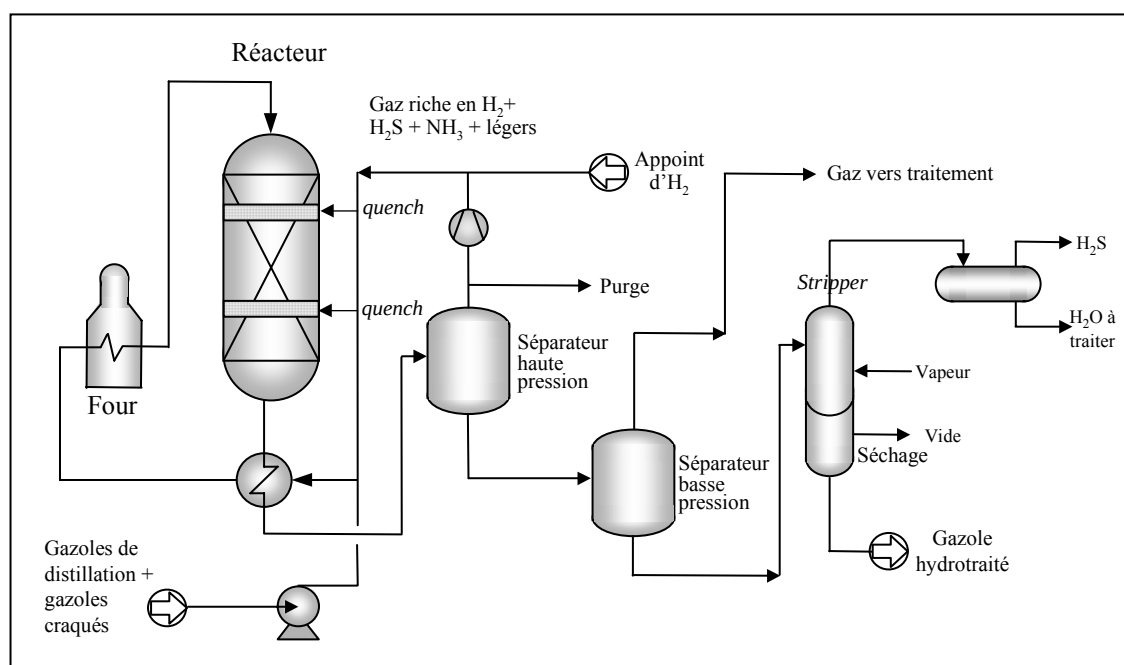


Figure I.4 – Schéma simplifié d'une unité d'hydrotraitement de gazole

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

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

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

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

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

I.1.4 Les réactions d'hydrotraitement de gazoles

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

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

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

I.1.4.1 L'hydrogénation des aromatiques

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

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

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

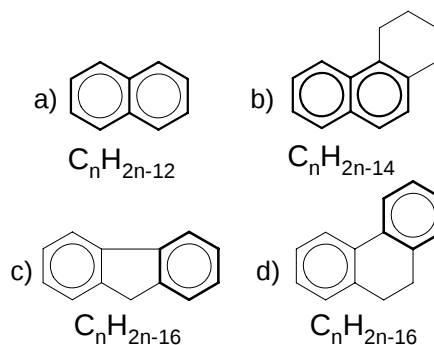


Figure I.5 – Exemples de composés diaromatiques présents dans les gazoles a) naphthalène, b) 1,2,3,4-tétrahydrophénanthrène c) fluorène d) 9,10-dihydrophénanthrène.

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

I.1.4.2 L'hydrodésazotation

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

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

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

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

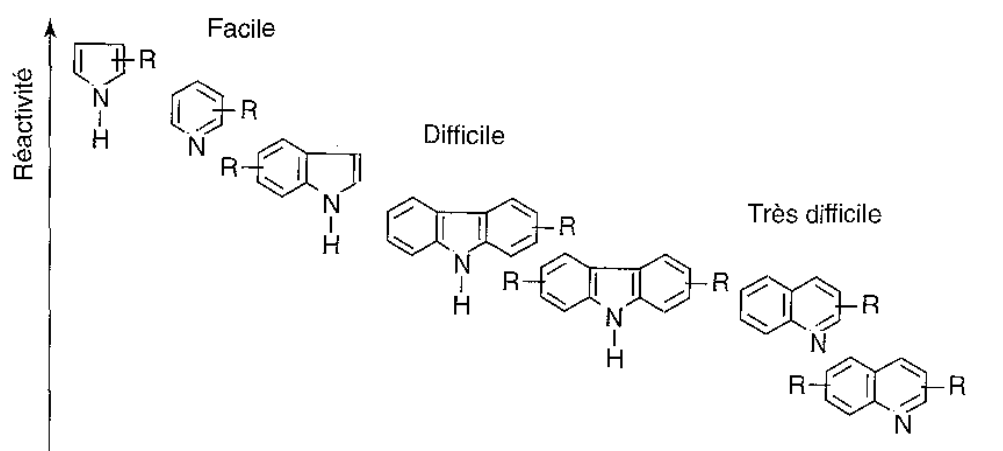


Figure I.6 – Réactivité relative des composés azotés présents dans un gazole [Leprince 1998]

I.1.4.3 L'hydrodésulfuration

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

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

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

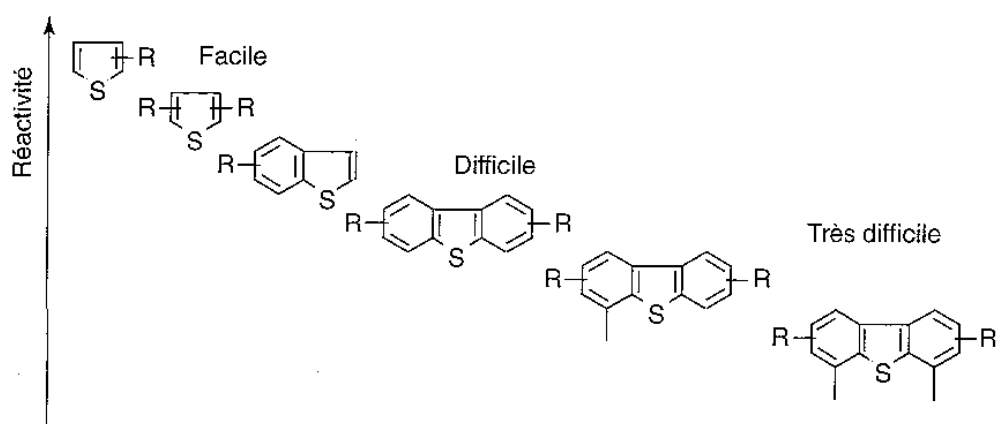


Figure I.7 – Réactivité relative des composés soufrés présents dans un gazole [Leprince 1998]

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

I.1.5 Conclusion

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

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

I.2 Les huiles de pyrolyse de biomasse lignocellulosique

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I.2.1 Les procédés de pyrolyse flash de biomasse

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

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

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

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

Réacteur	Avantages	Limitations
Lit fluidisé dense	• Simplicité de construction et d'opération • Bon contrôle de la température • Efficacité du transfert de chaleur vers les particules de biomasse • Extrapolation industrielle facilitée • Technologie bien connue • Bonne performance concernant le rendement en liquide (70-75% pds)	• Besoin de particules de biomasse de petite taille (2-3mm) de façon à atteindre des vitesses de chauffe importantes • Transfert de chaleur à large échelle qui doit être considéré avec précaution à cause des limitations liées au dimensionnement
Ablation	• Procédé compact	• Abrasion mécanique très élevée • Les vitesses de réaction sont limitées par le transfert de chaleur au réacteur
Lit fluidisé circulant	• Technologie simple • Bonne extrapolation industrielle	• Transfert de chaleur limité • Bas rendement en liquide • Mélange solide/gaz limité
Cône rotatif	• Le transport est réalisé par des forces de centrifugation • Rendement de liquide typiquement de 60-70% poids	• Transfert de chaleur à large échelle • Besoin de particules de biomasse de petite taille
Pyrolyse sous vide	• Température requise largement inférieure par rapport aux autres procédés	• Rendement de liquide très faible (35-50% pds) par rapport aux autres technologies

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

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

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

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

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

I.2.2 Description moléculaire des huiles de pyrolyse

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

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

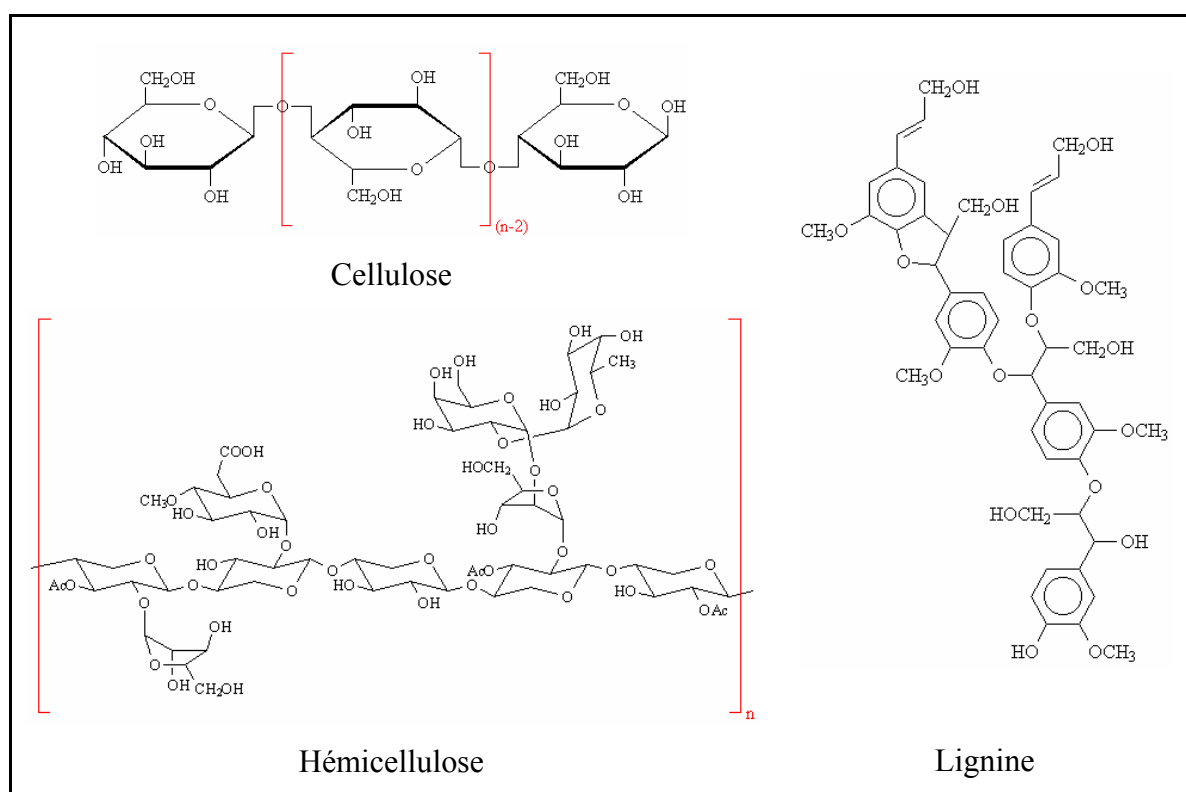


Figure I.8 – Les trois constituants de la biomasse lignocellulosique : cellulose, hémicellulose et lignine

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I.2.3 Propriétés physico-chimiques des huiles de pyrolyse

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La masse volumique des huiles de pyrolyse, d'environ 1.2 g/cm^3 , est très élevée lorsqu'elle est comparée à celles des combustibles pétroliers classiques (entre 0.7 et 0.9 g/cm^3). La viscosité des huiles de pyrolyse peut varier de 25 cSt jusqu'à plus de 1000 cSt à 40°C selon la charge, le procédé de pyrolyse, la teneur en eau, la quantité en composés légers et le temps et les conditions de stockage de l'huile. Les changements de viscosité des huiles ont d'ailleurs été étudiés par divers auteurs dans le cadre d'études de stabilité des bio-huiles [Garcia-Perez et al. 2006; Chaala et al. 2004; Diebold 2000; Oasmaa et al. 1997; Diebold et Czernik 1997; Czernik et al. 1994].

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

I.2.4 Caractérisation analytique des huiles de pyrolyse

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

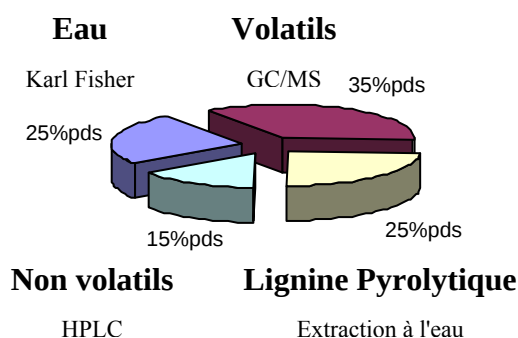


Figure I.9 – Composition des huiles de pyrolyse [Oasmaa et Meier 2002b]

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

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

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

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

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

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

I.2.5 Conclusion

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

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

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

I.3 L'hydrotraitement des huiles de pyrolyse

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

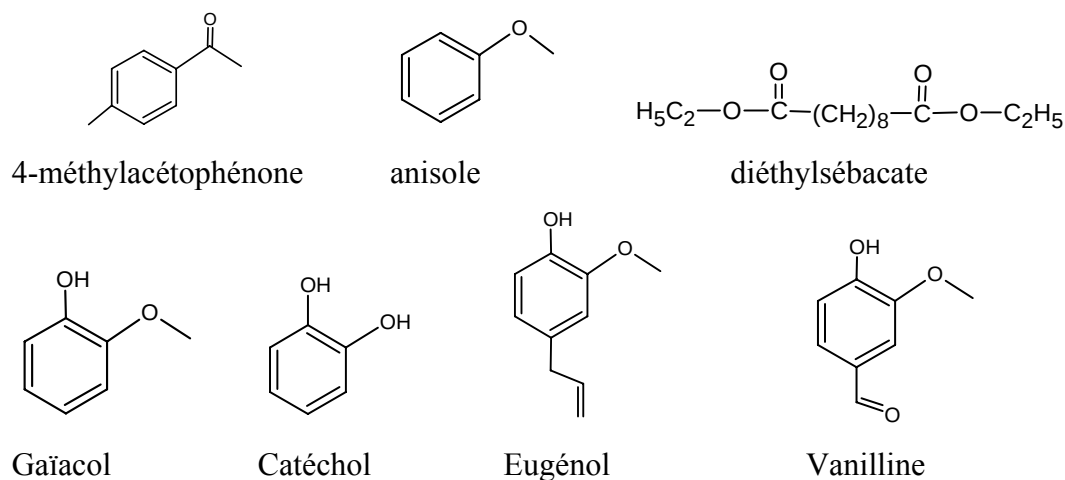


Figure I.10 – Composés oxygénés rencontrés dans les études d'hydrodéoxygénation

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

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

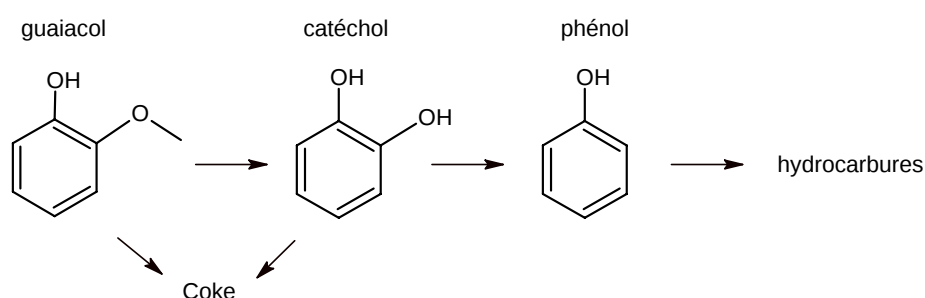


Figure I.11 – Mécanisme d'hydrodéoxygénation du gaïacol [Laurent et Delmon 1994c]

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

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

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

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

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

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

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

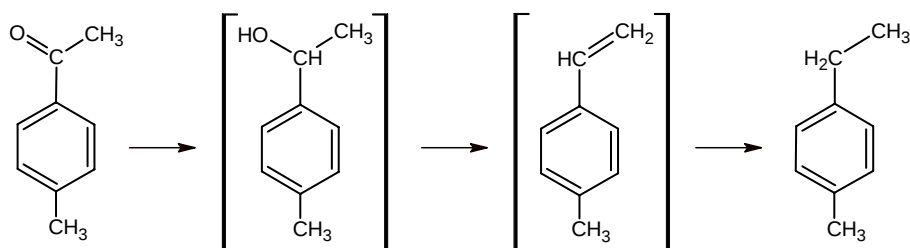


Figure I.12 – Réactions d'hydrodéoxygénation du 4-méthylacétophénone
[Laurent et Delmon 1994b]

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

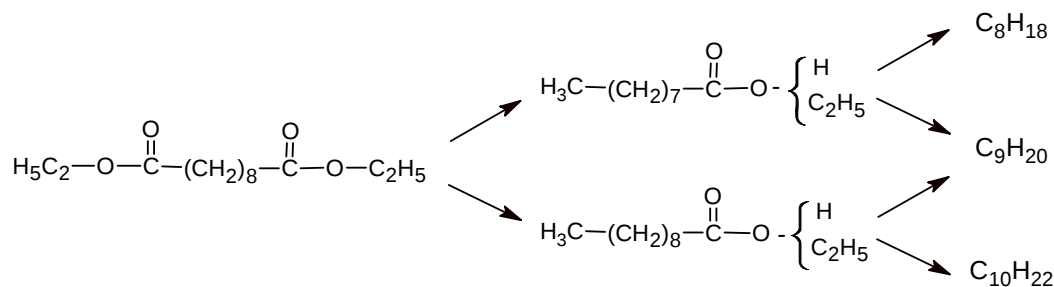


Figure I.13 – Réactions d'hydrodéoxygénation de l'acide décanedioïque [Laurent et Delmon 1994b]

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

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

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

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

L'eau et l'ammoniac (inhérents à la composition d'huiles de pyrolyse) sont potentiellement des poisons ou des inhibiteurs des catalyseurs d'HDO. L'effet inhibiteur de l'eau sur les catalyseurs sulfurés peut être limité en maintenant une pression partielle en H_2S suffisante pour que le catalyseur reste dans son état sulfuré [Furimsky et Massoth 1999]. Dans le cas des charges à haute teneur en oxygène, ceci peut nécessiter l'adjonction dans la charge de composés soufrés produisant de l' H_2S . De plus, l'eau peut modifier le support catalytique pendant la période d'opération et ainsi contribuer à la perte d'activité irréversible du catalyseur [Furimsky et Massoth 1999; Vogelzang et al. 1983].

L'influence de l'eau, de l'ammoniac et du sulfure d'hydrogène sur les réactions d'HDO a été étudiée par le groupe de l'Université Catholique de Louvain dans les années 90 [Laurent et Delmon 1993; Laurent et al. 1994b; Laurent et Delmon 1994b; Grange et al. 1996]. Dans ces études, l'ajout de quantités d'eau élevées a eu un effet inhibiteur faible sur les réactions d'HDO des phénols, des cétones et des composés carboxyliques par rapport à l'ajout d' H_2S ou d'ammoniac. L'ammoniac a fortement inhibé la conversion des esters carboxyliques et le déplacement du groupe méthoxy du gaïacol mais l'hydrogénation du groupe carbonyle n'a pas été affectée. Le sulfure d'hydrogène a diminué l'activité du catalyseur NiMo pour la conversion du groupe carbonyle mais pas celle du catalyseur CoMo. Il a été également vérifié qu'une pression partielle minimale d' H_2S était nécessaire pour maintenir le catalyseur dans sa phase active sulfurée.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

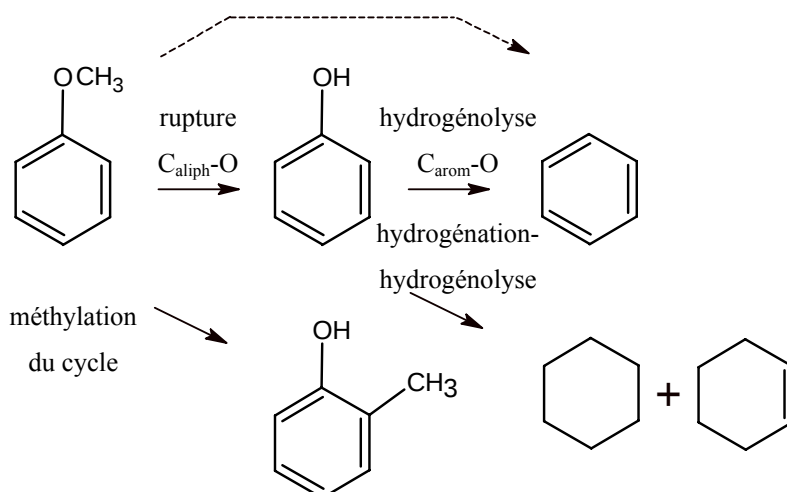


Figure I.14 – Mécanisme simplifié de la conversion de l'anisole [Viljava et al. 2001]

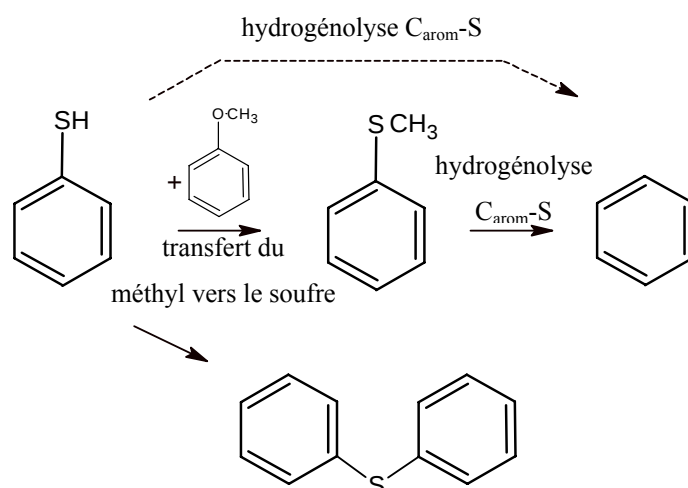


Figure I.15 – Mécanisme simplifié de la conversion du mercaptobenzène [Viljava et al. 2001]

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

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

I.3.5 Conclusion

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

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

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

I.4 Conclusion

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

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

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

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

Références

1. Antal,J. (1985) Biomass pyrolysis: A review of the literature. Part 2 - lignocellulose pyrolysis. *Advances in Solar Energy*, **2**, 175-255.
2. Antal,J. & Varhegyi,G. (1995) Cellulose pyrolysis kinetics: The current state of knowledge. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **34**, 703-717.
3. Antal,M.J. (1982) Biomass pyrolysis: A review of the literature. Part 1. Carbohydrate pyrolysis. *Advances in Solar Energy*, **1**, 61-111.
4. Baker, E. G. Method of upgrading oils containing hydroxyaromatic hydrocarbon compounds to highly aromatic gasoline. [US Patent 5180868]. 1993.
5. Baker, E. G. et Elliot, D. C. Catalytic hydrotreating of biomass-derived oils. Pyrolysis Oils from Biomass: Producing, Analyzing, and Upgrading. ACS Symposium Series [376], pp. 228-240. 1988.
6. Baker,E.G. & Elliott,D.C. (1988) Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Oils. *Research in Thermochemical Biomass Conversion* (eds A. V. Bridgwater & J. L. Kuester), pp. 883-895. Elsevier Science Publishers, Barking, England.
7. Ballerini,D., Girard,Ph., His,S., Marty,E., Montagne,X., Napolli,A. & Seller,J.M. (2006) La transformation de la biomasse lignocellulosique par voie thermochimique. *Les biocarburants* - pp. 201-223. IFP Publications.
8. Bertoncini,F., Durand,E., Charon,N., Espinat,D. & Quignard,A. (2006) Distillation and multidimensional GC analysis of a biomass pyrolysis oil. *ACS Division of Petroleum Chemistry, Inc.Preprints*, **51**, 376-378.
9. Boon,J.J., Pastorova,I., Botto,R.E. & Arisz,P.W. (1994) Structural Studies on Cellulose Pyrolysis and Cellulose Chars by Py-MS, Py-GC/MS, FTIR, NMR and by Wet Chemical Techniques. *Biomass & Bioenergy*, **7**, 25-32.
10. Bredenberg,J.B., Huuska,M., Raty,J. & Korpioo,M. (1982) Hydrogenolysis and hydrocracking of the carbon-oxygen bond--1. Hydrocracking of some simple aromatic o-compounds. *J.Catal.*, **77**, 242-247.
11. Bredenberg,J.B., Huuska,M. & Toropainen,P. (1989) Hydrogenolysis of differently substituted methoxyphenols. *J.Catal.*, **120**, 401-408.
12. Bridgwater,A.V. (1994) Catalysis in Thermal Biomass Conversion. *Applied Catalysis A-General*, **116**, 5-47.
13. Bridgwater,A.V. (1996) Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass. *Catalysis Today*, **29**, 285-295.
14. Bridgwater,A.V. (2003) Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, **91**, 87-102.

15. Bridgwater, A.V. & Cottam, M.L. (1992) Opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading. *Energy and Fuels*, **6**, 113-120.
16. Bridgwater, A.V., Czernik, S. & Piskorz, J. (2002) The status of biomass fast pyrolysis. *Fast pyrolysis of Biomass: A handbook*, vol. 2 pp. 1-22.
17. Bridgwater, A.V., Meier, D. & Radlein, D. (1999) An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, **30**, 1479-1493.
18. Bridgwater, A.V. & Peacocke, G.V.C. (2000) Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **4**, 1-73.
19. Bridgwater, T. (2007) Biomass pyrolysis. *Biomass & Bioenergy*, **31**, VII-XVIII.
20. Centeno, A. & Delmon, B. (1999) Use of noble metals in hydrodeoxygenation reactions. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **127**, 77-85.
21. Chaala, A., Ba, T., Garcia-Perez, M. & Roy, C. (2004) Colloidal properties of bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark: Aging and thermal stability. *Energy and Fuels*, **18**, 1535-1542.
22. Churin, E., Grange, P., Delmon, B. Upgrading of bio-oils by hydrotreatments. American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints 32[1-2], p. 328. 1987.
23. Churin, E., Maggi, R., Grange, P. & Delmon, B. (1988) Characterization and upgrading of a bio-oil produced by pyrolysis of biomass. *Research in Thermochemical Biomass Conversion* (eds A. V. Bridgwater & J. L. Kuester), pp. 896-909. Elsevier Science Publishers.
24. Commission des Communautés Européennes (2008) Deux fois 20 pour 2020 - Saisir la chance qu'offre le changement climatique. *Communication de la Commission au Parlement européen, au Conseil, Comité économique et social européen et au Comité des régions*.
25. Conti, L., Scano, G., Boufala, J. & Mascia, S. (1997) Bio-crude oil hydrotreating in a continuous bench-scale plant. *Developments in thermochemical biomass conversion*, vol. 1 (eds A. V. Bridgwater & D. G. B. Boocock), pp. 622-632. Blackie Academic and Professional.
26. Conti, L., Scano, G., Boufala, J., Trebbi, G., Pennachi, A. & Mallogi, S. (1994) Bench scale plant for continuous hydrotreating of oils from biomass. *Advances in Thermochemical Biomass Conversion* pp. 1460-1464.
27. Cottam, M.L. & Bridgwater, A.V. (1994) Techno-economics of pyrolysis oil production and upgrading. *Advances in Thermochemical Biomass Conversion* (ed A. V. Bridgwater), pp. 1343-1357. Blackie Academic & Professional.
28. Czernik, S. & Bridgwater, A.V. (2004) Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels*, **18**, 590-598.
29. Czernik, S., Johnson, D.K. & Black, S. (1994) Stability of wood fast pyrolysis oil. *Biomass & Bioenergy*, **7**, 187-192.
30. Czernik, S., Maggi, R. & Peacocke, C. (2002) Review of methods for upgrading biomass-derived fast pyrolysis oils. *Fast pyrolysis of Biomass: A handbook*, vol. 2 pp. 141-145.

31. De La Puente,G., Gil,A., Pis,J.J. & Grange,P. (1999) Effects of support surface chemistry in hydrodeoxygenation reactions over CoMo/activated carbon sulfided catalysts. *Langmuir*, **15**, 5800-5806.
32. Demirbas,A. (2000a) Effect of lignin content on aqueous liquefaction products of biomass. *Energy Conversion and Management*, **41**, 1601-1607.
33. Demirbas,A. (2000b) Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion and Management*, **41**, 633-646.
34. Demirbas,A. (2004) Current technologies for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. *Energy Sources*, **26**, 715-730.
35. Diebold, J. et Scahill, J. Production of primary pyrolysis oils in a vortex reactor. ACS Symposium Series [376], pp. 31-40. 1988.
36. Diebold, J. P. A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils. 2000. NREL, USA.
37. Diebold,J.P., Bridgwater,A.V., Beckman,D., Elliot,D.C. & Solantausta,Y. (1994) IEA technoeconomic analysis of the thermochemical conversion of biomass to gasoline by the NREL process. *Advances in Thermochemical Biomass Conversion* (ed A. V. Bridgwater), pp. 1325-1342. Blackie Academic & Professional.
38. Diebold,J.P. & Czernik,S. (1997) Additives to lower and stabilize the viscosity of pyrolysis oils during storage. *Energy and Fuels*, **11**, 1081-1091.
39. Dobelev,G. (2002) Production, properties and use of wood pyrolysis oil - A brief review of the work carried out at research and production centres of the former USSR from 1960 to 1990. *Fast pyrolysis of Biomass: A handbook*, vol. 2 pp. 147-203.
40. Domine,M.E., Iojoiu,E.E., Davidian,T., Guilhaume,N. & Mirodatos,C. (2008) Hydrogen production from biomass-derived oil over monolithic Pt- and Rh-based catalysts using steam reforming and sequential cracking processes. *Catalysis Today*, **133-135**, 565-573.
41. Elliott,D.C. (2007) Historical developments in hydroprocessing bio-oils. *Energy & Fuels*, **21**, 1792-1815.
42. Elliott, D. C. Catalytic hydrogenation of bio-oil for chemicals and fuels. Thermalnet newsletter n°10 . 2006.
43. Elliott, D. C. et Baker, E. G. Process for upgrading biomass pyrolysates. [US Patent 4795841]. 1989.
44. Elliott, D. C. et Baker, E. G. Hydrotreating biomass liquids to produce hydrocarbon fuels. *Energy Biomass Wastes X* , pp. 765-784. 1987.
45. Elliott,D.C., Beckman,D., Bridgwater,A.V., Diebold,J.P., Gevert,S.B. & Solantausta,Y. (1991) Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983-1990. *Energy and Fuels*, **5**, 399-410.

46. Elliott,D.C. & Neuenschwander,G.G. (1997) Liquid fuels by low-severity hydrotreating of biocrude. *Developments in thermochemical biomass conversion, vol. 1* (eds A. V. Bridgwater & D. G. B. Boocock), pp. 611-621. Blackie Academic and Professional, London.
47. Elliott,D.C., Neuenschwander,G.G., Hart,T.R., Hu,J., Solana,A.E. & Cao,C. (2006) Hydrogenation of bio-oil for chemical and fuel production. *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion, vol. 2* (eds A. V. Bridgwater & D. G. B. Boocock), pp. 1536-1546. Blackie Academic and Professional.
48. ENSPM (2006) Bruts, Raffinage, Produit, Schémas de fabrication. *Stage de formation - IFP Training*.
49. Ferrari,M., Bosmans,S., Maggi,R., Delmon,B. & Grange,P. (1999) Influence of the hydrogen sulfide partial pressure on the hydrodeoxygenation reactions over sulfided CoMo/Carbon catalysts. *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 85-95.
50. Ferrari,M., Maggi,R., Delmon,B. & Grange,P. (2001) Influences of the hydrogen sulfide partial pressure and of a nitrogen compound on the hydrodeoxygenation activity of a CoMo/carbon catalyst. *J.Catal.*, **198**, 47-55.
51. Furimsky,E. (1983) Chemistry of catalytic hydrodeoxygenation. *Catalysis reviews*, **25**, 421-458.
52. Furimsky,E. (2000) Catalytic hydrodeoxygenation. *Appl.Catal.A*, **199**, 147-190.
53. Furimsky,E. & Massoth,F.E. (1999) Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today*, **52**, 381-495.
54. Furimsky,E. & Massoth,F.E. (2005) Hydrodenitrogenation of petroleum. *Catal.Rev.- Sci.Eng.*, **47**, 297-489.
55. Gagnon,J. & Kaliaguine,S. (1988) Catalytic hydrotreatment of vacuum pyrolysis oils from wood. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **27**, 1783-1788.
56. Gandarias,I., Barrio,V.L., Requies,J., Arias,P.L., Cambra,J.F. & Guemez,M.B. (2008) From biomass to fuels: Hydrotreating of oxygenated compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*.
57. Garcia-Perez,M., Chaala,A., Pakdel,H., Kretschmer,D., Rodrigue,D. & Roy,C. (2006) Evaluation of the influence of stainless steel and copper on the aging process of bio-oil. *Energy & Fuels*, **20**, 786-795.
58. Girgis,M.J. & Gates,B.C. (1991) Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **30**, 2021-2058.
59. Grange,P. (1980) Catalytic hydrodesulfurization. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, **21**, 135-181.
60. Grange,P., Laurent,E., Maggi,R., Centeno,A. & Delmon,B. (1996) Hydrotreatment of pyrolysis oils from biomass: Reactivity of the various categories of oxygenated compounds and preliminary techno-economical study. *Catalysis Today*, **29**, 297-301.
61. Ho,T.C. (2004) Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis. *Catal.Today*, **98**, 3-18.

62. Ho, T.C. (1988) Hydrodenitrogenation (HDN) catalysis. *Catalysis Reviews - Science & Engineering*, **30**, 117-160.
63. Huber, G.W. & Corma, A. (2007) Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass. *Angewandte Chemie-International Edition*, **46**, 7184-7201.
64. Huuska, M. & Rintala, J. (1985) Effect of catalyst acidity on the hydrogenolysis of anisole. *Journal of Catalysis*, **94**, 230-238.
65. IFP (2005) *Panorama 2005*, http://www.ifp.fr/IFP/fr/fichiers/cinfo/IFP-Panorama05_10-CarburantsRoutiersVF.pdf
66. IFP (2007) *Panorama 2007*, <http://www.ifp.fr/information-publications/notes-de-synthese-panorama/panorama-2007/les-biocarburants-dans-le-monde>
67. Kallury, R.K.M.R., Restivo, W.M., Tidwell, T.T., Boocock, D.G.B., Crimi, A. & Douglas, J. (1985) Hydrodeoxygenation of hydroxy, methoxy and methyl phenols with molybdenum oxide/nickel oxide/alumina catalyst. *Journal of Catalysis*, **96**, 535-543.
68. Katzer, J. & Sivasubramanian, R. (1979) Process and Catalyst Needs for Hydrodenitrogenation. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, **20**, 155-208.
69. Kawamoto, H., Nakamura, T. & Saka, S. (2006) Pyrolysis mechanism of lignin studied with milled wood lignin and dimeric lignin model compounds. *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, vol. 2 (eds A. V. Bridgwater & D. G. B. Boocock), pp. 1163-1173. Blackie Academic and Professional.
70. Koltai, T., Macaud, M., Guevara, A., Schulz, E., Lemaire, M., Bacaud, R. & Vrinat, M. (2002) Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkyl dibenzothiophenes. *Applied Catalysis A: General*, **231**, 253-261.
71. Krishnamurthy, S. & Shah, Y. (1982) Interactions between dibenzothiophene, 7,8-benzoquinoline and oxygen compounds during heteroatom removal. *Chemical Engineering Communications*, **16**, 109-117.
72. Laurent, E., Centeno, A. & Delmon, B. (1994a) Coke Formation During the Hydrotreating of Biomass Pyrolysis Oils - Influence of Guaiacol Type Compounds. *Catalyst Deactivation 1994*, **88**, 573-578.
73. Laurent, E. & Delmon, B. (1993) Influence of oxygen-, nitrogen-, and sulfur-containing compounds on the hydrodeoxygenation of phenols over sulfided CoMo/?-Al₂O₃ and NiMo/?-Al₂O₃ catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **32**, 2516-2524.
74. Laurent, E. & Delmon, B. (1994a) Influence of Water in the Deactivation of A Sulfided Nimo Gamma-Al₂O₃ Catalyst During Hydrodeoxygenation. *Journal of Catalysis*, **146**, 281-291.
75. Laurent, E. & Delmon, B. (1994b) Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/?-Al₂O₃ and NiMo/?-Al₂O₃ catalyst. II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide. *Appl.Catal.A*, **109**, 97-115.
76. Laurent, E. & Delmon, B. (1994c) Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/?-Al₂O₃ and NiMo/?-Al₂O₃ catalysts. I. Catalytic reaction schemes. *Appl.Catal.A*, **109**, 77-96.

77. Laurent,E., Pierret,C., Keymeulen,O. & Delmon,B. (1994b) Hydrodeoxygenation of oxygenated model compounds: simulation of the hydro-purification of bio-oils. *Advances in Thermochemical Biomass Conversion* pp. 1403-1414.
78. Lede,J. (2000) The cyclone: A multifunctional reactor for the fast pyrolysis of biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39**, 893-903.
79. Lede,J., Broust,F., Ndiaye,F.T. & Ferrer,M. (2007) Properties of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor. *Fuel*, **86**, 1800-1810.
80. Lede,J., Panagopoulos,J. & Villiermaux,J. (1985) Fast pyrolysis of wood: Direct measurement and study of ablation rate. *Fuel*, **64**, 1514-1520.
81. Lee,C. & Ollis,D. (1984) Interaction between catalytic hydrodeoxygenation (HDO) of benzofuran and hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Journal of Catalysis*, **87**, 332-338.
82. Leprince,P. (1998) *Procédés de Transformation*. Editions Technip.
83. Luo,Z., Wang,S., Liao,Y. & Cen,K. (2004) Mechanism study of cellulose rapid pyrolysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **43**, 5605-5610.
84. Maggi,R. & Delmon,B. (1997) A review of catalytic hydrotreating processes for the upgrading of liquids produced by flash pyrolysis. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **106**, 99-113.
85. Maggi,R. & Delmon,B. (1994) Characterization and Upgrading of Big-Oils Produced by Rapid Thermal-Processing. *Biomass & Bioenergy*, **7**, 245-249.
86. Maggi,R. & Elliott,D.C. (1997) Upgrading Overview. *Developments in thermochemical biomass conversion, vol. 1* (eds A. V. Bridgwater & D. G. B. Boocock), pp. 575-587. Blackie Academic and Professional, London.
87. Maniatis,K., Baeyens,J., Peeters,H. & Roggemmen,G. (1993) The Egemin flash pyrolysis process: commissioning and results. *Advances in Thermochemical Biomass Conversion* (ed A. V. Bridgwater), pp. 1257-1264. Blackie Academic & Professional.
88. Marker, T. et Petri, J. Gasoline and diesel production from pyrolytic lignin produced from pyrolysis of cellulosic waste. [WO 2008/027699 A2]. 2008.
89. McLellan, R. Wellman integrated fast pyrolysis pilot plant. PyNe newsletter n°10 , p. 12. 2000.
90. Meier,D. (1999) New methods for chemical and physical characterization and round robin testing. *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook, vol. 1* pp. 92-101.
91. Meier,D., Berns,J. & Faix,O. (1994) High liquid yields from lignin via catalytic hydropyrolysis. *Advances in Thermochemical Biomass Conversion* (ed A. V. Bridgwater), pp. 1016-1031. Blackie Academic & Professional.
92. Meier,D. & Bridgwater,A.V. (1997) Integrated chemicals and fuels recovery from pyrolysis liquids generated by ablative pyrolysis. *Biomass Gasification and Pyrolysis: State of the Art and Future Prospects* (eds A. V. Bridgwater & M. Kaltschmitt), pp. 516-527. CPL Scientific Ltd, Newbury, UK.

93. Mochida, I. & Choi, K.H. (2004) An overview of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation. *J.Jpn.Pet.Inst.*, **47**, 145-163.
94. Mohan, D., Pittman, J. & Steele, P.H. (2006) Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels*, **20**, 848-889.
95. O'Neil, D. J., Kovac, R. J., Gorton, C. W. Liquid biofuels production by an Entrained Flow Pyrolysis Process. Symposium Papers - Energy from Biomass and Wastes , pp. 829-850. 1990.
96. Oasmaa, A., Kuoppala, E., Gust, S. & Solantausta, Y. (2003) Fast pyrolysis of forestry residue. 1. Effect of extractives on phase separation of pyrolysis liquids. *Energy & Fuels*, **17**, 1-12.
97. Oasmaa, A., Leppamäki, E., Koponen, P., Levander, J. & Tapola, E. (1997) *Physical characterisation of biomass-based pyrolysis liquids application of standard fuel oil analyses*.
98. Oasmaa, A. & Meier, D. (2002a) Pyrolysis liquids analyses - The results of IEA-EU round robin. *Fast pyrolysis of Biomass: A handbook* pp. 41-58.
99. Oasmaa, A. & Meier, D. (2002b) Analysis, characterisation and test methods of fast pyrolysis liquids. *Fast pyrolysis of Biomass: A handbook*, vol. 2 pp. 23-40.
100. Oasmaa, A. & Peacocke, C. (2001) *A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids*. VTT Publications.
101. Oasmaa, A., Peacocke, C., Gust, S., Meier, D. & McLellan, R. (2005) Norms and standards for pyrolysis liquids. End-user requirements and specifications. *Energy & Fuels*, **19**, 2155-2163.
102. Odebunmi, E.O. & Ollis, D. (1983) Catalytic hydrodeoxygenation : II. Interactions between catalytic hydrodeoxygenation of m-cresol and hydrodesulfurization of benzothiophene and dibenzothiophene. *Journal of Catalysis*, **80**, 65-75.
103. Peacocke, G.V.C. & Bridgwater, A.V. (1994) Ablative plate pyrolysis of biomass for liquids. *Biomass & Bioenergy*, **7**, 147-154.
104. Perot, G. (1991) The reactions involved in hydrodenitrogenation. *Catalysis Today*, **10**, 447-472.
105. Petrocelli, F.P. & Klein, M.T. (1987) Modeling lignin liquefaction - 1. Catalytic hydroprocessing of lignin-related methoxyphenols and interaromatic unit linkages. *Fuel Science and Technology International*, **5**, 25-62.
106. Piskorz, J., Majerski, P., Radlein, D. & Scott, D.S. (1989) Conversion of lignins to hydrocarbon fuels. *Energy and Fuels*, **3**, 723-726.
107. Piskorz, J., Radlein, D. & Scott, D.S. (1986) On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **9**, 121-137.
108. Prins, R. (2002) Catalytic hydrodenitrogenation. *Advances in catalysis*, 399-464.
109. Prins, R., Jian, M. & Flechsenhar, M. (1997) Mechanism and kinetics of hydrodenitrogenation. *Polyhedron*, **16**, 3235-3246.

110. Radlein,D. (2002) Study of levoglucosan production - A review. *Fast pyrolysis of Biomass: A handbook*, vol. 2 (ed A. V. Bridgwater), pp. 205-241.
111. Radlein,D. (1999) The Production of Chemicals from Fast Pyrolysis Bio-oils. *Fast pyrolysis of Biomass: A handbook*, vol. 1 pp. 164-188.
112. Radlein, D. S., Piskorz, J., Grinshpun, A., Scott, D. S. Fast pyrolysis of pre-treated wood and cellulose. ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints 32[2], pp. 29-35. 1987a.
113. Radlein,D.S., Piskorz,J. & Scott,D.S. (1987b) Lignin derived oils from the fast pyrolysis of poplar wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **12**, 51-59.
114. Rep,M., Venderbosch,R.H. & Assink,D. (2006) De-oxygenation of bio-oils. *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, vol. 2 (eds A. V. Bridgwater & D. G. B. Boocock), pp. 1526-1535. Blackie Academic and Professional.
115. Robson, A. Dynamotive 10 tpd Facility in Vancouver. PyNe newsletter n°11 , pp. 1-2. 2001.
116. Scholze,B. (2002) *Long-term Stability, Catalytic Upgrading, and Application of Pyrolysis Oils - Improving the Properties of a Potential Substitute for Fossil Fuels*. Thèse de Doctorat - Université de Hamburg, Allemagne.
117. Scott,D.S., Legge,R.L., Piskorz J., Majerski,P. & Radlein,D. (1997) Fast pyrolysis of biomass for recovery of speciality chemicals. *Developments in thermochemical biomass conversion* pp. 523-535.
118. Scott,D.S. & Piskorz,J. (1984) The continuous flash pyrolysis of biomass. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **62**, 404-412.
119. Scott,D.S., Piskorz,J. & Radlein,D. (1985) Liquid products from the continuous flash pyrolysis of biomass. *Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development*, **24**, 581-588.
120. Senol,O.I., Ryymin,E.M., Viljava,T.R. & Krause,A.O.I. (2007b) Reactions of methyl heptanoate hydrodeoxygenation on sulphided catalysts. *J.Mol.Catal.A: Chem.*, **268**, 1-8.
121. Senol,O.I., Ryymin,E.M., Viljava,T.R. & Krause,A.O.I. (2007a) Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts. *J.Mol.Catal.A: Chem.*, **277**, 107-112.
122. Senol,O.I., Viljava,T.R. & Krause,A.O.I. (2005a) Hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided NiMo/gamma-Al₂O₃ and CoMo/gamma-Al₂O₃ catalyst: The effect of water. *Catal.Today*, **106**, 186-189.
123. Senol,O.I., Viljava,T.R. & Krause,A.O.I. (2005b) Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/gamma-Al₂O₃ and CoMo/gamma-Al₂O₃ catalysts. *Catal.Today*, **100**, 331-335.
124. Sharma,R.K. & Bakhshi,N.N. (1991) Catalytic upgrading of biomass-derived oils to transportation fuels and chemicals. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **69**, 1071-1081.

125. Sheu, Y.H., Anthony, R.G. & Soltes, E.J. (1988) Kinetic studies of upgrading pine pyrolytic oil by hydrotreatment. *Fuel Processing Technology*, **19**, 31-50.
126. Sipila, K., Kuoppala, E., Fagernas, L. & Oasmaa, A. (1998) Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. *Biomass & Bioenergy*, **14**, 103-113.
127. Snare, M., Kubickova, I., Maki-Arvela, P., Chichova, D., Eranen, K. & Murzin, D.Y. (2008) Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons. *Fuel*, **87**, 933-945.
128. Solantausta, Y., Beckman, D., Bridgwater, A.V., Diebold, J.P. & Elliott, D.C. (1992) Assessment of liquefaction and pyrolysis systems. *Biomass & Bioenergy*, **2**, 279-297.
129. Stanislaus, A. & Cooper, B.H. (1994) Aromatic Hydrogenation Catalysis - A Review. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, **36**, 75-123.
130. Sun, Y. & Cheng, J. (2002) Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, **83**, 1-11.
131. Topsoe, H., Clausen, B.S. & Massoth, F.E. (1996) *Hydrotreating Catalysis*. Springer Verlag, Berlin.
132. Venderbosch, R., Wagenaar, B., Vos, J., Prins, W. Combined Heat and Power (CHP) Production on basis of bio-oil produced from agricultural waste streams. The Changing Land Of Europe. 2001.
133. Viljava, T.R., Komulainen, R.S. & Krause, A.O.I. (2000) Effect of H₂S on the stability of CoMo/Al₂O₃ catalysts during hydrodeoxygenation. *Catal.Today*, **60**, 83-92.
134. Viljava, T.R., Komulainen, S., Selvam, T. & Krause, A.O.I. (1999) Stability of CoMo/Al₂O₃ catalysts: Effect of HDO cycles on HDS. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **127**, 145-152.
135. Viljava, T.R. & Krause, A.O.I. (1996) Hydrotreating of compounds containing both oxygen and sulfur: The effect of para-hydroxyl substituent on the reactions of mercapto and methylmercapto groups. *Applied Catalysis A: General*, **145**, 237-251.
136. Viljava, T.R. & Krause, A.O.I. (1997) Hydrotreating of compounds and mixtures of compounds having mercapto and hydroxyl groups. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **106**, 343-352.
137. Viljava, T.R., Saari, E.R.M. & Krause, A.O.I. (2001) Simultaneous hydrodesulfurization and hydrodeoxygenation: Interactions between mercapto and methoxy groups present in the same or in separate molecules. *Appl.Catal.A*, **209**, 33-43.
138. Vogelzang, M.W., Li, C.-L., Schuit, G.C.A., Gates, B.C. & Petrakis, L. (1983) Hydrodeoxygenation of 1-naphthol: Activities and stabilities of molybdena and related catalysts. *Journal of Catalysis*, **84**, 170-177.
139. Vrinat, M.L. (1983) The kinetics of the hydrodesulfurization process - a review. *Applied catalysis*, **6**, 137-158.

140. Vuori,A., Helenius,A. & Bredenberg,J.B.S. (1989) Influence of sulphur level on hydrodeoxygenation (HDO). *Appl.Catal.A*, **52**, 41-56.
141. Wagenaar,B.M., Prins,W. & van Swaaij,W.P.M. (1994) Pyrolysis of biomass in the rotating cone reactor: modelling and experimental justification. *Chemical Engineering Science*, **49**, 5109-5126.
142. Wagenaar,B.M., Venderbosch,R.H., Carrasco,J., Strenziok,R. & van der Aa,B.J. (2001) Rotating cone bio-oil production and applications. *Progress in thermochemical biomass conversion*, vol.2 (ed A. V. Bridgwater), pp. 1268-1280. Blackie Academic and Professional.
143. Yang,J., Blanchette,D., de Caumia,B. & Roy,C. (2001) Modelling, scale-up and demonstration of a vacuum pyrolysis reactor. *Progress in thermochemical biomass conversion*, vol.2 (ed A. V. Bridgwater), pp. 1296-1311. Blackie Academic and Professional.
144. Zhang,Q., Chang,J., Wang,T.J. & Xu,Y. (2007) Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conv.Manag.*, **48**, 87-92.
145. Zhang,S., Yan,Y., Li,T. & Ren,Z. (2005) Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. *Bioresource Technology*, **96**, 545-550.
146. Zhang,S.P., Yan,Y.J., Ren,Z. & Li,T. (2003) Study of hydrodeoxygenation of bio-oil from the fast pyrolysis of biomass. *Energy Sources*, **25**, 57-65.

*CHAPITRE II – ÉTUDE DE L'IMPACT DES COMPOSÉS MODÈLES
OXYGÉNÉS SUR L'HYDROTRAITMENT D'UN GAZOLE*

II. Étude de l'impact des composés modèles oxygénés sur l'hydrotraitement d'un gazole

L'objet de ce travail est d'étudier les réactions impliquées dans le cas d'un co-traitement de liquéfiats de biomasse en mélange avec un gazole.

Pour cela, la première approche envisagée consiste à utiliser des composés modèles oxygénés représentatifs de ceux présents dans les liquéfiats de biomasse, et à les convertir en présence d'un gazole de distillation directe du pétrole (gazole *straight-run*).

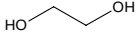
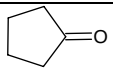
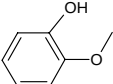
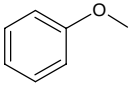
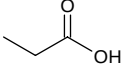
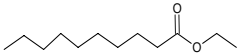
Ces expériences ont alors pour objectif de déterminer les réactivités relatives des molécules soufrées, azotées et aromatiques du gazole conventionnel en présence de ces différents composés oxygénés modèles, d'étudier les cinétiques des réactions d'hydrodéoxygénation ainsi que d'établir les principaux mécanismes réactionnels d'HDO.

II.1 Choix des composés modèles

Un premier choix concernant les composés modèles oxygénés a été effectué en se basant sur la composition des huiles de pyrolyse (section I.2.4), sur les composés modèles déjà testés par différents auteurs [Laurent et al. 1994a; Maggi et Delmon 1994; Ferrari et al. 2001b; Adjaye et Bakhshi 1995; Grange et al. 1996; Senol et al. 2005; Laurent et al. 1994b] lors d'études sur l'hydrodéoxygénation des huiles de pyrolyse (section I.3) et en sélectionnant aux moins un composé par famille oxygénée (acides, aldéhydes, cétones, etc.). La disponibilité commerciale a aussi limité le choix à des composés relativement légers qui étaient les seuls accessibles commercialement en quantité suffisante pour les essais.

Les composés qui ont été finalement sélectionnés sont présentés dans le Tableau II.1. Ces composés oxygénés ont tout d'abord fait l'objet d'une étude de solubilité dans le gazole utilisé dans les tests catalytiques.

Tableau II.1 – Composés modèles sélectionnés

Famille	Nom	Formule	Molécule	Masse moléculaire (g/mol)	Temp. d'ébul. (°C)	Soluble dans le gazole *
Alcools	2-propanol	C ₃ H ₈ O		60.1	82	oui
Alcools bifonctionnels	Éthylène glycol (éthane-1,2-diol)	C ₂ H ₆ O ₂		62.1	195	non
Cétones	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O		84.1	131	oui
Phénols	Catéchol (benzène-1,2-diol)	C ₆ H ₆ O ₂		110.1	245	non
Méthoxyphénols	Gaïacol (2-méthoxyphénol)	C ₇ H ₈ O ₂		124.1	205	oui
Éthers	Anisole (méthoxybenzène)	C ₇ H ₈ O		108.1	154	oui
Acides	Acide propanoïque	C ₃ H ₆ O ₂		74.1	141	oui
Esters	Décanoate d'éthyle	C ₁₂ H ₂₄ O ₂		200.3	245	oui

* entre 0.5% et 5% poids

Les expériences réalisées ont montré que l'éthylène glycol et le catéchol sont insolubles dans le gazole pour la gamme de concentration testée, soit entre 0.5 %pds et 5 %pds. Ils sont aussi insolubles dans le toluène.

Les composés modèles finalement retenus pour les essais d'hydrotraitement sont donc le 2-propanol, la cyclopentanone, l'anisole, le gaïacol, l'acide propanoïque et le décanoate d'éthyle. Ces composés sont tous solubles dans le gazole dans la gamme de concentration testée (0.5 %pds et 5 %pds). Ils ont donc été utilisés comme composés modèles oxygénés dopants pour l'hydrotraitement en mélange avec le gazole.

II.2 Partie expérimentale

Un descriptif de l'unité pilote d'hydrotraitement en lit fixe utilisée pour l'expérimentation ainsi que la démarche expérimentale sont présentés ci-après.

II.2.1 L'unité pilote

L'unité pilote utilisée est une unité classiquement utilisée pour les études de conversion catalytique de gazoles en lit fixe. Cette installation pilote est de taille relativement importante et a été construite pour permettre l'obtention de résultats directement transposables vers des applications industrielles. La Figure II.1 montre de façon schématique les principaux organes de l'unité. Les caractéristiques principales de cette unité sont les suivantes :

- volume de catalyseur : 50 cm³,
- fonctionnement en co-courant gaz-liquide descendant,
- fonctionnement sous hydrogène mais sans recyclage des gaz,
- lavage des effluents gazeux à la soude,
- stripping des effluents liquides à l'azote.

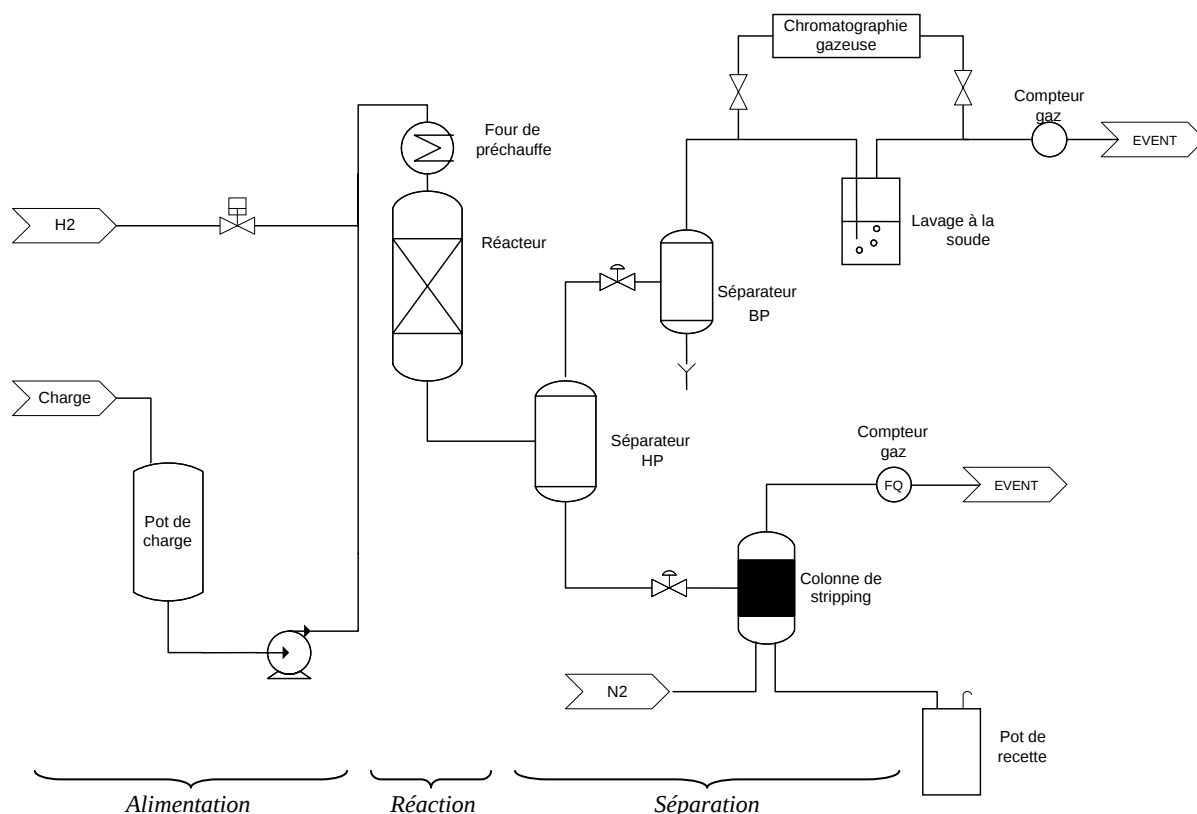


Figure II.1– Schéma simplifié de l'unité pilote d'hydrotraitement

Cette unité est constituée de trois parties : la section d'alimentation, la section réactionnelle et la section de séparation et de neutralisation.

- **Section d'alimentation**

La charge à traiter est transférée manuellement dans le bac de charge, qui repose sur une balance. La chute de poids de la balance permet de régler précisément les débits de charge et d'établir les bilans matières. La charge est ensuite injectée dans le four de préchauffe via une pompe volumétrique à piston. Le débit [0 - 100g/h] est ajusté manuellement soit en agissant sur la fréquence du moteur de la pompe de charge soit en agissant sur la course de son piston.

L'alimentation en hydrogène se fait depuis le réseau de distribution général du laboratoire. L'hydrogène est détendu à la pression désirée et injecté dans la ligne de charge, en amont du four de préchauffe. Le contrôle de débit est réalisé grâce à un débitmètre Brooks [0 - 70 NI/h].

- **Section réactionnelle**

La charge, mélangée à l'hydrogène, est préchauffée sous contrôle de température dans le four situé au dessus du réacteur (four intégré). Elle est ensuite injectée dans le réacteur où elle traverse en courant descendant le lit fixe de catalyseur. Le volume de catalyseur est de 50 cm³. Le maintien d'un profil thermique isotherme ($T_{\max} = 500^{\circ}\text{C}$) le long du réacteur est contrôlé grâce à une coquille chauffante monobloc constituée de cinq zones de chauffe indépendantes. Le contrôle du profil thermique interne est réalisé grâce à une canne thermométrique multipoints. La pression maximale de travail pour le réacteur est de 17 MPa relatif.

- **Section séparation et neutralisation**

En sortie du réacteur, le mélange gaz-liquide est acheminé vers le séparateur haute pression où il est séparé en deux phases, une phase liquide et une phase gaz. La phase liquide est soutirée en fond du séparateur, sous contrôle de niveau. Elle est ensuite détendue et dirigée vers la colonne de stripping. L'azote de stripping est injecté en fond de la colonne, afin d'éliminer l'H₂S et l'ammoniac dissous dans la recette hydrocarbure. Le mélange gazeux

[azote – H₂S – NH₃ – hydrocarbures légers] est évacué en tête de colonne et envoyé directement à l'évent. La recette liquide est évacuée en fond de colonne vers le pot de recette.

La phase gaz est, quant à elle, détendue sous contrôle de pression et envoyée dans le séparateur basse pression. Le corps de ce dernier est refroidi par un échangeur à eau ce qui permet de condenser les composés légers. Ensuite, les gaz résultants sont lavés dans une solution de soude afin d'éliminer l'H₂S selon la réaction chimique $2NaOH + H_2S \rightarrow Na_2S + 2H_2O$. Avant lavage, une petite partie du gaz est prélevée pour l'analyse chromatographique en ligne de manière à déterminer les teneurs en hydrocarbures, hydrogène et H₂S. Après analyse, le gaz échantillonné est réinjecté en amont du compteur de sortie afin d'être comptabilisé avec le gaz sortie unité. Après lavage, les gaz sont envoyés vers le compteur volumétrique avant d'être rejetés à l'évent atmosphérique.

II.2.2 Tests d'hydrotraitement - démarche expérimentale

D'une manière générale et très succincte, pour chaque test réalisé, la démarche expérimentale est la suivante:

1. Chargement du réacteur
2. Tests d'étanchéité à l'azote puis à l'hydrogène, réalisés à 1.5 fois la pression de travail
3. Étalonnage des débitmètres
4. Mise en conditions de l'unité (pression et débits)
5. Sulfuration du catalyseur à 350°C
6. Réalisation d'un point de calage sur le gazole *straight-run* de référence en début de chaque test afin de vérifier la bonne sulfuration du catalyseur et les réglages de l'unité
7. Réglage des conditions opératoires du premier point et injection de la charge à hydrotraiter
8. Attente de la stabilisation du point expérimental en cours (entre 3 et 5 jours)
9. Réalisation d'un bilan matière de 12h après stabilisation et exécution du point suivant
10. Réalisation d'un point retour afin d'évaluer la perte d'activité du catalyseur

Pour chaque point réalisé, un suivi des conditions opératoires et des propriétés de l'effluent est réalisé tout au long de la mise en régime et de la stabilisation du catalyseur. Le

suivi analytique concerne les analyses de la densité à 15°C, de l'indice de réfraction à 20°C et de la teneur en soufre (par fluorescence-X). Les prélèvements de suivi sont effectués toutes les 12h.

Le temps de stabilisation dépend du temps de contact, de la charge injectée et d'éventuels incidents. Afin d'assurer la représentativité des expérimentations, les temps de mise en régime et de tests sont importants puisque la durée d'expérience pour une charge testée sous une condition opératoire est d'environ 5 jours. Cela limite donc fortement le nombre de points pouvant être obtenus au cours de la partie expérimentale de ce travail.

Dès que la stabilisation est atteinte, un bilan de masse est effectué, par accumulation pendant 12h d'un échantillon hydrotraité. Cette durée de bilan permet d'augmenter la précision du bilan matière et aussi d'obtenir une quantité suffisante de recette liquide pour une analyse complète de l'échantillon.

II.2.3 Conditions opératoires

Pour chaque composé modèle oxygéné, les tests d'hydrotraitement ont été effectués sur une unité pilote avec un lit de 50 cm³ composé d'un catalyseur d'hydrotraitement commercial de type CoMoP/Al₂O₃ sous trois conditions opératoires différentes (Tableau II.2).

La vitesse volumique horaire (VVH) est définie comme étant le volume de charge traité par volume de catalyseur et par heure ($l_{\text{charge}} l_{\text{cata}}^{-1} h^{-1}$) :

$$VVH = \frac{Q_{\text{charge}}}{V_{\text{cata}}}$$

où

Q_{charge} – débit volumique de charge à 15°C(l/h)

V_{cata} – Volume du lit catalytique (l)

Le débit d'hydrogène est ajusté de façon à atteindre un ratio entre le volume H₂ et le volume de charge en sortie qui permet d'obtenir un profil constant pour les pressions partielles de H₂S et NH₃ au long du réacteur quelque soient la pression et la VVH données.

Tableau II.2 – Conditions opératoires des tests d'hydrotraitement

	Température (°C)	Pression (MPa)	VVH ($I_{\text{charge}}/I_{\text{cata}}/\text{h}$)	H ₂ /HC _{sortie} ($I_{\text{H}_2}/I_{\text{charge}}$)
1	330	5	1.0	400
2	330	5	0.5	400
3	330	3	0.5	240

Il est à noter qu'étant donné que l'unité pilote destinée aux tests n'était pas disponible au début de ce travail, les deux premiers essais ont été effectués sur une autre unité ayant les mêmes caractéristiques.

II.2.4 Charges

Ces expériences ont été menées en dopant un gazole *straight-run* avec les composés modèles oxygénés ci-après : 2-propanol, acide propanoïque, décanoate d'éthyle, cyclopentanone, anisole et guaiacol. Les principales caractéristiques du gazole utilisé sont présentées dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 – Caractéristiques du gazole *straight-run* utilisé

Analyses *	
Densité à 15°C (g/cm ³)	0.8537
Indice de réfraction à 20°C	1.4758
Teneur en soufre (%pds)	1.35
Teneur en azote (ppm pds)	127
Teneur en carbone aromatique (%pds)	16.6

* les méthodes analytiques sont présentées dans le chapitre suivant

Les expérimentations ont été menées à iso-concentration massique d'oxygène (0.5 % massique). Comme les différents composés oxygénés n'ont pas la même fraction en oxygène, cela entraîne une différence sur les quantités à ajouter au gazole. Le Tableau II.4 fournit les

valeurs utilisées pour faire les mélanges. Il est à noter qu'en travaillant ainsi à iso-concentration massique en oxygène, le débit molaire des différents composés oxygénés sera différent à chaque fois.

Tableau II.4 – Charges (gazole + composé oxygéné) préparées et testées

Composé oxygéné	Quantité du composé ajoutée dans le gazole
2-propanol	1.88% pds
cyclopentanone	2.63% pds
anisole	3.38% pds
gaïacol	1.94% pds
acide propanoïque	1.16% pds
décanoate d'éthyle	3.13% pds

II.2.5 Méthodes analytiques

Les analyses effectuées sur chaque gazole, chaque mélange (gazole + composé oxygéné) et chaque recette liquide sont indiquées dans le Tableau II.5 ainsi que la norme analytique associée et l'appareil utilisé. Pour les normes internes IFP, la norme ASTM associée est indiquée entre parenthèses.

Tableau II.5 – Analyses effectuées sur les échantillons liquides

Analyse	Norme	Appareillage
densité à 15°C	NF EN ISO 12185/96	Densimètre Anton Paar DMA 4500
indice de réfraction à 20°C	ASTM D1218/92	Réfractomètre Anton Paar RXA 170
teneur en hydrogène par PIR-RMN	IFP 02102-AA *	Spectromètre PIR Bomem MB160 AA
teneur en soufre par fluorescence-X (10-60000 ppm)	IFP 9910 (ASTM D2622)	Spectromètre Phillips PW 2400
teneur en azote par chimiluminescence (<1000ppm)	NF07058 (>100 mg/kg) ASTM 4629 (<100 mg/kg)	Antek 9000 series
distillation simulée (GC-FID)	IFP 9628 (ASTM D2887)	GC-FID Agilent 6890 series
Analyse des familles chimiques par spectrométrie de masse	IFP 9518 (ASTM D2425)	SM magnétique MSI Autoconcept
spéciation soufre par GC-SCD	IFP 0113 *	GC-SCD Agilent 6890 series détecteur Sievers
teneur en carbone aromatique par RMN	IFP 9410 (ASTM D5292)	Spectromètre Brüker Avance 300
indice de cétane par PIR	IFP 02101-AA *	Spectromètre PIR Bomem MB160 AA
teneur en eau Karl Fisher	NF EN ISO 12937	Coulomètre Karl Fischer

* méthode interne, pas d'équivalent ASTM

La quantification des oxygénés a été effectuée par GCxGC-FID sur un appareil Agilent Technologies 6890N, avec les conditions opératoires suivantes [Adam et al. 2008] :

- 1ère colonne SolGel 30m x 0,25 mm x 0,25 µm
- 2ème colonne DB-1 1m x 0,10 mm x 0,10 µm
- Injection 0,5µL, split (ratio = 200), 320°C
- Débit constant de 0,9 mL/min
- Four: rampe de température de 2°C/min de 50 à 280°C
- Modulation: 10 s
- Détecteur FID, 100Hz, 35 mL/min He, 30mL/min H₂, 400 mL/min Air

Les effluents gazeux (C₁-C₆, H₂S, H₂, CO₂, CO) ont été analysés en ligne par chromatographie gaz avec un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) et un détecteur catharomètre (GC-TCD) en utilisant un système chromatographique HP 5890 series II équipé avec les colonnes et les détecteurs présentés sur le Tableau II.6.

Tableau II.6 – Caractéristiques des colonnes et des détecteurs pour les analyses gaz en ligne

Gaz analysés	Type	Phase	Longueur (m)	Nature du tube	Diamètre interne	Épaisseur film Granulométrie	Détecteur
Hydrocarbures	Macrobore	CP Sil5 CB	50	Silice fondue	0.53mm	5 microns	FID
H ₂ S, CO ₂	Colonne remplie 1/8 pouce	Porapak Q	4	Nickel	2.1mm	80/100 mesh	TCD1 (gaz vecteur He)
		Porapak T	0.3	Nickel	2.1mm	80/100 mesh	
H ₂	Colonne remplie 1/8 pouce	Tamis 5A	2	Inox	2.0mm	80/100 mesh	TCD2 (gaz vecteur He)
CO	Colonne remplie 1/8 pouce	Tamis 5A	2	Inox	2.0mm	80/100 mesh	TCD3 (gaz vecteur N ₂)

II.3 Résultats expérimentaux

Les résultats bruts et les bilans molaires complets sont présentés en annexe (annexes B et E). Seuls les résultats concernant la conversion de chaque composé oxygéné et son impact sur l'hydrodésulfuration, l'hydrodéazotation et l'hydrogénation des aromatiques seront présentés ici.

II.3.1 Réactions d'hydrodéoxygénation

Dans un premier temps, seules les réactions d'hydrodéoxygénation (HDO) des composés modèles additivés au gazole seront étudiées en regardant les conversions, les rendements et les schémas réactionnels proposés.

La discussion sera focalisée sur les résultats obtenus à $VVH=1.0\text{ h}^{-1}$ car c'est la condition opératoire la moins sévère ce qui permet d'avoir dans la recette des teneurs en soufre et en azote suffisamment élevées pour pouvoir réaliser des spéciations plus aisément. La présence des composés oxygénés dans les effluents liquides a été déterminée initialement de façon qualitative par GC-FID, les chromatogrammes étant présentés en annexe C. Pour les effluents des charges additivées avec du décanoate d'éthyle, de l'anisole et du gaïacol, une analyse quantitative des produits de réaction a été effectuée par GCxGC-FID. Les chromatogrammes sont présentés en annexe D.

Comme mentionné précédemment, des bilans de matière ont été réalisés en accumulant les produits pendant 12 heures afin d'améliorer la précision analytique. Cependant, en raison de la complexité élevée de la matrice de gazole, l'identification des produits de réaction d'HDO s'est avérée très difficile. De plus, le craquage du gazole en gaz léger (méthane, éthane, propane, etc.) rend également difficile la détection et la quantification des produits d'HDO légers en sortie de l'unité. En effet, dans ce cas, il est nécessaire de soustraire la fraction liée au craquage du gazole (obtenue grâce aux points expérimentaux réalisés sur gazole seul) pour déterminer la quantité exacte de produits d'HDO ce qui rend le calcul peu précis.

Les rendements de désoxygénation sont calculés selon la définition suivante :

$$\text{Rendement} = \frac{F_i}{F_{\text{additive}}} \times 100$$

où F_i est le débit molaire du produit de réaction i (mol/h) et F_{additive} est le débit molaire du composé oxygéné ajouté au gazole (mol/h).

À partir de l'analyse chimique réalisée sur les points expérimentaux et de l'information de la littérature, les schémas de réaction dans les conditions d'hydrotraitement seront proposés pour chaque molécule oxygénée.

II.3.1.1 Hydrodéoxygénation du 2-propanol

Dans les expériences réalisées dans le cadre de cette thèse, la famille des alcools est représentée par le 2-propanol. Le schéma de la réaction d'HDO de ce composé est présenté dans la Figure 2.

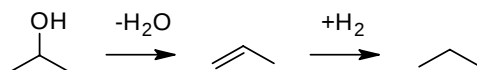


Figure II.2 – Réaction d'hydrodéoxygénation du 2-propanol

Par bilan molaire (annexe E), il a été vérifié que la quantité supplémentaire de propane, en plus de celle provenant du craquage du gazole, correspond à un rendement de 98 %mol. De plus, aucun 2-propanol n'a été détecté dans l'effluent hydrotraité. Il est donc possible d'affirmer que la conversion du 2-propanol a été complète dans les conditions opératoires testées.

II.3.1.2 Hydrodéoxygénation de la cyclopentanone

Les alkyl-cyclopentanones ont été identifiés dans les huiles de pyrolyse par divers auteurs [Branca et al. 2003; Diebold 1999]. Dans ce travail, la cyclopentanone représente la

famille des cétones. La Figure II.3 représente le schéma réactionnel d'HDO de la cyclopentanone.

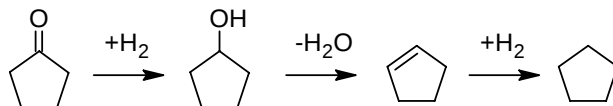


Figure II.3 – Réaction d'hydrodéoxygénation de la cyclopentanone

Pendant les expériences d'hydrotraitement de la charge gazole additivée avec de la cyclopentanone, la disparition totale de ce composé dans le produit hydrotraité. Cependant, suite à des problèmes analytiques, il n'a pas pu être possible d'identifier la cyclopentanone ou ces produits de réaction dans l'effluent gazeux.

II.3.1.3 Hydrodéoxygénation du gaïacol

Les composés méthoxyphénoliques sont présents dans les huiles dérivées de la biomasse lignocellulosique suite à la conversion de la fraction ligneuse de cette dernière. Le gaïacol (2-méthoxyphénol) a été utilisé par divers auteurs comme composé modèle dans des études d'hydrodéoxygénation sur des catalyseurs CoMo et NiMo sulfurés [Ferrari et al. 1999; Laurent et Delmon 1994; Vuori et al. 1989; Bredenberg et al. 1989; Ferrari et al. 2001a].

Le mécanisme de réaction d'HDO proposé (Figure II.4) considère une première étape d'hydrogénolyse du groupement méthoxy avec apparition de cathécol (1,2-benzènediol) et de méthane, suivie de l'élimination du groupe hydroxyle avec formation du phénol. Ce dernier est ensuite converti selon deux voies de conversion parallèles [Senol et al. 2007a] : l'hydrogénolyse directe, avec rupture de la liaison entre l'atome d'oxygène et le carbone aromatique et formation de benzène ; et la voie d'hydrogénation–hydrogénolyse avec hydrogénation du cycle aromatique avant la rupture de la liaison oxygène–carbone. Dans la deuxième voie, du cyclohexène et du cyclohexane sont formés et le cyclohexanol est indiqué comme étant un probable intermédiaire à courte durée de vie.

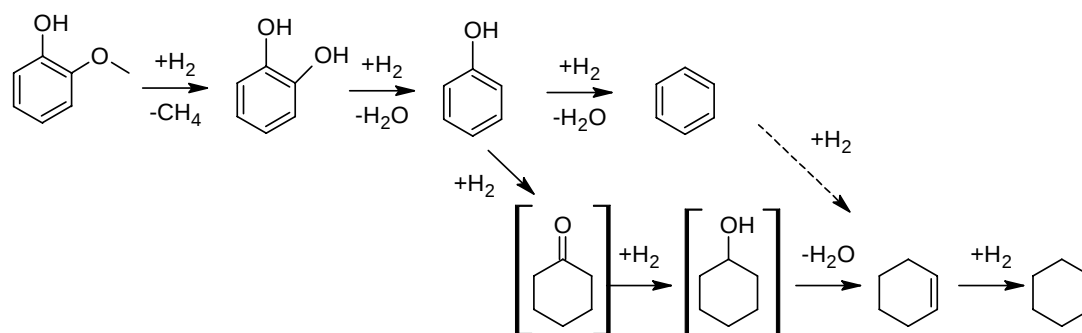


Figure II.4 – Réaction d'hydrodéoxygénation du gaïacol

Dans l'étude présente, la conversion totale du gaïacol a été observée pour les diverses conditions opératoires. Seuls le benzène et le cyclohexane ont été trouvés dans les effluents hydrotraités comme produits d'HDO du gaïacol, avec des rendements de 0.3%mol. et 16.7%mol., respectivement. Cependant des mécanismes secondaires de méthylation existent mais ces types de produits n'ont pas été identifiés dans nos analyses. Aucune trace de catéchol, ni de phénol n'ont été trouvés. Ces très faibles valeurs ne permettent pas de boucler le bilan molaire correctement. Plusieurs raisons peuvent cependant expliquer cela. Tout d'abord, il est possible qu'une partie du gaïacol ou des composés intermédiaires se soit déposé sur le catalyseur [Petrocelli et Klein 1987; Laurent et al. 1994a; Laurent et Delmon 1994], sans pour autant le désactiver. D'autre part, certains auteurs [Philippe et al. 2008] ont détecté la présence de composés lourds obtenus par dimérisation. Ces composés plus lourds n'ont pas pu être identifiés et quantifiés dans ce travail car ils sont en mélange avec d'autres composés du gazole et par conséquent difficilement détectables.

Concernant le méthane additionnel formé en plus de celui des réactions d'hydrocraquage du gazole (et qui proviendrait de la transformation du gaïacol en cathécol), il correspond à 83 % molaire du gaïacol ajouté. Il faut noter que ces calculs présentent une incertitude élevée provenant bien sûr de l'incertitude des analyses, mais aussi du calcul effectué lors de la soustraction du méthane formé par le craquage du gazole.

II.3.1.4 Hydrodéoxygénation de l'anisole

Le mécanisme d'hydrodéoxygénation de l'anisole sur des catalyseurs CoMo a été étudié par Viljava [Viljava et al. 2001; Viljava et al. 2000]. Le mécanisme proposé considère la

déméthylation de l'anisole avec formation de phénol, lequel est lui-même décomposé en benzène par hydrogénation directe et en cyclohexène et cyclohexane par des étapes successives d'hydrogénation et d'hydrogénolyse, similaires à celles mentionnées précédemment dans le cas du gaïacol. Ces auteurs ont aussi observé la formation de produits de méthylation comme l'o-crésol, le toluène (formé via l'hydrogénolyse directe de l'o-crésol), l'o-méthylanisole et le 2,6-xylénol.

La Figure II.5 présente le mécanisme de conversion de l'anisole en benzène et en cyclohexane, basé sur les travaux qui viennent d'être mentionnés ci-dessus.

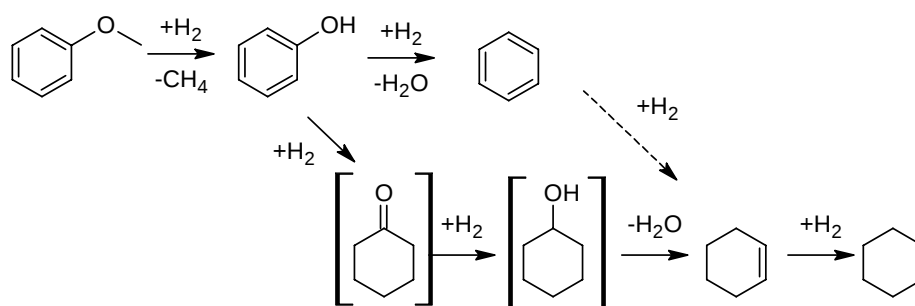


Figure II.5 – Réaction d'hydrodéoxygénation de l'anisole

Concernant les résultats de ce travail, ni l'anisole ni les composés intermédiaires, (phénol, cyclohexène ou autres produits de méthylation) n'ont été trouvés dans les effluents hydrotraités. Seuls le cyclohexane et le benzène ont été détectés (annexes C et D), le cyclohexane étant le produit majoritaire. Cependant, les analyses quantitatives indiquent des rendements de 10.3 %mol pour la formation du cyclohexane et de 0.4 %mol pour celle du benzène, proches de ceux déterminés précédemment dans le cas du gaïacol. Les mêmes raisons que celles citées dans le cas de du gaïacol peuvent être mis en avant pour expliquer que les bilans molaires ne bouclent pas.

Les analyses gaz indiquent une formation de méthane supplémentaire (en plus de celle provenant du craquage du gazole) qui serait celle provenant de la transformation de l'anisole en phénol. La proportion molaire trouvée est de 74%mol de CH₄ par rapport à l'anisole introduit.

II.3.1.5 Hydrodéoxygénation du décanoate d'éthyle

Des études sur l'HDO du décanoate d'éthyle sur des catalyseurs CoMo ont identifié trois voies principales de réaction pour la conversion des groupements carboxyle et ester [Ferrari et al. 1999; Ferrari et al. 2001b; Ferrari et al. 2001a]. L'hydrogénation donne des alcools saturés qui, par déshydratation, se transforment en hydrocarbures saturés ou insaturés avec 10 atomes de carbone. La décarboxylation produit des hydrocarbures avec neuf atomes de carbone. L'acide décanoïque formé est aussi un produit intermédiaire, qui peut être encore transformé via l'hydrogénation ou la décarboxylation.

Plus récemment, un autre groupe d'auteurs [Senol et al. 2007b; Senol et al. 2005] a étudié la conversion de l'heptanoate de méthyle et de l'hexanoate de méthyle sur de catalyseurs sulfurés CoMo/ γ -Al₂O₃ et NiMo/ γ -Al₂O₃, trouvant le même type de mécanisme. La Figure II.6 montre le mécanisme proposé pour l'HDO du décanoate d'éthyle.

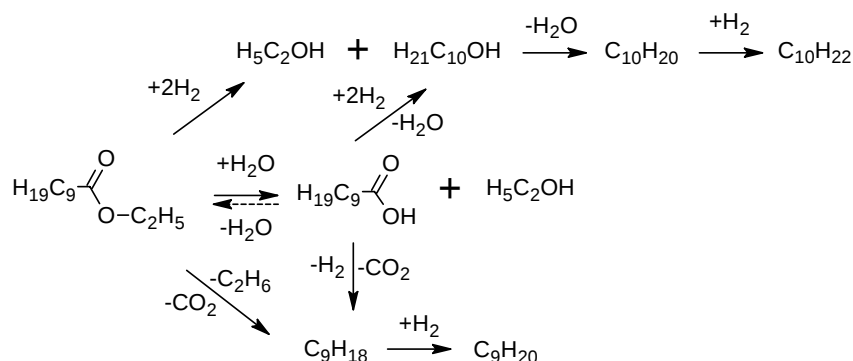


Figure II.6 – Réaction d'hydrodéoxygénation du décanoate d'éthyle

Dans ce travail, les rendements en n-décane et n-nonane ont été de 72% et 11% respectivement. Le décanol et l'acide décanoïque intermédiaires n'ont pas été détectés dans l'effluent hydrotraité. Une quantité supplémentaire d'éthane et de méthane a été trouvée (en plus de la quantité produite par le craquage du gazole). Le rendement calculé en éthane est de 84%. Ce produit provient non seulement de la voie de décarboxylation du décanoate d'éthyle mais également de la déshydratation de l'éthanol qui est un intermédiaire de la voie d'hydrogénation.

Les rendements en CO₂, CO et CH₄ ont été respectivement de 2%, 4% et 25%. La somme de ces trois composés indique une sélectivité de 31% de la voie de décarboxylation, ce qui est en accord avec le rendement en n-decane (72%), indiquant clairement une sous-estimation de la quantité de n-nonane (11% mesuré au lieu de 28% attendu).

La présence de CO est attribuée à la réaction de *water gas shift* (WGSR), et la présence de méthane est attribuée à la réaction de méthanation du CO et du CO₂, qui sont représentées dans la Figure II.7. Ce résultat montre que, dans les conditions opératoires testées dans cette thèse qui sont des conditions opératoires sévères par rapport aux études de la littérature (au moins en termes de temps de contact), il est nécessaire de prendre en compte les réactions de *shift* et méthanation en plus de celles déjà décrites dans les travaux de Ferrari et de Senol.

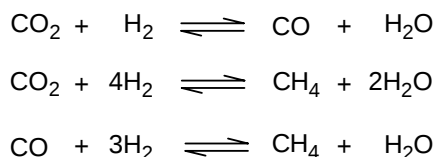


Figure II.7 – Réactions de gaz à l'eau (*water gas shift*) et de méthanation

L'existence des réactions de *water gas shift* et de méthanation avait déjà été rapportée dans des études sur la désoxygénation des acides carboxyliques [Snare et al. 2006] et des esters [Snare et al. 2008] sur des catalyseurs métalliques non sulfurés.

De plus, ces réactions de *water gas shift* [Li et al. 1999; Lund 1996; Hou et al. 1983] et méthanation [Hou et Wise 1985] ont déjà été observées sur des catalyseurs de molybdène sulfuré supporté en alumine.

II.3.1.6 Hydrodésoxygénation de l'acide propanoïque

Le schéma réactionnel proposé (Figure II.8) est basé sur les résultats obtenus dans des études de conversion d'esters, comme le décanoate d'éthyle, où des acides carboxyliques sont trouvés comme intermédiaires.

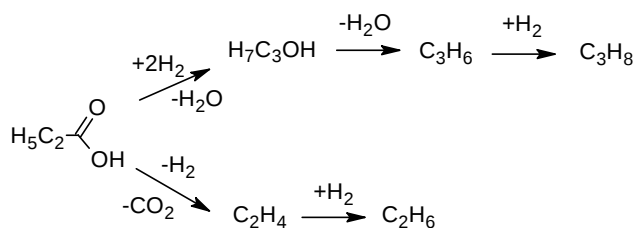


Figure II.8 – Réaction d'hydrodéoxygénation de l'acide propanoïque

Dans ce travail, l'acide propanoïque a été converti à 100%. Les rendements en propane et éthane sont de 42% et 28% respectivement. L'incertitude des analyses gaz (et le fait que ces valeurs sont calculées par soustraction de l'éthane et du propane qui seraient formés par le craquage du gazole) ne permet pas d'obtenir un bon bilan massique.

La présence de monoxyde de carbone (CO) et dioxyde de carbone (CO₂) a été détectée ainsi qu'une quantité additionnelle de méthane (CH₄) (en plus de celle que se serait formée par le craquage du gazole), ce qui indique que des réactions de shift et méthanation ont eu lieu, comme cela avait déjà été trouvé dans le cas du décanoate d'éthyle.

Les rendements en CO₂, CO et CH₄ ont été de 3%, 9% et 30% respectivement, ce qui correspond à 42% de conversion obtenue pour la voie de décarboxylation mais ce qui indique une sous-estimation de la quantité d'éthane formé.

II.3.1.7 Conclusion

Les mécanismes réactionnels des réactions d'HDO des composés oxygénés ajoutés ont été proposés et confrontés avec les résultats analytiques. Malgré les difficultés rencontrées pour retrouver et surtout pour quantifier les produits de réaction, dues à la complexité de la matrice gazole, les résultats ci-dessus sont en accord avec les schémas de réaction proposés.

Les trois voies principales d'hydrodéoxygénation ont été identifiées : hydrogénation/hydrogénolyse, déshydratation et décarboxylation. On a pu vérifier que le propanol et la cyclopentanone se décomposent par déshydratation et que l'anisole et le gaïacol se décomposent par hydrogénolyse directe ou hydrogénation/hydrogénolyse. Par contre, dans le cas du décanoate d'éthyle et de l'acide propanoïque, en plus de la voie d'hydrogénation, il existe aussi la voie de décarboxylation, avec formation de CO_2 , lequel est converti partialement en CO et CH_4 par des réactions de shift et de méthanation.

L'impact de la présence de ces composés sur les réactions d'hydrotraitement du gazole sera analysé par la suite.

II.3.2 Impact sur les conversions globales en hydrodésulfuration, hydrodéazotation et hydrogénation des cycles aromatiques

L'objectif de l'hydrotraitement d'un gazole est de réduire les teneurs en soufre, en azote, en composés aromatiques et en oléfines et d'améliorer l'indice de cétane et la stabilité thermique. Dans cette section, nous concentrerons notre attention sur l'impact des divers composés oxygénés utilisés sur les conversions en hydrodésulfuration, en hydrodéazotation et en hydrogénation des cycles aromatiques.

Les résultats bruts concernant les teneurs en soufre, azote et carbone aromatique sont présentés en annexe F. Les résultats ont été traités de façon à tenir compte des (faibles) écarts des conditions opératoires en chaque point, notamment de la pression partielle d'hydrogène, de la température et de la vitesse volumique horaire. Les teneurs ont donc été calculées pour exactement $P=5$ MPa ou 3 MPa, $T=330^{\circ}\text{C}$ et $VVH=1.0\text{ h}^{-1}$ ou 0.5 h^{-1} . Ce traitement est présenté en annexe F. Les valeurs corrigées ainsi que les conversions correspondantes sont présentées dans les tableaux suivants (Tableau II.7, Tableau II.8 et Tableau II.9).

Les conversions sont définies par les équations suivantes :

$$\begin{aligned}\%HDS &= \frac{S_0 - S}{S_0} \times 100 = \frac{m_{\text{charge}}[S_0] - m_{\text{effluent}}[S]}{m_{\text{charge}}[S_0]} \times 100 \\ \%HDN &= \frac{N_0 - N}{N_0} \times 100 = \frac{m_{\text{charge}}[N_0] - m_{\text{effluent}}[N]}{m_{\text{charge}}[N_0]} \times 100 \\ \%HDC_A &= \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \times 100 = \frac{m_{\text{charge}}[C_{A0}] - m_{\text{effluent}}[C_A]}{m_{\text{charge}}[C_{A0}]} \times 100\end{aligned}$$

où S_0 , N_0 et C_{A0} sont les teneurs initiales de la charge et S , N , et C_A sont les teneurs dans les effluents hydrotraités. m_{charge} est la masse de charge liquide injectée et m_{effluent} est la masse d'effluent liquide recueillie pendant les 12 heures de bilan.

Tableau II.7 – Teneurs en soufre des effluents hydrotraités et conversions en HDS

	Charge (Soufre = 13500 ppm)	Teneur en Soufre (ppm)			Conversion HDS (%)		
	P (MPa)	5	5	3	5	5	3
	VVH (h ⁻¹)	0.5	1.0	0.5	0.5	1.0	0.5
U830	GO	39	230	138	99.7	98.3	99.0
	GO + 1.88% 2-propanol	31	218	118	99.8	98.4	99.1
	GO + 2.63% cyclopentanone	20	220	127	99.9	98.3	99.0
U806	GO	12	232	125	99.9	98.3	99.1
	GO + 3.38% anisole	12	211	149	99.9	98.4	98.9
	GO + 1.94% gaïacol	8	218	103	99.9	98.4	99.2
	GO + 1.16% ac.propanoïque	53	560	372	99.6	95.8	97.2
	GO + 3.13% décanoate d'éthyle	74	543	356	99.4	95.9	97.3

Tableau II.8 – Teneurs en azote des effluents hydrotraités et conversions en HDN

	Charge (Azote = 127 ppm)	Teneur en azote (ppm)			Conversion HDN (%)		
	P (MPa)	5	5	3	5	5	3
	VVH (h ⁻¹)	0.5	1.0	0.5	0.5	1.0	0.5
U830	GO	3.6	10.0	25.8	97.2	92.2	79.7
	GO + 1.88% 2-propanol	1.1	10.2	24.3	99.1	91.9	80.5
	GO + 2.63% cyclopentanone	0.9	9.4	24.6	99.3	92.4	80.2
U806	GO	0.3	10.0	21.7	99.8	92.2	82.9
	GO + 3.38% anisole	0.3	8.3	28.2	99.7	93.2	77.0
	GO + 1.94% gaïacol	0.4	9.0	17.8	99.7	92.8	85.7
	GO + 1.16% ac.propanoïque	0.9	22.5	46.1	99.3	82.1	63.3
	GO + 3.13% décanoate d'éthyle	1.9	24.7	47.6	98.5	70.9	61.3

Tableau II.9 – Teneurs en carbone aromatique des effluents hydrotraités et conversions en HDC_A

	Charge (Carbone aro. = 16.6 %)	Fraction de carbone aromatique (%)			Conversion HDC_A (%)		
		5	5	3	5	5	3
	P (MPa)	5	5	3	5	5	3
	VVH (h ⁻¹)	0.5	1.0	0.5	0.5	1.0	0.5
U830	GO	8.4	10.5	11.5	49.2	36.6	30.8
	GO + 1.88% 2-propanol	8.8	10.5	11.4	47.3	36.7	31.4
	GO + 2.63% cyclopentanone	8.7	10.6	11.5	47.7	35.9	30.9
U806	GO	8.0	10.6	11.3	52.0	36.3	32.2
	GO + 3.38% anisole	8.3	10.6	11.1	50.2	35.9	33.1
	GO + 1.94% gaïacol	7.6	10.7	10.0	54.2	35.8	39.9
	GO + 1.16% ac.propanoïque	9.1	10.9	11.9	45.4	34.4	28.4
	GO + 3.13% décanoate d'éthyle	9.3	10.8	11.6	44.3	34.7	30.0

L'incrément thermique (ΔT) est un concept industriel qui permet d'exprimer des écarts d'activité catalytique. Ce concept correspond à l'écart en température à imposer au réacteur pour retrouver les performances d'une expérience de référence, toute autre condition opératoire étant égale. La reproductibilité des expériences réalisées a été évaluée à 3°C d'incrément thermique. Ce chiffre global tient compte des imprécisions des mesures expérimentales (cane thermométrique, transmission de signaux...) ainsi que de celles des analyses. Par conséquent, seul les incréments thermiques supérieurs à 3°C seront considérés comme étant significatifs. Le calcul de la perte d'activité est présenté en annexe G.

Les différences d'activité calculées, exprimées sous forme d'incrément thermique sont présentées dans le Tableau II.10 :

Tableau II.10 – Incréments thermiques, $\Delta T(^{\circ}\text{C})$

	P (MPa) VVH (h^{-1})	ΔT Soufre ($^{\circ}\text{C}$)			ΔT Azote ($^{\circ}\text{C}$)			$\Delta T C_A$ ($^{\circ}\text{C}$)		
		5	5	3	5	5	3	5	5	3
		0.5	1.0	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5	1.0	0.5
U830	GO	9*	0	1	19*	0	4	8*	-1	5
	GO + 1.88% 2-propanol	7*	-1	-1	8*	0	3	14*	-1	3
	GO + 2.63% cyclopentanone	4*	-1	0	6*	-1	3	13*	1	4
U806	GO (point de calage)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	GO + 3.38% anisole	0	-1	2	1	-3	7	6	1	-3
	GO + 1.94% gaïacol	-3	-1	-2	1	-2	-4	-6	2	-22*
	GO + 1.16% ac.propanoïque	12	11	12	7	16	24	20	6	13
	GO + 3.13% décanoate d'éthyle	15	11	12	13	18	26	23	6	7

* résultats obtenus incohérents

Dans la discussion suivante, seuls les résultats obtenus à la condition opératoire la moins sévère, c'est-à-dire à $P = 5 \text{ MPa}$ et à $VVH = 1.0 \text{ h}^{-1}$, seront comparés, sachant que les mêmes tendances ont été trouvées pour les expériences effectuées aux deux autres conditions opératoires.

La Figure II.9 présentent les résultats de conversion en HDS obtenue pour la condition opératoire sélectionnée, en fonction du composé oxygéné additivé.

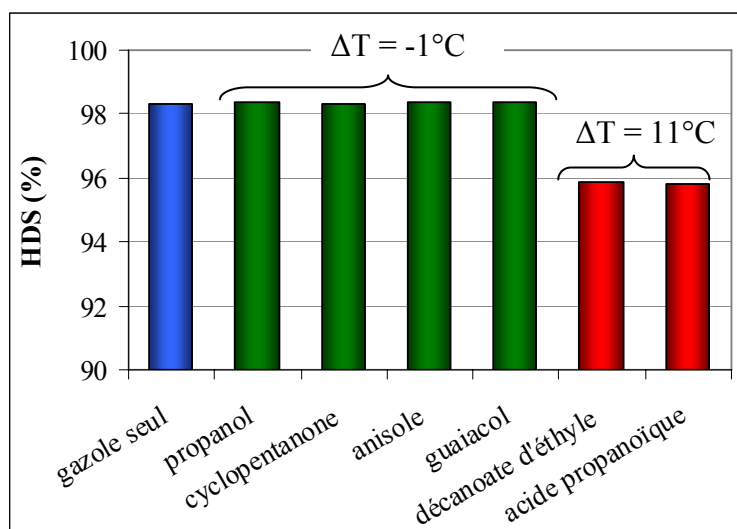


Figure II.9 – Impact des composés oxygénés sur la conversion en HDS à $T=330^{\circ}\text{C}$, $P=5 \text{ MPa}$, $VVH=1\text{h}^{-1}$

L'addition du 2-propanol ou de la cyclopentanone, qui ont été transformés par déshydratation (Figure II.2 et Figure II.3) n'a pas eu d'impact significatif sur la conversion globale en HDS. En effet, les incréments thermiques sont autour de -1°C , qui est dans l'intervalle de reproductibilité de l'unité ($-3^{\circ}\text{C} < \Delta T < 3^{\circ}\text{C}$). Ainsi, aucun effet inhibiteur sur la conversion en HDS n'a été noté pour le propanol, pour la cyclopentanone ou pour l'eau provenant de leur déshydratation.

De même, l'anisole et le gaïacol, qui ont été déoxygénés par hydrogénolyse directe ou hydrogénation/ hydrogénolyse (Figure II.5 et Figure II.4) n'ont pas inhibé l'HDS. Les incréments thermiques sont également autour de -1°C , comme dans le cas du 2-propanol et de la cyclopentanone. L'interaction entre les réactions d'HDO et d'HDS a été étudiée par Viljava [Viljava et al. 2001] en utilisant des composés modèles oxygénés et soufrés, l'anisole et le thiophénol, et une diminution de la conversion en HDS du thiophenol avait été observée, en présence de l'anisole. Cependant, les conditions d'opération de l'étude étaient moins sévères, et pas représentatives des conditions industrielles, contrairement à celles utilisées dans ce travail.

En ce qui concerne l'acide propanoïque et le décanoate d'éthyle qui sont partiellement convertis par décarboxylation, ils inhibent clairement les réactions d'HDS. En effet, l'ajout de ces composés a provoqué une inhibition catalytique de l'ordre de 11°C .

Étant donné que les inhibitions sont observées uniquement pour les composés qui se décomposent par décarboxylation, cela nous laisse supposer que l'effet inhibiteur serait lié non pas directement à la présence de l'acide ou de l'ester mais à la présence des produits de réaction, CO et CO_2 . Cette inhibition serait attribuée à la compétition entre les réactions de *water gaz shift* et de méthanation (Figure II.7) et les réactions d'HDS [Lee et al. 1991], et non à la présence des composés oxygénés eux-mêmes.

En plus des réactions d'HDS, les composés oxygénés peuvent aussi avoir un impact sur les réactions d'hydrodézazotation [Furimsky et Massoth 2005; Girgis et Gates 1991] et d'hydrogénation des cycles aromatiques (HDC_A).

Les figures suivantes (Figure II.10 et Figure II.11) montrent l'impact de l'addition de chacun des composés oxygénés sur la conversion en hydrodézazotation et en hydrogénation du carbone aromatique, respectivement.

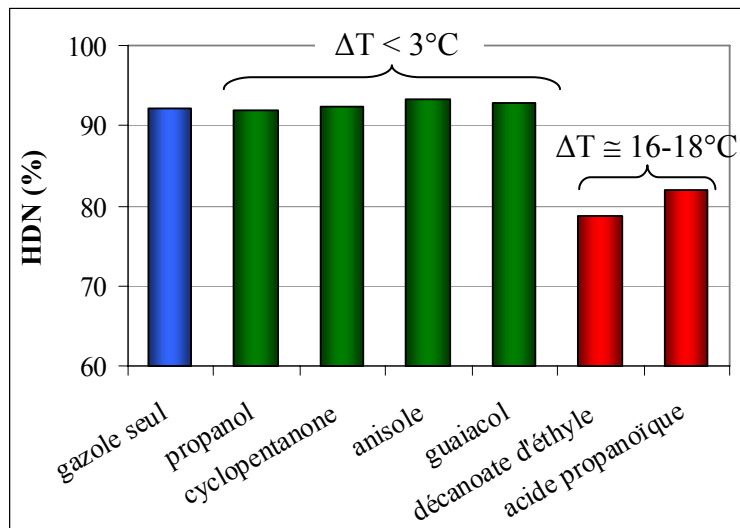


Figure II.10 – Impact des composés oxygénés sur la conversion en HDN à T=330 °C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹

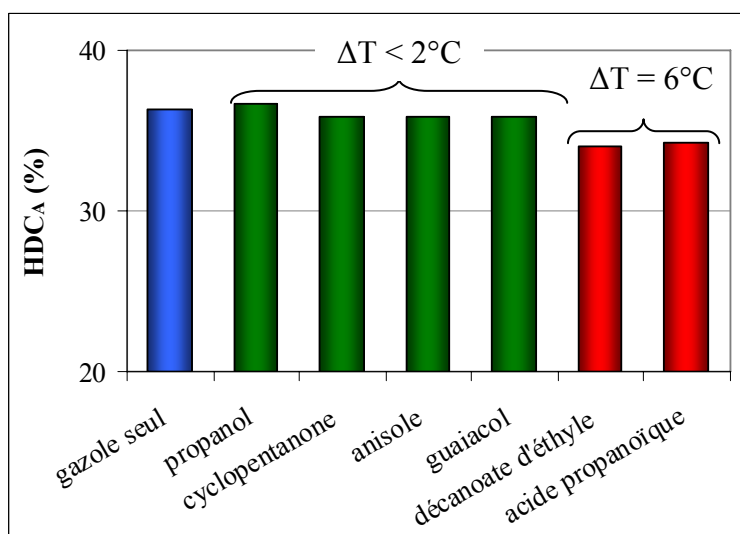


Figure II.11 – Impact des composés oxygénés sur la conversion en HDC_A à T=330 °C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹

Comme dans le cas de l'HDS, on peut remarquer une conversion sur l'azote plus faible en présence de l'acide propanoïque et du décanoate d'éthyle. La conversion en HDN est dans

les conditions opératoires de ce test d'environ 92% sans inhibition, et de 83% et 79% en présence d'acide propanoïque et de décanoate d'éthyle respectivement, ce qui représente des incréments thermiques de 17°C et 20%. En ce qui concerne la conversion en HDC_A , la conversion diminue de 36% vers 34%, ce qui représente des incréments thermiques de 7°C. Il est donc observé que en plus des réactions d'HDS, la présence de l'acide et de l'ester inhibe aussi les réactions d'HDN et de HDC_A .

Le Tableau II.11 synthétise les résultats obtenus.

Tableau II.11 – Comparaison de l'impact des différents composés oxygénés sur les réactions d'hydrotraitement

Additive oxygéné	Effet sur les réactions d'HDT			Formation de CO, CO ₂ et CH ₄ pendant l'HDO
	HDS	HDN	HDC_A	
2-propanol	0	0	0	non
Cyclopentanone	0	0	0	non
Anisole	0	0	0	non
Gaïacol	0	0	0	non
Décanoate d'éthyle	↘	↘	↘	oui
Acide propanoïc	↘	↘	↘	oui

0 = pas d'inhibition trouvée

↘ = inhibition

Il a été vérifié que dans les conditions opératoires de ces tests, le 2-propanol, la cyclopentanone, l'anisole et le gaïacol n'ont pas d'influence sur les réactions d'HDS, HDN et HDC_A . Par contre, il a été observé que le décanoate d'éthyle et l'acide propanoïque, qui se transforment partiellement par décarboxylation (chapitre II.3.1), ont eu au contraire un effet inhibiteur. On peut donc supposer que cet effet inhibiteur serait lié aux réactions de *shift* et de méthanation du CO et du CO₂ formés. La validation de cette hypothèse sera effectuée à l'aide d'expériences complémentaires présentées dans le chapitre III.

Dans le sous-chapitre suivant, on exploitera de façon plus approfondie les résultats obtenus pour l'hydrotraitement de mélanges additivés avec le décanoate d'éthyle et l'acide

propanoïque, en se concentrant sur la conversion des composés soufrés les plus réfractaires que sont les composés dibenzothiophéniques.

II.3.3 Impact sur les réactions d'hydrodésulfuration des composés soufrés dibenzothiophéniques

Dans ce sous-chapitre, l'analyse plus approfondie des résultats obtenus sur les tests d'hydrotraitement de charges gazoles dopées avec de l'acide propanoïque et de le décanoate d'éthyle sera proposée, en se concentrant plus particulièrement sur l'hydrodésulfuration des composés soufrés les plus réfractaires.

Il est bien connu que la famille des dibenzothiophènes contient les composés soufrés les plus réfractaires de la coupe gazole [Ho 2004; Mochida et Choi 2004; Chen et al. 2003; Froment et al. 1994]. La réactivité relative rapportée dans la littérature indique que la nature réfractaire augmente quand les substituants alkyles sont voisins de l'atome de soufre. En fonction de la position de ces substituants alkyles, il est possible de classer les dibenzothiophènes selon 3 classes de réactivité décroissante : les dibenzothiophènes, les 4-alkyldibenzothiophènes et les 4,6-dialkyldibenzothiophènes.

Les chromatogrammes de la charge gazole que nous avons utilisé et de deux effluents hydrotraités (Figure II.12) illustrent la nature réfractaire de ces types de composés, avec l'identification des composés suivants: 4-méthyl-dibenzothiophène (4-MeDBT), 4,6-diméthyl-dibenzothiophène (4,6-DiMeDBT), 4,6-diéthyl-dibenzothiophène (4,6-DiEtDBT), 4-méthyl,6-éthyl-dibenzothiophène (4-Me,6-EtDBT), 1,4,6-triméthyl-dibenzothiophène (1,4,6-TriMeDBT), 2,4,6-triméthyl-dibenzothiophène (2,4,6-TriMeDBT) et 3,4,6-triméthyl-dibenzothiophène (3,4,6-TriMeDBT).

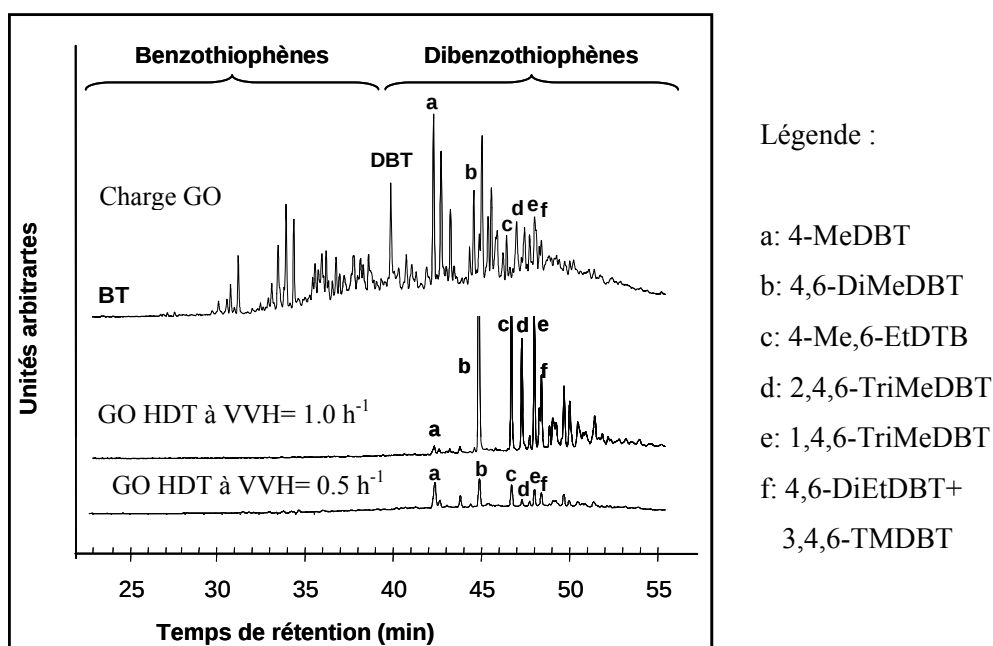


Figure II.12 – Analyse GC-SCD (détection Sievers) de la charge gazole avant et après hydrotraitement à $T=330^{\circ}\text{C}$, $P=5\text{ MPa}$, $\text{H}_2/\text{HC}=400\text{ l/l}$, $\text{VVH} = 1\text{ h}^{-1}$ et $\text{VVH}= 0.5\text{ h}^{-1}$.

D'après la littérature, deux voies d'HDS des alkyl-dibenzothiophènes doivent être prises en compte : l'hydrogénolyse directe de la molécule ou l'hydrogénation préalable d'un noyau aromatique avant la rupture de la liaison C–S (Figure II.13). L'importance relative de chaque voie dépend du nombre des substituants alkyls dans le DBT ainsi que de leur position [Houalla et al. 1980; Whitehurst et al. 1998; Froment et al. 1994; Ma et al. 1994; Macaud et al. 2000; Shafi et Hutchings 2000; Lopez-Garcia et al. 2003; Breysse et al. 2003; Chen et al. 2003; Ho 2004; Mochida et Choi 2004; Vrinat et al. 2005; Rabarihoela-Rakotovao et al. 2006; Egorova et Prins 2004; Bataille et al. 2000]. Les études sur le dibenzothiophène indiquent que la voie d'hydrogénolyse directe est favorisée. Par contre, pour le 4,6-diméthyl-dibenzothiophène, l'HDS se réalise préférentiellement par hydrogénation d'un cycle benzénique suivie de la scission de la liaison C-S. En ce qui concerne le 4-méthyl-dibenzothiophène, les deux voies sont présentes.

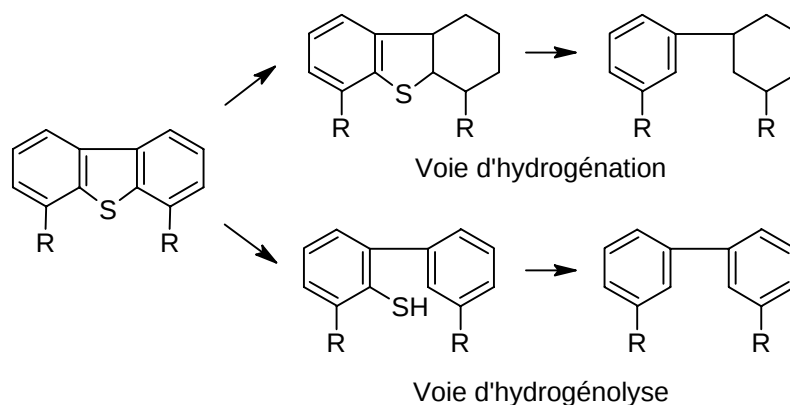


Figure II.13 – Schéma de conversion des alkyl-dibenzothiophènes [Whitehurst et al. 1998]

Les résultats obtenus par la spéciation soufre des effluents hydrotraités nous permettent d'analyser l'effet des composés oxygénés sur quelques composés soufrés dibenzothiophéniques et, en même temps, de vérifier si les effets inhibiteurs sont différents selon les deux voies de conversion présentées.

Dans le Tableau II.12 sont présentées les teneurs des composés suivants: 4-méthyl-dibenzothiophène (4-MeDBT), 4-éthyl-dibenzothiophène (4-EtDBT), 4-propyl-dibenzothiophène (4-PrDBT), 4,6-diméthyl-dibenzothiophène (4,6-DiMeDBT), 4-méthyl,6-éthyl-dibenzothiophène (4-Me,6-EtDBT), 1,4,6-triméthyl-dibenzothiophène (1,4,6-TriMeDBT), 2,4,6-triméthyl-dibenzothiophène (2,4,6-TriMeDBT), et ceci pour la condition opératoire suivante : $T=330^{\circ}\text{C}$, $P=5\text{ MPa}$, $VVH=1.0\text{h}^{-1}$.

Tableau II.12 – Résultats de la spéciation soufre (teneurs en ppm)

	Charge (ppm S)	Effluents hydrotraités (T=330°C, VVH=1h ⁻¹)		
		GO seul (ppm S)	GO + acide propanoïque (ppm S)	GO + décanoate d'éthyle (ppm S)
S total	13500	220	579	546
DBT	193.5	0.6	0.6	0.5
4-MeDBT	304.9	1.5	18.9	19.0
4-EtDBT	76.7	1.4	8.7	7.7
4-PrDBT	40.3	1.6	4.4	4.7
4,6-DiMeDBT	154.1	29.2	57.5	48.7
4-Me,6-EtDBT	72.6	16.5	28.9	29.7
1,4,6-TriMeDBT	121.7	13.8	28.2	33.0
2,4,6-TriMeDBT	163.1	13.9	35.3	40.3

Le calcul des constantes de premier ordre sera effectué par la suite, selon l'expression classique suivante :

$$\ln\left(\frac{S_0}{S}\right) = t_c k' \Leftrightarrow \ln\left(\frac{S_0}{S}\right) = \frac{k'}{VVH}$$

avec :

S_0 : concentration initiale du composé soufré (mol l⁻¹)

S : concentration finale du composé soufré (mol l⁻¹)

k' : constante de vitesse de premier ordre du composé soufré (h⁻¹)

t_c : temps de contact (h)

VVH : vitesse volumique horaire (h⁻¹)

Les constantes cinétiques apparentes obtenues pour l'HDS des différents composés sans présence de composé oxygéné (k'_{GO}), et en présence d'acide propanoïque (k'_{GO+ap}) et décanoate d'éthyle (k'_{GO+de}), ainsi que ces ratios entre les constantes obtenues avec et sans composé oxygéné (k'_{GO+ap}/k'_{GO} et k'_{GO+de}/k'_{GO}) sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.13 – Ratios entre les constantes cinétiques apparentes k' de désulfuration des composés soufrés réfractaires

	GO non additivé	GO + acide propanoïque		GO + décanoate d'éthyle	
	$k'_{GO} (h^{-1})$	$k'_{GO+ap} (h^{-1})$	k'_{GO+ap}/k'_{GO}	$k'_{GO+de} (h^{-1})$	k'_{GO+de}/k'_{GO}
4-MeDBT	5.3	2.8	0.53	2.8	0.52
4-EtDBT	4.0	2.2	0.54	2.7	0.66
4-PrDBT	3.2	2.2	0.69	2.2	0.67
4,6-DiMeDBT	1.7	1.0	0.59	1.2	0.69
4-Me,6-EtDBT	1.5	0.9	0.62	0.9	0.60
1,4,6-TriMeDBT	2.2	1.5	0.67	1.3	0.60
2,4,6-TriMeDBT	2.5	1.5	0.62	1.4	0.57

Les ratios entre les constantes cinétiques obtenues sont tous d'environ 0.6. Il est vérifié que l'inhibition est similaire pour les composés de type 4-dibenzothiophènes et 4,6-dibenzothiophènes. Auquel cas, il n'existe pas de différences marquées d'inhibition entre les voies d'hydrogénolyse directe et d'hydrogénation préalable.

II.4 Conclusions

Il a été vérifié que dans les conditions opératoires étudiées, le 2-propanol et la cyclopentanone, qui se décomposent finalement tous deux par déshydratation ainsi que l'anisole et le gâïacol qui se décomposent via la formation de phénol intermédiaire avec formation d'eau, n'ont pas d'influence sur les réactions d'hydrodésulfuration. Il a aussi été observé que la présence de décanoate d'éthyle et d'acide propanoïque ont eu, au contraire, un effet inhibiteur sur les réactions d'hydrotraitement. Ces composés se décomposent avec formation de CO et/ou de CO₂, mais aussi de méthane. Cet effet inhibiteur serait donc dû à une compétition entre les réactions de shift et de méthanation du CO et du CO₂ formés et les réactions d'hydrotraitement.

Concernant l'effet inhibiteur sur l'HDS des composés dibenzothiophéniques, aucune différence d'inhibition selon les voies d'hydrogénolyse directe et d'hydrogénation n'a été trouvée.

Les résultats de l'étude sur l'impact du CO et du CO₂ sur les réactions d'hydrotraitement d'un gazole permettront de confirmer ces observations dans le chapitre suivant.

Références

147. Adam,F., Bertoncini,F., Coupard,V., Charon,N., Thiebaut,D., Espinat,D. & Hennion,M.C. (2008) Using comprehensive two-dimensional gas chromatography for the analysis of oxygenates in middle distillates: I. Determination of the nature of biodiesels blend in diesel fuel. *Journal of Chromatography A*, **1186**, 236-244.
148. Adjaye,J.D. & Bakhshi,N.N. (1995) Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuels and chemicals I: Model compound studies and reaction pathways. *Biomass & Bioenergy*, **8**, 131-149.
149. Bataille,F., Lemberon, J.L., Michaud,P., Perot,G., Vrinat,M., Lemaire,M., Schulz,E., Breyse,M. & Kasztelan,S. (2000) Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism. *Journal of Catalysis*, **191**, 409-422.
150. Branca,C., Giudicianni,P. & Di Blasi,C. (2003) GC/MS characterization of liquids generated from low-temperature pyrolysis of wood. *Ind.Eng.Chem.Res.*, **42**, 3190-3202.
151. Bredenberg,J.B., Huuska,M. & Toropainen,P. (1989) Hydrogenolysis of differently substituted methoxyphenols. *J.Catal.*, **120**, 401-408.
152. Breyse,M., Djega-M.,G., Pessayre,S., Geantet,C., Vrinat,M., Perot,G. & Lemaire,M. (2003) Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges. *Catalysis Today*, **84**, 129-138.
153. Chen,J., Te,M., Yang,H. & Ring,Z. (2003) Hydrodesulfurization of dibenzothiophenic compounds in a light cycle oil. *Pet.Sci.Technol.*, **21**, 911-935.
154. Diebold,J.P. (1999) A review of the toxicity of biomass pyrolysis liquids formed at low temperatures. *Fast pyrolysis of Biomass: A handbook*, vol. 1 pp. 135-163.
155. Egorova,M. & Prins,R. (2004) Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/gamma-Al₂O₃, CoMo/gamma-Al₂O₃, and Mo/gamma-Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, **225**, 417-427.
156. Ferrari,M., Bosmans,S., Maggi,R., Delmon,B. & Grange,P. (1999) Influence of the hydrogen sulfide partial pressure on the hydrodeoxygenation reactions over sulfided CoMo/Carbon catalysts. *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 85-95.
157. Ferrari,M., Bosmans,S., Maggi,R., Delmon,B. & Grange,P. (2001a) CoMo/carbon hydrodeoxygenation catalysts: influence of the hydrogen sulfide partial pressure and of the sulfidation temperature. *Catal.Today*, **65**, 257-264.
158. Ferrari,M., Maggi,R., Delmon,B. & Grange,P. (2001b) Influences of the hydrogen sulfide partial pressure and of a nitrogen compound on the hydrodeoxygenation activity of a CoMo/carbon catalyst. *J.Catal.*, **198**, 47-55.
159. Froment,G.F., Depauw,G.A. & Vanrysselberghe,V. (1994) Kinetic modeling and reactor simulation in hydrodesulfurization of oil fractions. *Ind.Eng.Chem.Res.*, **33**, 2975-2988.

160. Furimsky, E. & Massoth, F.E. (2005) Hydrodenitrogenation of petroleum. *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, **47**, 297-489.
161. Girgis, M.J. & Gates, B.C. (1991) Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **30**, 2021-2058.
162. Grange, P., Laurent, E., Maggi, R., Centeno, A. & Delmon, B. (1996) Hydrotreatment of pyrolysis oils from biomass: Reactivity of the various categories of oxygenated compounds and preliminary techno-economical study. *Catalysis Today*, **29**, 297-301.
163. Ho, T.C. (2004) Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis. *Catal. Today*, **98**, 3-18.
164. Hou, P., Meeker, D. & Wise, H. (1983) Kinetic studies with a sulfur-tolerant water gas shift catalyst. *Journal of Catalysis*, **80**, 280-285.
165. Hou, P. & Wise, H. (1985) Kinetic studies with a sulfur-tolerant methanation catalyst. *Journal of Catalysis*, **93**, 409-416.
166. Houalla, M., Broderick, D.H., Sapre, A.V., Nag, N.K., de Beer, V.H.J., Gates, B.C. & Kwart, H. (1980) Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided Co---Mo/[gamma]-Al₂O₃. *J.Catal.*, **61**, 523-527.
167. Laurent, E., Centeno, A. & Delmon, B. (1994a) Coke Formation During the Hydrotreating of Biomass Pyrolysis Oils - Influence of Guaiacol Type Compounds. *Catalyst Deactivation 1994*, **88**, 573-578.
168. Laurent, E. & Delmon, B. (1994) Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/?-Al₂O₃ and NiMo/?-Al₂O₃ catalysts. I. Catalytic reaction schemes. *Appl.Catal.A*, **109**, 77-96.
169. Laurent, E., Pierret, C., Keymeulen, O. & Delmon, B. (1994b) Hydrodeoxygenation of oxygenated model compounds: simulation of the hydro-purification of bio-oils. *Advances in Thermochemical Biomass Conversion* pp. 1403-1414.
170. Lee, K.W., Choi, M.J. & Kim, S.B. (1991) Kinetic study on the hydrodesulfurization reaction of thiophene by water gas shift reaction. *Korean J.Chem.Eng.*, **8**, 143-147.
171. Li, Y., Wang, R. & Chang, L. (1999) Study of reactions over sulfide catalysts in CO-CO₂-H₂-H₂O system. *Catalysis Today*, **51**, 25-38.
172. Lopez-Garcia, C., Roy-Auberger, M., Chapus, T. & Baco, F. (2003) Analysis and kinetic modeling in ULSD hydrotreating. *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, **48**, 681-682.
173. Lund, C.R.F. (1996) Effect of adding Co to MoS₂/Al₂O₃ upon the kinetics of the water-gas shift. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **35**, 3067-3073.
174. Ma, X., Sakanishi, K. & Mochida, I. (1994) Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel. *Ind.Eng.Chem.Res.*, **33**, 218-222.
175. Macaud, M., Milenkovic, A., Schulz, E., Lemaire, M. & Vrinat, M. (2000) Hydrodesulfurization of Alkylidibenzothiophenes: Evidence of Highly Unreactive Aromatic Sulfur Compounds. *Journal of Catalysis*, **193**, 255-263.

176. Maggi,R. & Delmon,B. (1994) Characterization and Upgrading of Big-Oils Produced by Rapid Thermal-Processing. *Biomass & Bioenergy*, **7**, 245-249.
177. Mochida,I. & Choi,K.H. (2004) An overview of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation. *J.Jpn.Pet.Inst.*, **47**, 145-163.
178. Petrocelli,F.P. & Klein,M.T. (1987) Modeling lignin liquefaction - 1. Catalytic hydroprocessing of lignin-related methoxyphenols and interaromatic unit linkages. *Fuel Science and Technology International*, **5**, 25-62.
179. Philippe,M., Richard,F., Brunet,S. & Hudebine,D. (2008) Influence de composés oxygénés issus de liquéfiats de biomasse sur l'hydrodésulfuration poussée de gazoles. *Congrès GECat 2008, Hammamet, Tunisie*.
180. Rabarihoela-Rakotovao,V., Brunet,S., Perot,G. & Diehl,F. (2006) Effect of H₂S partial pressure on the HDS of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMoP/Al₂O₃ and CoMoP/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A-General*, **306**, 34-44.
181. Senol,O.I., Ryymin,E.M., Viljava,T.R. & Krause,A.O.I. (2007a) Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts. *J.Mol.Catal.A: Chem.*, **277**, 107-112.
182. Senol,O.I., Ryymin,E.M., Viljava,T.R. & Krause,A.O.I. (2007b) Reactions of methyl heptanoate hydrodeoxygenation on sulphided catalysts. *J.Mol.Catal.A: Chem.*, **268**, 1-8.
183. Senol,O.I., Viljava,T.R. & Krause,A.O.I. (2005) Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/gamma-Al₂O₃ and CoMo/gamma-Al₂O₃ catalysts. *Catal.Today*, **100**, 331-335.
184. Shafi,R. & Hutchings,G.J. (2000) Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. *Catal.Today*, **59**, 423-442.
185. Snare,M., Kubickova,I., Maki-Arvela,P., Chichova,D., Eranen,K. & Murzin,D.Y. (2008) Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons. *Fuel*, **87**, 933-945.
186. Snare,M., Kubickova,I., Maki-Arvela,P., Eranen,K. & Murzin,D.Y. (2006) Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45**, 5708-5715.
187. Viljava,T.R., Komulainen,R.S. & Krause,A.O.I. (2000) Effect of H₂S on the stability of CoMo/Al₂O₃ catalysts during hydrodeoxygenation. *Catal.Today*, **60**, 83-92.
188. Viljava,T.R., Saari,E.R.M. & Krause,A.O.I. (2001) Simultaneous hydrodesulfurization and hydrodeoxygenation: Interactions between mercapto and methoxy groups present in the same or in separate molecules. *Appl.Catal.A*, **209**, 33-43.
189. Vrinat,M., Bacaud,R., Laurenti,D., Cattenot,M., Escalona,N. & Gamez,S. (2005) New trends in the concept of catalytic sites over sulfide catalysts. *Catal.Today*, **107-108**, 570-577.
190. Vuori,A., Helenius,A. & Bredenberg,J.B.S. (1989) Influence of sulphur level on hydrodeoxygenation (HDO). *Appl.Catal.A*, **52**, 41-56.

191. Whitehurst,D.D., Isoda,T. & Mochida,I. (1998) Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulfur compounds. *Adv.Catal.*, 345-471.

*CHAPITRE III – ÉTUDE DE L'IMPACT DU CO ET DU CO₂ SUR
L'HYDROTRAITMENT D'UN GAZOLE*

III. Étude de l'impact du CO et du CO₂ sur l'hydrotraitement d'un gazole

Lors de l'opération d'hydrotraitement sur un catalyseur sulfure CoMo/Al₂O₃, la conversion de certains composés oxygénés peut conduire à la formation de CO et/ou de CO₂. Les résultats obtenus lors de l'hydrotraitement de gazole additivé avec des composés modèles (chapitre II) ont montré que les inhibitions observées en présence de esters et acides carboxyliques seraient à priori liées à la présence de CO et de CO₂ comme produits de réaction. Pour cette raison, il a été considéré comme indispensable d'étudier l'influence du CO ou du CO₂ seul sur l'hydrotraitement du gazole de manière à distinguer l'impact propre des composés oxygénés de celui de leurs produits de réaction.

III.1 Partie expérimentale

III.1.1 L'unité pilote

L'unité pilote utilisée ainsi que la procédure expérimentale des tests d'hydrotraitement sont décrites dans la section II.2. L'unité a cependant été soumise à une modification de façon à permettre l'ajout de gaz via une bouteille sous pression.

III.1.2 Charges

Pour permettre les expérimentations à faible débit de CO et de CO₂, ces deux composés ont été dilués dans de l'hydrogène via des bouteilles de gaz comprimé. La composition de ces bouteilles est présentée dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 – Bouteilles de CO + H₂ et de CO₂ + H₂

Bouteilles	Composition (%vol.)	Fournisseur	Référence	Type de bouteille	P (bar)
1	5% CO + 95% H ₂	Airliquide	mélange Crystal	B20	150
2	5% CO ₂ + 95% H ₂	Airliquide	mélange Crystal	B50	150

La charge gazole est la même que celle utilisée dans les tests précédents. Les caractéristiques du gazole ont été présentées dans la section II.2.4.

III.1.3 Conditions opératoires

De façon à étudier l'effet de concentration du CO sur les réactions d'HDT, la condition opératoire la moins sévère parmi celles réalisées dans les tests précédents (section II.2.3) a été choisie : $T=330^{\circ}\text{C}$, $P=5\text{ MPa}$, $VVH=1.0\text{ h}^{-1}$ et $H_2/HC=400\text{ l/l}$. Le Tableau III.2 présente les différentes concentrations de CO testées lorsqu'elles sont exprimées en % massique d'oxygène par rapport à la charge gazole.

Tableau III.2 – Conditions opératoires des tests d'hydrotraitement avec du CO

	Température (°C)	Pression (MPa)	VVH ($l_{\text{charge}}/l_{\text{cata}}/\text{h}$)	H_2/HC_{sortie} ($l_{H_2}/l_{\text{charge}}$)	Concentration d'oxygène sous forme de CO (%pds) *	Flux molaire de CO entrée (mmol/h)
1	330	5	1.0	400	0	0
2	330	5	1.0	400	0.03	0.8
3	330	5	1.0	400	0.05	1.4
4	330	5	1.0	400	0.1	2.7
5	330	5	1.0	400	0.2	5.3
6	330	5	1.0	400	0.3	8.0
7	330	5	1.0	400	0.5	13.4

* % massique d'oxygène par rapport à la charge gazole

De manière similaire, l'effet de concentration du CO₂ sur les réactions d'HDT a été étudié de manière identique. Le Tableau III.3 présente les différentes concentrations de CO₂, exprimées en % massique d'oxygène par rapport à la charge gazole.

Tableau III.3 – Conditions opératoires des tests d'hydrotraitement avec du CO₂

	Température (°C)	Pression (MPa)	VVH ($I_{\text{charge}}/I_{\text{cata}}/h$)	H ₂ /HC _{sortie} ($I_{\text{H}_2}/I_{\text{charge}}$)	Concentration d'oxygène sous forme de CO ₂ (%pds) *	Flux molaire de CO ₂ entrée (mmol/h)
1	330	5	1.0	400	-	0
2	330	5	1.0	400	0.05	1.4
3	330	5	1.0	400	0.1	2.7
4	330	5	1.0	400	0.2	5.3
5	330	5	1.0	400	0.3	8.0
6	330	5	1.0	400	0.5	13.4

* % massique d'oxygène par rapport à la charge gazole

En plus des variations de concentration en CO et CO₂ dans les gaz, une variation de VVH a aussi été effectuée, pour une concentration fixée en CO. Le Tableau III.4 présente les conditions opératoires de cette étude de variation de VVH.

Tableau III.4 – Conditions opératoires des tests d'hydrotraitement avec du CO

	Température (°C)	Pression (MPa)	VVH ($I_{\text{charge}}/I_{\text{cata}}/h$)	H ₂ /HC _{sortie} ($I_{\text{H}_2}/I_{\text{charge}}$)	Concentration d'oxygène sous forme de CO (%pds) *	Flux molaire de CO entrée (mmol/h)
1	330	5	0.5	400	0.1	1.3
2	330	5	0.75	400	0.1	2.0
3	330	5	1.0	400	0.1	2.7

* % massique d'oxygène par rapport à la charge gazole

III.2 Résultats expérimentaux

Les résultats bruts et les bilans molaires complets sont présentés en annexe (annexes B et E). Les résultats concernant la conversion du CO et CO₂ par les réactions de *shift* et de méthanation ainsi que leur impact sur l'hydrodésulfuration, l'hydrodéazotation et l'hydrogénation des aromatiques sont résumés dans ce chapitre.

III.2.1 Réactions de *water gas-shift* et de méthanation

Au chapitre précédent, les résultats des expériences d'hydrotraitement du gazole avec de l'acide propanoïque et du décanoate d'éthyle ont montré la formation de dioxyde de carbone, de monoxyde de carbone et de méthane, ce qui suggère l'existence potentielle de réactions de *water gas shift* et de méthanation. En additionnant directement du CO ou du CO₂ à l'hydrogène en entrée, il est possible de vérifier expérimentalement l'existence de ces réactions dans ce système et leur impact sur le catalyseur.

En effet, en ajoutant du CO, la formation de CO₂ a été vérifiée (tableaux III.5 et III.6) et vice-versa ce qui confirme l'occurrence des réactions de *water gas shift*. Dans les deux cas, la formation de méthane (en plus de celle correspondante au craquage du gazole) a aussi été prouvée confirmant l'existence des réactions de méthanation.

Tableau III.5 – Flux molaires de CO, CO₂ et CH₄ pour les tests avec addition de CO

	Concentration d'oxygène sous forme de CO (%pds)	Flux molaire de CO entrée (mmol/h)	Flux molaires sortie (mmol/h)		
			CO	CO ₂	CH ₄
1	0	0	0	0	0.17
2	0.03	0.8	*	*	0.79
3	0.05	1.4	0.22	0.01	1.14
4	0.1	2.7	0.66	0.03	2.01
5	0.2	5.3	1.58	0.11	3.47
6	0.3	8.0	3.17	0.29	5.34
7	0.5	13.4	**	0.76	8.15

* valeur en dessous de la limite de détection; ** pas d'analyse CO disponible au moment du test

Tableau III.6 – Flux molaires de CO, CO₂ et CH₄ pour les tests avec addition de CO₂

	Concentration d'oxygène sous forme de CO ₂ (%pds)	Flux molaire de CO ₂ entrée (mmol/h)	Flux molaires sortie (mmol/h)		
			CO	CO ₂	CH ₄
1	0	0	0	0	0.17
2	0.05	0.7	*	*	0.74
3	0.1	1.3	0.17	0.05	1.07
4	0.2	2.7	0.34	0.07	1.97
5	0.3	4.0	0.66	0.13	3.06
6	0.5	6.7	1.43	0.53	4.06

* valeur en dessous de la limite de détection

 Tableau III.7 – Flux molaires de CO, CO₂ et CH₄ pour les tests avec addition de CO à différentes VVH

	VVH (I _{charge} /I _{cata} /h)	Flux molaire de CO entrée (mmol/h)	Flux molaires sortie (mmol/h)		
			CO	CO ₂	CH ₄
1	0.5	1.3	0.14	0.01	1.23
2	0.75	2.0	0.38	0.02	1.64
3	1.0	2.7	0.66	0.03	2.09

Le Tableau III.8 présente la conversion en CO et les rendements en CO₂ et CH₄, dans le cas avec addition initiale de CO. Les définitions des grandeurs du tableau sont les suivantes :

$$\text{Conversion CO (\%mol)} = \frac{F_{CO\text{sortie}} - F_{CO\text{entrée}}}{F_{CO\text{entrée}}} \times 100$$

$$\text{Rendement CO}_2 (\%mol) = \frac{F_{CO_2\text{ sortie}}}{F_{CO\text{ entrée}}} \times 100$$

$$\text{Rendement CH}_4 (\%mol) = \frac{F_{CH_4\text{ sortie}}}{F_{CO\text{ entrée}}} \times 100 = \frac{F_{CO\text{entrée}} - F_{CO\text{sortie}} - F_{CO_2\text{sortie}}}{F_{CO\text{ entrée}}} \times 100$$

où F_{i sortie} est le flux molaire horaire de CO, CO₂ ou CH₄ en sortie, et F_{CO entrée} est le flux molaire horaire de CO en entrée. Le flux molaire en CH₄ en sortie a été calculé par bilan

carbone : $F_{CH_4 \text{ sortie}} = F_{CO \text{ entrée}} - F_{CO \text{ sortie}} - F_{CO_2 \text{ sortie}}$. En effet, la valeur calculée directement à partir des analyses gaz présente une incertitude élevée à cause du CH₄ qui provient du craquage du gazole.

Tableau III.8 – Conversion de CO et rendements en CO₂ et CH₄ pour les tests avec addition de CO (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

	Concentration d'oxygène sous forme de CO (%pds)	Flux molaire de CO _{entrée} (mmol/h)	Conversion (%mol)	Rendements (%mol)	
			CO	CO ₂	CH ₄
2	0.03	0.8	*	*	100.0
3	0.05	1.4	83.5	0.7	82.8
4	0.1	2.7	75.6	1.2	74.1
5	0.2	5.3	70.7	2.1	68.3
6	0.3	8.0	60.4	3.6	57.0
7	0.5	13.4	**	5.7	**

* valeur en dessous de la limite de détection ; ** pas d'analyse CO disponible au moment du test

Le Tableau III.9 présente la conversion en CO₂ et les rendements en CO et CH₄, dans le cas avec addition initiale de CO₂. Les définitions sont alors les suivantes :

$$\text{Conversion CO}_2 (\% \text{mol}) = \frac{F_{CO_2 \text{ sortie}} - F_{CO_2 \text{ entrée}}}{F_{CO_2 \text{ entrée}}} \times 100$$

$$\text{Rendement CO} (\% \text{mol}) = \frac{F_{CO \text{ sortie}}}{F_{CO_2 \text{ entrée}}} \times 100$$

$$\text{Rendement CH}_4 (\% \text{mol}) = \frac{F_{CH_4 \text{ sortie}}}{F_{CO_2 \text{ entrée}}} \times 100 = \frac{F_{CO_2 \text{ entrée}} - F_{CO \text{ sortie}} - F_{CO_2 \text{ sortie}}}{F_{CO_2 \text{ entrée}}} \times 100$$

où $F_{i \text{ sortie}}$ est le flux molaire horaire de CO, CO₂ ou CH₄ en sortie, et $F_{CO_2 \text{ entrée}}$ est le flux molaire horaire de CO₂ en entrée. Le flux molaire en CH₄ en sortie a été calculé par bilan au carbone : $F_{CH_4 \text{ sortie}} = F_{CO_2 \text{ entrée}} - F_{CO \text{ sortie}} - F_{CO_2 \text{ sortie}}$ comme dans le cas précédent.

Tableau III.9 – Conversion de CO₂ et rendements en CO et CH₄ pour les tests avec addition de CO₂ (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

	Concentration d'oxygène sous forme de CO ₂ (%pds)	Flux molaire de CO ₂ (mmol/h)	Conversion (%mol)	Rendements (%mol)	
			CO ₂	CO	CH ₄
2	0.05	0.7	*	*	100.0
3	0.1	1.4	95.8	10.8	82.0
4	0.2	2.7	97.4	12.8	84.6
5	0.3	4.0	96.8	16.3	80.5
6	0.5	6.7	92.1	21.3	70.8

* valeur en dessous de la limite de détection

Les Figures III.1 et III.2 présentent les conversions en CO et CO₂ et les rendements en CO₂ et CH₄ ou CO et CH₄ respectivement, en fonction des flux molaires. Dans ces figures, il est possible d'observer qu'en additivait du CO ou du CO₂, les rendements en CH₄ sont quasiment équivalents.

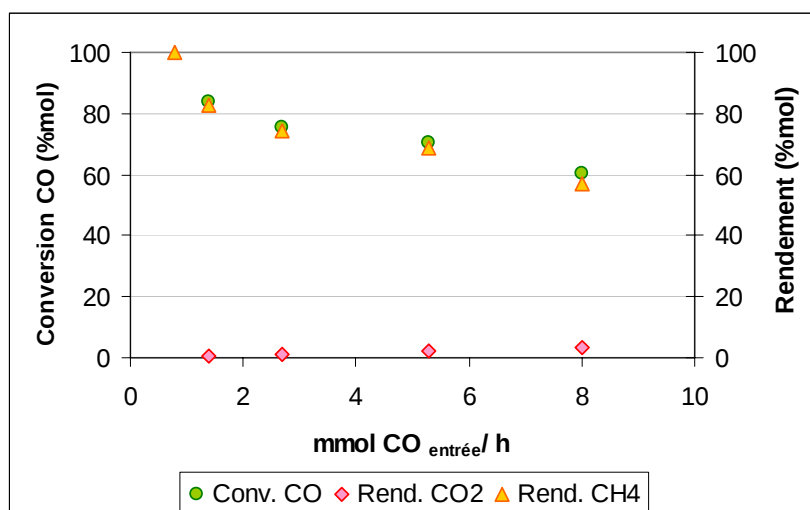


Figure III.1 – Conversion de CO et rendements en CO₂ et CH₄ en fonction du CO ajouté (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

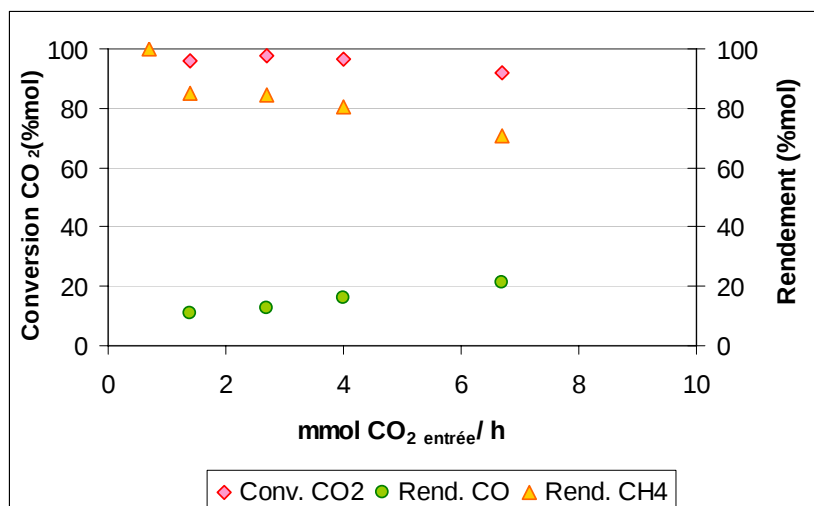
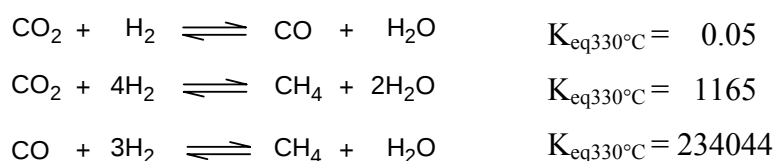


Figure III.2 – Conversion de CO₂ et rendements en CO et CH₄ en fonction du CO₂ ajouté (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

D'après les figures III.1 et III.2, le rendement en méthane diminue avec la quantité de CO ou de CO₂ injectées. Ceci peut être expliqué par l'eau formée par les réactions de méthanation qui intervient avec un léger déplacement de l'équilibre dans le sens inverse à la formation de méthane.

Les constantes d'équilibre à 330°C des trois réactions impliquées ont été calculées à partir des énergies de Gibbs de réaction (calculs présentés en annexe H):



En considérant ces trois réactions, l'équilibre thermodynamique est fortement déplacé vers le CH₄, puisque la constante d'équilibre de méthanation du CO est très élevée. Dans ce cas là, le CO et le CO₂ seraient convertis à 100% en CH₄. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que les conversions du CO et du CO₂ en méthane ne sont pas totales. La formation de méthane est donc sous contrôle cinétique dans notre cas.

Des calculs d'équilibre thermodynamique la réaction de *water gas shift* ont été effectués par simulation sur le logiciel Pro II en considérant juste l'équilibre de cette dernière (résultats

présentés en annexe I). Le ratio CO sur CO₂ obtenu sur ces simulations d'équilibre est comparé sur les figures III.3 et III.4 à celui obtenu expérimentalement.

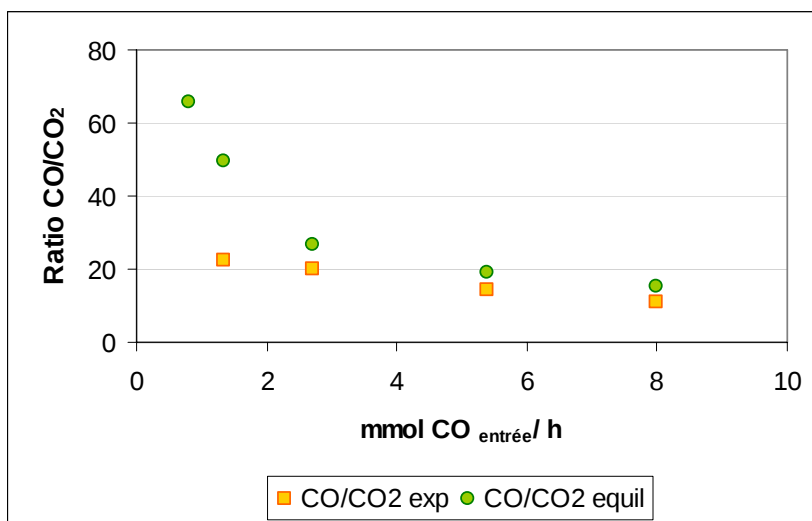


Figure III.3 – Comparaison entre les ratios CO/CO₂ obtenus expérimentalement et les ratios à l'équilibre thermodynamique de la réaction de *water gas shift*, en fonction du CO ajouté (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

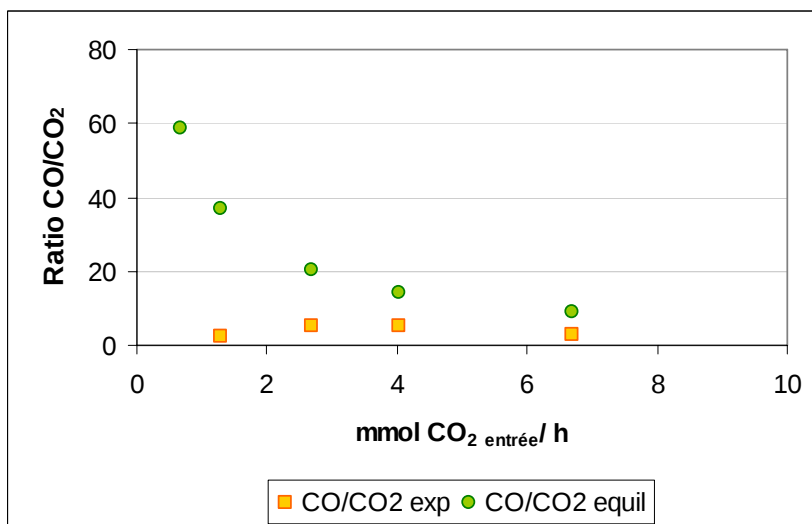


Figure III.4 – Comparaison entre les ratios CO/CO₂ obtenus expérimentalement et les ratios à l'équilibre thermodynamique de la réaction de *water gas shift*, en fonction du CO₂ ajouté (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

On observe que la réaction de *water gaz shift* s'approche de l'équilibre thermodynamique pour des concentrations de CO et CO₂ plus élevées. La variation du ratio

CO sur CO₂ avec la concentration croissante de CO ou CO₂ injectée est expliquée par l'intervention de l'eau formée lors des réactions de shift et méthanation (et qui a été prise en compte dans les calculs d'équilibre) et qui déplace l'équilibre vers le CO₂.

III.2.2 Impact du CO et du CO₂ sur les conversions globales en hydrodésulfuration, hydrodéazotation et hydrogénation des cycles aromatiques

Dans cette section, nous concentrerons notre attention sur l'impact du CO et du CO₂ sur les conversions en hydrodésulfuration, en hydrodéazotation et en hydrogénation des cycles aromatiques.

Les résultats bruts concernant les teneurs en soufre, azote et carbone aromatique (annexe B) ont été traités de façon à tenir compte des écarts de conditions opératoires entre les différents points, notamment de la pression partielle d'hydrogène, de la température et de la vitesse volumique horaire. Ce traitement est expliqué en annexe G.

Les valeurs corrigées ainsi que les conversions correspondantes (définition des conversions présentée dans la section II.3.2) sont présentées dans les tableaux suivants (Tableau III.10 et Tableau III.11).

Tableau III.10 – Influence de l'addition de CO à différentes concentrations sur les réactions d'HDT (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

	Concentration d'oxygène sous forme de CO (%pds)	S (ppm)	HDS (%)	N (ppm)	HDN (%)	C_A (%pds)	HDC_A (%)
1	0	229	98.3	7	94.5	10.6	36.1
2	0.03	347	97.4	15	88.6	10.9	34.3
3	0.05	403	97.0	16	87.2	10.9	34.6
4	0.1	551	95.9	21	83.7	11.1	32.9
5	0.2	770	94.3	26	79.6	11.3	31.9
6	0.3	909	93.3	29	77.3	11.4	31.3
7	0.5	1063	92.1	29	77.2	11.3	31.7

Tableau III.11 – Influence de l'addition de CO₂ à différentes concentrations sur les réactions d'HDT (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h-1)

	Concentration d'oxygène sous forme de CO₂ (%pds)	S (ppm)	HDS (%)	N (ppm)	HDN (%)	C_A (%pds)	HDC_A (%)
1	0	213	98.4	8	93.6	10.4	37.5
2	0.05	298	97.8	14	89.1	10.7	35.3
3	0.1	413	96.9	18	85.4	11.1	33.1
4	0.2	500	96.3	19	84.7	11.1	32.9
5	0.3	642	95.2	23	81.6	11.2	32.4
6	0.5	848	93.7	26	79.3	11.1	33.0

Tableau III.12 – Influence de l'addition de CO à différentes VVH sur les réactions d'HDT (T=330°C, P=5 MPa)

	Concentration d'oxygène sous forme de CO (%pds)	VVH ($I_{charge}/I_{cata}/h$)	S (ppm)	HDS (%)	N (ppm)	HDN (%)	C_A (%pds)	HDC_A (%)
1	0.1	0.5	69	99.5	1.5	98.8	9.4	43.4
2	0.1	0.75	264	98.0	10.7	91.6	10.6	36.1
3	0.1	1.0	551	95.9	21	83.7	11.1	32.9

Les inhibitions retrouvées peuvent être exprimés sous forme d'incrément thermique (ΔT), notion qui a été expliquée dans la section II.3.2, et dont les calculs sont présentés en annexe G. Les incréments thermiques correspondants aux inhibitions provoquées par l'addition de CO ou de CO₂ pendant l'hydrotraitement du gazole présentées sur les tableaux III.10 et III.11 sont résumés dans les tableaux suivants.

Tableau III.13 – Incréments thermiques provoqués par l'addition de CO à différentes concentrations sur les réactions d'HDT (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

	Concentration d'oxygène sous forme de CO (%pds)	ΔT_{HDS} (°C)	ΔT_{HDN} (°C)	ΔT_{HDCA} (°C)
2	0.03	2	6	5
3	0.05	5	9	5
4	0.1	7	14	10
5	0.2	11	20	13
6	0.3	19	23	15
7	0.5	22	23	14

Tableau III.14 – Incréments thermiques provoqués par l'addition de CO₂ à différentes concentrations sur les réactions d'HDT (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

	Concentration d'oxygène sous forme de CO₂ (%pds)	ΔT_{HDS} (°C)	ΔT_{HDN} (°C)	ΔT_{HDCA} (°C)
2	0.05	3	6	3
3	0.1	7	11	10
4	0.2	10	12	10
5	0.3	13	17	12
6	0.5	18	20	10

Les conversions obtenues pour les différentes concentrations de CO et CO₂ en entrée sont comparées dans les trois figures suivantes :

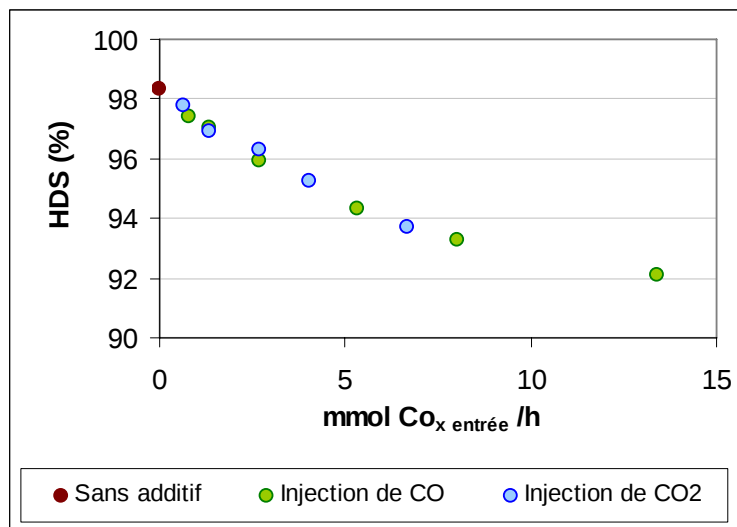


Figure III.5 – Impact du CO et du CO₂ sur la conversion en HDS (T=330 °C, P=5 MPa, VVH= 1h⁻¹)

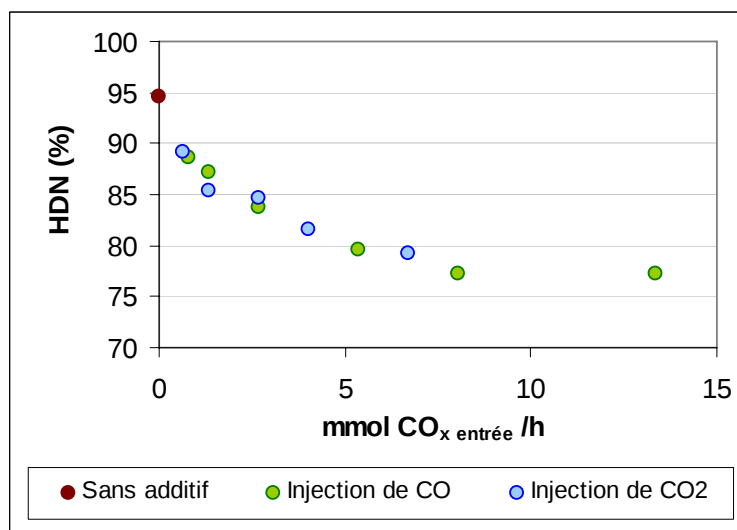


Figure III.6 – Impact du CO et du CO₂ sur la conversion en HDN (T=330 °C, P=5 MPa, VVH= 1h⁻¹)

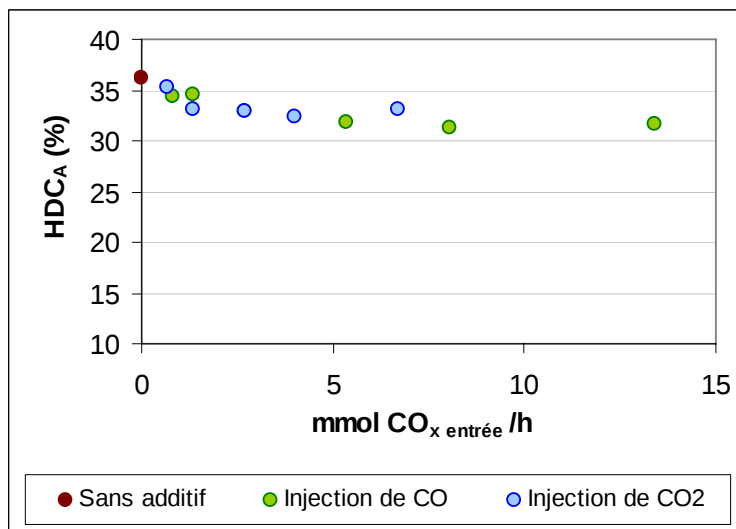


Figure III.7 – Impact du CO et du CO₂ sur la conversion en HDC_A (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

L'effet inhibiteur sur les réactions d'HDS, HDN et HDC_A provoqué par la présence de CO et de CO₂ est démontré. On peut remarquer que le même effet est observé que cela soit en ajoutant du CO ou en ajoutant du CO₂, ce qui était prévisible étant donné les résultats présentés dans la section précédente. Pour la même quantité molaire de CO ou de CO₂ injecté, le même effet est observé, puisque ces espèces vont réagir par réaction de WGS et de méthanation entraînant des distributions de CO-CO₂-CH₄ similaires (chapitre III.2.1).

Dans le paragraphe suivant, ces résultats seront comparés avec ceux obtenus avec l'addition des composés oxygénés qui se décomposent par décarboxylation.

III.2.3 Comparaison avec les résultats obtenus sur des composés oxygénés modèles

Dans la section II, concernant l'étude de l'impact de la présence de composés oxygénés de différentes fonctions chimiques oxygénées, il a été observé que parmi les composés étudiés, seuls l'acide et l'ester avaient provoqué des inhibitions des réactions d'HDT. Il a été suggéré que cette inhibition serait due au CO et au CO₂ formés pendant la conversion de ce type de composés, avec une sélectivité molaire de 30 à 40% pour la voie de décarboxylation, contre 60 à 70% pour la voie de hydrogénation/hydrogénolyse. Pour vérifier la validité de cette hypothèse, une étude de l'impact de la présence de CO et de CO₂ a été effectuée à

différentes concentrations. Ces dernières sont proches des concentrations obtenues lors des expériences avec addition d'acide propanoïque et de décanoate d'éthyle. Les résultats obtenus dans ces deux parties de l'étude vont maintenant être comparés.

Les conversions en HDS (Figure III.8), HDN (Figure III.9) et HDC_A (Figure III.10) obtenues pour différentes concentrations de CO et de CO₂ en entrée sont comparées dans les figures suivantes avec les conversions obtenues en additionnant du décanoate d'éthyle et de l'acide propanoïque. Afin de simplifier le formalisme des graphiques, il a été choisi de présenter ces comparaisons par rapport à la quantité de CO+CO₂+CH₄ formée lors de l'hydrotraitement du gazole additivé de l'acide propanoïque et du décanoate d'éthyle.

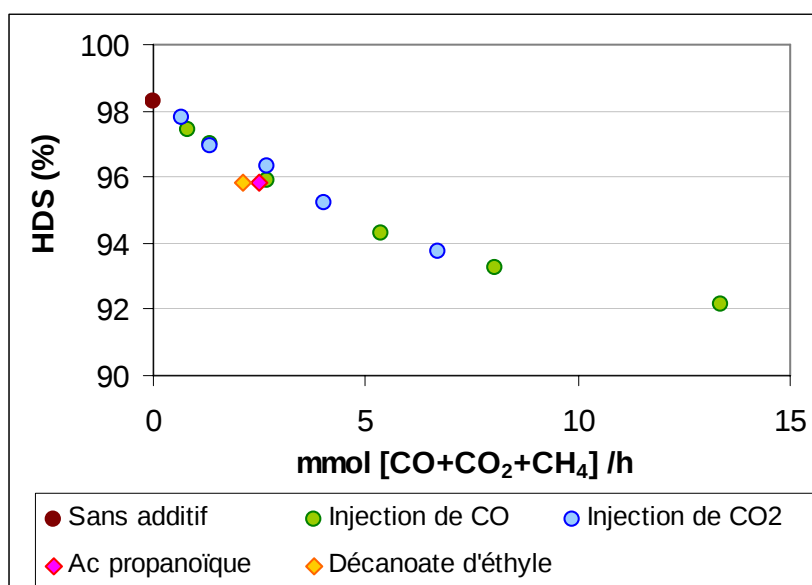


Figure III.8 – Impact du CO et CO₂ vs. impact décanoate d'éthyle et acide propanoïque sur la conversion en HDS

Il est trouvé (Figure III.8) que l'inhibition des réactions d'HDS causée par l'ajout de 0.5% poids d'oxygène dans le gazole sous forme d'acide propanoïque (1.16% pds en composé, soit 6.7 mmol/h) et le décanoate d'éthyle (3.13% pds en composé soit 6.7 mmol/h) est équivalente à l'inhibition des réactions d'HDS due à l'ajout de 2.7 mmol/h de CO ou de CO₂. Il avait été trouvé que l'hydrodéoxygénation de l'acide propanoïque se faisait avec une sélectivité molaire de 42% par la voie de décarboxylation (section II.3.1), ce qui correspond à

un flux molaire de 2.8 mmol/h de CO₂ formé qui est converti ensuite par les réaction de shift et de méthanation en CO et CH₄.

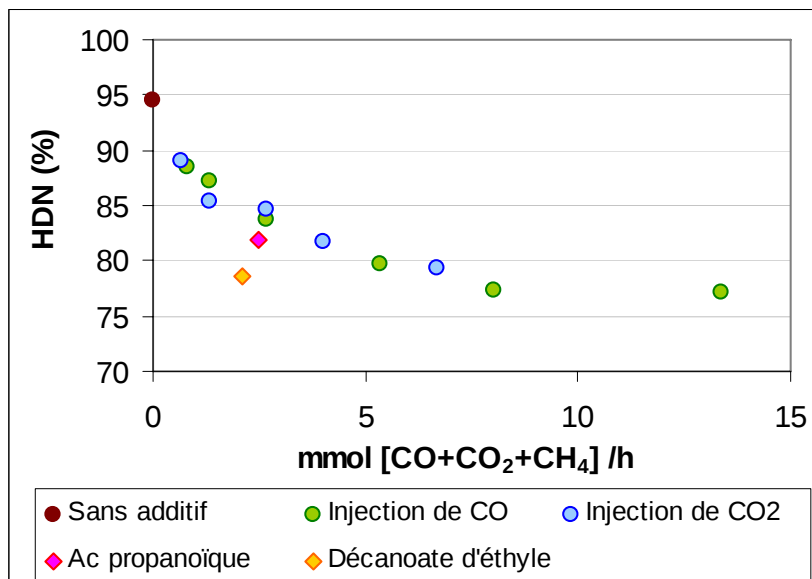


Figure III.9 – Impact du CO et CO₂ vs. impact décanoate d'éthyle et acide propanoïque sur la conversion en HDN

Soulignons ici (Figure III.9) que les conversions en hydrodénituration présentées pour l'hydrotraitement du gazole en présence d'acide propanoïque et de décanoate d'éthyle (Tableau II.8) sont équivalentes à celles correspondant à l'injection de 2.7 mmol/h de CO et CO₂ (Tableaux III.10 et III.11), compte tenu des incertitudes de la mesure de la teneur en azote dans les effluents (± 4 ppm).

Pour l'inhibition des réactions d'hydrodénituration (Figure III.9) et d'hydrogénation des carbones aromatiques (Figure III.10), le même constat que pour les réactions d'HDS peut être fait : l'ajout de CO₂, CO, acide ou ester dans les quantités cités précédemment entraîne les mêmes inhibitions.

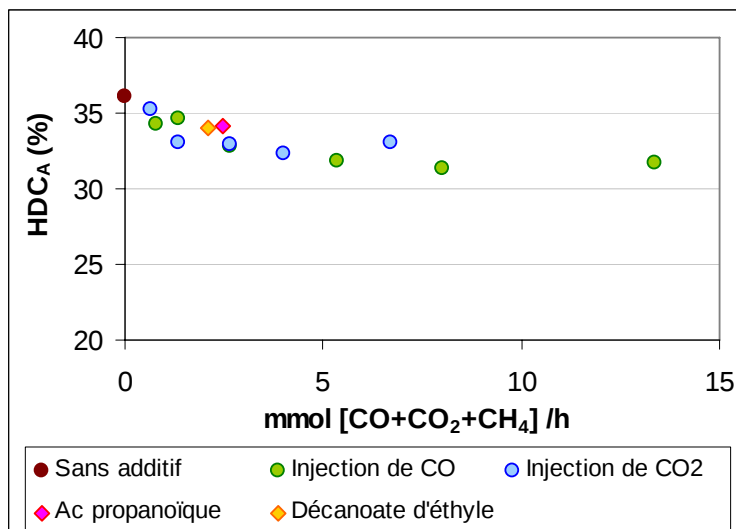


Figure III.10 – Impact du CO et CO₂ vs. impact décanoate d'éthyle et acide propanoïque sur la conversion en HDC_A

Les résultats sont en accord avec l'hypothèse que l'inhibition des réactions d'HDT du gazole en présence des molécules oxygénées modèles trouvée dans le chapitre II n'est pas due directement à la compétition d'adsorption par l'acide et l'ester mais à la formation de CO et de CO₂, qui sont convertis sur les sites catalytiques de façon compétitive avec les molécules soufrées et consomment une partie de l'H₂ activé sur le catalyseur pour former du méthane. Ces résultats seront traduits sous la forme d'un modèle cinétique dans le chapitre III.3.

III.2.4 Conclusions

Les expériences d'hydrotraitement avec addition de CO et de CO₂ ont permis de vérifier l'existence de réactions compétitives de *water gas shift* et de méthanation dans le milieu réactionnel et de démontrer l'effet inhibiteur de ces composés sur les réactions d'HDT.

En plus, les résultats sont en accord avec l'hypothèse proposée dans le chapitre II consistant à dire que les inhibitions observées en présence de l'acide et de l'ester sont dues aux produits de réaction et non aux composés oxygénés eux-mêmes.

Ces phénomènes de compétition peuvent alors être traduits sous la forme d'un modèle qui sera présenté dans la suite de ce chapitre.

III.3 Modélisation cinétique

Les effets de la présence des biohuiles sur les réactions d'HDS, HDN et HDC_A sont attribués à l'inhibition des réactions d'HDT par les composés impliqués dans les réactions de *water gas shift* et de méthanation et qui proviennent de la voie de décarboxylation des réactions d'HDO des esters et des acides carboxyliques.

Ces inhibitions peuvent alors être traduites sous la forme d'un modèle cinétique associé à une adsorption compétitive de type Langmuir-Hinshelwood. On considère alors qu'il n'existent pas de limitations diffusionnelles de l'H₂ entre la phase gaz et la phase liquide et que les phénomènes d'adsorption-désorption sont à l'équilibre.

III.3.1 Description du modèle

Le modèle cinétique développé et qui sera exposé par la suite décrit l'impact des réactions de *water gas shift* et de méthanation provoquées par la présence du CO₂ formé par décarboxylation, sur les réactions d'HDS et HDN.

L'inhibition de la réaction d'HDS d'un composé soufré modèle, le thiophène, par les composés impliquées dans la réaction de *water gas shift* a été étudié par Lee [Lee et al. 1991]. Dans son modèle, des phénomènes de compétition d'adsorption de type Langmuir-Hinshelwood sont pris en compte avec adsorption entre le CO₂, le CO, l'eau et le composé soufré. Dans ce travail, ce modèle a été adapté et complété.

Les équations cinétiques proposées prennent alors en compte les hypothèses suivantes :

- Afin de décrire les adsorptions compétitives, le modèle cinétique fait appel à un formalisme de type Langmuir-Hinshelwood [Froment et Bischoff 1990; Levenspiel 1999; Figueiredo et Râmoa Ribeiro 1989], c'est-à-dire que :
 - la probabilité qu'une molécule soit adsorbée sur un site est indépendante des sites adjacents
 - la vitesse de désorption dépend uniquement de la fraction de surface occupée

- o les espèces sont adsorbées à la surface du catalyseur sous forme d'une monocouche
- Pour toutes les espèces, les phénomènes d'adsorption-désorption sont à l'équilibre
- Il n'y a pas de distinction entre les sites catalytiques d'hydrogénation et d'hydrogénolyse
- Les réactions de conversion d'HDS et d'HDN sont irréversibles

La concentration d'hydrogène dans la phase liquide est considérée comme constante le long du réacteur à cause de sa présence en large excès et du fait que la pression et la température restent quasi-constantes tout au long du réacteur. On considère aussi qu'il n'y a pas de limitations diffusionnelles entre la phase gaz et la phase liquide. L'hydrogène est donc intégré dans les constantes cinétiques k_{app} .

Les équations des vitesses des réactions d'HDS et d'HDN sont donc les suivantes :

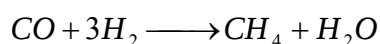
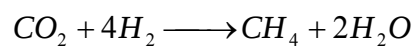
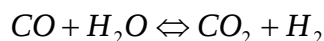
$$r_{HDS} = -k_{app\ S} C_S^{n_S}$$

$$r_{HDN} = -k_{app\ N} C_N^{n_N}$$

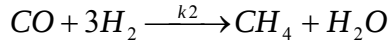
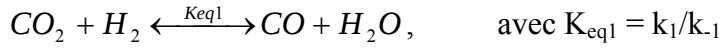
$$k_{app\ i} = \frac{k_i'}{1 + \sum b_j C_j + b_{CO} C_{CO} + b_{CO_2} C_{CO_2} + b_{H_2O} C_{H_2O}} \cong \frac{k_i'}{A + b_{CO} C_{CO} + b_{CO_2} C_{CO_2}}$$

Le terme $\sum b_j C_j$, qui correspond à l'adsorption des composés du gazole, de l'H₂S, de l'NH₃ et de l'H₂, a été considéré comme constant, de façon à permettre le calcul des paramètres de l'équation avec les résultats disponibles. N'ayant pas observé d'effet inhibiteur de l'H₂O dans les expériences sur des molécules modèles, le terme $b_{H_2O} C_{H_2O}$ a été considéré comme négligeable.

Les trois réactions de *water gas shift* et de méthanation ne sont pas indépendantes et peuvent donc être réduites à deux par combinaison linéaire :



Le système de conversion CO-CO₂-CH₄-H₂O peut donc être décrit par les équations suivantes :



Les équations des vitesses des réactions de formation et de consommation du CO, CO₂, CH₄ et H₂O sont alors les suivantes :

$$r_{CO} = -k_2 C_{H_2}^3 C_{CO} - k_{-1} C_{CO} C_{H_2O} + k_1 C_{H_2} C_{CO_2} \cong -k_2' C_{CO} - k_{-1} C_{CO} C_{H_2O} + k_1' C_{CO_2}$$

$$r_{CH_4} = k_2 C_{H_2} C_{CO} \cong k_2' C_{CO}$$

$$r_{CO_2} = k_{-1} C_{CO} C_{H_2O} - k_1 C_{H_2} C_{CO_2} \cong k_{-1} C_{CO} C_{H_2O} - k_1' C_{CO_2}$$

$$r_{H_2O} = k_2 C_{H_2}^3 C_{CO} - k_{-1} C_{CO} C_{H_2O} + k_1 C_{H_2} C_{CO_2} \cong k_2' C_{CO} - k_{-1} C_{CO} C_{H_2O} + k_1' C_{CO_2}$$

La concentration d'hydrogène C_{H₂} est considérée comme constante pour les raisons mentionnées précédemment. L'hydrogène est donc intégré dans les constantes cinétiques k₁' et k₂'.

L'équation suivante traduit l'évolution des concentrations dans la phase liquide, le long d'un réacteur à écoulement piston isotherme, isobare et sans dispersion axiale. La phase liquide ne subit ni contraction ni dilatation, et le *hold-up* liquide est considéré constant le long du réacteur. De fait, le débit volumique liquide Q est considéré constant.

$$r_i = \alpha Q \frac{dC_i}{dV} = \alpha u \frac{dC_i}{dz}, \quad \text{avec } u = \frac{Q}{S_{\text{réacteur}}}$$

où r_i est la vitesse de la réaction (mol.h⁻¹.m³_{zone catalytique}), Q est le débit volumique (m³/h), V le volume de la zone catalytique (m³), α est une constante adimensionnelle qui prend en compte le *hold-up* liquide dans le réacteur, S_{réacteur} la section du réacteur (m²), u la vitesse linéaire en fut vide (m.h⁻¹) et z la longueur de la zone catalytique (m).

Dans les simulations effectuées, la résolution de l'équation différentielle a été réalisée à l'aide de la méthode d'Euler, en considérant l'équation suivante :

$$C(z + \Delta z) = C(z) + \frac{dC_A}{dz} \Delta z$$

Une analyse de sensibilité a été effectuée pour déterminer le nombre de tranches à utiliser pour faire l'intégration le long du réacteur. Après calcul, le nombre de tranches finalement utilisé a été de 520.

III.3.2 Résultats de la modélisation

L'estimation des paramètres a été effectuée par minimisation de la somme des carrés des écarts relatifs entre les concentrations expérimentales (y_i) et les concentrations calculées ($\hat{y}_i$) pour le soufre, l'azote, le CO et le CO₂ :

$$S = \sum_1^n \left(\frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right)^2$$

Le nombre d'observables (n) utilisé pour l'estimation des paramètres a été de 28.

Une analyse statistique du modèle a été effectuée et est présentée en annexe J. L'analyse des matrices de corrélation [Himmelblau 1970] entre les paramètres a mené à l'identification de 5 paramètres d'optimisation indépendants entre eux : les constantes cinétiques apparentes d'HDS (k_S), d'HDN (k_N), de méthanation (k_2), la constante l'équilibre de *water gas shift* (K_{eq1}) et la constante d'adsorption du CO (b_{CO}). Avec 5 paramètres (p), le nombre de degrés de liberté (n-p) est donc de 23.

Les ordres de réaction par rapport au soufre (n_S) et à l'azote (n_N) ont été fixés à 1.2 et 0.9 respectivement, qui sont les ordres apparents trouvées habituellement sur ce type de gazoles. Le terme $b_{CO_2}C_{CO_2}$ a été finalement négligé, après l'analyse statistique du modèle qui est décrite en annexe J et qui a montré une forte corrélation entre b_{CO_2} et b_{CO} . Le terme $b_{CO_2}C_{CO_2}$ a donc été considéré comme négligeable, à cause de la très faible concentration de CO₂ et du très faible rapport b_{CO_2}/b_{CO} .

Le tableau suivant montre les paramètres obtenus après optimisation, ainsi que les valeurs t et l'intervalle de confiance (calculs présentés en annexe J) :

Tableau III.15 – Paramètres du modèle cinétique optimisés, valeurs t et intervalles de confiance

Paramètre	Unités	Optimum	Valeur t	Intervalle de confiance	
				Minimum	Maximum
k_S	h^{-1}	25.9	29.0	24.1	27.74
k_N	h^{-1}	0.62	4.4	0.33	0.91
K_{eq1}	h^{-1}	5.3×10^{-4}	3.8	2.4×10^{-4}	8.2×10^{-4}
k_2	h^{-1}	1.49	25.6	1.37	1.61
b_{CO}	cm^3/mol	5973	8.4	4506	7439

La figure suivante montre les 4 diagrammes de parité pour les concentrations en soufre, azote, CO et CO₂.

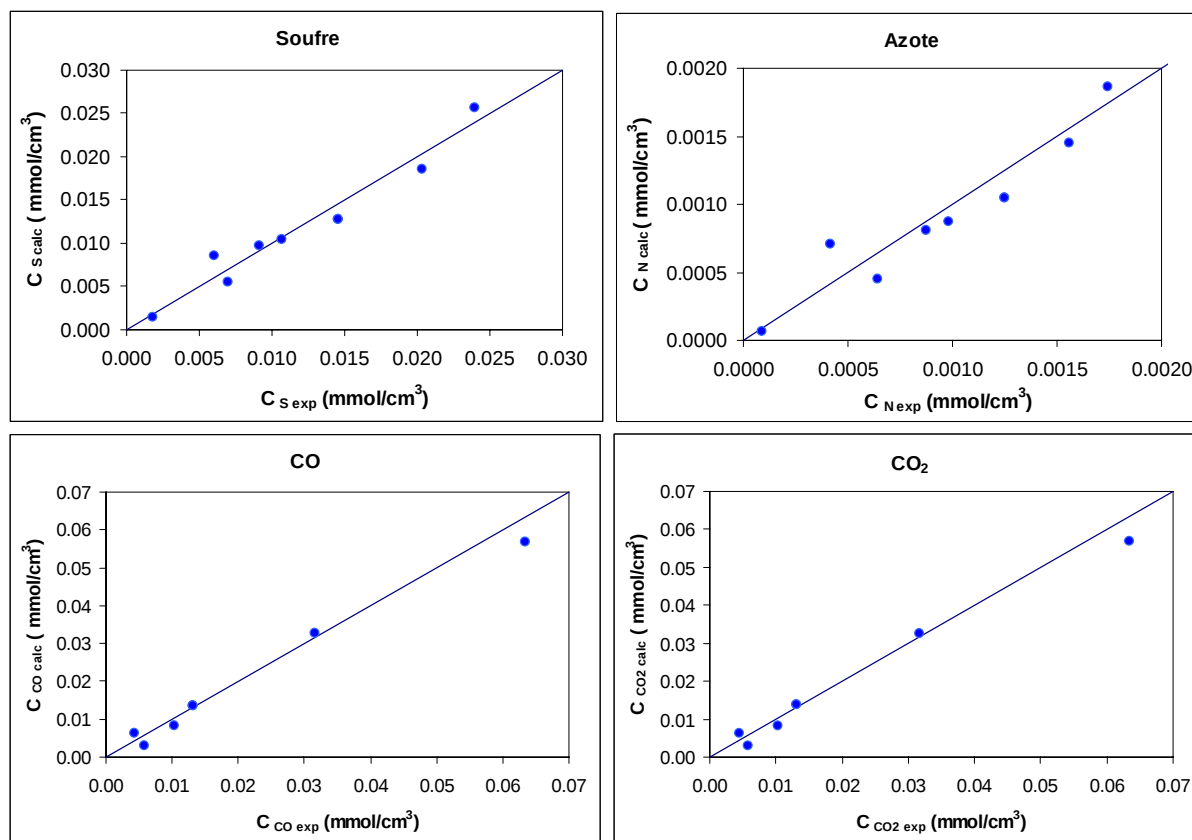


Figure III.11 – Diagrammes de parité pour le soufre, l'azote, le CO et le CO₂

Un bon accord est trouvé entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par le modèle sur les diagrammes de parité.

La Figure III.12 présente les profils en CO, CO₂, CH₄ et H₂O en fonction du temps de contact (t_c) qui est défini comme l'inverse de la vitesse volumique horaire (VVH):

$$t_c = \frac{1}{VVH}$$

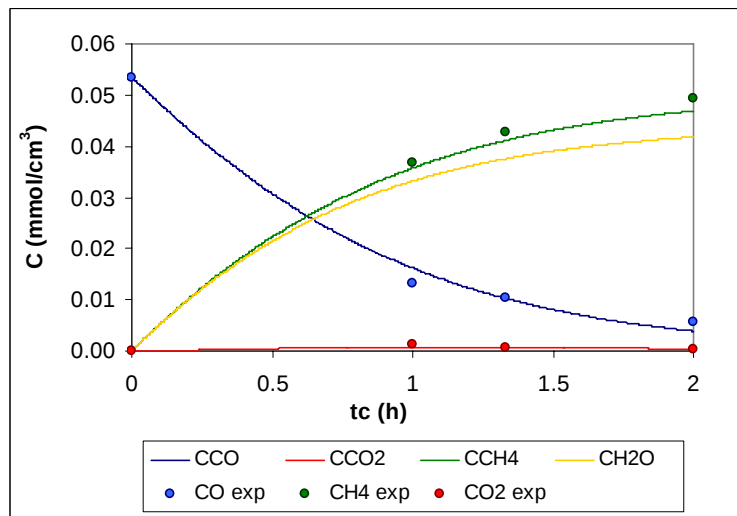


Figure III.12 – Profil de CO, CO₂, CH₄ et H₂O au long du réacteur (T=330°C, P=5MPa)

Les prévisions du modèle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. L'évolution des espèces impliquées dans les réactions de *shift* et de méthanation est bien représentée.

Les deux figures suivantes présentent la comparaison entre les concentrations en monoxyde et dioxyde de carbone expérimentales à $T= 330^\circ\text{C}$, $P=5\text{ MPa}$ et $VVH= 1\text{h}^{-1}$ et les concentrations calculées par le modèle.

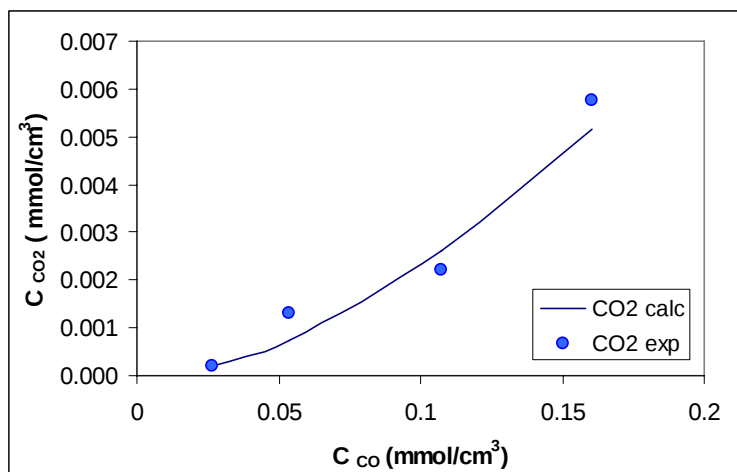


Figure III.13 – Concentration en CO₂ obtenue en sortie du réacteur en fonction de la concentration de CO additivée (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

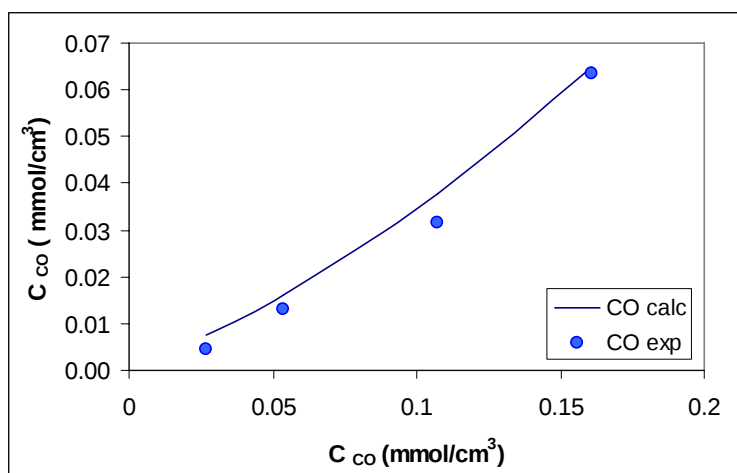


Figure III.14 – Concentration en CO obtenue en sortie du réacteur en fonction de la concentration de CO additivée (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

On peut observer sur ces trois figures qu'il existe une bonne concordance entre les données expérimentales et les valeurs calculées, par rapport aux réactions de *water gas shift* et méthanation.

En ce qui concerne les réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrodénitration, une bonne concordance est aussi retrouvée. Les deux figures suivantes présentent l'évolution des teneurs en soufre et en azote en fonction du temps de contact.

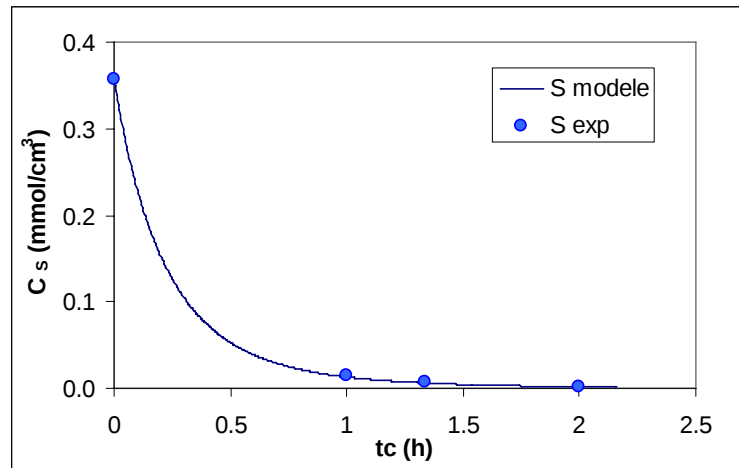


Figure III.15 – Profil de soufre au long du réacteur (T=330°C, P=5 MPa, S₀=13500 ppm)

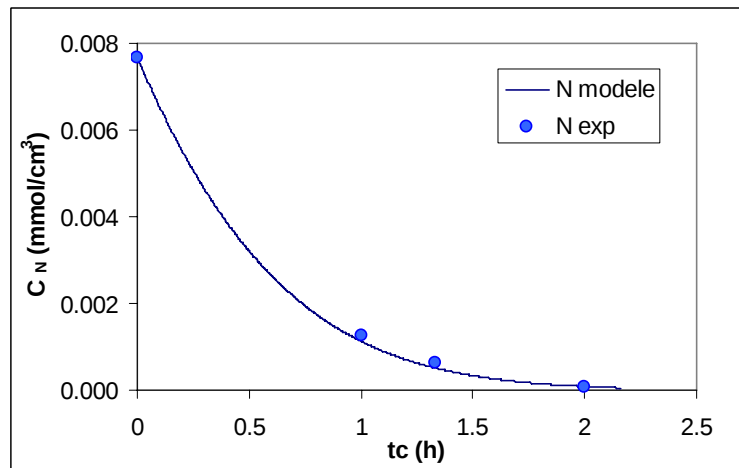


Figure III.16 – Profil d'azote au long du réacteur (T=330°C, P=5 MPa, N₀=127 ppm)

Les figures suivantes présentent la comparaison entre les concentrations en soufre et en azote expérimentales et les concentrations calculées par le modèle cinétique développée, à T=330°C, P=5 MPa et VVH=1h⁻¹, en fonction de la concentration en CO additivée.

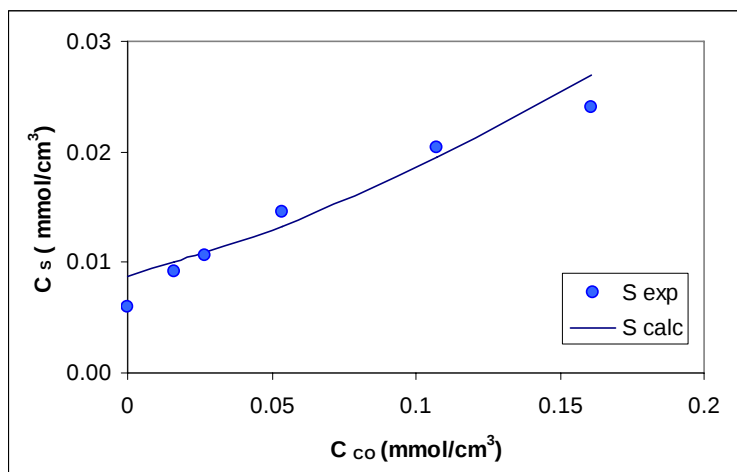


Figure III.17 – Concentrations en soufre obtenues en sortie du réacteur en fonction de la concentration de CO additivée (T=330°C, P=5 MPa, S₀=13500 ppm)

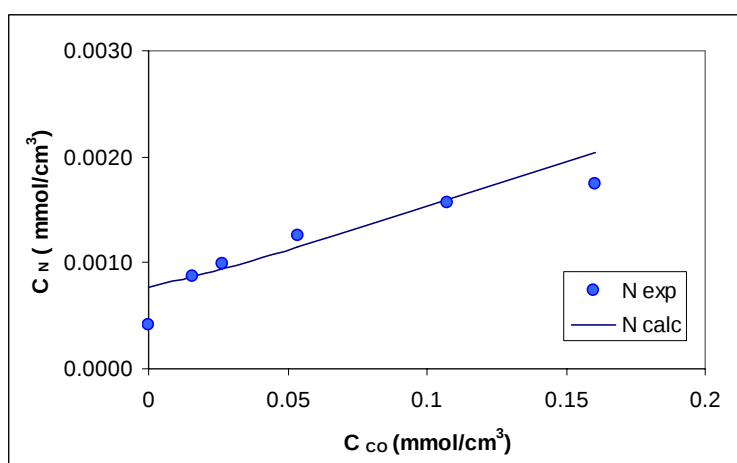


Figure III.18 – Concentrations en azote obtenues en sortie du réacteur en fonction de la concentration de CO additivée (T=330°C, P=5 MPa, N₀=127 ppm)

On remarque que le modèle ne suit pas exactement la même tendance que celle des résultats expérimentaux. Cependant, on peut observer une bonne concordance entre les données expérimentales et les valeurs calculées. Ceci est confirmé par l'indice de régression multiple calculé (calculs en annexe J) : IRM = 0.90, qui représente une bonne accord entre le modèle et les résultats expérimentaux.

III.3.3 Conclusions

Un modèle de prédiction de la teneur en soufre et en azote en fonction de la quantité de CO et CO₂ dans le milieu réactionnel a été développé. Dans une première approximation, le modèle proposé permet d'obtenir des résultats satisfaisants qui sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Ce modèle utilisé une approche très simplifiée, avec des teneurs globales en soufre et azote. Un modèle plus complexe pourra être envisagée, avec l'utilisation de lumps de familles de soufrées, azotées et aromatiques pour représentation de la matrice gazole [Magné-Drisc 1995; Bonnardot 1998; Lopez-Garcia 2000].

Ce modèle permet de prédire les concentrations en soufre et azote à l'issue de l'hydrotraitement du gazole de référence en fonction de la quantité d'huile de pyrolyse introduite, ainsi que de décrire l'évolution des réactions de *shift* et méthanation, dans les limites des conditions opératoires de cette étude. Les quantités de CO et CO₂ produites pendant l'hydrotraitement d'un liquéfiat de biomasse peuvent être déduites en connaissant la concentration d'acides et esters présents dans le liquéfiat et en considérant les mêmes sélectivités de décarboxylation trouvées dans ce travail (30% pour l'ester et 40% pour l'acide carboxylique).

III.4 Conclusions

Les expériences d'hydrotraitement d'un gazole *straight-run* avec addition de CO et CO₂ ont permis de vérifier l'existence des réactions de *water gas shift* et de méthanation dans le système réactionnel. De plus, l'effet inhibiteur de ces composés sur les réactions d'HDT a été démontré.

L'hypothèse que les inhibitions observées en présence de l'acide et de l'ester étaient dues aux produits de réaction est confortée par les résultats présentés dans ce chapitre.

Les réactions impliquées et les phénomènes de compétition ont été traduits sous forme de modèle cinétique. Les paramètres des équations ont été estimés et le modèle développé permet d'extrapoler l'impact d'une huile de pyrolyse (dont la composition en acides et esters est connue) sur l'hydrotraitement d'un gazole *straight-run*, dans les conditions opératoires de cette étude.

Références

189. Bonnardot, J. (1998) *Modélisation cinétique des réactions d'hydrotraitement par regroupement en familles chimiques*. Thèse de Doctorat - Université Claude Bernard-Lyon 1.
190. Figueiredo, J.L. & Râmoa Ribeiro, F. (1989) *Catálise heterogénea*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
191. Froment, G.F. & Bischoff, K.B. (1990) *Chemical Reactor Analysis and Design*. John Wiley & Sons, New York.
192. Himmelblau, D.M. (1970) *Process Analysis by Statistical Methods*. John Wiley & Sons, New York.
193. Lee, K.W., Choi, M.J. & Kim, S.B. (1991) Kinetic study on the hydrodesulfurization reaction of thiophene by water gas shift reaction. *Korean J.Chem.Eng.*, **8**, 143-147.
194. Levenspiel, O. (1999) *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons, New York.
195. Lopez-Garcia, C. (2000) *Analyse de la réactivité des composés soufrés dans les coupes pétrolières: cinétique et modélisation de l'hydrotraitement*. Thèse de Doctorat - Université Claude Bernard-Lyon 1.
196. Magné-Drisch, J. (1995) *Cinétique des réactions d'hydrotraitement de distillats par décomposition en familles et par coupes étroites*. Thèse de Doctorat - Université Pierre et Marie-Curie.

*CHAPITRE IV – ÉTUDE DE L'IMPACT D'UNE FRACTION D'HUILE DE
PYROLYSE SUR L'HYDROTRAITMENT D'UN GAZOLE*

IV. Étude de l'impact de la présence d'une fraction d'huile de pyrolyse réelle sur l'hydrotraitement d'un gazole

Comme mentionné précédemment dans le chapitre bibliographique, la composition des huiles de pyrolyse de biomasse lignocellulosique n'est pas encore totalement connue : seule la fraction la plus légère (analysable par GC et HPLC) est caractérisée moléculairement dans la littérature.

De plus, la disponibilité commerciale pour les composés oxygénés représentatifs restreint le choix des molécules modèles à des composés très légers. De ce fait, les composés modèles oxygénés utilisés dans l'étude décrite dans le chapitre II sont représentatifs des composés que l'on peut trouver dans les huiles réelles en termes des fonctions chimiques, mais pas en termes de poids moléculaires.

C'est pourquoi, au cours de ce travail, une approche alternative et complémentaire a été proposée. Elle est basée sur l'utilisation de fractions d'une huile de pyrolyse de bois de feuillus et devrait permettre de valider les résultats obtenus dans les chapitres précédents.

Pour cela, la mise au point d'une méthode de fractionnement a été primordiale. L'obtention de différentes fractions a permis d'effectuer une caractérisation analytique plus approfondie, avec simplification de la matrice à analyser. La réalisation de ce fractionnement a permis ensuite la réalisation d'un test d'hydrotraitement avec un gazole qui a été additivé avec une des fractions obtenues.

Dans cette section, l'état de l'art sur le fractionnement et la caractérisation analytique des huiles de pyrolyse sera présenté dans un premier temps. Par la suite, le choix et la mise au point de la méthode de fractionnement seront exposés. Les résultats de la caractérisation analytique des fractions obtenues seront présentés et discutés. Finalement, les résultats du test d'hydrotraitement d'un gazole additivé avec une fraction d'une huile de pyrolyse réelle seront analysés.

IV.1 État de l'art sur le fractionnement et la caractérisation des huiles de pyrolyse

Les techniques analytiques qui ont été utilisées dans cette étude pour la caractérisation des fractions obtenues à partir d'une huile de pyrolyse seront présentées dans ce chapitre. Les autres techniques analytiques qui peuvent être trouvées dans la littérature sont exposées en annexe K.

IV.1.1 Fractionnement des huiles de pyrolyse

Compte tenu de la nature complexe des huiles de pyrolyse (présence d'eau, de composés de masse moléculaire polydisperse et de diverses fonctions oxygénées), une étape de fractionnement préalable est indispensable avant de réaliser leur caractérisation analytique. Souvent appliquée dans la littérature, cette démarche permet d'obtenir une description des différentes fractions et de les comparer entre elles.

- **Extractions liquide-liquide**

Les méthodes de fractionnement les plus souvent rencontrées sont des extractions liquide-liquide par solvants. En fonction des solvants utilisés, des fractions sont discriminées selon leur acidité ou leur polarité. Les travaux de fractionnement d'huiles de pyrolyse par solvant ont été décrits de manière exhaustive dans la revue récente de Mohan [Mohan et al. 2006].

Par exemple, des extractions successives au dichlorométhane, H_2O , $NaOH$ et HCl [Maggi et Delmon 1994b; Maggi et Delmon 1994a] permettent de distinguer des fractions "phénols et acides", "composés basiques", "composés polaires neutres" et "composés neutres non-polaires" d'une huile de pyrolyse.

Des extractions en cascade avec différents solvants (fractionnement à l'eau puis extraction au diéthyléther pour la fraction soluble dans l'eau et extraction au dichlorométhane pour la fraction insoluble) illustrées par la Figure IV.1 sont également relatées dans la littérature [Oasmaa et al. 2003; Sipila et al. 1998].

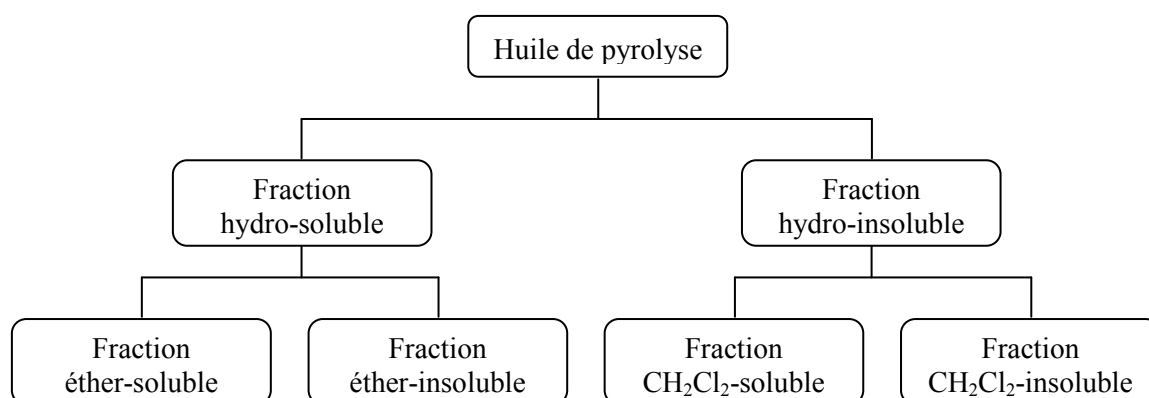


Figure IV.1 - Schéma de fractionnement par solvant [Sipila et al. 1998; Oasmaa et al. 2003]

Ce type de fractionnement permet de distinguer différentes fractions dont la nature est précisée dans le Tableau IV.1 ci-dessous :

Tableau IV.1 – Composition des fractions d'une huile de pyrolyse obtenues par extraction aux solvants [Oasmaa et al. 2003]

Fraction	% poids (base sèche)	Types de composés	C	H	N	O
			% poids (base humide)			
HYDROSOLUBLES :	75-85		36.0	6.0	0.0	58.0
– Acides, alcools	5-10	$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	60.0	6.0	0.1	33.9
– Éther-solubles	5-15		46.0	6.3	0.3	47.4
– Éther-insolubles	30-40		46.0	6.3	0.3	47.4
– Eau	20-30	H ₂ O				
HYDROINSOLUBLES :	15-25		66.2	6.6	0.3	26.9
– CH ₂ Cl ₂ -solubles	5-10		68.1	6.7	0.4	24.7
– CH ₂ Cl ₂ -insolubles	2-10	Lignine dégradée	64.1	5.9	1.5	28.4

Les acides carboxyliques courts tels que les acides formique et acétique, ainsi que les alcools sont contenus dans la fraction hydrosoluble. Dans cette même fraction, parmi les composés solubles dans l'éther, on distingue des phénols et des méthoxyphénols, des furanes, des aldéhydes et des cétones. Les dérivés de sucres tels que le lévoglucosane forment la partie éther-insoluble de la fraction hydrosoluble.

La fraction hydroinsoluble de l'huile de pyrolyse est constituée de composés principalement attribués à la dégradation de la lignine. Dans cette fraction les composés solubles dans le dichlorométhane peuvent être distingués des composés de tailles moléculaires supérieurs insolubles dans ce solvant.

- **Distillation**

Le fractionnement par distillation couramment utilisé pour les produits pétroliers est difficile à mettre en œuvre dans le cas des huiles de pyrolyse du fait de leur grande instabilité thermique [Oasmaa et Czernik 1999; Boucher et al. 2000; Adjaye et al. 1992]. A titre d'exemple, citons les travaux récents effectués à l'IFP [Bertoncini et al. 2006] qui relatent le fractionnement d'huile de pyrolyse par distillation atmosphérique puis sous vide, suivie d'une caractérisation des fractions plus légères par chromatographie bidimensionnelle couplée à un spectromètre de masse à temps de vol (GCxGC-TOF/MS). Le schéma de fractionnement appliqué est présenté dans la Figure IV.2.

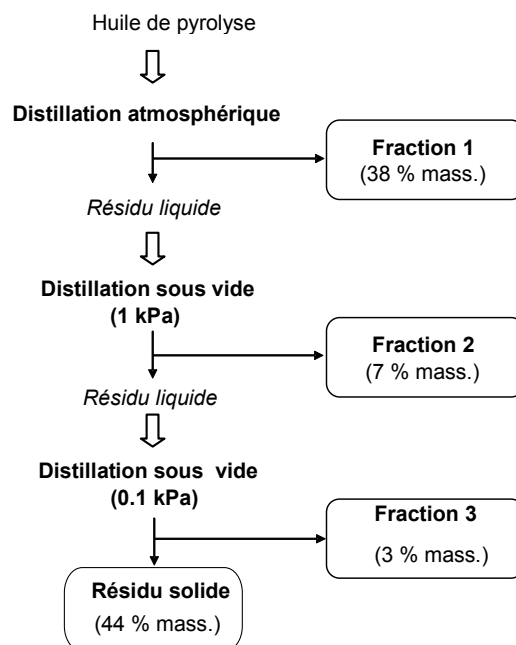


Figure IV.2 - Fractionnement d'une huile par distillation [Bertoncini et al. 2006]

Une première fraction liquide ("fraction 1") a tout d'abord été recueillie par distillation atmosphérique (PI - 120°C). Dans un second temps, le résidu liquide a été distillé sous un vide de 1 kPa. Une "fraction 2" (167-275°C) et un résidu liquide ont alors été recueillis. La dernière étape de distillation sous environ 0.1 kPa conduit à l'obtention d'une "fraction 3" (275-350°C) et à un résidu solide noir. Les vapeurs condensées dans le piège en amont de la pompe à vide représentent environ 2.5% poids de l'huile étudiée. Ce fractionnement altère cependant l'échantillon car 47% poids de l'huile polycondense et ne peut être analysé.

Les résultats des quantifications effectuées sur la bio-huile complète et sur les fractions 1 et 2 ont montré la présence prédominante de composés oxygénés acides et de dérivés complexes d'alkyl-phénols (sous-chapitre IV.1.7).

IV.1.2 Microscopie optique

L'observation en microscopie optique est très souvent utilisée pour évaluer l'homogénéité d'un échantillon d'huile de pyrolyse en vérifiant visuellement s'il y a séparation des phases ou existence de particules solides [Elliott 1994; Oasmaa et Peacocke 2001; Oasmaa et Meier 2005]. L'homogénéisation par addition de solvant (comme, par exemple, le méthanol ou le polyéthylène-glycol 400) a aussi été étudiée avec l'aide de la microscopie [Oasmaa et Peacocke 2001]. L'équipe de Ba [Ba et al. 2004a] [Ba et al. 2004b] a, par ailleurs, observé la morphologie des échantillons et a aussi effectué l'étude du comportement de l'échantillon suite à des altérations liées à la température. Les images présentées dans la Figure IV.3 donnent l'exemple d'une huile homogène (A) et d'une huile non-homogène (B).

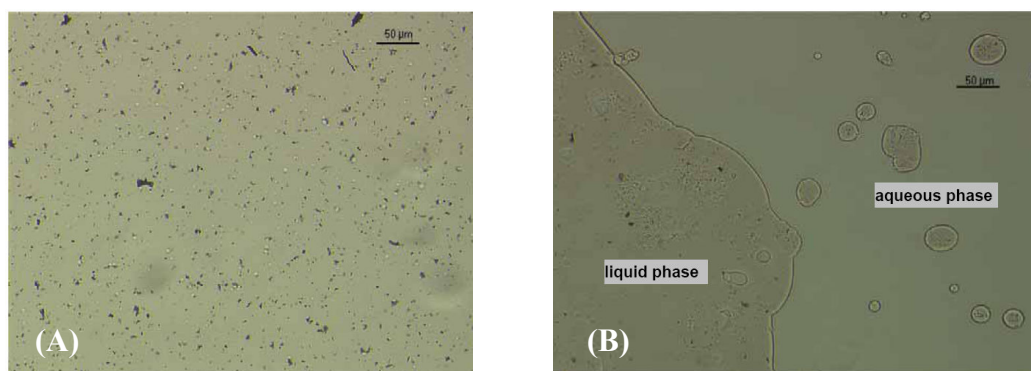


Figure IV.3 – (A) Huile de pyrolyse homogène et (B) huile de pyrolyse avec séparation de phases [Oasmaa et Peacocke 2001]

IV.1.3 Analyses élémentaires

Cette mesure globale permet d'obtenir facilement des informations sur la composition élémentaire globale d'un mélange quelle que soit sa complexité. L'analyse élémentaire permet, par exemple, de mesurer les quantités des différents éléments chimiques d'un échantillon comme le carbone (C), l'hydrogène (H), l'oxygène (O), le soufre (S), l'azote (N) mais aussi le chlore (Cl) ou les métaux tels que le fer (Fe), l'aluminium (Al), etc.

Selon Oasmaa et Meier [Oasmaa et Meier 2005], il est recommandé d'effectuer les analyses CHN (carbone, hydrogène, azote) selon la norme ASTM D5291. D'après cette

méthode, le carbone, l'hydrogène et l'azote sont quantifiés simultanément sous la forme respectivement de dioxyde de carbone, de vapeur d'eau et d'oxyde d'azote après une oxydation dans un four. La quantification peut alors être effectuée par exemple par conductivité thermique après le passage des gaz dans une colonne chromatographique ou par détection sélective du dioxyde de carbone et de l'eau par spectrométrie infrarouge.

Le chlore et le soufre peuvent être déterminés par électrophorèse capillaire après calcination et dissolution de l'échantillon selon la norme ASTM D4208 initialement destinée à être appliquée aux charbons [Oasmaa et Peacocke 2001; Oasmaa et Meier 2005]. Les métaux peuvent être analysés par spectrométrie à émission plasma ou fluorescence X. Finalement l'oxygène est, quant à lui, souvent déterminé par complémentarité à 100 % [Oasmaa et Peacocke 2001; Oasmaa et Meier 2005].

L'essai circulaire effectué par 12 laboratoires (dans le cadre de l'International Energy Agency-European Union, IEA-EU) [Oasmaa et Meier 2002b] démontre que les résultats obtenus sont cohérents même si la limite de détection de l'azote par la méthode ASTM DS291 (0,1% poids) est trop élevée [Oasmaa et al. 1997].

Le Tableau IV.2 présente l'analyse élémentaire de bio huiles provenant de différentes origines.

Tableau IV.2 - Analyse élémentaire de différentes huiles de pyrolyse (% massique).

Référence	Charge / Origine	%C	%H	%N	%O	%S
[Sipila et al. 1998]	Paille (VTT)	55.3	6.6	0.4	37.7	0.05
	Huile issue de Pin	56.4	6.3	0.1	37.2	0.006
	Huile issue de feuillus	58.4	6.0	0.1	35.5	0.02
[Oasmaa et al. 2003]	Pin (VTT)	45.7	7.0	<0.1	47	
	Pin (VTT)	43.5	7.1	<0.1	49	
	Pin (VTT)	46.7	6.7	0.1	46	
[Oasmaa et Meier 2002b]	85% Pin, 15% Épicéa, Lit fluidisé (Dynamotive)	44.7	7.2	0.1	48.1	
	Mélange de résineux, Procédé à cône rotatif (BTG)	37.1	7.6	0.1	55.1	
	Écorce de résineux, Pyrolyse sous vide (Pyrovac)	51.4	7.0	0.3	41.6	
	Mélange de feuillus, Lit transporté (Ensyn)	47.2	6.9	0.1	45.6	
[Elliott 1994]	Chêne (NREL)	46.9	7.5	0.0	45.6	<60ppm
	Pin du Sud (NREL)	46.0	7.9	0.1	46.0	<50 ppm
[Elliott et Schiefelbein 1989]	PNNL	43.5	7.3		49.2	<45 ppm
[Churin 1991]	Univ. Waterloo	45.3	7.5	<0.1	46.9	
[Scholze et Meier 2001]	Hêtre (IWC)	54.4	6.8	0.2	38.6	
	Mélange de feuillus, Lit transporté (Ensyn)	59.9	6.0	0.3	33.8	
	Eucalyptus (Fenosa)	54.4	6.1	0.4	39.1	
	Mélange de blé/ paille (Fenosa)	53.5	6.4	0.6	39.4	
	Peuplier, procédé ablatif (Aston)	53.6	6.5	0.4	39.6	
	Peuplier, procédé ablatif (NREL)	56.2	6.6	0.3	36.9	
	Mélange de résineux (BTG)	54.8	6.5	0.4	38.3	
	Huile issue de Pin (VTT)	55.2	6.6	0.1	38.1	
[Oasmaa et Peacocke 2001]	Mélange de feuillus (Ensyn)	56.4	6.2	0.2	37.1	<0.01
	Peuplier, procédé ablatif (NREL)	57.3	6.3	0.2	36.2	0.02
	Pin (VTT)	55.8	5.8	0.1	38.2	0.02
	Paille (VTT)	55.3	6.6	0.4	37.7	0.05

L'ensemble de ces résultats montre qu'en général les huiles de pyrolyse sont constituées de 32 à 50 %pds de carbone, de 6 à 8 %pds d'hydrogène, moins de 0.6 %pds d'azote et de 45 à 55% pds d'oxygène.

IV.1.4 Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique largement utilisée pour obtenir des informations structurales sur des composés chimiques ou sur des mélanges de composés chimiques, en particulier sur la stéréochimie des liaisons entre atomes. Il est par exemple possible d'utiliser la RMN du proton (^1H -RMN) ou celle du carbone (^{13}C -RMN).

Les techniques de ^1H -RMN et ^{13}C -RMN ont été appliquées par divers auteurs pour l'analyse d'huiles de pyrolyse, par exemple sur l'huile de pyrolyse de pin (procédé lit fixe) [Sensoz et Can 2002] et sur l'huile de pyrolyse de coques de noix de cajou (procédé lit fixe sur vide) [Das et al. 2004]. Ces techniques ont aussi été appliquées à certaines fractions spécifiques des bio-huiles, par exemple la lignine pyrolytique [Scholze et al. 2001; Piskorz et al. 1989; Radlein et al. 1987].

Les résultats d'une analyse ^{13}C -RMN sur l'huile de pyrolyse [Charon et al. 2007] sont donnés comme exemple dans la Figure IV.4.

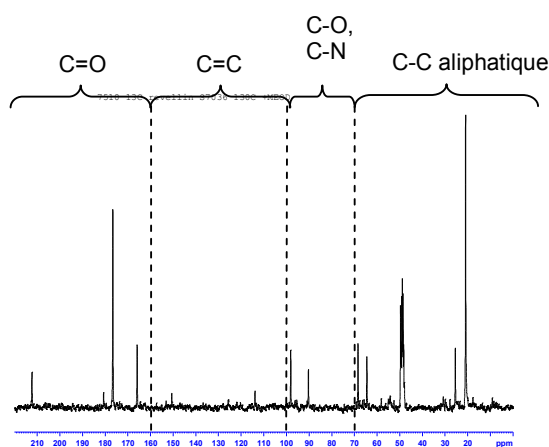


Figure IV.4 – Spectre ^{13}C -RMN d'une huile de pyrolyse d'un mélange de feuillus
[Charon et al. 2007]

Sur ce spectre il est donc possible de distinguer plusieurs régions (Tableau IV.3). Des groupements carbonyles (160-240 ppm) qui correspondent à la présence de composés de type ester, acide, aldéhyde et cétone sont observés. Les pics de la région 100-160 ppm traduisent la présence de doubles liaisons qui pourraient être de type aromatique ou oléfinique. Entre 70 et 100 ppm des signaux attribuables aux atomes de carbone proches d'hétéroatomes de type

oxygène et azote sont observés. On note aussi la présence de pics dans la région des protons aliphatiques (0-70 ppm) et l'absence de pic correspondant à de longues chaînes aliphatiques (4 CH₂ successifs au minimum) entre 29.5 et 32.0 ppm.

Tableau IV.3 – Régions identifiées sur le spectre ¹³C RMN d'une huile de pyrolyse d'un mélange de feuillus [Charon et al. 2007]

Région	Type de carbone
160-240 ppm	groupements carbonyles (C=O) de type ester, acide, aldéhyde et cétone
100-160 ppm	aromatique et/ou oléfinique (C=C)
70-100 ppm	proche d'hétéroatomes de type oxygène et azote (C-O, C-N)
0-70 ppm	aliphatique (C-C)

IV.1.5 Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC – size exclusion chromatography) est une méthode de séparation des molécules selon leur volume hydrodynamique. Si la phase mobile est ou contient de l'eau, la SEC est souvent appelée chromatographie par filtration de gel (GFC - *gel filtration chromatography*). Si la phase mobile est un solvant organique, le terme chromatographie par perméation de gel est souvent utilisé (GPC - *gel permeation chromatography*).

La séparation est effectuée sur une ou plusieurs colonnes de chromatographie liquide remplies d'une phase stationnaire de porosité contrôlée (10²Å, 10³Å, 10⁴Å, 10⁵Å, ...). Les molécules de plus fort volume hydrodynamique sont éluées les premières puisque, à cause de la porosité des phases stationnaires, elles sont exclues et n'explorent qu'une partie de la porosité. A l'opposé, les petites molécules sont éluées en dernier puisqu'elles explorent une plus grande partie de la porosité. L'étalonnage du système via des polymères monodisperses permet d'accéder à la distribution relative en masses moléculaires.

Cette technique est utilisée très souvent pour la détermination de la distribution de poids moléculaires des huiles de pyrolyse ou de la lignine pyrolytique [Scholze et al. 2001; Ba et al.

2004a] mais elle peut aussi être utilisée comme partie d'un schéma de fractionnement en mode préparatif [Desbene et al. 1991a; Desbene et al. 1991b; Bayerbach et al. 2006].

Les composés constituant les bio-huiles proviennent de la dégradation de la lignine aussi bien que des polymères cellulosiques et hémicellulosiques de la biomasse. De ce fait, il est possible de trouver aussi bien des composés simples à faible poids moléculaire que de plus grandes espèces avec des poids moléculaires supérieurs à 1000 Da (1 Dalton = 1g/mol). Quelques résultats typiques obtenus par SEC sont illustrés par la Figure IV.5 [Johnson et Chum 1988].

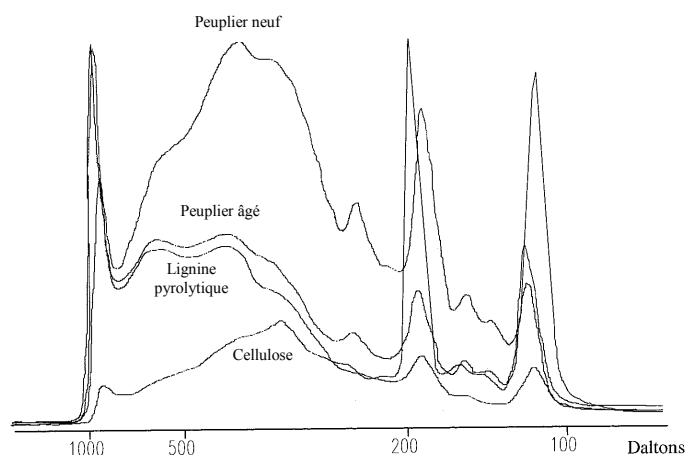


Figure IV.5 - Distribution de poids moléculaire de quelques huiles pyrolytiques [Radlein 1999]

L'analyse suggère que le poids moléculaire moyen pour l'huile entière de bois de feuillu est d'environ 300 g/mol. Cependant, la calibration étant basée sur des polystyrènes de différentes masses moléculaires, les résultats doivent être pris avec précaution [Radlein 1999].

Sur l'exemple donné dans la Figure IV.5, la distribution s'arrête à 1000 Da, ce qui n'est pas cohérent avec les résultats montrés par d'autres auteurs [Scholze et al. 2001; Ba et al. 2004a], notamment sur des analyses de différentes lignines pyrolytiques (Figure IV.6) qui montrent des distributions allant jusqu'à 10000 Da.

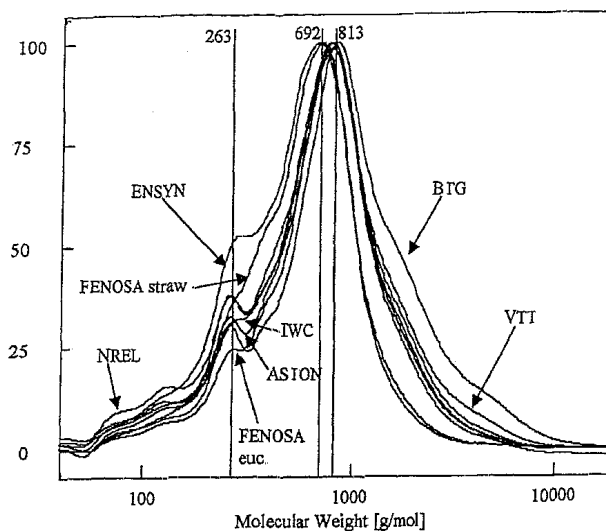


Figure IV.6 - Distribution de poids moléculaire de quelques lignines pyrolytiques [Scholze et al. 2001; Ba et al. 2004a]

La SEC a été employée dans la littérature pour observer des effets de vieillissement des huiles de pyrolyse en comparant la distribution relative de poids moléculaires au cours du temps [Oasmaa et Meier 2005; Czernik et al. 1994]. En effet, le stockage et le chauffage des huiles favorisent des réactions de recondensation des produits à faible poids moléculaire avec la lignine polymérique et même des composés de faibles masse molaires entre eux [Diebold 2000; Adjaye et al. 1992]. Ceci entraîne une augmentation du poids moléculaire des composés du mélange et, dans la pratique, la formation d'un dépôt solide dans l'huile [Meier 2002; Leech et Webster 1999].

IV.1.6 Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse (GC – *Gas Chromatography*) est la technique la plus largement utilisée pour l'analyse des composés volatils contenus dans les liquides de pyrolyse. Cette méthode permet ainsi de caractériser entre 35% et 40% poids de la masse totale d'une huile de pyrolyse [Oasmaa et Meier 2002a].

Le couplage classique chromatographie gazeuse / détecteur à ionisation de flamme (GC/FID) a été appliqué par divers auteurs pour l'analyse des liquides de pyrolyse [Demirbas

2002; Meier et al. 1999; Wehlte et al. 1997]. La Figure IV.7 présente un chromatogramme typique de GC/FID d'une huile de pyrolyse.

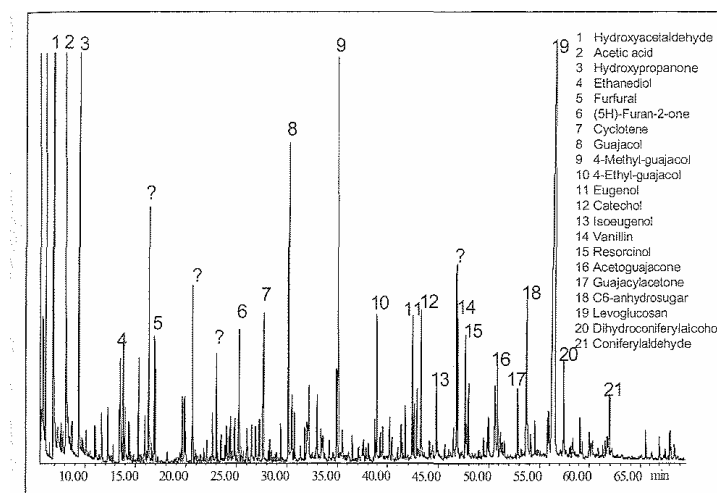


Figure IV.7 – Chromatogramme typique d'huile de pyrolyse rapide (Épicéa) [Oasmaa et Meier 2005]

Contrairement aux méthodes physiques et spectroscopiques qui décrivent la plupart du temps des propriétés globales, la chromatographie en phase gazeuse en combinaison avec un détecteur à ionisation de flamme (FID – *Flame Ionisation Detector*) ou avec un spectromètre de masse (MS – *Mass Spectrometry*) permet une description plus détaillée de la composition chimique des composés éluables présents dans les liquides de pyrolyse. Pour cela, les huiles peuvent être injectées telles quelles ou après une séparation, comme une extraction liquide-liquide ou une distillation.

Plusieurs centaines de composés peuvent ainsi être séparés par GC. La polarité de la phase stationnaire est primordiale pour un bon résultat de séparation. En effet, les liquides de pyrolyse ont une distribution large en termes de polarité. Les colonnes recommandées doivent donc être de polarité moyenne [Meier 2002]. Selon Oasmaa et Meier [Oasmaa et Meier 2005] et d'après les retours d'expérience de nombreux laboratoires impliqués dans l'analyse GC des liquides de pyrolyse, les meilleurs résultats sont obtenus avec une phase liquide stationnaire polysiloxane possédant 14 %pds de cyanopropylphényl.

En chromatographie en phase gazeuse, il est souvent avantageux de passer par un dérivé pour certaines familles chimiques polaires en faisant réagir ces groupes fonctionnels polaires avec des réactifs appropriés. Cette étape intermédiaire doit alors permettre la formation quantitative, rapide et reproductible d'un seul type de dérivé par famille. Le but de cette réaction permet ainsi d'obtenir un composé présentant une volatilité améliorée, une meilleure stabilité thermique ou une limite de détection inférieure due à la symétrie améliorée de son pic chromatographique.

Dans le cas des liquides de pyrolyse, l'obtention de dérivés est recommandée pour la détection des acides car ils ne sont pas bien séparés à cause de leur groupe fonctionnel de polarité élevée et de leur basse volatilité. Par exemple, pour les acides, la formation de dérivés benzyliques à partir de bromure benzylique s'est avérée efficace [Meier 2002]. Cependant, en ce qui concerne l'acide acétique, composé acide majoritaire, des études [Oasmaa et Meier 2002b] ont conclu que le passage par dérivé benzylique n'était pas nécessaire car l'acide acétique était suffisamment volatil.

La chromatographie en phase gazeuse est fréquemment combinée avec des détecteurs à ionisation de flamme ou de spectrométrie de masse. Le couplage chromatographie gaz / spectrométrie de masse (GC/MS) est appliqué le plus souvent pour caractériser les huiles de pyrolyse sans séparation préalable [Wehlte et al. 1997] ou après fractionnement [Bertoncini et al. 2006; Onay et Koçkar 2004; Oasmaa et al. 2003; Maggi et Delmon 1994b; Radlein et al. 1987]. Certains auteurs appliquent cette technique successivement à l'huile brute puis à ses différentes fractions [Ba et al. 2004a; Ba et al. 2004b; Das et al. 2004; Sipila et al. 1998].

Pour l'identification non ambiguë des composés d'huiles de pyrolyse, la GC/MS est indispensable. Mais la bibliothèque spectrale commerciale disponible aujourd'hui ne contient pas l'ensemble des produits spécifiques de la dégradation thermique de la biomasse [Meier et al. 1999]. Par conséquent, il est nécessaire de créer une bibliothèque adaptée et d'inclure les composés spécifiques qui peuvent être détectés dans les liquides de pyrolyse. Une bonne approche pour faire ceci est l'utilisation de techniques de couplage qui permettent une pyrolyse et une détection des produits en même temps, comme par exemple la pyrolyse

analytique - GC/MS (Py-GC/MS). Dans la littérature, plusieurs études traitent de ce sujet pour des produits de pyrolyse de biomasse [Boon et al. 1994; Moldoveanu 2001; Scholze et Meier 2001; Schwarzingen et Kranawetter 2004; van der Hage et al. 1993].

IV.1.7 Chromatographie en phase gazeuse multidimensionnelle

La mise au point de la chromatographie en phase gazeuse multidimensionnelle (GCxGC) est le résultat de développements relativement récents [Liu et Phillips 1991; Bertsch 1999; Bertsch 2000; Dalluge et al. 2003; Reichenbach et al. 2004; Venduvre et al. 2007; Adam et al. 2008]. Par cette technique, plusieurs séparations chromatographiques successives (au minimum deux) sont appliquées à l'échantillon injecté dans sa totalité.

Le schéma de principe de la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle est basé sur la connexion de deux colonnes de chromatographie de sélectivité différente (Figure IV.8) séparées par un modulateur.

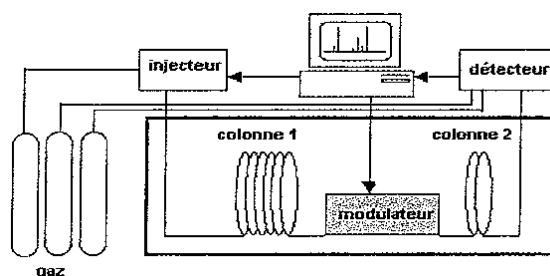


Figure IV.8 – Dispositif de chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle

Le modulateur permet d'échantillonner les pics chromatographiques de la première colonne, de les focaliser puis de réinjecter cette fraction du pic dans la seconde colonne. Typiquement une modulation dure une dizaine de secondes. Des fractions distinctes de l'effluent élué par la première colonne sont injectées dans la deuxième colonne pour séparer les composés selon un second critère. La chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle emploie généralement une colonne de phase stationnaire non polaire pour séparer les composés selon leur volatilité (première dimension) puis une colonne polaire plus courte où chaque fraction est séparée en fonction de sa polarité (deuxième dimension).

Les chromatogrammes obtenus alors par GCxGC sont de forme bidimensionnelle où les deux axes représentent les temps de rétention des solutés sur la première et la deuxième colonne, respectivement. En utilisant la réponse du détecteur comme troisième axe, un tracé tridimensionnel peut alors être construit.

Les avantages de la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle sont une grande résolution des pics (résolution environ équivalente au produit des résolutions de chacune des colonnes considérées séparément) [Bertsch 1999], l'augmentation du rapport signal/bruit grâce à l'effet focalisant du modulateur et la séparation en différentes familles chimiques des composés élués par la seconde colonne, ce qui fournit un outil supplémentaire pour l'identification des composés [De Geus et al. 1996].

En raison des séparations très rapides, la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle a cependant besoin de systèmes de détection aux temps de réponse très courts. Sont généralement employés les détecteurs à ionisation de flamme (FID – *Flame Ionization Detector*), les détecteurs à capture d'électrons (micro-ECD – *micro Electron Capture Detector*) et les spectromètres de masse à temps de vol (TOF-MS – *Time-of-flight Mass Spectrometer*).

Il est important de souligner que les études de la littérature concernant l'analyse GCxGC des produits issus de la biomasse ex-lignocellulose sont à ce jour peu nombreuses [Marsman et al. 2008; Marsman et al. 2007; Bertoncini et al. 2006; Fullana et al. 2005]. La Figure IV.9 présente le chromatogramme d'une fraction obtenue par distillation sous-vide d'une huile de pyrolyse d'un mélange de feuillus (cf. paragraphe IV.1.1) [Bertoncini et al. 2006].

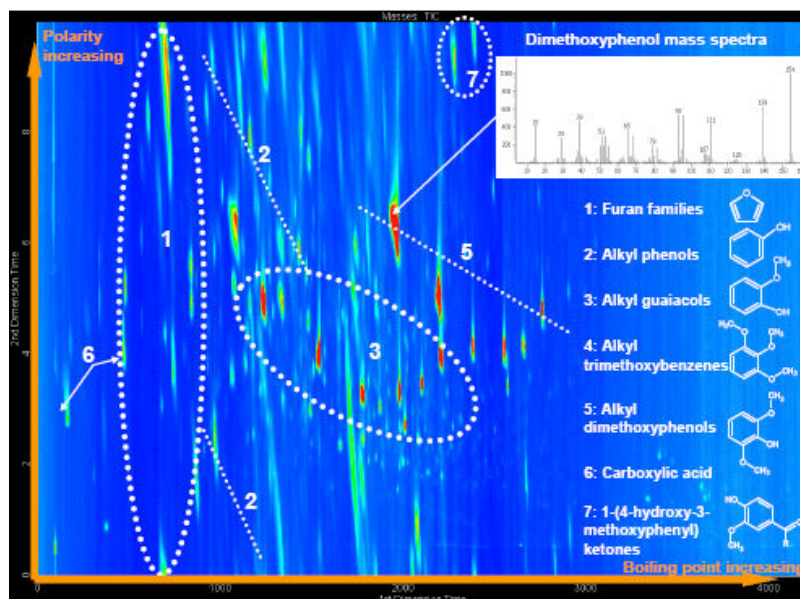


Figure IV.9 – Chromatogramme GCxGC-TOF/MS de la "fraction 2" d'une huile de pyrolyse [Bertoncini et al. 2006]

Des monomères dérivés de la lignine appartenant à la famille des alkylphénols, alkylguaiacols, alkyl diméthoxyphénols et alkyltriméthoxybenzènes composent majoritairement cette fraction. D'autres composés sont également présents en plus faibles proportions tels que des dérivés du furfural et de la furanone, des cyclopenténones et des acides carboxyliques.

IV.1.8 Conclusion

Les huiles de pyrolyse constituent des mélanges complexes de composés oxygénés aux structures variées, qui sont répartis sur une large gamme de polarités et de masses moléculaires. Actuellement dans la littérature on retrouve une vue très partielle des huiles de pyrolyse. Une description détaillée des composés plus volatils est donnée par la GC, mais elle est limitée à 40% poids de l'huile. Quelques articles sur la caractérisation de la lignine pyrolytique ont aussi été trouvés.

Une approche analytique multi-techniques, précédée d'un fractionnement, doit donc être adoptée pour décrire de façon la plus complète possible la composition chimique de ces produits.

IV.2 Fractionnement d'une huile de pyrolyse par membranes

Au cours de ce travail, une approche complémentaire à celle présente sur les chapitres II et III a été proposée, avec l'utilisation d'une fraction d'une huile de pyrolyse de bois de feuillus en mélange avec un gazole pour étudier l'impact des composés oxygénés sur les réactions d'HDT. Cette approche permettra de valider les résultats obtenus dans les chapitres précédents. Pour cela, la mise au point d'une méthode de fractionnement adaptée a été primordiale.

IV.2.1 Choix de la méthode de fractionnement

Le choix du mode de fractionnement pour l'obtention de fractions d'huiles de pyrolyse réelles s'est fait sur la base d'une recherche bibliographique concernant les méthodes de séparation disponibles pour ce type de produits. Comme l'a montré l'état de l'art dans la partie précédente, la séparation de ces liquides par distillation est impossible à cause de leur instabilité thermique [Bertoncini et al. 2006; Oasmaa et Czernik 1999; Adjaye et al. 1992]. Une méthode de fractionnement à basse température s'impose donc, en raison de la tendance des huiles de pyrolyse à polymériser.

En ce qui concerne la possibilité d'utiliser un schéma de fractionnement par solvants, en plus de la complexité de mise en œuvre de cette méthode, des difficultés pour séparer totalement les fractions de l'huile de pyrolyse obtenues du solvant utilisé sont prévisibles. Les traces ou restes de solvant dans les fractions extraites ne seraient pas acceptables, vu que la plupart des solvants à utiliser seraient oxygénés et interféreraient dans les réactions d'hydrotraitement. Cette technique a donc aussi été écartée.

Finalement, la méthode retenue pour le fractionnement est la séparation par membranes, méthode qui n'a jamais été employée dans ce domaine. Cette méthode de séparation par taille moléculaire semble adaptée à notre application.

La Figure IV.10 résume les différents modes de filtration membranaire et leurs gammes d'utilisation en fonction des tailles des molécules ou particules à séparer.

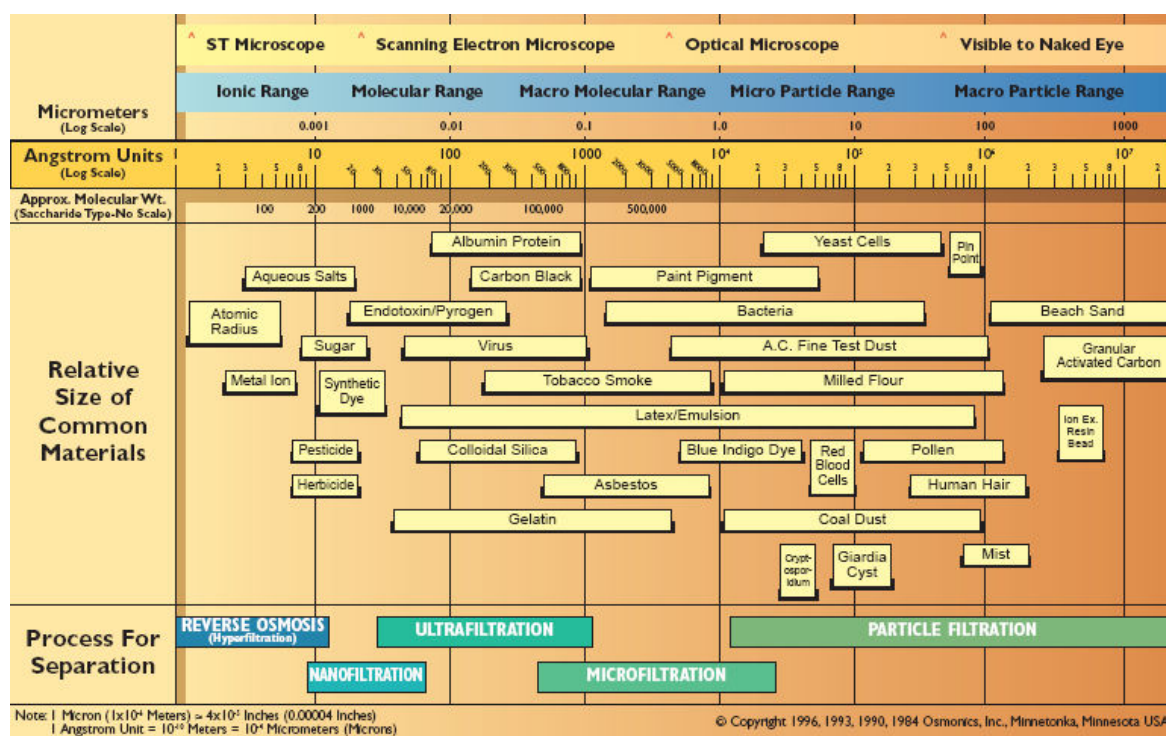


Figure IV.10 - Utilisation des techniques de filtration selon la taille des particules (Osmonics)

Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique indiquent un poids moléculaire moyen pour l'huile de pyrolyse de bois d'environ 300-400 g/mol [Ba et al. 2004a; Scholze et al. 2001; Johnson et Chum 1988; Meier et al. 1986], la gamme allant de quelques g/mol jusqu'à des milliers de g/mol. Au vu de la Figure IV.10, la nanofiltration semble donc le type de séparation membranaire le plus adéquat.

IV.2.2 Partie expérimentale

Une méthode de séparation sur membrane a donc été mise au point dans la perspective de fractionner les huiles de pyrolyse par taille moléculaire. Il s'agit d'un procédé physique de séparation où l'on applique, sur une membrane et sous pression, une solution contenant des huiles de pyrolyse dissoutes dans un solvant (par exemple l'éthanol, qui peut ensuite être aisément évaporé). La pression exercée permet de faire passer à travers la membrane les composés les plus petits qui sont récupérés dans la fraction "perméat". Les composés les plus gros sont concentrés dans la fraction "rétentat".

IV.2.2.1 L'huile de pyrolyse utilisée dans nos travaux

L'huile de biomasse utilisée pour cette étude provient d'un procédé de pyrolyse rapide d'un mélange de feuillus (mélange de bois dur et de bois tendre). Cette huile présente les caractéristiques décrites dans le tableau suivant.

Tableau IV.4 – Propriétés de l'huile de pyrolyse utilisé dans nos travaux [Rey et Charon 2007]

Propriété	Unités	
Masse volumique 15°C	g/cm ³	1.2240
pH	-	2.5
Pouvoir calorifique inférieur	MJ/kg	16.5
Insolubles à l'éthanol	% m/m	1
Teneur en carbone	% m/m	43.9
Teneur en hydrogène	% m/m	7.4
Teneur en azote	% m/m	<0.05
Teneur en oxygène	% m/m	47.2

Les propriétés analysées sont en accord avec les résultats de la littérature (section I.2.3. et IV.1.3), qui indiquent une masse volumique d'environ 1.2 g/cm³, un pH de 2.5, un pouvoir calorifique inférieur (PCI) entre 16 et 19 MJ/kg, une teneur en carbone entre 32 et 50 %pds, une teneur en hydrogène de 6 à 8 %pds, moins de 0.6 %pds d'azote et une teneur en oxygène de 45 à 55 %pds.

IV.2.2.2 Filtration préalable des solides de l'huile de pyrolyse

Avant la filtration par membrane, il est impératif d'éliminer les particules solides qui représentent environ 1% poids de l'huile de pyrolyse utilisée dans ce travail (Tableau IV.4) et qui risquent de boucher les pores des membranes.

Afin de connaître la répartition en taille des particules solides dans l'huile de pyrolyse utilisée dans ce travail, un microscope Olympus Model BX51TRF doté du programme de traitement d'image *analySIS five* a été utilisée (Figure IV.11).

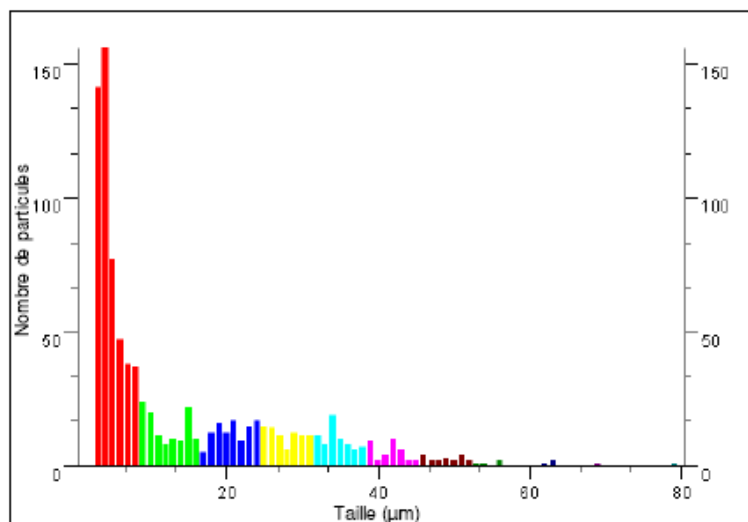


Figure IV.11 - Répartition par taille des particules dans l'huile non filtrée [Rey et Charon 2007]

La plus grande partie des particules mesurées a une taille comprise entre 2 et 40 μm . Le diamètre de F ret moyen, (distance entre deux tangentes parallèles à des côtés opposés de la particule) des particules est de 6.95 μm . Cela confirme le fait que l'utilisation d'un filtre de 1 μm arrête correctement la majeure partie des particules solides.

La séparation des solides a donc consisté à filtrer l'huile de pyrolyse, préalablement diluée dans l'éthanol, sur Büchner afin de récupérer la phase solide qui est retenue par le filtre (1 μm). Les figures suivantes montrent l'huile avant et après filtration avec un filtre de 1 μm .

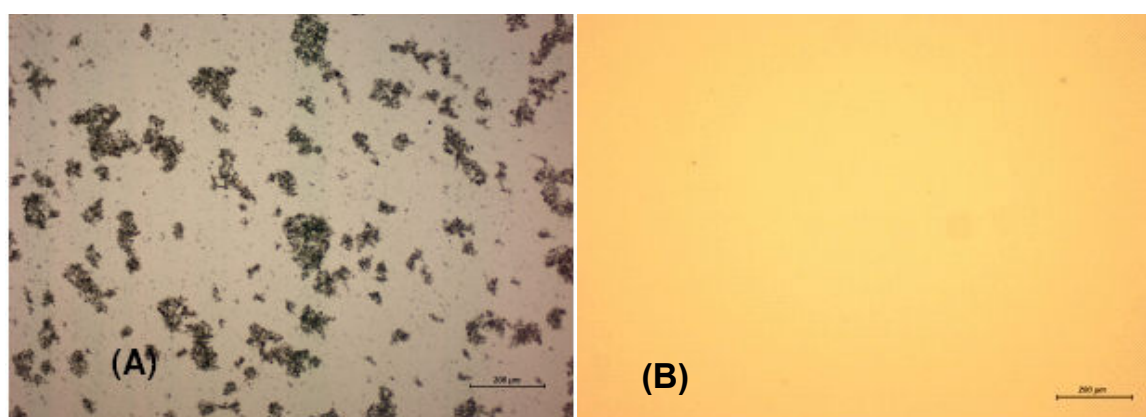


Figure IV.12 - Observation de l'huile de pyrolyse avant (A) et après (B) filtration (100x)

On peut ainsi observer visuellement que la quasi-totalité des particules solides a été éliminée.

IV.2.2.3 Le système de nanofiltration

La figure ci-dessous montre le schéma de l'installation de nanofiltration *METCell Crossflow* utilisée dans le cadre de nos travaux.

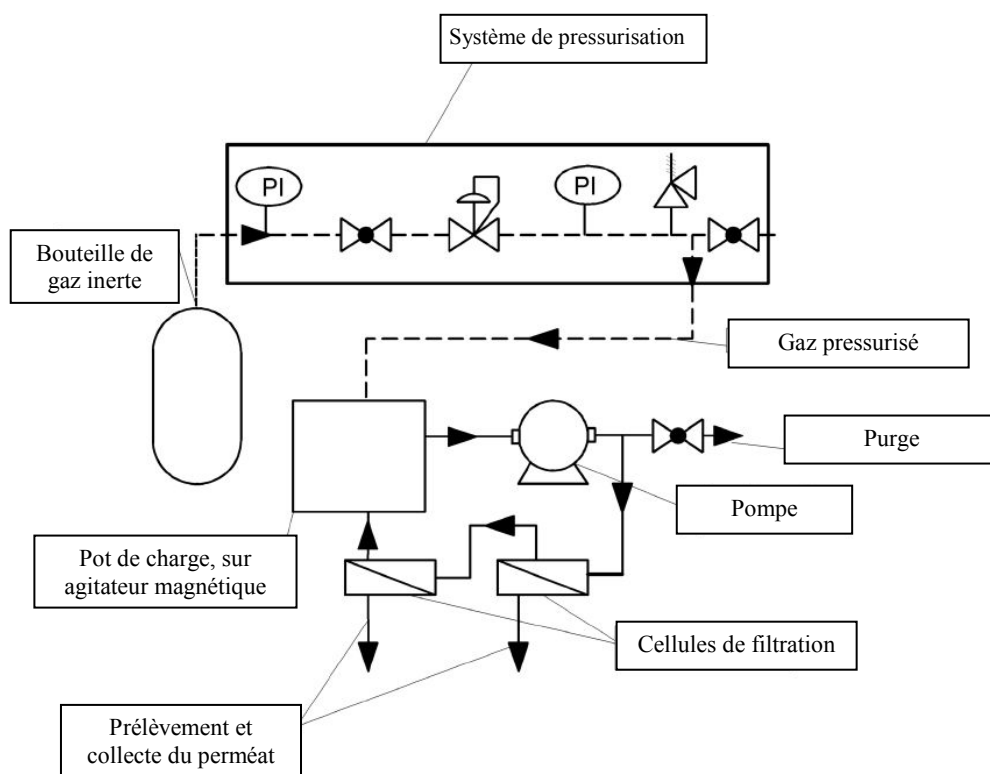


Figure IV.13 - Schéma de l'unité de séparation par membranes *MetCell Crossflow*

L'unité est composée de plusieurs parties :

- Le système de pressurisation, relié à une bouteille de gaz inerte (hélium ou azote).
- Le pot de charge, branché sur le système de pressurisation et posé sur un système d'agitation magnétique.
- La pompe, installée entre l'entrée de la première cellule et le pot de charge et qui permet de faire circuler le liquide en boucle à travers le système.
- Les cellules de nanofiltration. Il existe deux diamètres différents pour les cellules (2.5" et 4"). La filtration est tangentielle. Le fluide est distribué en périphérie de la cellule, le flux tangentiel est séparé par la membrane : le perméat est collecté après perméation à travers la membrane, le rétentat est collecté au centre de la cellule et est

constitué des molécules n'ayant pas perméées. Ce rétentat circule de cellule en cellule durant le temps de filtration et se concentre en composés lourds.

- La purge qui permet de récupérer le rétentat à la fin de l'expérience.

IV.2.2.4 Mise au point des conditions opératoires

Le développement de la méthode comprend le choix des membranes (matériau et seuil de coupure) et du solvant, la concentration de l'huile dans le solvant et l'optimisation de la pression et de la température.

- **Solvant**

Le solvant choisi a été l'éthanol, en prenant en compte les facteurs suivants :

- la bonne solubilité des huiles de pyrolyse dans l'éthanol
- le faible point d'ébullition de l'éthanol (78°C) ce qui permettra d'éliminer plus facilement le solvant par évaporation pour faire le test d'HDT
- le fait que la fonction alcool n'ait pas montré d'impact sur les réactions d'hydrotraitement de gazoles lors de l'étude sur molécules modèles. En conséquence de quoi, même s'il reste des traces d'éthanol dans les fractions de liquéfiat réel, le solvant en lui-même devrait peu perturber l'hydrotraitement.

- **Température**

Compte tenu des tendances des huiles à se dégrader en température, il a été choisi de travailler à température ambiante, même si le système permettait une montée jusqu'à 50°C.

- **Membranes**

Le Tableau IV.5 présente les différentes membranes disponibles pour ces expériences. La sélectivité d'une membrane est souvent représentée sommairement par son seuil de coupure (s.c.). Celui-ci est défini comme étant la masse molaire minimale d'un soluté test retenu à 90 % par la membrane.

Tableau IV.5 – Membranes disponibles pour la mise au point du fractionnement membranaire

Membrane	Seuil de coupure* (Da**)	Matériau
MET 122	220	Matrimid (Polyimide)
MET128	280	Matrimid (Polyimide)
MET 240	400	Matrimid (Polyimide)
Nadir NP10	1000	Polyéther sulfone

* calibrée par le fournisseur dans le toluène avec des alcanes linéaires

** 1 Da = 1g/mol

Afin d'obtenir un fractionnement pertinent de l'huile de pyrolyse, deux séquences de fractionnement ont été testées :

- la première séquence consiste en un fractionnement avec la membrane Nadir NP10 (s.c. 1000 Da) suivie d'un fractionnement avec la membrane MET 240 (s.c. 400 Da) de façon à obtenir une fraction enrichie en composés dont la masse molaire est supérieure à 1000 Da, une deuxième fraction enrichie en composés de 400 à 1000 Da et une troisième fraction avec des composés de taille inférieure à 400 Da.

- la seconde séquence testée consiste en un fractionnement avec la membrane MET 240 (s.c. 400 Da) suivie d'un fractionnement avec la membrane MET 122 (s.c. 220 Da) de façon à obtenir une fraction enrichie en composés dont la masse molaire est supérieure à 400 Da, une deuxième fraction enrichie en composés de 220 à 400 Da et une troisième fraction avec des composés de taille inférieure à 220 Da.

L'optimisation des conditions opératoires a montré que la première séquence testée (NP010 puis MET240) n'était pas suffisamment efficace suite à des problèmes d'opérabilité de la membrane Nadir NP010. En effet, de trop faibles débits de filtration ont été constatés ainsi que des seuils de coupure réels non satisfaisants.

• Pression

En ce qui concerne la pression, trois niveaux de pression ont été testés : 10, 20 et 30 bar. Le Tableau IV.6 présente les résultats de flux massique moyen de perméat en fonction de la membrane et de la pression utilisées.

Tableau IV.6 – Variation du flux moyen de perméat avec la pression et le type de membrane

Membrane	Seuil de coupure * (Da)	Concentration huile/éthanol (%pds)	Pression (bar)	Flux moyen de perméat (g/h/cm ²)
MET 240	400	10	10	0.24
MET 240	400	10	20	0.67
MET 240	400	10	30	0.80
NADIR NP010	1000	10	10	0.05
NADIR NP010	1000	10	20	0.11
NADIR NP010	1000	10	30	0.28

* indiqué par le fabricant

Comme attendu, le flux de perméat augmente avec la pression. Les valeurs des flux moyens de perméat sont beaucoup plus faibles pour la membrane NADIR NP010, ce qui rend l'opération trop coûteuse en temps en comparaison avec la membrane MET 140.

L'huile de pyrolyse (charge) et les fractions obtenues par nanofiltration rétentat (enrichi en > 400 Da) et perméat (< 400 Da) ont été analysées par chromatographie d'exclusion stérique. Les conditions opératoires de l'analyse sont présentées dans le chapitre IV.3.1.

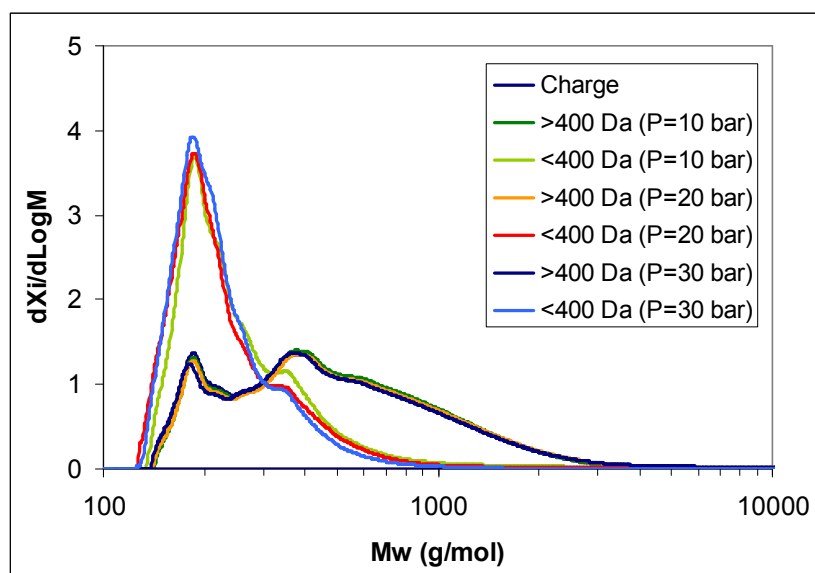


Figure IV.14 – Chromatogramme SEC de rétentats et perméats obtenus par nanofiltration de l'huile de pyrolyse sur la membrane MET 240 à différentes pressions (10,20 et 30 bar)

En comparant les résultats des distributions de masses moléculaires obtenues par SEC (Figure IV.14), on peut remarquer qu'il n'existe pas de différences significatives en termes de distribution de masses moléculaires entre les rétentats obtenus à partir des fractionnements à 10, 20 et 30 bar sur la membrane MET 240.

Des différences sont observées sur la distribution de masses moléculaires des perméats (<400 Da). Les expériences réalisées à 20 et 30 bar montrent ainsi que le perméats ont une masse moléculaire moyenne plus petite que celle obtenue pour une pression de 10 bar. Une diminution de la taille de la porosité membranaire est donc observée avec l'augmentation de la pression qui a pour effet d'écraser la couche sélective de la membrane.

La pression de travail finalement choisie a donc été de 20 bar puisque c'est celle que présente le meilleur compromis entre le seuil de coupure atteint et le flux de perméat.

- **Concentration de l'huile dans le solvant**

Après le choix des membranes (MET240 et MET122) et de la pression de travail (20 bar), il a fallu choisir la concentration d'huile dans l'éthanol de manière à préparer le mélange initial. Trois expériences ont été effectuées à trois concentrations : 5%, 10% et 20% poids d'huile de pyrolyse dans l'éthanol.

Tout d'abord, la filtration des solides du mélange à 20% poids d'huile de pyrolyse dans l'éthanol s'est avérée très longue. Cette solution a donc été abandonnée car elle limitait la quantité d'huile filtrée pouvant être obtenue par journée. Pour illustrer cela, la filtration de 550 g de solution (quantité de charge initiale correspondant à une opération de nanofiltration) à 10% poids de liquéfiant préalablement filtré à 1 μm , correspondait à 4h d'opération tandis que la filtration de la même quantité de solution à 20% poids d'huile de pyrolyse dans l'éthanol a engendré un débit de filtration trop faible pour permettre l'opération sur 8h de travail.

Le tableau suivant présente le flux moyen de perméat lors de la nanofiltration sur la membrane MET 240 en fonction de la concentration d'huile de pyrolyse diluée dans de l'éthanol.

Tableau IV.7 – Variation du flux moyen d'huile permée avec la concentration initiale d'huile de pyrolyse dans l'éthanol avec la membrane MET240 et à 20 bar

Concentration huile/éthanol charge (%pds)	Flux moyen de perméat (g/h/cm ²)	Concentration d'huile dans le perméat (%pds)	Flux moyen d'huile permée (g/h/cm ²)
5	1.05	0.65	0.68
10	0.67	1.24	0.83

On observe que même si le flux global de perméat diminue avec la concentration, on augmente le flux de molécules d'huile de pyrolyse qui passent à travers la membrane.

Les chromatogrammes SEC des fractions obtenues avec la membrane MET 240 à 20 bar et pour des concentrations d'huile de 5% et 10% poids sont présentés dans la Figure IV.15 :

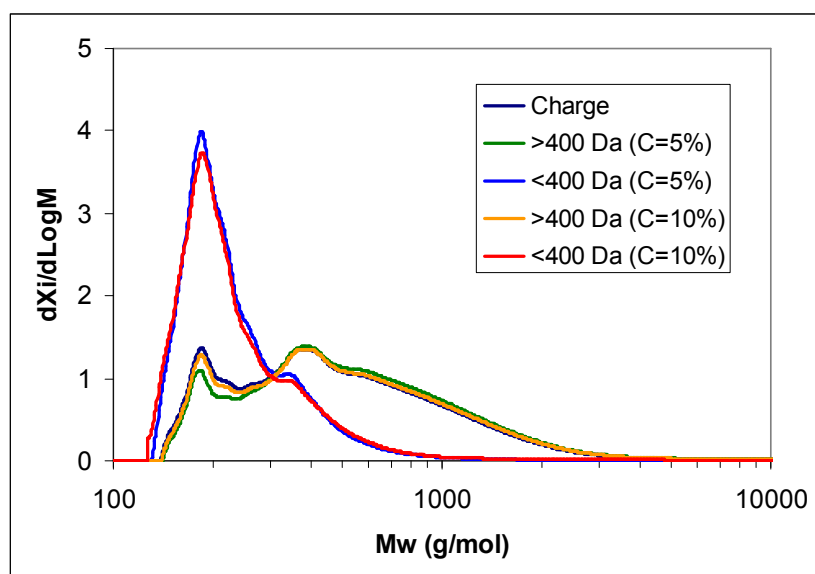


Figure IV.15 – Chromatogramme SEC des rétentats et perméats obtenus par nanofiltration de l'huile de pyrolyse sur la membrane MET 240 à différentes concentrations (P=20 bar)

La comparaison entre les perméats obtenus pour les différentes concentrations montre que la distribution en taille des molécules filtrées est indépendante de la concentration de la solution initiale.

La concentration finalement sélectionnée a donc été de 10% poids d'huile de pyrolyse diluée dans de l'éthanol. Ce mélange permet d'obtenir un flux d'huile permée supérieur à celui obtenu avec un mélange à 5% poids d'huile dans l'éthanol. De plus, les limitations observées au niveau de la filtration des solides pour le mélange à 20% poids d'huile de pyrolyse dans l'éthanol n'ont pas été rencontrées pour la préparation de ce mélange.

IV.2.2.5 Essais de fractionnement

Le mode de fractionnement finalement adopté dans cette étude est schématisé dans la Figure IV.16. Toutes les opérations ont été effectuées à température ambiante. La pression utilisée pour les opérations de nanofiltration a été de 20 bar.

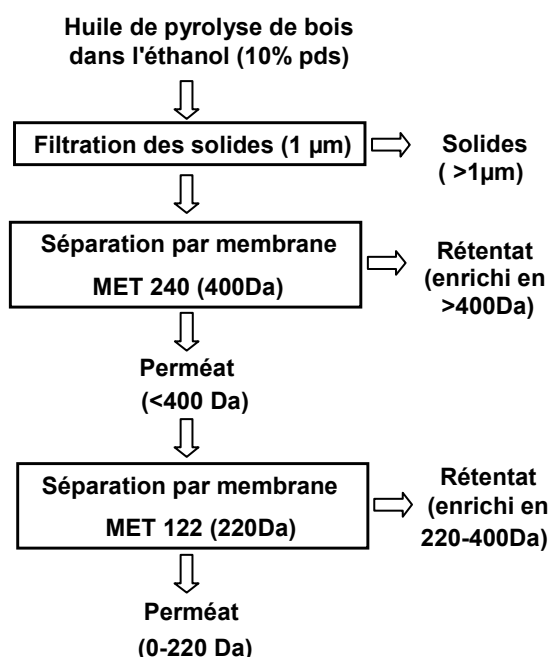


Figure IV.16 – Schéma de fractionnement adopté pour nos travaux

Tout d'abord, avant la nanofiltration, on procède à une filtration avec un filtre de 1µm, pour enlever les solides qui représentent 1% poids de l'huile utilisée dans cette étude. Cette filtration est effectuée avec l'huile diluée à 10% poids dans l'éthanol.

Le filtrat obtenu sera appelé "charge" dans les sections suivantes. Cette solution est introduite dans le système de nanofiltration et est fractionnée par une membrane MET 240 (seuil de coupure de 400Da) en deux fractions : la fraction perméat (<400Da) qui a traversé la membrane et la fraction rétentat (enrichie en >400Da) qui a été retenue dans le système.

Le perméat obtenu dans cette première nanofiltration (<400Da) est utilisé comme charge dans la manipulation suivante avec une membrane MET 122 (seuil de coupure de 220 Da). Deux autres fractions sont alors obtenues : la fraction perméat (<220Da) qui a traversé la membrane et la fraction rétentat (enrichie en 220-400Da) qui a été retenue dans le système.

L'installation de nanofiltration étant à une échelle de laboratoire (adéquate pour des séparations à des fins analytiques par exemple), elle ne permet pas d'obtenir des quantités importantes de fractions. Pour obtenir la quantité de fraction nécessaire pour effectuer le test d'hydrotraitement en mélange avec le gazole, plusieurs expériences ont donc été nécessaires, ce qui a représenté environ deux mois de manipulations de filtration (hors mise au point de la méthode).

Le tableau suivant montre le bilan massique normé pour 100g d'huile de pyrolyse initiale, soit 1000g d'un mélange d'huile de pyrolyse dilué à 10% dans l'éthanol.

Tableau IV.8 – Bilan massique pour la nanofiltration ramené à 100g d'huile de pyrolyse initiale

	Masse solution (g)	Concentration huile/éthanol (%pds)	Masse huile de pyrolyse (g)
Mélange avant filtration des solides	1000	10	100
Charge filtrée à 1µm	980	10.1	99
Rétentat enrichie en >400 Da	263	18.8	49
Perméat <400 Da	677	2.9	20
Rétentat enrichie en 220-400 Da	288	3.1	9
Perméat <220 Da	384	2	8
Pertes	63	-	34

La concentration d'huile de pyrolyse a été calculée après évaporation de l'éthanol à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide. Cette méthode peut mener à la perte de composés légers que pourraient être entraînés avec l'éthanol. Cependant, le niveau élevé de pertes observé ne peut pas être seulement attribué aux pertes par évaporation. En effet, l'huile mouille les surfaces en inox (et en verre) de manière importante et un film reste aussi sur le parois internes du système de nanofiltration lors de la récupération du rétentat. En conséquence de quoi certaines pertes sont aussi dues aux diverses manipulations

IV.2.3 Conclusions

Cette étude a permis la mise au point d'une méthodologie innovante qui consiste à fractionner une huile de pyrolyse par nanofiltration sur membranes. Cette méthode a permis de fractionner l'huile en plusieurs fractions, selon leur masse moléculaire.

Après la mise au point de l'appareillage et de la méthode, des fractions d'une huile de pyrolyse ont été obtenues avec, comme objectif, l'utilisation d'une fraction en mélange avec un gazole lors d'un test d'hydrotraitement.

Les cinq fractions obtenues (huile filtrée, fraction "enrichie en > 400 Da", fraction "< 400 Da", fraction "enrichie en 220-400" et fraction "< 220Da") ont été caractérisées analytiquement par différentes techniques analytiques, les résultats étant présentés dans la suite de ce chapitre.

IV.3 Caractérisation analytique des fractions de nanofiltration d'une huile de pyrolyse

L'obtention de différentes fractions d'une huile de pyrolyse par nanofiltration a permis d'effectuer une caractérisation analytique plus approfondie, avec simplification de la matrice à analyser.

Les fractions ont été analysées par différentes techniques : détermination de la répartition en masses molaires par chromatographie d'exclusion stérique et spectrométrie de masse, analyses élémentaires et étude structurale par analyse de résonance magnétique du carbone. Pour les fractions de masse moléculaire inférieure à 400 Da, une caractérisation moléculaire plus détaillée a été effectuée par chromatographie gazeuse bidimensionnelle.

L'objectif de cette approche analytique multi-techniques est de donner une vision la plus complète possible de la composition chimique des mélanges complexes que sont les huiles de pyrolyse ex-lignocellulose.

IV.3.1 Chromatographie d'exclusion stérique

La charge filtrée et les fractions obtenues par nanofiltration ont été analysées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). L'analyse a été effectuée sur un appareil Waters Alliance 2695 system, selon les conditions opératoires suivantes [Merdrignac et al. 2004] :

- 3 colonnes remplies avec des supports de polystyrène-divinylbenzène (PS-DVB, Polymer Laboratories) (porosités : 10^2 , 10^3 , 10^5 Å)
- Solvant : tétrahydrofurane (THF)
- Échantillons dilués dans le THF à 5g/L
- Débit = 0.75 mL/min
- Volume d'injection = 50 µL
- Température d'injection = 40°C
- Température de la colonne = 40°C

Les résultats doivent être pris avec précaution puisque la calibration est effectuée avec des étalons polystyrènes. Les mesures de masses moléculaires présentées ne sont donc pas à prendre comme valeurs absolues, mais correspondent à des valeurs de masses moléculaires des molécules de polystyrène ayant le même volume hydrodynamique que celui des molécules de l'échantillon analysé.

La Figure IV.17 présente les chromatogrammes SEC obtenus pour les différentes fractions de nanofiltration de l'huile de pyrolyse étudiée.

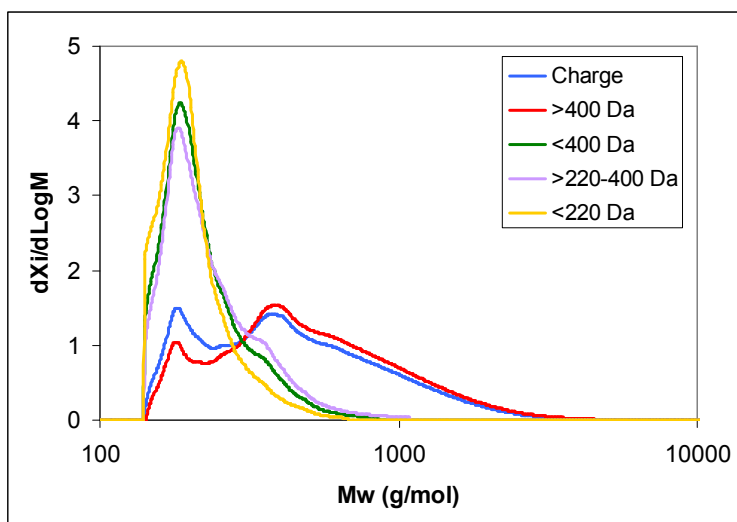


Figure IV.17 – Chromatogrammes SEC des différentes fractions de nanofiltration de l'huile de pyrolyse

Entre la charge initiale et le premier rétentat (>400 Da), on peut remarquer une augmentation de la quantité de molécules de masses comprises entre 300 et 2000 g/mol et une diminution de la quantité de molécules de masses molaires inférieures à 300 g/mol. En ce qui concerne le perméat "<400Da", il présente une distribution allant jusqu'à environ 800 g/mol et centrée à 200 g/mol.

Comme cela a été vu précédemment, le perméat "<400 Da" a été fractionné ensuite en deux autres fractions avec production d'un rétentat enrichi en 220-400 Da pour lequel on observe une augmentation de la quantité de molécules à partir d'environ 250 g/mol et une diminution de la quantité de molécules de moins de 250g/mol par rapport à la fraction "<400Da". L'inverse est observé pour la fraction perméat "<220Da".

Le Tableau IV.9 présente, pour chacune des fractions obtenues, les poids moléculaires moyens en nombre (M_n) et en masse (M_w), ainsi que l'indice de polydispersité (I_p), calculés selon les définitions suivantes [Lesec 2007] :

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} ; M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} ; I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

avec N_i le nombre de molécules de masse M_i .

Tableau IV.9 – Poids moléculaires en masse, en nombre et indice de polydispersité des fractions de nanofiltration de l'huile de pyrolyse étudiée

	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	I_p
Charge	584	357	1.64
Fraction enrichie en >400 Da	612	396	1.55
Fraction <400 Da	230	210	1.10
Fraction enrichie en >220-400 Da	251	220	1.13
Fraction <220 Da	210	197	1.07

Entre la charge initiale et les fractions issues du premier fractionnement (membrane MET 240), on peut remarquer une augmentation de la masse moléculaire moyenne (M_w) de 584 g/mol à 612 g/mol pour le rétentat (fraction enrichie en >400 Da) et une diminution à 230 g/mol pour le perméat (fraction <400 Da). Entre la fraction <400 qui a été fractionnée dans la deuxième étape (membrane MET 122) et les deux fractions obtenues, on observe une augmentation de la masse moléculaire moyenne (M_w) de 230 g/mol à 251 g/mol pour le rétentat (fraction enrichie en 220-400 Da) et une diminution à 210 g/mol pour le perméat (fraction <220 Da). Les valeurs obtenues seront comparées avec celles de la spectroscopie de masse.

On peut aussi remarquer une diminution de l'indice de polydispersité de 1.6 pour la charge à environ 1.1 pour les fractions perméées, ce qui est cohérent avec la diminution de la polydispersité des échantillons obtenus par le fractionnement.

IV.3.2 Spectrométrie de masse à transformée de Fourier

L'analyse de spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FT-MS) a été effectuée sur un appareil Thermo Fisher Scientific LTQ-FT Ultra avec les conditions opératoires suivantes :

- Les produits de départ sont initialement à une concentration de 1 à 10% poids dans l'éthanol. Cette solution mère est ensuite diluée à 1% poids dans le méthanol (10 μ L/ml) pour l'analyse.
- Ionisation des molécules par une source Electrospray mode positif (ESI+)
- Injection de la solution en infusion (mode d'injection en continu du liquide au moyen d'un pousse seringue) à un débit de 3 μ L/min
- Enregistrement de spectres en basse résolution (Ion Trap Mass Spectrometry – ITMS) pour la gamme de masse [50-2000]. La très grande quantité d'ions présente pose un problème pour l'analyse en FT/MS (charge d'espace). Les analyses haute résolution sont donc effectuées sur des gammes de masse réduites de 300 Da de large.
- Calibration en masse externe avec le mélange CalMix+ (caféine, peptide MRFA, Ultramark)

Le principe de la spectrométrie de masse réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

La Figure IV.18 présente les spectres de masse obtenus pour la charge d'huile de pyrolyse ainsi que pour les différentes fractions de nanofiltration.

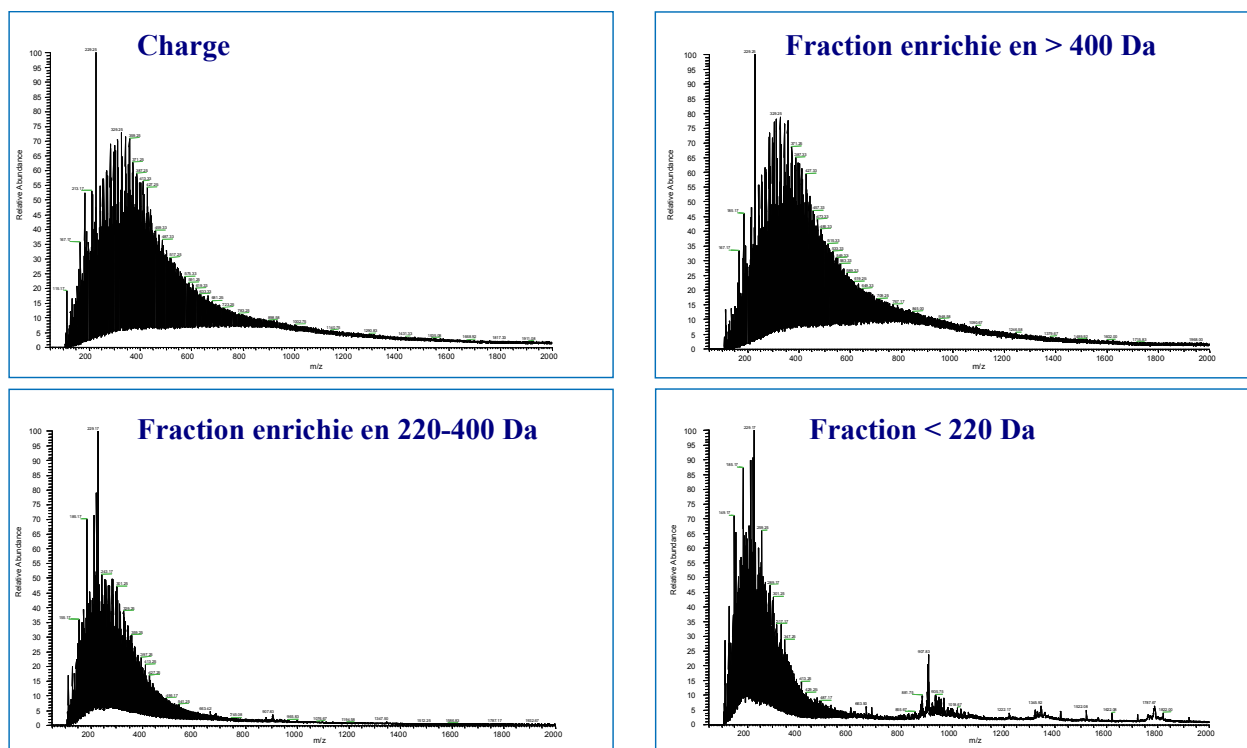


Figure IV.18 – Spectres de masse de la charge et des différentes fractions

Le spectre de masse de la charge est très chargé avec une large distribution des ratios m/z de 100 à plus de 2000 Da. En effet, on n'observe pas de retour à la ligne de base, même au ratio m/z de 2000 Da. Le signal est intense entre les ratios m/z 150 et 1400 Da. On peut remarquer que les ions formant le "peigne" de la distribution des ratios m/z compris entre 200 et 500 Da sont espacés de 14 Da, ce qui correspond au motif CH_2 .

Comme pour l'huile de pyrolyse avant fractionnement, le spectre de masse de la fraction enrichie en composés de taille supérieure à 400 Da, dite "fraction >400Da", est encore plus chargé, avec un nombre d'ions et une intensité du signal supérieurs à ce qui a été observé pour l'analyse de la charge. La distribution totale des rapports m/z des ions est comprise entre les rapports m/z 100 et 1600 Da. Pour cet échantillon enrichi en >400 Da on remarque par exemple au niveau du ratio m/z 800 Da pour lequel l'intensité du signal est supérieure à l'analyse de la charge. La distribution espacée de 14 Da est toujours présente et d'intensité équivalente à ce qui a été observé pour la charge.

Les spectres de masse obtenus pour la fraction "<400Da" et la fraction enrichie en "220-400Da" sont identiques. La distribution des rapports m/z des ions est comprise entre 100 et 1100. On remarque, par rapport à la charge et à la fraction > 400 Da, une nette diminution de l'intensité des espèces de ratio m/z supérieur à 400 Da. L'impact du fractionnement est donc significatif par rapport à la charge.

La distribution de la fraction "<220Da" est centrée sur les bas ratios m/z de 150 à 600 Da. L'impact du deuxième fractionnement supplémentaire est là encore significatif par rapport aux autres fractions. On remarque aussi sur le spectre de masse des massifs de hauts ratios m/z (907, 1345, 1787 Da). Ce ne sont pas des ions provenant de composés présents dans l'échantillon mais d'ions formés par la méthode d'ionisation.

Finalement, les valeurs obtenues par chromatographie d'exclusion stérique (section IV.1.5) sont cohérentes avec celles obtenues par spectrométrie de masse, malgré la calibration avec des étalons polystyrènes utilisée par la SEC.

Les informations obtenues par FT-ICR peuvent être traduites sous forme d'un diagramme de Kendrick [Hughey et al. 2001]. Ces diagrammes résultent du traitement des données de spectrométrie de masse obtenues par les instruments à très haute résolution.

L'échelle Kendrick converti la masse du groupement CH₂ à 14.00 Da selon la définition suivante :

$$Masse\ Kendrick = Masse\ IUPAC \times \frac{14}{14.01565}$$

$$Défaut\ de\ masse\ Kendrick = Masse\ Kendrick\ nominale - Masse\ Kendrick\ exacte$$

Ces calculs sur les masses permettent d'annuler le défaut de masse induit par le motif de répétition des produits pétroliers à savoir le groupement CH₂. Il est alors possible de tracer un diagramme avec en abscisse les masses de Kendrick et en ordonnée (Figure IV.20), le défaut de masse résultant de tous les autres éléments.

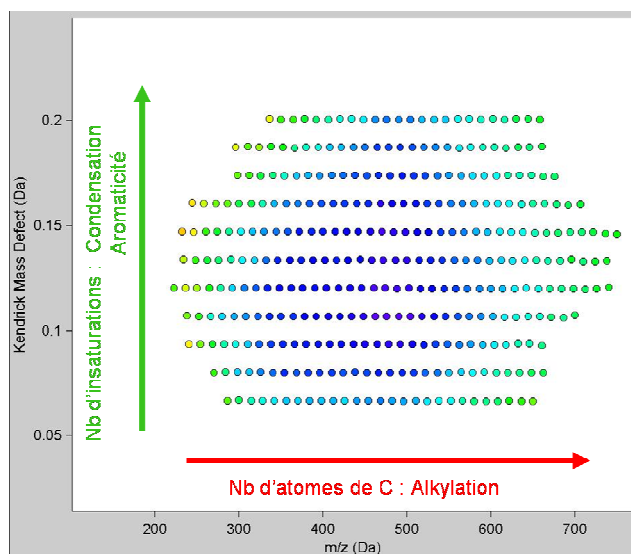


Figure IV.19 – Exemple de diagramme de Kendrick typique d'un produit pétrolier
[Ponthus et al. 2008]

Ainsi, au sein d'une famille (même composition hétéroatomique), les lignes du diagramme (ou séries) correspondent alors aux molécules ayant la même composition hétéroatomique et le même degré d'insaturation pour un nombre de carbone (et donc d'alkylation) augmentant. Ensuite, l'augmentation du défaut de masse Kendrick correspondra, au sein d'une même famille, à l'ajout d'une insaturation.

Les diagrammes de Kendrick de l'huile de pyrolyse et des fractions obtenues par nanofiltration sont présentés dans la Figure IV.20.

Il est à noter que l'instrument détecte les ratios m/z compris entre 150 et 2000 Da. Par conséquent les espèces de rapports m/z inférieurs à 150 Da ne sont pas détectées.

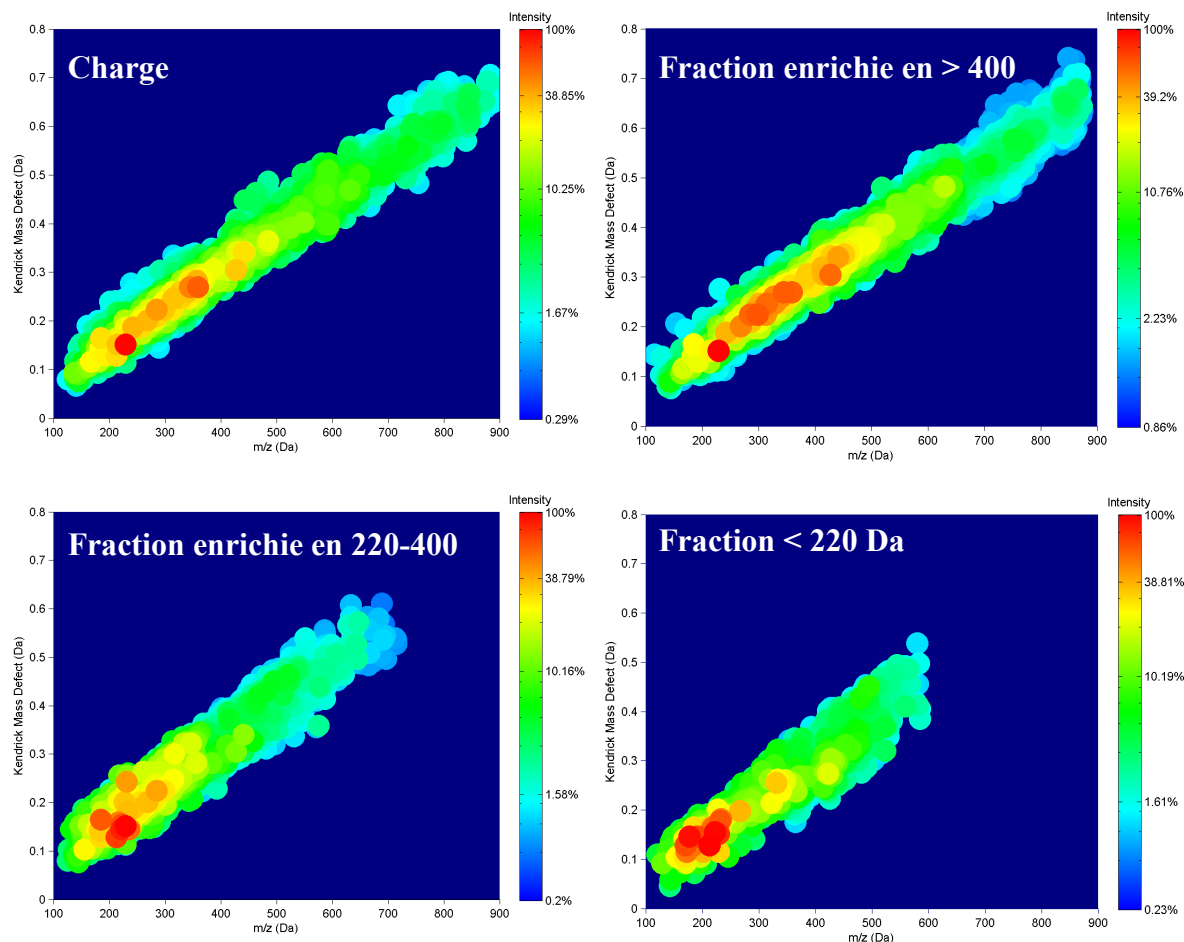


Figure IV.20 – Diagrammes de Kendrick de la charge et des différentes fractions de l'huile de pyrolyse obtenues par nanofiltration

En ce qui concerne la forme de ces diagrammes, elle est caractéristique de ce type de produits dérivés de biomasse. Le diagramme des dérivés de produits pétroliers (Figure IV.19), présente une forme plutôt circulaire homogène, au lieu de diagonale. Au sein d'une même famille (même composition hétéroatomique), le degré d'alkylation des produits ex-biomasse est plus restreint que pour les produits pétroliers alors que la variation d'aromaticité est beaucoup plus étendue.

Sur les diagrammes de Kendrick il est possible d'observer l'effet du fractionnement sur l'huile de pyrolyse. En effet, pour la fraction enrichie en composés de plus de 400 Da, une augmentation de l'intensité du signal pour les espèces de plus de 300 Da est observée. La fraction enrichie en 220-400 Da présente, quant à elle, une augmentation de l'intensité du

signal entre 200 et 400 Da alors que la fraction la plus légère, < 220 Da, présente une forte intensité de signal autour de 200 Da.

IV.3.3 Analyses élémentaires

La charge filtrée et les quatre fractions obtenues ont été caractérisées par analyse élémentaire (CHNO). L'analyse du carbone, de l'hydrogène et de l'azote a été effectuée selon la norme ASTM D5291 et l'oxygène a été déterminé par coulométrie. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.10 et les ratios H/C et O/C sont calculés dans le Tableau IV.11.

Tableau IV.10 – Analyse élémentaire des fractions obtenues par nanofiltration

	Charge	>400	<400	>220-400	<220
C	54.5	55.7	50.4	50.8	50.0
H	6.49	6.69	7.05	6.74	6.79
N	0.12	0.13	<0.05	<0.05	<0.05
O	38.28	37.21	41.55	41.94	42.22

Tableau IV.11 – Ratios H/C et O/C

	Charge	>400	<400	>220-400	<220
H/C	0.12	0.12	0.14	0.13	0.14
O/C	0.70	0.66	0.82	0.83	0.84

Les résultats nous permettent de constater que les fractions de masse moléculaire inférieure présentent un ratio H/C supérieur à celui des fractions de masse moléculaire plus importante.

Concernant la teneur en hétéroatomes, les teneurs en azote sont plus faibles dans les fractions de masse moléculaire inférieure, l'azote étant plus concentré dans la fraction enrichie en >400Da. Au contraire, l'oxygène est plus concentré sur les fractions de masse moléculaire inférieure, avec environ 40%pds d'oxygène contre environ 30%pds d'oxygène dans la fraction enrichie en >400Da, ce qui représente des ratios O/C d'environ 0.8 et 0.7 respectivement.

IV.3.4 Résonance magnétique nucléaire du carbone

L'analyse de résonance magnétique nucléaire du carbone (^{13}C RMN) a été effectuée sur un spectromètre Brüker Avance 300. Le solvant utilisé est le Chloroforme D ($\delta = 77.4$ ppm).

La globalité des résultats est en annexe L. Les spectres ^{13}C RMN de la charge, de la fraction enrichie en > 400 Da et de la fraction < 400 Da sont présentés sur Figure IV.21.

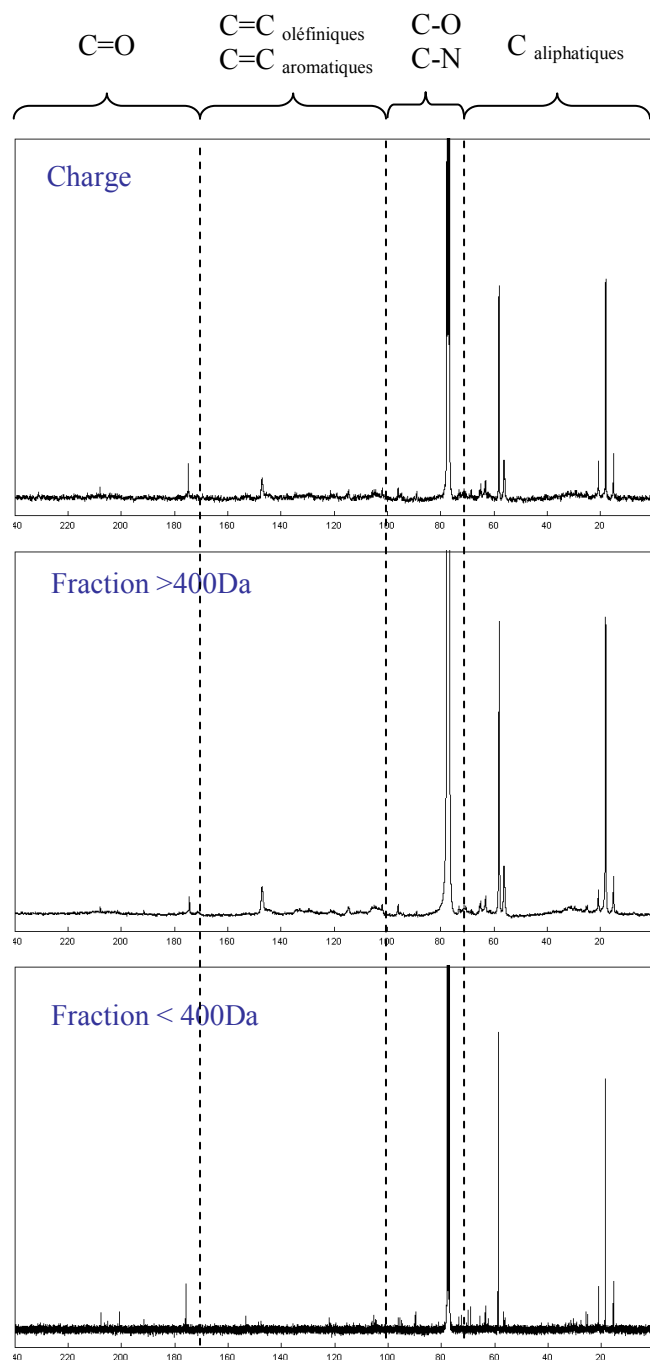


Figure IV.21 – Spectres ^{13}C RMN de la charge, de la fraction enrichie en $>400\text{Da}$ et de la fraction $<400\text{Da}$

Sur les spectres, on observe les régions suivantes :

- entre 240 et 160 ppm : les signaux attribuables aux groupements carbonyles C=O de type ester, acide, aldéhyde et cétone.
- entre 160 et 100 ppm : les signaux attribuables aux atomes de carbone aromatique et/ou oléfinique
- entre 100 et 70 ppm : les signaux attribuables aux atomes de carbone proches d'hétéroatomes de type oxygène et azote
- entre 70 et 0 ppm : les signaux attribuables aux atomes de carbone aliphatique
- les signaux majoritaires à 58 ppm et 18 ppm correspondent respectivement aux CH₂ et CH₃ de l'éthanol
- aucun pic n'apparaît à 30 ppm, ce qui montre qu'aucune chaîne carbonée aliphatique possédant plus de 4 atomes de carbone consécutifs n'a été détectée.

La distribution du type de carbone est présentée dans le Tableau IV.12 et est représentée graphiquement sur la Figure IV.22. L'incertitude de ces résultats quantitatifs étant très élevée (20%), ces résultats sont à prendre avec précaution. Le bilan aux différents types de carbone est présenté en annexe L.

Tableau IV.12 – Distribution de type de carbone obtenue par ¹³C RMN

	Charge	>400 Da	<400 Da
% d'atomes de carbone de type carbonyle	12.4	10.8	5.4
% d'atomes de carbone aromatique et/ou oléfinique	20.6	25.3	10.1
% d'atomes de carbone proches des hétéroatomes	8.1	3.9	6.7
% d'atomes de carbone aliphatique	58.9	60.1	77.8

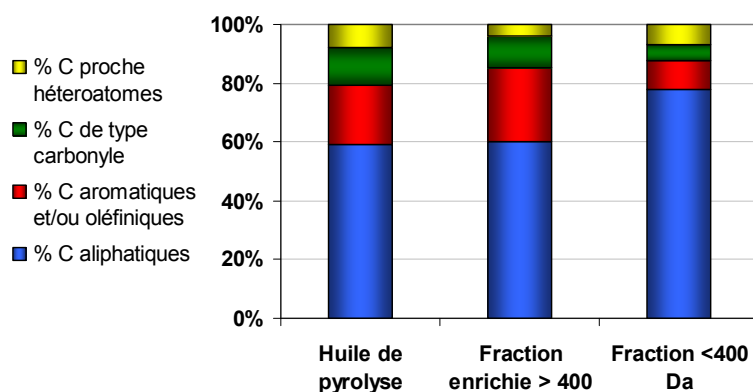


Figure IV.22 – Distribution de type de carbone – ^{13}C RMN

On peut remarquer que les molécules de plus faible poids moléculaire sont les plus aliphatiques, ce qui est d'accord avec les ratios H/C obtenus par analyse élémentaire, et que la fraction enrichie en > 400 Da contient plus d'atomes de carbone aromatiques ou oléfiniques.

En ce qui concerne les liaisons avec hétéroatomes, c'est sur la fraction la plus lourde que se concentrent le plus les groupements carbonyles. Par contre, c'est la fraction la plus légère qui possède la plus grande proportion de carbone de type C-O, ce qui est en accord avec l'analyse élémentaire.

IV.3.5 Chromatographie gazeuse bidimensionnelle

Les fractions les plus légères ont été analysées par chromatographie gazeuse bidimensionnelle. Deux colonnes de polarité différentes ont été utilisées. Les conditions opératoires ont fait l'objet d'une optimisation propre à ce type d'échantillon.

Les chromatogrammes des fractions <220 Da, 220-400 et <400 Da ainsi que la liste complète des composés qui ont pu être identifiés sont présentés en annexe M. L'analyse des fractions plus lourdes par cette technique n'est pas possible, car seules les molécules les plus légères sont éluables en GC, la limite d'élution étant estimée autour de 170 Da pour les composés oxygénés des huiles de pyrolyse. De même, pour les fractions les plus légères, la détermination n'est que partielle : seuls les composés de taille moléculaire inférieure à 170 Da ont été identifiés.

La Figure IV.23 présente le chromatogramme GCxGC-TOF/MS de la fraction " 220-400 Da ", avec les familles oxygénées identifiées. Le chromatogramme de la fraction analysée indique la présence de composés oxygénés possédant des fonctions chimiques très variées : acides carboxyliques (acides formique et acétique essentiellement), des cétones linéaires (acétone, hydroxypropanone et hydroxybutanone) et des cétones cycliques (méthyl ou éthylcyclopenténones), des alkylfuranes, des dérivés du furfural ainsi que des dérivés alkyles du phénol (méthylphénols), des dérivés alkyles du méthoxyphénols (alkylguaiacols) de masses moléculaires très polydispersées et du lévoglucosan.

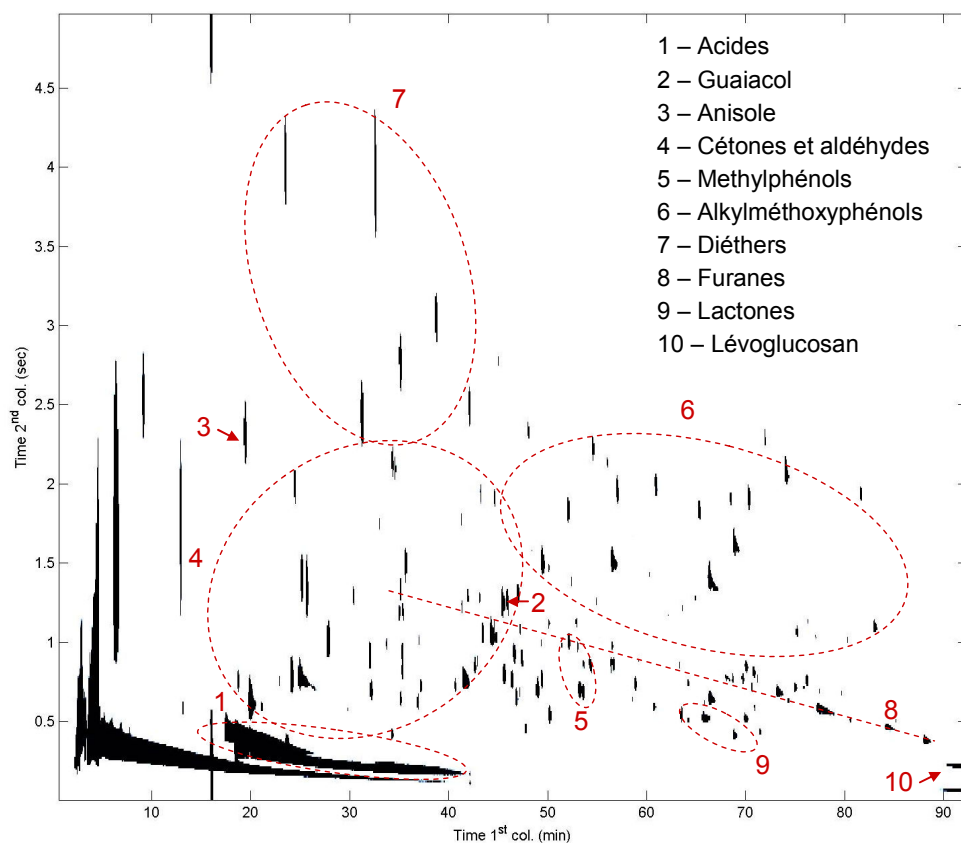


Figure IV.23 – Chromatogramme GCxGC-TOF/MS de la fraction "220-400Da" de l'huile de pyrolyse étudiée

Ces composés oxygénés proviennent de la dégradation des macromolécules constituant la biomasse initiale : les composés comportant des fonctions cétones, aldéhydes et acides carboxyliques ainsi que les dérivés du furane sont issus de la pyrolyse de la cellulose et de

l'hémicellulose de la biomasse. Les dérivés appartenant à la famille des alkylphénols, alkylguaiacols et alkyltriméthoxyphénols et alkyltriméthoxybenzènes résultent quant à eux de la transformation de la lignine.

Ces résultats analytiques sont en accord avec les résultats trouvés dans la littérature par GCxGC [Bertoncini et al. 2006; Marsman et al. 2007; Marsman et al. 2008].

IV.3.6 Conclusions

L'approche originale adoptée dans ce travail a consisté à fractionner les huiles de pyrolyse par poids moléculaire en utilisant un système de nanofiltration membranaire. Cette approche contourne les limites d'un fractionnement par distillation (instabilité thermique des huiles) et les schémas complexes de séparation par extraction liquide/liquide. Cette démarche s'est inscrite dans un double objectif : permettre une meilleure caractérisation de l'huile de pyrolyse pour définir quelles fractions pourraient être des charges pertinentes pour l'hydrotraitement et produire une fraction pour effectuer un test de co-traitement du gazole avec une fraction réelle.

Les différentes fractions obtenues ont été caractérisées par des techniques analytiques adaptées. Cette approche multi-techniques analytiques a permis de mieux caractériser cette huile de pyrolyse en termes de distribution de masses moléculaires (SEC, FT-MS), mais aussi en termes de composition et fonctions chimiques (CHONS, ^{13}C -RMN, GC2D).

Les résultats des techniques chromatographie d'exclusion stérique et spectrométrie de masse sont cohérents, l'huile de pyrolyse présente une distribution moléculaire polydisperse comprenant des molécules de quelques dizaine à quelques 5000 Da. En plus de la distribution en masse moléculaire, ces résultats ont permis de valider la méthode de fractionnement. La fraction '220-400 Da' produite en vue de l'hydrotraitement avec les gazoles présente une masse moléculaire moyenne de 250 Da et est exempte de composés lourds de taille supérieure à 700 Da. Les résultats de l'analyse élémentaire et de la RMN ^{13}C ont montré que les composés avec des masses moléculaires élevées présentent plus d'insaturations et sont moins oxygénés par rapport aux composés de plus faible masse molaire. Ceci est cohérent avec la nature aromatique décrite dans la littérature des fractions les plus lourdes des huiles de pyrolyse, les lignines pyrolytiques. Enfin, la chromatographie gazeuse bidimensionnelle (GC2D) a permis d'identifier avec précision de plusieurs dizaines de composés oxygénés légers (< 170Da) présents dans les huiles de pyrolyse, lesquels sont en accord avec ceux mentionnés dans la littérature.

IV.4 Tests d'hydrotraitement d'une fraction d'une huile de pyrolyse en mélange avec un gazole

La réalisation d'un fractionnement d'une huile de pyrolyse par nanofiltration sur membranes a permis la réalisation d'un essai d'hydrotraitement avec un gazole qui a été additivé avec une des fractions obtenues. Cette expérience a comme objectif de valider les résultats obtenus sur des molécules modèles.

IV.4.1 Partie expérimentale

IV.4.1.1 Unité

Étant donné que les quantités produites de fractions d'huile de pyrolyse sont restées très faibles, le test d'hydrotraitement du gazole dopé a été effectué sur une unité de test catalytique (micropilote *Microcat*, *Vinci Technologies*) de taille inférieure (volume du lit catalytique = 4 cm³) à celle utilisée précédemment (volume du lit catalytique = 50 cm³).

Cette unité est équivalente à l'unité décrite dans le chapitre II, la différence étant dans l'échelle du réacteur et dans les débits mis en œuvre. L'unité a été adaptée pour pouvoir effectuer des bilans matières complets. Les effluents gazeux (C₁-C₆, H₂S, H₂, CO₂, CO) ont été analysés en ligne par chromatographie gaz avec un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) et un détecteur catharomètre (GC-TCD), les effluents liquides sont analysés selon les méthodes décrites dans la section II.2.5.

Le pot de charge a été adapté de façon à permettre l'agitation de celle-ci afin de maintenir la fraction d'huile de pyrolyse en émulsion et d'éviter son dépôt sur les parois et le fond du récipient.

IV.4.1.2 Conditions opératoires

Le test d'hydrotraitement a été effectué sur un microréacteur avec un lit de 4cm³ contenant le même catalyseur d'hydrotraitement commercial de type CoMoP/Al₂O₃ que celui utilisé dans l'étude sur le gazole dopé avec des composés oxygénés modèles. La condition opératoire sélectionnée a été la moins sévère de celles utilisées précédemment sur composés modèles : T = 330°C, P = 5 MPa, VVH = 1.0 h⁻¹ ($\Rightarrow$ débit de charge = 4cc/h) H₂/HC_{sortie} = 400 l/l.

IV.4.1.3 Charges

Ce test a été effectué en additionnant une charge gazole avec la fraction enrichie en "220-400 Da" de l'huile de pyrolyse.

La composition du gazole et celle de la fraction utilisée ont déjà été présentées dans les chapitres précédents (II.2.4 et IV.3 respectivement).

La difficulté liée au fait que les huiles ne sont pas solubles dans le gazole a été surmontée grâce à l'utilisation d'un co-solvant, l'éthanol, et en maintenant une agitation efficace du pot de charge. Plusieurs mélanges dans différentes proportions gazole/ huile de pyrolyse/ éthanol ont été préparés. Ces essais ont été effectués avec de l'huile de pyrolyse et pas directement avec la fraction à utiliser étant donné la faible quantité de fraction produite. Il a été observé que les émulsions les plus stables étaient obtenues en additivant la même proportion massique d'éthanol par rapport à la quantité d'huile de pyrolyse.

Même si les résultats des tests précédents réalisés sur molécules modèles indiquent que l'éthanol (alcool qui réagit par déoxygénation avec formation d'éthane et d'eau) n'a pas d'impact sur les réactions d'hydrotraitement, un point a été effectué avec un mélange gazole/éthanol uniquement pour vérifier cette hypothèse.

Les mélanges gazole/éthanol/huile de pyrolyse ont été effectués avec une concentration de fraction d'huile de pyrolyse équivalente à 0.5%pds d'oxygène et 1%pds d'oxygène, ce qui correspond aux concentrations présentées dans le Tableau IV.13.

Tableau IV.13 – Composition des charges hydrotraitées

	Charge	%pds d'éthanol dans le gazole	%pds de fraction dans le gazole
1	Gazole	0	0
2	Gazole + éthanol	1.2	0
3	Gazole + éthanol + fraction (0.5%pds O)	1.2	1.2
4	Gazole + éthanol	2.4	0
5	Gazole + éthanol + fraction (1%pds O)	2.4	2.4
6	Gazole	0	0

IV.4.2 Résultats et discussion

Le déroulement du test a présenté quelques difficultés. Premièrement, des problèmes de stabilité de l'émulsion huile-éthanol-gazole ont été rencontrés. Ils ont fait échouer une première tentative du test d'hydrotraitement. Dans une deuxième tentative, la concentration d'huile a été doublée de manière à ce que l'émulsion soit plus stable.

Ensuite, des problèmes de corrosion du fond du pot de charge en acier inox ont aussi été constatés, avec formation de limaille de fer. Ceci a été attribué à l'acidité de l'huile mais aussi aux frottements mécaniques du barreau magnétique mis au fond du pot de charge et qui tournait à forte vitesse de façon à maintenir l'émulsion.

Malgré ces difficultés, le test a finalement été réalisé et des résultats ont été obtenus. Il est cependant difficile d'estimer le débit réel de l'huile co-traitée avec le gazole puisque, dans les tuyaux d'alimentation, l'accumulation d'huile dans certains points en était visible, notamment en amont des filtres et des vannes.

Le tableau suivant présente les résultats obtenus en termes d'HDS et HDN.

Tableau IV.14 – Résultats de l'impact d'une fraction réelle d'une huile de pyrolyse sur les réactions d'HDS et HDN

	Charge	S (ppm)	HDS (%)	N (ppm)	HDN (%)	C _A (%)	HDC _A (%)
1	GO (point de calage)	308	97.7	9	93.0	10.2	38.6
4	GO + EtOH	294	97.8	9	92.7	9.2	44.6
5	GO + EtOH + fraction 1%O	373	97.1	12	90.6	9.8	41.0
6	GO (point retour)	316	97.7	10	93.3	10.0	39.8

Il est confirmé que l'éthanol injecté dans les proportions du test ne provoque pas d'impact sur les réactions d'HDS et d'HDN. La présence de la fraction réelle a, par contre, eu un impact un peu plus significatif sur les réactions d'hydrotraitement, même si cela reste peu marqué.

La formation des gaz CO, CO₂ et CH₄ a été observée lors de ce test, comme dans le cas des expérimentations précédentes avec addition de l'acide carboxylique et de l'ester présentés dans le chapitre II. Cette formation des produits issus de l'HDO par décarboxylation était attendue. En effet, même si la présence d'esters parfois relatée dans la littérature n'a pas été identifiée dans la fraction d'huile de pyrolyse produite, la présence d'acides, notamment d'acide acétique, a été détectée et quantifiée (chapitre III). Le tableau suivant présente les flux de CO, CO₂ et CH₄ obtenus expérimentalement (le bilan complet est présenté en annexe E).

Tableau IV.15 – Flux molaires de CO, de CO₂ et de CH₄ obtenues pendant l'HDT du gazole additivé d'une fraction d'huile de pyrolyse (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

Flux molaire des gaz	mmol/h
CO	0.010
CO ₂	0.012
CH ₄ –CH _{4GO}	0.133
CO+CO ₂ +CH ₄	0.152

Il est possible d'estimer le flux attendu des gaz $[\text{CO}+\text{CO}_2+\text{CH}_4]$ en prenant en compte le débit de fraction d'huile de pyrolyse, la concentration en acides de la fraction déterminée analytiquement et la sélectivité de la voie de décarboxylation déterminée dans le chapitre II.

Le débit de fraction est estimée à partir du débit de charge (4.3 g/h) et de la quantité de fraction ajoutée (2.4%_{pd}), ce qui correspond à un débit de fraction de 0.103 g/h. La concentration d'acides peut être calculée à partir de l'indice d'acide (10mg _{KOH}/g) obtenu pour la fraction diluée à 3% dans l'éthanol. Ceci correspond à une concentration d'acides dans la fraction d'huile de pyrolyse de 5.94 mmol/g. Le débit d'acides est alors de 0.614 mmol/h. En considérant une sélectivité de la voie de décarboxylation de 42% (section II.3.1.6), le flux attendu est ainsi de 0.258 mmol/h. Ce flux sera ensuite comparé avec le flux total pour la somme des gaz CO, CO₂ et CH₄. obtenu expérimentalement.

La quantité formée expérimentalement (0.152 mmol/h) correspond à environ 60% de celle calculée (0.258 mmol/h). La principale raison de la différence est probablement que le débit réel de fraction l'huile doit être inférieur à celui estimé, puisque, comme précédemment mentionné, dans les tuyaux d'alimentation l'accumulation d'huile dans certains points du circuit d'alimentation était visible, notamment en amont des filtres et des vannes.

Cependant, il est possible d'établir une relation entre la quantité de CO, CO₂ et CH₄ formés et l'inhibition retrouvée sur les réactions d'HDT. Dans les chapitres précédents, il a été proposé comme hypothèse que l'inhibition causée par les composés oxygénés viendrait du CO et du CO₂ formés pendant les réactions d'HDO. Les figures suivantes comparent les résultats obtenus sur l'acide propanoïque, le décanoate d'éthyle, le CO et le CO₂ avec les résultats de cette expérience.

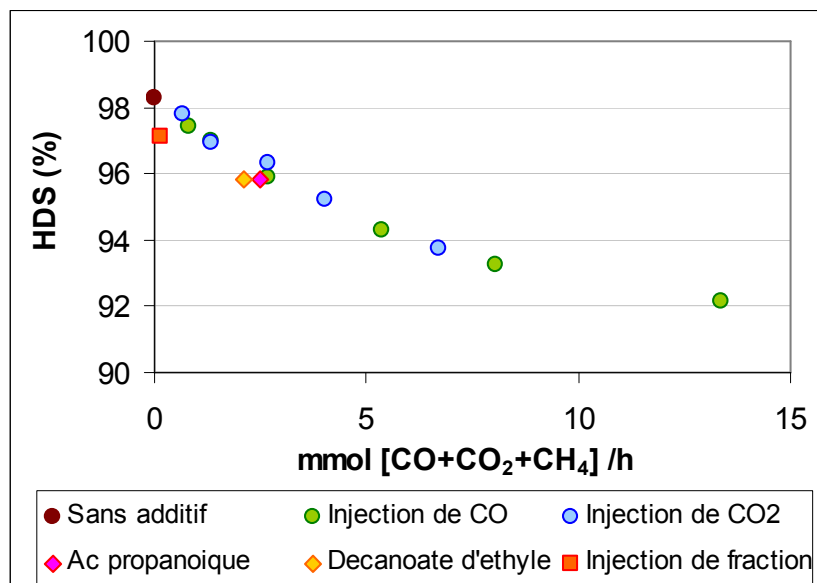


Figure IV.24 – Impact de la fraction d'huile de pyrolyse vs. impact CO, CO₂, décanoate d'éthyle et acide propanoïque sur la conversion en HDS

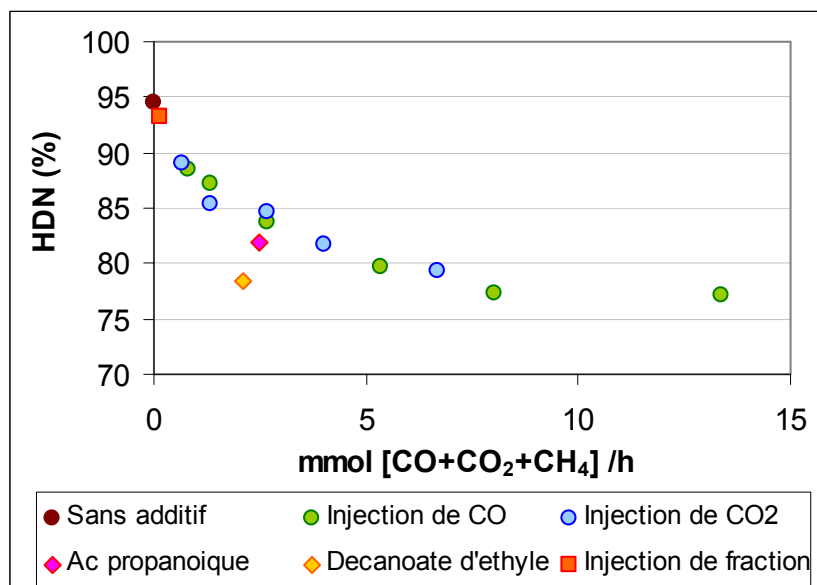


Figure IV.25 – Impact de la fraction d'huile de pyrolyse vs. impact CO, CO₂, décanoate d'éthyle et acide propanoïque sur la conversion en HDN

Le résultat obtenu apparaît cohérent avec l'hypothèse consistant à dire que l'inhibition est causée par la formation de CO, CO₂ et CH₄. Les ordres de grandeur des inhibitions des réactions d'HDS et d'HDN sont en accord avec les résultats présentés dans le chapitre III.

Des expériences complémentaires devraient être réalisées, avec une concentration plus importante de fraction d'huile de pyrolyse pour une validation solide.

IV.4.3 Conclusions

Comme cela a été vu dans la partie IV.2, une fraction d'huile de pyrolyse référencée "220-400Da" a été produite par nanofiltration. Les analyses ont montré que sa masse moléculaire moyenne est de 250 Da avec une distribution allant jusqu'à environ 700 Da.

Un essai d'hydrotraitement de cette fraction en mélange avec un gazole a été par la suite effectué, malgré des difficultés expérimentales essentiellement liées à la solubilité très limitée de la fraction oxygénée et à l'homogénéisation du mélange. Pour cette raison, il a été difficile de connaître la quantité exacte de fraction d'huile injectée via le débit de la pompe de charge. Une estimation a donc été faite indirectement à partir de son indice d'acide et du bilan sur les gaz formés.

Ce test d'hydrotraitement d'un gazole dopé avec une des fractions d'une huile de pyrolyse a permis de valider les résultats obtenus précédemment. L'effet inhibiteur de la présence de CO et de CO₂ formés à par l'hydrodéoxygénation des acides de l'huile de pyrolyse par la voie de décarboxylation a en particulier été confirmé.

IV.5 Conclusions

La mise au point d'une méthode de fractionnement des huiles par nanofiltration a été effectuée, ce qui a permis l'obtention d'une fraction exempte de composés lourds connus pour leurs tendances à polymériser. Cette fraction a été mélangée avec un gazole. Le mélange a ensuite été hydrotraité de façon à déterminer l'impact de la présence de la fraction oxygénée complexe sur les réactions d'HDT du gazole afin de confirmer les inhibitions trouvées lors des tests avec des molécules oxygénés modèle.

Cette approche a ainsi permis de valider les résultats obtenus sur les tests d'hydrotraitement du gazole avec des molécules oxygénées modèles : l'hydrodéoxygénation par la voie dite de décarboxylation sur le catalyseur sulfure CoMo/Al₂O₃ des composés oxygénés de la fraction d'huile de pyrolyse (par exemple les acides carboxyliques) produit du CO et du CO₂ qui sont des inhibiteurs des réactions d'hydrodésulfuration, d'hydrodéazotation et d'hydrogénation des carbones aromatiques.

L'analyse des fractions obtenues a permis de mieux caractériser ces huiles en termes de distribution de masses moléculaires mais aussi en termes de structure chimique, grâce à une approche multi-techniques analytiques (GCxGC-TOF/MS, AE, RMN, SM, SEC).

Références

197. Adam,F., Bertoncini,F., Coupard,V., Charon,N., Thiebaut,D., Espinat,D. & Hennion,M.C. (2008) Using comprehensive two-dimensional gas chromatography for the analysis of oxygenates in middle distillates - I. Determination of the nature of biodiesels blend in diesel fuel. *Journal of Chromatography A*, **1186**, 236-244.
198. Adjaye,J.D., Sharma,R.K. & Bakhshi,N.N. (1992) Characterization and stability analysis of wood-derived bio-oil. *Fuel Processing Technology*, **31**, 241-256.
199. Ba,T., Chaala,A., Garcia-Perez,M., Rodrigue,D. & Roy,C. (2004a) Colloidal properties of bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark. Characterization of water-soluble and water-insoluble fractions. *Energy and Fuels*, **18**, 704-712.
200. Ba,T., Chaala,A., Garcia-Perez,M. & Roy,C. (2004b) Colloidal properties of bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark. Storage stability. *Energy and Fuels*, **18**, 188-201.
201. Bayerbach,R., Nguyen,V.D., Schurr,U. & Meier,D. (2006) Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin) - Part III. Molar mass characteristics by SEC, MALDI-TOF-MS, LDI-TOF-MS, and Py-FIMS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **77**, 95-101.
202. Bertoncini,F., Durand,E., Charon,N., Espinat,D. & Quignard,A. (2006) Distillation and multidimensional GC analysis of a biomass pyrolysis oil. *ACS Division of Petroleum Chemistry, Inc.Preprints*, **51**, 376-378.
203. Bertsch,W. (1999) Two-dimensional gas chromatography. Concepts, instrumentation, and applications - Part 1: Fundamentals, conventional two-dimensional gas chromatography, selected applications. *HRC Journal of High Resolution Chromatography*, **22**, 647-665.
204. Bertsch,W. (2000) Two-dimensional gas chromatography. Concepts, instrumentation, and applications - Part 2: Comprehensive two-dimensional gas chromatography. *HRC Journal of High Resolution Chromatography*, **23**, 167-181.
205. Boon,J.J., Pastorova,I., Botto,R.E. & Arisz,P.W. (1994) Structural Studies on Cellulose Pyrolysis and Cellulose Chars by Py-MS, Py-GC/MS, FTIR, NMR and by Wet Chemical Techniques. *Biomass & Bioenergy*, **7**, 25-32.
206. Boucher,M.E., Chaala,A., Pakdel,H. & Roy,C. (2000) Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part II: Stability and ageing of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase. *Biomass and Bioenergy*, **19**, 351-361.
207. Charon,N., Bertoncini,F., Durand,E., Quineaud,A.A., Espinat,D. & Quignard,A. (2007) Comprehensive analysis of distilled fractions of a pyrolysis bio-oil. *1st International Congresson Green Process Engineering, Toulouse*.
208. Churin,E. (1991) Upgrading of pyrolysis oils by hydrotreatment. *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation* pp. 103-117.

209. Czernik,S., Johnson,D.K. & Black,S. (1994) Stability of wood fast pyrolysis oil. *Biomass & Bioenergy*, **7**, 187-192.
210. Dalluge,J., Beens,J. & Brinkman,U.A.T. (2003) Comprehensive two-dimensional gas chromatography: A powerful and versatile analytical tool. *Journal of Chromatography A*, **1000**, 69-108.
211. Das,P., Ganesh,A. & Sreelatha,T. (2004) Bio oil from pyrolysis of cashew nut shell-characterisation and related properties. *Biomass and Bioenergy*, **27**, 265-275.
212. De Geus,H.J., De Boer,J. & Brinkman,U.A.T. (1996) Multidimensionality in gas chromatography. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, **15**, 168-178.
213. Demirbas,A. (2002) Analysis of liquid products from biomass via flash pyrolysis. *Energy Sources*, **24**, 337-345.
214. Desbene,P.L., Essayegh,M., Desmazieres,B. & Basselier,J.J. (1991a) Contribution to the analytical study of biomass pyrolysis oils. *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation* pp. 155-176.
215. Desbene,P.L., Essayegh,M., Desmazieres,B. & Villeneuve,F. (1991b) Analysis of biomass pyrolysis oils by a combination of various liquid chromatographic techniques and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, **553**, 211-221.
216. Diebold, J. P. A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils. 2000. NREL, USA.
217. Elliott,D.C. (1994) Water, Alkali and Char in Flash Pyrolysis Oils. *Biomass & Bioenergy*, **7**, 179-185.
218. Elliott,D.C. & Schiefelbein,G.F. (1989) Liquid hydrocarbon fuels from biomass. *Amer.Chem.Soc., Div.Fuel Chem.Preprints*, **34**, 1160-1166.
219. Fullana,A., Contreras,J.A., Striebich,R.C. & Sidhu,S.S. (2005) Multidimensional GC/MS analysis of pyrolytic oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **74**, 315-326.
220. Hughey,C.A., Hendrickson,C.L., Rodgers,R.P., Marshall,A.G. & Qian,K.N. (2001) Kendrick mass defect spectrum: A compact visual analysis for ultrahigh-resolution broadband mass spectra. *Analytical Chemistry*, **73**, 4676-4681.
221. Johnson, D. K. et Chum, H. L. Some aspects of pyrolysis oils characterization by high-performance size exclusion chromatography. *Pyrolysis Oils from Biomass: Producing, Analyzing, and Upgrading. ACS Symposium Series [376]*, pp. 156-166. 1988.
222. Leech,J. & Webster,A. (1999) Storage and handling of flash pyrolysis oils. *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook, vol. 1* pp. 66-68.
223. Lesec,J. (2007) *Chromatographie par perméation de gel*. Techniques de l'Ingénieur.
224. Liu,Z. & Phillips,J.B. (1991) Comprehensive two-dimensional gas chromatography using an on-column thermal modulator interface. *Journal of Chromatographic Science*, **29**, 227-231.

225. Maggi,R. & Delmon,B. (1994b) Comparison between 'slow' and 'flash' pyrolysis oils from biomass. *Fuel*, **73**, 671-677.
226. Maggi,R. & Delmon,B. (1994a) Characterization of bio-oils produced by pyrolysis. *Advances in Thermochemical Biomass Conversion* pp. 1086-1094.
227. Marsman,J.H., Wildschut,J., Evers,P., de Koning,S. & Heeres,H.J. (2008) Identification and classification of components in flash pyrolysis oil and hydrodeoxygenated oils by two-dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1188**, 17-25.
228. Marsman,J.H., Wildschut,J., Mahfud,F. & Heeres,H.J. (2007) Identification of components in fast pyrolysis oil and upgraded products by comprehensive two-dimensional gas chromatography and flame ionisation detection. *Journal of Chromatography A*, **1150**, 21-27.
229. Meier,D. (2002) Summary of the analytical methods available for chemical analysis of pyrolysis liquids. *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*, vol. 2 pp. 59-68.
230. Meier,D., Larimer,D.R. & Faix,O. (1986) Direct liquefaction of different lignocellulosics and their constituents 2. Molecular weight determination, gas chromatography, i.r. spectroscopy. *Fuel*, **65**, 916-921.
231. Meier,D., Oasmaa,A. & Peacocke,G.V.C. (1999) Properties of fast pyrolysis liquids: Status of test methods. *Fast pyrolysis of Biomass: A handbook*, vol. 1 pp. 75-91.
232. Merdrignac,I., Truchy,C., Robert,E., Guibard,I. & Kressmann,S.P. (2004) Size exclusion chromatography: Characterization of heavy petroleum residues. application to resid desulfurization process. *Petroleum Science and Technology*, **22**, 1003-1022.
233. Mohan,D., Pittman,J. & Steele,P.H. (2006) Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels*, **20**, 848-889.
234. Moldoveanu,S.C. (2001) Pyrolysis GC / MS, present and future (recent past and present needs). *Journal of Microcolumn Separations*, **13**, 102-125.
235. Oasmaa,A. & Czernik,S. (1999) Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils - State of the art for the end user. *Energy & Fuels*, **13**, 914-921.
236. Oasmaa,A., Kuoppala,E. & Solantausta,Y. (2003) Fast pyrolysis of forestry residue. 2. Physicochemical composition of product liquid. *Energy & Fuels*, **17**, 433-443.
237. Oasmaa,A., Leppamaki,E., Koponen,P., Levander,J. & Tapola,E. (1997) *Physical characterisation of biomass-based pyrolysis liquids application of standard fuel oil analyses*.
238. Oasmaa,A. & Meier,D. (2002b) Pyrolysis liquids analyses - The results of IEA-EU round robin. *Fast pyrolysis of Biomass: A handbook* pp. 41-58.
239. Oasmaa,A. & Meier,D. (2005) Characterisation, analysis, norms & standards. *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*, vol. 3.
240. Oasmaa,A. & Meier,D. (2002a) Analysis, characterisation and test methods os fast pyrolysis liquids. *Fast pyrolysis of Biomass: A handbook*, vol. 2 pp. 23-40.

241. Oasmaa,A. & Peacocke,C. (2001) *A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids*. VTT Publications.
242. Onay,O. & Koçkar,O.M. (2004) Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.). *Biomass and Bioenergy*, **26**, 289-299.
243. Piskorz,J., Majerski,P., Radlein,D. & Scott,D.S. (1989) Conversion of lignins to hydrocarbon fuels. *Energy and Fuels*, **3**, 723-726.
244. Ponthus,J., Blanchard,R., Celse,B. & Bentolila,Y. (2008) Développement d'un logiciel pour l'exploitation de données d'analyse FT-ICR/MS de mélanges complexes : Application à l'étude d'une huile de pyrolyse de biomasse lignocellulosique. *25èmes Journées Françaises de Spectrométrie de Masse, Grenoble*.
245. Radlein,D. (1999) The Production of Chemicals from Fast Pyrolysis Bio-oils. *Fast pyrolysis of Biomass: A handbook, vol. 1* pp. 164-188.
246. Radlein,D.S., Piskorz,J. & Scott,D.S. (1987) Lignin derived oils from the fast pyrolysis of poplar wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **12**, 51-59.
247. Reichenbach,S.E., Ni,M., Kottapalli,V. & Visvanathan,A. (2004) Information technologies for comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **71**, 107-120.
248. Rey, A. et Charon, N. Étude analytique et thermique des huiles de pyrolyse de biomasse lignocellulose. Rapport de stage IFP. 2007.
249. Scholze,B., Hanser,C. & Meier,D. (2001) Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin) Part II. GPC, carbonyl groups, and C-13-NMR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **58**, 387-400.
250. Scholze,B. & Meier,D. (2001) Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **60**, 41-54.
251. Schwarzingen,C. & Kranawetter,H. (2004) Analysis of the active compounds in different parts of the Schisandra chinensis plant by means of pyrolysis-GC/MS. *Monatshefte fur Chemie*, **135**, 1201-1208.
252. Sensoz,S. & Can,M. (2002) Pyrolysis of pine (*Pinus Brutia* Ten.) chips: 2. Structural analysis of bio-oil. *Energy Sources*, **24**, 357-364.
253. Sipila,K., Kuoppala,E., Fagernas,L. & Oasmaa,A. (1998) Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. *Biomass & Bioenergy*, **14**, 103-113.
254. van der Hage,E.R.E., Mulder,M.M. & Boon,J.J. (1993) Structural characterization of lignin polymers by temperature-resolved in-source pyrolysis-mass spectrometry and Curie-point pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **25**, 149-183.
255. Vendevre,C., Ruiz-Guerrero,R., Bertoncini,F., Duval,L. & Thiebaut,D. (2007) Comprehensive two-dimensional gas chromatography for detailed characterisation of

- petroleum products. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l Institut Francais du Petrole*, **62**, 43-55.
256. Wehlte,S., Meier,D., Moltran,J. & Faix,O. (1997) The impact of wood preservatives on the fast pyrolysis of biomass. *Developments in thermochemical biomass conversion, vol. 1* (eds A. V. Bridgwater & D. G. B. Boocock), pp. 206-219. Blackie Academic and Professional.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

L'objectif de ce travail consiste à déterminer l'influence des composés oxygénés des liquéfiats de biomasse sur les mécanismes réactionnels et les cinétiques des réactions d'hydrotraitement. Pour cela, l'étude des cinétiques d'hydrodésulfuration et d'hydrodéoxygénation des composés modèles oxygénés présents dans les liquéfiats de biomasse en mélange avec un gazole *straight run* a été effectuée ainsi que l'étude de l'impact des produits de réaction comme le CO et le CO₂. De plus, une approche alternative et originale a aussi été envisagée en traitant avec le gazole des fractions d'huiles de pyrolyse réelles obtenues par filtration membranaire.

L'étude bibliographique a abordé dans un premier temps les fondements de l'hydrotraitement classique de coupes pétrolières et des procédés de production des huiles de pyrolyse ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques. Dans un second temps, l'examen de la littérature a mis en lumière la réactivité des molécules oxygénées lors de l'hydrodéoxygénation des huiles de pyrolyse ou des composés modèles sur des catalyseurs d'hydrotraitement ainsi que les compétitions entre l'hydrodéoxygénation et l'hydrodésulfuration.

Dans la première partie de ce travail, nous avons sélectionné un ensemble de molécules possédant des fonctions oxygénées et existantes dans les huiles de pyrolyse, le 2-propanol, la cyclopentanone, l'anisole, le gaïacol, l'acide propanoïque et le décanoate d'éthyle. L'impact de ces molécules modèles oxygénées sur les cinétiques des réactions d'hydrotraitement d'un gazole de distillation directe montre que la présence des fonctions acide carboxylique et ester a provoqué des effets inhibiteurs sur les réactions d'hydrodésulfuration, d'hydrodéazotation et d'hydrogénation des aromatiques. Concernant l'effet inhibiteur particulier sur l'HDS des composés dibenzothiophéniques, aucune différence d'inhibition entre les voies d'hydrogénolyse directe et celle d'hydrogénation préalable n'a été observée. Dans nos conditions de travail, la perte d'activité liée à la présence de l'acide propanoïque et du décanoate d'éthyle est évaluée à environ 11°C d'activité catalytique en ce qui concerne l'hydrodésulfuration.

Les acides et les esters ont la particularité de se décomposer via une voie d'hydrogénation et une voie de décarboxylation, avec formation de CO_2 . A partir de cette étude, nous avons fait l'hypothèse que le CO_2 et le CO formé par *water gas shift* entrent en compétition avec les réactions d'HDT lors de leur conversion en méthane. Par conséquent, nous avons souhaité quantifier l'effet du CO seul et du CO_2 seul sur les réactions d'HDS, d'HDN et d'HDC_A.

Les expériences d'hydrotraitement avec injection de CO et de CO_2 ont ainsi permis de vérifier l'existence des réactions de *water gas shift* et de méthanation dans le système réactionnel et le fort effet inhibiteur des oxydes de carbone sur les réactions d'HDT a été démontré. L'hypothèse consistant à supposer que les inhibitions observées en présence de l'acide et de l'ester étaient dues aux produits de réaction a donc été confirmée.

Les réactions impliquées et les phénomènes de compétition ont été traduits sous la forme d'un modèle cinétique. Les paramètres des équations ont été calculés par optimisation. Le modèle développé fournit un moyen de déterminer l'impact du CO et du CO_2 sur les performances du catalyseur dans le cadre de l'hydrodésulfuration d'un gazole *straight-run*. Ce modèle ayant été développé à l'aide de points expérimentaux obtenus sur une unité pilote représentative des unités d'hydrotraitement de raffinerie, ses prédictions sont donc extrapolables à l'échelle industrielle.

Une deuxième approche mettant en œuvre l'utilisation de fractions d'une huile de pyrolyse réelle a été réalisée. La mise au point d'une méthode originale innovante dans ce domaine, concernant le fractionnement par nanofiltration sur membranes, a été développée. L'analyse des fractions obtenues a permis de mieux caractériser ces huiles en termes de distribution de masses moléculaires mais aussi en termes de structure chimique, grâce à une approche analytique multi-techniques (GCxGC-TOF/MS, AE, RMN, SM, SEC).

Une fraction d'une huile de pyrolyse obtenue par nanofiltration a été mélangée avec un gazole et hydrotraitée de façon à déterminer l'impact de la présence d'un mélange complexe de composés oxygénés sur les réactions d'HDT du gazole. Cette approche a ainsi permis de

valider les résultats obtenus par les tests d'hydrotraitement du gazole en présence de molécules oxygénées modèles.

En conclusion, il a été trouvé que lors de l'hydrotraitement d'un gazole *straight-run* en présence de composés oxygénés représentatifs des liquéfiats de biomasse sur catalyseur sulfure $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$, les inhibitions des réactions d'HDS, HDN et HDCa sont principalement causées par la présence des gaz CO et CO_2 provenant de la conversion des acides carboxyliques et des esters. De ce point de vue, un co-traitement de charges liquides issues de biomasse lignocellulosique avec des coupes pétrolières serait envisageable dans la mesure où les teneurs en esters ou en acide carboxylique resteraient limitées.

Cependant, dans le cas des huiles de pyrolyse, les problèmes de corrosion liée à l'acidité des huiles, la forte teneur en eau qui pourrait entre autres déstructurer le support aluminique des catalyseurs et le cokage potentiellement lié à l'instabilité spécifique de ces liquides hétérogènes et fortement oxygénés n'en font pas cependant des charges de choix pour envisager directement des co-traitements.

Comme montré dans notre étude, le fractionnement de l'huile de pyrolyse dans le but de produire une coupe non aqueuse ayant une teneur en acides carboxyliques limitée, est une voie possible pour envisager ce co-traitement. Le niveau d'inhibition observé pourrait alors être compensé par une sévénisation des conditions opératoires.

D'autres voies de prétraitement des huiles de pyrolyse en vu d'obtenir des charges acceptables en co-traitement sur catalyseurs conventionnels d'hydrotraitement avec des coupes pétrolières consisteraient à stabiliser ce liquéfiat oxygéné, et notamment en réduire l'acidité. Des hydrotraitements doux ont d'ailleurs déjà été proposés dans la littérature.

Enfin il semblerait intéressant de trouver des voies alternatives de liquéfaction de la biomasse lignocellulose permettant de produire des charges plus homogènes, stables et pauvres en acides et esters, et donc compatibles avec des systèmes charges/catalyseurs conventionnels des raffineries.

Des études de faisabilité économique pourraient aussi compléter l'étude de faisabilité technique de ces voies de conversion des dérivés de biomasse lignocellulosique en carburants.

À la suite de nos travaux, l'étude plus spécifique de l'hydrodéoxygénation pourrait être envisagée, notamment par des essais sur des molécules modèles, avec en particulier une étude sur la sélectivité des voies hydrogénation/hydrogénolyse (l'oxygène est éliminé sous forme d'eau) et décarboxylation (où l'oxygène est éliminé sous forme de monoxyde ou dioxyde de carbone) des acides carboxyliques et des esters. Des couples (catalyseurs, conditions opératoires) favorables à l'hydrodéoxygénation sans formation de monoxyde ou de dioxyde de carbone et compatibles avec l'HDS pourraient être une solution. Le catalyseur utilisé dans notre travail reste un catalyseur conventionnel d'hydrotraitement. Le développement d'un catalyseur dédié à ce type de produits issus de biomasse pourrait tout aussi bien être envisagé.

RESUME

Influence des composés oxygénés issus de la biomasse lignocellulosique et de leurs produits d'hydrodéoxygénation sur les cinétiques des réactions d'hydrotraitement de gazoles

Une voie possible pour la valorisation des liquéfiats de biomasse lignocellulosique comme carburants pourrait être l'hydrotraitement en mélange avec des coupes pétrolières. L'étude des réactions d'hydrodéoxygénation et d'hydrodésulfuration est alors essentielle.

Tout d'abord, le travail de thèse a consisté à hydrotraiter un gazole additivé avec différents composés oxygénés modèles. L'influence de l'eau, du CO et du CO₂ a aussi été étudiée ce qui a permis de distinguer l'impact des composés oxygénés de celui de leurs produits de réaction.

Par la suite, une approche complémentaire a aussi été proposée en utilisant cette fois-ci les fractions d'une huile de pyrolyse mélangées avec le gazole. La mise au point d'une méthode de fractionnement par nanofiltration a été nécessaire et a permis, entre autres, de caractériser de manière plus détaillée cette huile. L'hydrotraitement d'un gazole additivé avec une des fractions obtenues a finalement permis de valider les résultats de la première approche.

ABSTRACT

Impact of oxygenated compounds from lignocellulosic biomass and of their hydrodeoxygenation reaction products on the kinetics of gas oil hydrotreating

A potential valorisation pathway for pyrolysis oils from lignocellulosic biomass is their co-hydrotreatment with petroleum cuts to produce transportation fuels. The study of simultaneous hydrodeoxygenation and hydrodesulphurization reactions is therefore essential.

First of all, the influence of different model oxygenated compounds on the hydrotreatment of a straight-run gas oil was studied. The influence of water, CO and CO₂ was also investigated, in order to distinguish between the impact of the oxygenated compounds and that of their reaction products.

A complementary approach was also proposed by using fractions of a pyrolysis oil mixed with the gas oil. The development of a fractionation method by nanofiltration was necessary and allowed also to characterize this pyrolysis oil in greater detail. The hydrotreating of a gas oil additivated with one of the obtained fractions allowed to validate the results obtained through the first approach.

MOTS-CLES : Hydrodéoxygénation, hydrodésulfuration, hydrotraitement, huiles de pyrolyse, biomasse, gazole, nanofiltration