N° d'ordre 172-2008 Année 2008

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

Annexes

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

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 CO_2 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 CO2 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-CO2-CH4-H2O *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*

ANNEXES

Annexe A – Les procédés de pyrolyse flash de biomasse

Les procédés de production d'huiles de pyrolyse de biomasse mentionnés dans la section I.1.3 sont ici détaillés. Une synthèse complète sur les technologies de pyrolyse flash a été récemment publié par Bridgwater [Bridgwater 2007].

A.1. Réacteur de type lit fluidisé

Parmi les différents choix technologiques, la configuration en lit fluidisé est la plus utilisée pour les procédés de pyrolyse rapide car elle robuste et permet l'extrapolation à des tailles industrielles.

Le principe de la fluidisation consiste à maintenir en suspension dans un lit de sable chaud les particules de biomasse grâce à la circulation d'un gaz. Le sable a pour principal rôle de transmettre rapidement, par échange conductif / convectif, l'énergie nécessaire à la pyrolyse. L'augmentation de la vitesse du gaz à travers la charge de particules permet de contrôler le régime hydrodynamique du lit et, par conséquent, le mode de contact gaz-solide. On distingue plusieurs régimes de fluidisation qui sont définis, par ordre de vitesse du gaz croissant, comme étant denses, bouillonnants, circulants et entraînés. L'énergie nécessaire à la pyrolyse est amenée par le chauffage du sable et/ou du gaz de fluidisation.

Dans ces conditions, les modes de transferts thermiques par conduction (si présence de sable caloporteur) et convection sont couplés. La contrainte de ces procédés résulte notamment de la nécessité de disposer de particules de petites tailles. Une granulométrie de l'ordre de 3 mm de diamètre est un bon compromis pour obtenir des rendements élevés en huiles de pyrolyse. Les rendements en huiles, obtenus par de tels procédés, sont de l'ordre de 60 à 80 % poids sur base sèche.

Les premiers travaux de recherche sur la pyrolyse rapide ont été effectués à l'Université de Waterloo au Canada par Scott [Scott et Piskorz 1984; Scott et al. 1985; Scott et al. 1997]. Des unités de recherche existent actuellement dans plusieurs universités et instituts de

recherche [Bridgwater 2007], notamment la State University of Iowa (Etats-Unis), RTI (Canada) [Scott et al. 1999; Piskorz et al. 1998], l'Institut of Wood Chemistry (Allemagne) [Meier et Bridgwater 1997], l'Aston University (Royaume-Uni), le VTT (Finlande) et le National Renewable Energy Laboratory (Etats-Unis).

Le lit fluidisé dense en régime bouillonnant (*bubbling fluidised bed*) a été choisi par plusieurs compagnies pour son potentiel de développement, comme la société Dynamotive au Canada [Robson 2001] et la société Wellman en Angleterre [McLellan 2000]. L'unité de démonstration la plus importante en opération à ce jour est l'unité de Dynamotive, située à West Lorne au Canada. Elle opère actuellement avec une charge de 100 tonnes par jour (charge sèche), avec des perspectives d'augmentation jusqu'à 400 tonnes/jour [Bridgwater 2007]. Le faible rendement énergétique est le principal inconvénient du lit fluidisé dense. Ceci est attribué à l'utilisation d'une grande quantité de gaz vecteur pour apporter la chaleur au procédé. De plus, les charbons produits après pyrolyse sont difficilement valorisés. L'apport de chaleur est assuré par apports externes.

La Figure A. 1 est une représentation schématique du procédé pilote RTI développé par la société Dynamotive [Dynamotive 2005].

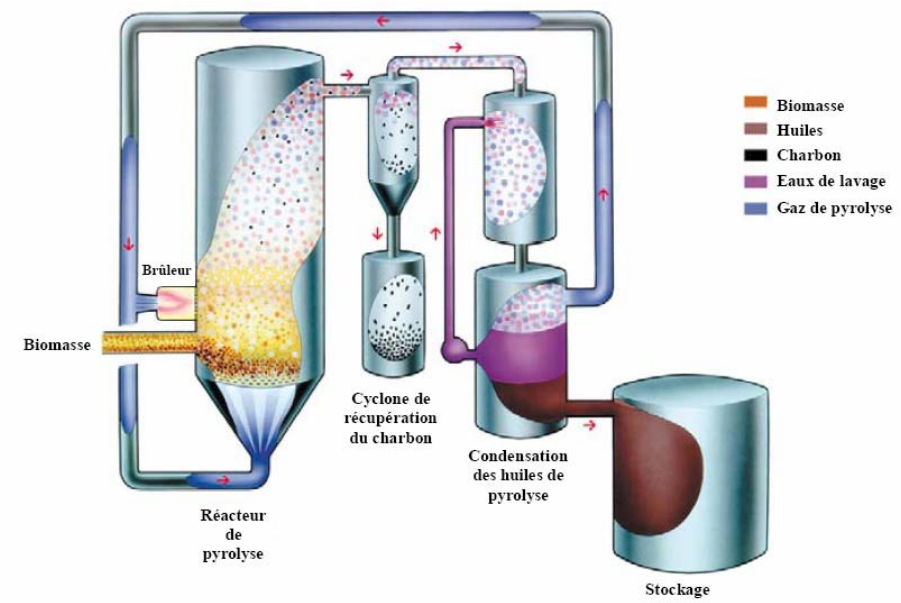


Figure A. 1 - Représentation schématique du procédé pilote RTI [Dynamotive 2005]

L'avantage du procédé à lit fluidisé circulant par rapport au procédé à lit dense est de pouvoir valoriser facilement les charbons par combustion directe dans le sable caloporteur. Cette technologie est plus complexe que celle d'un lit fluidisé dense. Les fortes vitesses de circulation du sable et des particules de biomasse engendrent d'une part l'usure rapide des équipements et d'autre part l'attrition des charbons ce qui augmente la présence de fines dans les huiles. Ceci détériore considérablement la qualité des huiles de pyrolyse.

A.2. Réacteurs ablatifs

L'ablation consiste à imposer un contact entre la biomasse et une surface chaude grâce à un déplacement relatif des deux éléments l'un par rapport à l'autre (Figure A. 2).

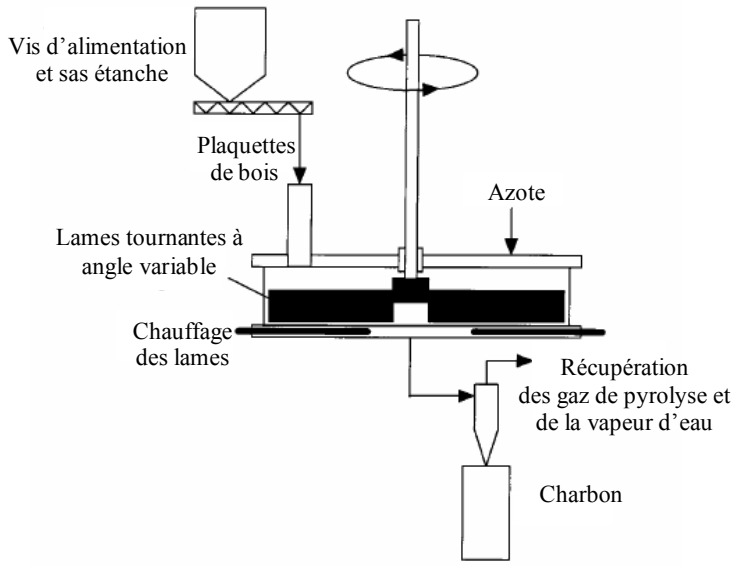


Figure A. 2 - Représentation schématique d'un réacteur ablatif (Université de Aston) [Bridgwater et Peacocke 2000]

Les procédés ablatifs de pyrolyse sont intéressants parce qu'ils permettent l'utilisation de matière de granulométrie importante, ce qui évite une phase de broyage fin. Cette technologie de pyrolyse rapide a aussi l'avantage de proposer des systèmes potentiellement plus compacts tout en conservant un haut rendement en conversion. Les rendements en huiles de tels procédés sont de l'ordre de 75% poids. Les procédés ablatifs sont cependant limités non pas par la vitesse d'absorption d'énergie par la biomasse, mais par la puissance thermique qu'ils

sont capables de délivrer. De plus des problèmes d'encrassement de la plaque rotative sont évoqués. Pour ces raisons technologiques, ce procédé semble difficile à extrapoler à l'échelle industrielle.

D'autres procédés basés sur des cyclones ou des vortex mettent en oeuvre des transferts de chaleur de type ablatif pour la pyrolyse de la biomasse [Lede 2000; Lede et al. 2007]. Le contact entre les particules et les parois chaudes est alors assurée par la force centrifuge. Ces réacteurs permettent la conversion de la biomasse et la séparation simultanée des particules de charbon résiduelles. La séparation efficace des solides permet d'obtenir des huiles stables considérées de bonne qualité. Cependant, cette technologie est difficilement extrapolable à l'échelle industrielle pour des raisons de rendement énergétique. D'autres variantes plus complexes de cette technologie utilisent des solides caloporteurs afin d'améliorer les rendements énergétiques (Pyros).

La plupart des travaux exploratoires menés sur la pyrolyse ablative a été réalisée par le CNRS à Nancy [Lede et al. 1985; Lede et al. 1987] et par le NREL aux États-Unis [Diebold et Scahill 1988]. Des développements ont aussi été effectués à l'Université d'Aston en Angleterre [Peacocke et Bridgwater 1994]. En Allemagne, PyTec a démarré récemment l'opération d'une unité de démonstration [Meier et al. 2006].

A.3. Réacteur à lit entraîné

Un procédé de pyrolyse rapide à flux entraîné a été développé à l'Institut de Recherche Technologique de Géorgie aux États-Unis [O'Neil et al. 1990] puis par Egemin en Belgique [Maniatis et al. 1993]. Cependant, probablement à cause des difficultés rencontrées pour le contrôle des temps séjour et l'obtention de bons transferts thermiques entre la biomasse solide et le gaz vecteur caloporteur, ce procédé a rapidement été abandonné.

A.4. Réacteur à cône rotatif

L'utilisation d'un réacteur à cône rotatif (Figure A. 3) est de technologie récente. Le principe est basé sur celui des réacteurs à lit transporté. Cependant, dans le cas présent, le

transport est réalisé par des forces de centrifugation au lieu d'un transport pneumatique par des gaz. La biomasse et le sable sont introduits à la base du réacteur conique rotatif et sont transportés vers le haut sous l'effet des forces centrifuges. Le sable est utilisé comme solide caloporteur introduit à 550°C dans le réacteur. L'absence de gaz de fluidisation évite la dilution des vapeurs de réaction et minimise par conséquent le temps de séjour et le craquage des vapeurs ainsi que la taille du traitement de ces vapeurs en aval du procédé. Les rendements énergétiques de ce procédé sont améliorés par la combustion des charbons formés en présence du sable pour chauffer celui-ci avant sa réinjection dans le réacteur.

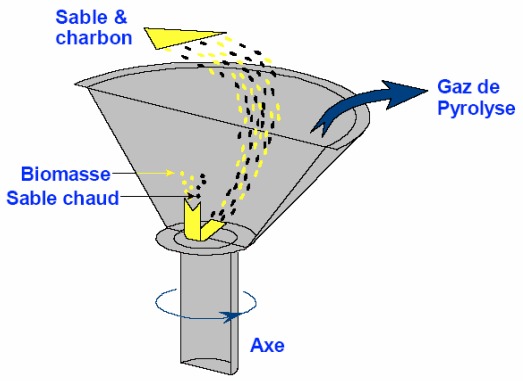


Figure A. 3 - Représentation schématique d'un réacteur à cône rotatif (BTG)

Ce procédé a été proposé par l'université de Twente et a été développé par BTG aux Pays Bas [Wagenaar et al. 2001; Wagenaar et al. 1994]. Une unité de 50 t/jour a été construite en 2005 en Malaisie [Bridgwater 2007].

A.5. Réacteur de pyrolyse sous vide

Les procédés de pyrolyse sous vide développés par la société Pyrovac au Canada [Yang et al. 2001] présentent des vitesses de chauffe très faibles (proche de la pyrolyse lente) au regard des autres procédés. La production d'huile est permise par une évacuation rapide des gaz de pyrolyse due à la présence d'un vide partiel, la pression réduite ayant également pour effet de diminuer l'importance des réactions de craquage thermique des vapeurs. C'est le faible temps de séjour des vapeurs qui rapproche ce procédé de la pyrolyse flash

Après leur conditionnement, les particules de biomasse, qui peuvent être de taille plus importante que dans les procédés précédents, sont introduites dans le réacteur au moyen d'un système d'alimentation sous vide. A l'intérieur du réacteur (Figure A. 4), les produits solides circulent sur des plateaux horizontaux chauffés par un mélange de sels fondus portés à une température de 500°C. Les matières organiques se décomposent alors en gaz qui sont rapidement soutirés du réacteur par une pompe à vide. Ces vapeurs sont ensuite dirigées vers deux tours de condensation dans lesquelles les huiles lourdes et légères sont récupérées. Les huiles légères sont séparées de la phase aqueuse qui est traitée avant rejet. Les gaz incondensables sont, quant à eux, acheminés jusqu'à un brûleur, ce qui permet de chauffer les sels fondus qui servent à apporter la chaleur au procédé. Le résidu solide (charbon) est refroidi et récupéré à la sortie du réacteur.

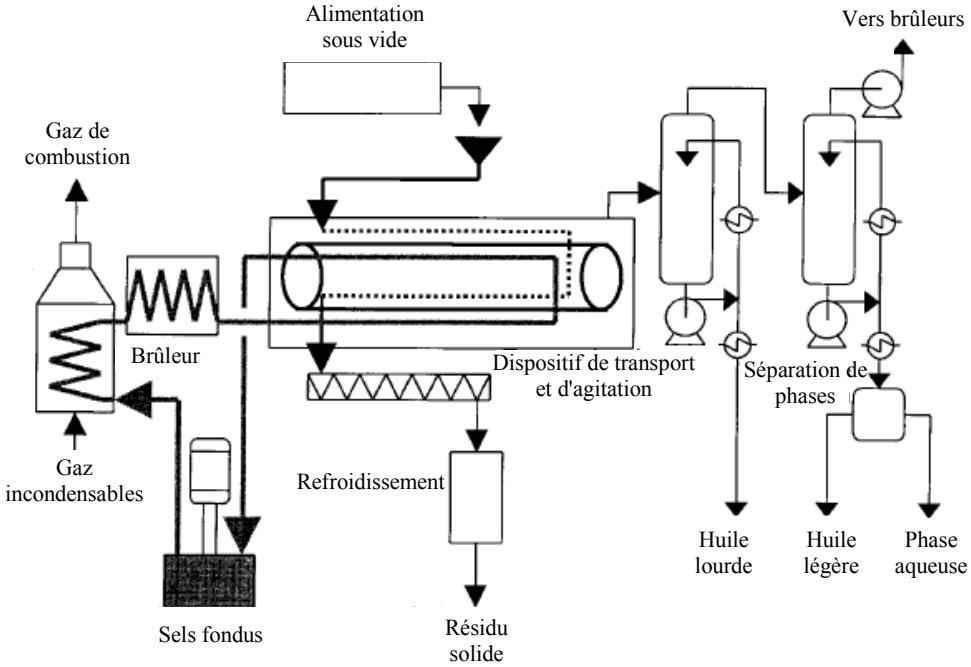


Figure A. 4 - Représentation schématique du procédé Pyrocycling (Pyrovac) de pyrolyse sous vide [Bridgwater et Peacocke 2000]

Des études sont encore menées actuellement à l'Université de Laval au Canada [Garcia-Perez et al. 2007; Garcia-Perez et al. 2006].

Annexe B – Résultats bruts

Les tableaux suivants présentent les résultats bruts pour tous les points expérimentaux effectués. Les méthodes analytiques utilisées ont été spécifiées dans la section II.2.5.

Tableau A. 1 – Résultats du test U831-937

Test **Point**	**Charge**	**937** **1**	**937** **2**	**937** **3**	**937** **4**	**937** **5**	**937** **6**	**937** **7**	**937** **8**	**937** **9**
Bilan N° LIMS		831-1068 604374	831-1069 604533	831-1070 604617	831-1071 604719	831-1072 604834	831-1073 604924	831-1074 604997	831-1075 605108	831-1076 605248
Charge	GO	GO			GO + 1.88% propanol			GO + 3.76% propanol		GO
Age du catalyseur (h)		156	254	396	494	588	708	830	891	973
Pression totale (bar rel.)		50.0	50.0	30.0	50.0	50.0	30.0	50.0	50.0	50.0
VVH (h^{-1})		0.506	0.994	0.500	1.001	0.486	0.504	1.001	0.500	0.501
T (°C)		330.1	329.9	330.0	330.1	330.0	330.0	330.0	329.8	330.0
H_2/HC sortie (Nl/l)		428.5	406.6	236.3	382.1	404.2	264.4	400.1	420.5	389.5
Densité d15/4	0.8537	0.8343	0.8385	0.8389	0.8386	0.8357	0.8388	0.8387	0.8363	0.8360
Indice de réfraction n20	1.4758	1.4626	1.4656	1.4663	1.4657	1.4634	1.4663	1.4658	1.4638	1.4636
Soufre (ppm pds)	13500	40	221	131	221	28	120	216	38	44
Azote (ppm pds)	127	3.7	9.4	24.6	10.5	*1.0*	24.2	11.7	*1.9*	
Hydrogène (% pds)	13.09	13.75	13.61	13.59	13.61	13.74	13.59	13.61	13.73	
Ca (RMN) (% pds)	15.0	9.5	10.9	10.5	10.2	8.7	10.8	9.8	8.4	
Ca (ndM) (% pds)	*16.6*	*8.5*	*10.5*	*11.4*	*10.6*	*8.7*	*11.4*	*10.6*	*8.9*	
Cp (ndM) (% pds)	*61.6*	*63.0*	*62.6*	*63.0*	*62.6*	*62.8*	*63.3*	*62.7*	*62.8*	
Cn (ndM) (% pds)	*21.8*	*28.5*	*27.0*	*25.6*	*26.9*	*28.5*	*25.3*	*26.7*	*28.3*	
Cétane PIR	56.6	60.1	58.7	58.6	58.7	59.9	58.6	58.7	59.8	
Distillation simulée										
0 % pds (°C)	160	148	159	163	160.9	159.7	163.3	163.1	165.4	
5 % pds (°C)	219	209	216	216	216.1	214.8	217.6	217.3	217.0	
10 % pds (°C)	245	232	239	238	237.1	236.3	240.0	239.4	238.2	
20 % pds (°C)	272	260	267	266	266.2	264.6	267.3	267.3	265.6	
30 % pds (°C)	290	279	285	284	284.4	282.8	285.0	285.0	283.5	
40 % pds (°C)	304	293	298	297	298.0	296.3	298.0	298.4	297.1	
50 % pds (°C)	317	307	310	309	310.0	308.1	309.7	310.4	309.3	

Tableau A. 1 – Résultats du test U831-937 (cont.)

Test **Point**		**937** **1**	**937** **2**	**937** **3**	**937** **4**	**937** **5**	**937** **6**	**937** **7**	**937** **8**
60 % pds (°C)	330	320	323	322	323.1	320.6	322.8	323.3	322.2
70 % pds (°C)	344	334	337	337	337.4	335.4	337.5	337.4	336.5
80 % pds (°C)	359	351	353	353	353.7	352.0	353.8	353.6	352.8
90 % pds (°C)	376	371	372	372	372.6	371.1	372.5	372.4	372.0
95 % pds (°C)	386	381	382	382	382.7	381.3	382.5	382.5	382.3
100 % pds (°C)	404	404	400	400	400.4	402.5	402.9	403.6	404.1
Spectrométrie de masse									
Paraffines (% pds)	41.9	43.2	43.1	39.1	41.5	40.8	41.3	41.3	40.8
Monocycloparaffines (% pds)	17.3	19.2	16.8	20.9	18.5	20.6	19.0	18.7	20.5
Di-tricycloparaffines (% pds)	10.6	14.1	12.0	12.1	12.0	13.9	11.9	11.9	13.7
Alkylbenzènes (% pds)	7.9	12.8	13.9	13.5	13.9	12.9	13.7	13.9	12.9
Indanes et tétralines (% pds)	3.5	6.4	7.8	7.2	7.6	6.9	7.1	7.6	7.0
Dinaphténobenzènes (% pds)	1.4	0.8	1.4	1.1	1.8	1.4	1.4	1.8	1.4
Naphtalènes (% pds)	4.8	1.5	1.7	2.1	1.7	1.5	2.3	1.8	1.6
Acénaphtènes (% pds)	2.0	1.5	2.2	2.9	2.1	1.5	2.3	2.1	1.6
Acénaphtylènes (% pds)	1.3	0.4	0.7	0.7	0.7	0.4	0.8	0.7	0.4
Phenanthrènes (% pds)	1.3	0.1	0.2	0.3	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
Benzothiophènes (% pds)	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Dibenzothiophènes (% pds)	3.0	0.0	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0
Polyaromatiques (% pds)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Saturés (% pds)	*69.8*	*76.5*	*71.9*	*72.1*	*72.0*	*75.3*	*72.2*	*71.9*	*75.0*
Monoaromatiques (% pds)	*12.8*	*20.0*	*23.1*	*21.8*	*23.3*	*21.2*	*22.2*	*23.3*	*21.3*
Diaromatiques (% pds)	*8.1*	*3.4*	*4.6*	*5.7*	*4.5*	*3.4*	*5.4*	*4.6*	*3.6*
Triaromatiques+ (% pds)	*9.3*	*0.1*	*0.4*	*0.4*	*0.2*	*0.1*	*0.2*	*0.2*	*0.1*
Soufrés (% pds)	*8.0*	*0.0*	*0.2*	*0.1*	*0.1*	*0.0*	*0.0*	*0.1*	*0.0*
Eau Karl Fisher (mg/kg)		30	27	65	43	50	50	61	91
Poids moléculaire (g/mol) (API extended)	*237*	*230*	*234*	*233*	*234*	*233*	*234*	*234*	*234*

Tableau A. 2 – Résultats du test U832-943

Test		**943**	**943**	**943**	**943**	**943**
Point		**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Bilan		832-2058	832-2059	832-2060	832-2061	832-2062
N° LIMS		604656	604720	604925	604998	605109
Charge	GO	GO	GO+ 2.63% cyclopentanone			GO
Age du catalyseur (h)		175	250	463	583	644
Pression totale (bar rel.)		50.0	50.0	50.0	30.0	50.0
VVH (h^{-1})		0.508	1.027	0.492	0.502	0.489
T (°C)		329.8	330.0	329.8	329.8	329.8
H2/HC sortie (Nl/l)		395.7	373.5	410.7	233.7	430.4
Densité d15/4	0.8537	0.8344	0.8387	0.8354	0.8388	0.8358
Indice de réfraction n20	1.4758	1.4627	1.4658	1.4632	1.4663	1.4634
Soufre (ppm pds)	13500	14	233	18	123	20
Azote (ppm pds)	127	0.4	9.6	0.7	23.1	
Hydrogène (% pds)	13.09	13.77	13.61	13.75	13.59	
Ca (RMN) (% pds)	15.0	9.4	10.9	8.8	11.3	
Ca (ndM) (% pds)	*16.6*	*8.5*	*10.7*	*8.6*	*11.4*	
Cp (ndM) (% pds)	*61.6*	*63.2*	*62.5*	*62.8*	*63.3*	
Cn (ndM) (% pds)	*21.8*	*28.3*	*26.8*	*28.6*	*25.3*	
Cétane PIR	56.6	60.4	58.7	59.8	58.6	
Distillation simulée						
0 % pds (°C)	160	159.9	163.2	158.0	165.8	
5 % pds (°C)	219	212.5	216.3	214.6	217.8	
10 % pds (°C)	245	233.8	237.0	236.3	239.3	
20 % pds (°C)	272	261.3	265.0	264.3	267.4	
30 % pds (°C)	290	280.2	283.1	281.7	285.2	
40 % pds (°C)	304	294.4	297.1	295.4	298.5	
50 % pds (°C)	317	306.6	309.2	307.5	310.4	
60 % pds (°C)	330	319.5	322.6	320.2	323.3	
70 % pds (°C)	344	333.9	336.9	335.0	337.6	
80 % pds (°C)	359	350.4	353.4	351.4	353.8	
90 % pds (°C)	376	370.5	372.4	371.2	372.5	
95 % pds (°C)	386	381.0	382.5	381.4	382.6	
100 % pds (°C)	404	400.5	400.2	402.8	405.0	

Tableau A. 2 – Résultats du test U832-943 (cont)

Test **Point**		**943** **1**	**943** **2**	**943** **3**	**943** **4**	**943** **5**
Spectrométrie de masse						
Paraffines (SM) (% pds)	41.9	41.1	41.3	40.7	41.5	
Monocycloparaffines (SM) (% pds)	17.3	20.9	18.6	20.7	18.7	
Di-tricycloparaffines (SM) (% pds)	10.6	14.4	12.0	14.1	11.9	
Alkylbenzènes (SM) (% pds)	7.9	12.9	13.9	12.9	13.7	
Indanes et tétralines (SM) (% pds)	3.5	6.6	7.6	6.9	7.1	
Dinaphténobenzènes (SM) (% pds)	1.4	1.1	1.8	1.3	1.4	
Naphtalènes (SM) (% pds)	4.8	1.4	1.8	1.5	2.3	
Acénaphtènes (SM) (% pds)	2.0	1.3	2.1	1.5	2.3	
Acénaphtylènes (SM) (% pds)	1.3	0.3	0.7	0.4	0.8	
Phenanthrènes (SM) (% pds)	1.3	0.0	0.1	0.0	0.2	
Benzothiophènes (SM) (% pds)	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
Dibenzothiophènes (SM) (% pds)	3.0	0.0	0.1	0.0	0.1	
Polyaromatiques (SM) (% pds)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
Saturés (SM) (% pds)	69.8	76.4	71.9	75.5	72.1	
Monoaromatiques (SM) (% pds)	12.8	20.6	23.3	21.1	22.2	
Diaromatiques (SM) (% pds)	8.1	3.0	4.6	3.4	5.4	
Triaromatiques+ (SM) (% pds)	9.3	0.0	0.2	0.0	0.3	
Soufrés (SM) (% pds)	8.0	0.0	0.1	0.0	0.1	
Eau Karl Fisher (mg/kg)		36	47	48	58	
Poids moléculaire (g/mol) (API extended)	237	231	233	232	235	

Tableau A. 3 – Résultats du test U806-947

Test **Point**	**Charge**	**947** **1**	**947** **2**	**947** **3**	**947** **4**	**947** **5**	**947** **6**	**947** **7**
Bilan N° LIMS		806-0085 0800632	806-0086 0606346	806-0087 0606492	806-0088 0606601	806-0089 0606759	806-0090 0606882	806-0091 0606982
Charge	GO	GO	GO+ 3.38% anisole			GO+1.16% acide propanoïque		
Age du catalyseur (h)		158	302	450	564	710	854	974
Pression totale (bar rel.)		49.4	50.3	50.0	30.3	49.7	49.6	30.2
VVH (h^{-1})		0.494	0.950	0.481	0.487	1.012	0.500	0.493
T (°C)		330.1	329.6	330.2	330.1	330.1	330.1	330.1
H_2/HC sortie (Nl/l)		430.0	390.8	341.0	213.7	430.9	434.6	258.5
Densité d15/4	0.8537	0.8339	0.8383	0.8349	0.8390	0.8394	0.8365	0.8397
Indice de réfraction n20	1.4758	1.4622	1.4655	1.4628	1.4664	1.4663	1.4640	1.4669
Soufre (ppm pds)	13500	12	179	10	126	551	53	332
Azote (ppm pds)	127	0.3	*7.0*	*0.3*	*25.0*	*21.7*	*0.9*	*42.8*
Hydrogène (% pds)	13.09	13.80	13.63	13.76	13.58	13.58	13.71	13.55
Ca (RMN) (% pds)	15.0	8.3	10.5	8.3	11.6	11.7	9.5	12.2
Ca (ndM) (% pds)	*16.6*	*8.0*	*10.5*	*8.2*	*10.9*	*11.0*	*9.1*	*11.7*
Cp (ndM) (% pds)	*61.6*	*63.2*	*62.6*	*63.1*	*64.7*	*62.7*	*62.9*	*63.2*
Cn (ndM) (% pds)	*21.8*	*28.8*	*27.0*	*28.7*	*24.4*	*26.3*	*28.1*	*25.0*
Cétane PIR	56.6	60.6	58.7	60.2	58.7	58.6	59.6	58.5
Distillation simulée								
0 % pds (°C)	160	166	153.9	160.1	175.2	165.9	164.5	173.8
5 % pds (°C)	219	215	216.5	216.7	227.9	218.5	217.3	220.6
10 % pds (°C)	245	235	237.5	236.9	249.9	239.7	237.9	241.3
20 % pds (°C)	272	261	265.2	264.0	276.5	267.2	265.4	267.8
30 % pds (°C)	290	279	283.0	282.2	293.6	285.0	283.3	285.2
40 % pds (°C)	304	293	297.2	296.3	307.4	299.2	297.5	299.2
50 % pds (°C)	317	306	309.3	308.7	319.1	311.5	309.4	311.6
60 % pds (°C)	330	320	322.3	322.3	331.4	324.3	322.9	324.2
70 % pds (°C)	344	335	335.8	335.8	344.1	338.1	336.4	338.0
80 % pds (°C)	359	352	352.1	351.8	359.0	354.3	352.6	354.2
90 % pds (°C)	376	372	371.1	371.7	377.4	373.0	372.1	372.6
95 % pds (°C)	386	382	383.0	383.7	388.6	384.9	383.9	384.4
100 % pds (°C)	404	406	403.4	404.9	406.8	405.6	404.2	404.3

Tableau A. 3 – Résultats du test U806-947 (cont.)

Test **Point**		**947** **1**	**947** **2**	**947** **3**	**947** **4**	**947** **5**	**947** **6**	**947** **7**
Spectrométrie de masse								
Paraffines (% pds)	41.9	41.8	40.9	40.7	40.9	41.4	41.2	41.3
Monocycloparaffines (% pds)	17.3	21.5	18.7	20.9	18.9	18.4	19.8	18.4
Di-tricycloparaffines (% pds)	10.6	14.6	12.2	14.5	12.0	11.8	13.6	11.8
Alkylbenzènes (% pds)	7.9	12.9	13.8	12.5	13.5	13.7	12.9	13.4
Indanes et tétralines (% pds)	3.5	6.1	7.7	6.7	7.1	7.8	7.3	7.3
Dinaphténobenzènes (% pds)	1.4	0.5	1.8	1.3	1.5	1.8	1.5	1.6
Naphtalènes (% pds)	4.8	1.2	1.8	1.5	2.4	1.9	1.6	2.4
Acénaphtènes (% pds)	2.0	1.1	2.2	1.4	2.4	2.0	1.6	2.4
Acénaphtylènes (% pds)	1.3	0.3	0.7	0.4	0.9	0.7	0.4	0.9
Phenanthrènes (% pds)	1.3	0.0	0.1	0.1	0.3	0.2	0.1	0.3
Benzothiophènes (% pds)	5.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1
Dibenzothiophènes (% pds)	3.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.3	0.0	0.1
Polyaromatiques (% pds)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Saturés (% pds)	*69.8*	*77.9*	*71.8*	*76.1*	*71.8*	*71.6*	*74.6*	*71.5*
Monoaromatiques (% pds)	*12.8*	*19.5*	*23.3*	*20.5*	*22.1*	*23.3*	*21.7*	*22.3*
Diaromatiques (% pds)	*8.1*	*2.6*	*4.7*	*3.3*	*5.7*	*4.6*	*3.6*	*5.7*
Triaromatiques+ (% pds)	*9.3*	*0.0*	*0.2*	*0.1*	*0.4*	*0.5*	*0.1*	*0.5*
Soufrés (% pds)	*8.0*	*0.0*	*0.1*	*0.0*	*0.1*	*0.3*	*0.0*	*0.2*
Eau Karl Fisher (mg/kg)		20	54	129	41	43	386	44
Poids moléculaire (g/mol) (API extended)	*237*	*232*	*233*	*234*	*242*	*235*	*234*	*235*

Tableau A. 3 – Résultats du test U806-947 (cont.)

Test	**947**	**947**	**947**	**947**	**947**	**947**
Point	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**
Bilan	806-0092	806-0093	806-0094	806-0098	806-0099	806-0100
N° LIMS	0607144	0607221	0607381	0607853	0607957	0608146
	0803100					
Charge	GO + 3.13% ethyldecanoate			GO + 1.94% gaïacol		
Age du catalyseur (h)	1110	1256	1406	1862	1982	2102
Pression totale (bar rel.)	50.1	50.0	29.7	49.6	49.6	30.2
VVH (h^{-1})	1.003	0.494	0.509	0.978	0.489	0.498
T (°C)	329.9	329.9	330.0	330.1	330.1	330.1
H2/HC sortie (Nl/l)	415.0	420.0	254.0	401.0	401.0	242.0
Densité d15/4	0.8379	0.8352	0.8379	0.8393	0.8371	0.8397
Indice de réfraction n20	1.4657	1.4635	1.4661	1.4663	1.4645	1.4670
Soufre (ppm pds)	692	70	368	347	59	230
Azote (ppm pds)	*31.3*	*1.8*	*47.0*	*22.8*	*1.7*	*41.1*
Hydrogène (% pds)	13.60	13.72	13.57	13.57	13.67	13.54
Ca (RMN) (% pds)	11.7	9.2	11.0	12.0	10.6	11.3
Ca (ndM) (% pds)	*10.9*	*9.2*	*11.7*	*11.1*	*9.6*	*13.0*
Cp (ndM) (% pds)	*64.0*	*63.6*	*64.4*	*62.6*	*62.7*	*60.2*
Cn (ndM) (% pds)	*25.1*	*27.2*	*24.0*	*26.3*	*27.7*	*26.8*
Cétane PIR	58.8	59.6	58.7	58.6	59.4	58.5
Distillation simulée						
0 % pds (°C)	163	158.5	160.0	149.6	158.7	166.4
5 % pds (°C)	213	208.6	212.1	216.5	216.6	218.2
10 % pds (°C)	239	234.1	237.7	237.4	237.1	239.4
20 % pds (°C)	267	262.3	266.0	265.8	265.0	267.4
30 % pds (°C)	286	281.5	284.8	283.9	282.9	285.3
40 % pds (°C)	300	296.0	299.0	298.1	296.8	299.4
50 % pds (°C)	313	308.8	311.1	310.3	309.2	311.8
60 % pds (°C)	326	322.6	324.6	323.5	322.8	235.2
70 % pds (°C)	339	336.2	339.0	337.4	336.9	339.4
80 % pds (°C)	356	352.6	355.6	353.6	353.0	355.5
90 % pds (°C)	375	372.9	374.5	372.5	372.3	374.2
95 % pds (°C)	387	384.5	386.3	384.2	384.0	385.7
100 % pds (°C)	406	405.0	406.8	403.5	404.1	405.4

Tableau A. 3 – Résultats du test U806-947 (cont.)

Test **Point**	**947** **8**	**947** **9**	**947** **10**	**947** **11**	**947** **12**	**947** **13**
Spectrométrie de masse						
Paraffines (% pds)	42.6	42.2	44.8	41.5	41.4	41.4
Monocycloparaffines (% pds)	17.3	18.7	17.7	18.8	19.8	18.5
Di-tricycloparaffines (% pds)	11.6	13.2	11.3	11.7	13.3	11.8
Alkylbenzènes (% pds)	13.6	12.9	13.0	13.9	13.1	13.7
Indanes et tétralines (% pds)	7.7	7.2	6.6	7.7	7.2	7.2
Dinaphténobenzènes (% pds)	1.8	1.6	1.2	1.6	1.4	1.4
Naphtalènes (% pds)	1.9	1.7	2.0	1.6	1.4	2.1
Acénaphtènes (% pds)	2.2	1.8	2.4	2.4	1.9	2.8
Acénaphtylènes (% pds)	0.8	0.6	0.7	0.6	0.4	0.8
Phenanthrènes (% pds)	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2
Benzothiophènes (% pds)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Dibenzothiophènes (% pds)	0.3	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1
Polyaromatiques (% pds)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Saturés (% pds)	*71.5*	*74.1*	*73.8*	*72.0*	*74.5*	*71.7*
Monoaromatiques (% pds)	*23.1*	*21.7*	*20.8*	*23.2*	*21.7*	*22.3*
Diaromatiques (% pds)	*4.9*	*4.1*	*5.1*	*4.6*	*3.7*	*5.7*
Triaromatiques+ (% pds)	*0.5*	*0.1*	*0.3*	*0.2*	*0.1*	*0.3*
Soufrés (% pds)	*0.3*	*0.0*	*0.1*	*0.1*	*0.0*	*0.1*
Eau Karl Fisher (mg/kg)	30	24	25	34	27	27
Poids moléculaire (API extended) (g/mol)	*235*	*232*	*235*	*234*	*234*	*220*

Tableau A. 4 – Résultats du test U806-986

Test		**986**	**986**	**986**	**986**	**986**	**986**	**986**
Point	**Charge**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
Bilan		806-0102	806-0103	806-0104	806-105	806-0106	806-0107	806-108
N° LIMS		701937	702190	702447	702683	703164	703313	703462
Charge	GO	GO			GO+ 0.5%O sous forme CO			GO
Age du catalyseur (h)		133	257	385	553	697	817	913
Pression totale (bar rel.)		49.5	49.8	29.9	49.4	49.5	29.7	29.7
VVH (h-1)		0.481	0.962	0.495	0.504	0.986	0.506	0.508
T (°C)		329.7	329.7	330.0	329.8	330.0	330.0	330.0
H2/HC sortie (Nl/l)		410.0	374.0	239.0	395.0	396.0	221.0	233.0
Densité d15/4	0.8537	0.8329	0.8382	0.8384	0.8364	0.8398	0.8400	0.8384
Indice de réfraction n20	1.4758	1.4616	1.4655	1.466	1.464	1.4666	1.4671	1.466
Soufre (ppm pds)	13500	18	207	120	97	1058	787	79
Azote (ppm pds)	127	0.5	8.9	21.3	0.9	29.5	48.8	18.7
Hydrogène (% pds)	13.09	13.77	13.6	13.58	13.7	13.56	13.54	13.6
Ca (RMN) (% pds)	15.0	8.7	10.7	11.2	10.2	11.6	13.2	11.5
Ca (ndM) (% pds)	*16.6*	*7.7*	*10.4*	*11.2*	*9.1*	*11.3*	*12.1*	*11.3*
Cp (ndM) (% pds)	*61.6*	*63.5*	*63.0*	*63.3*	*63.1*	*62.3*	*62.7*	*62.9*
Cn (ndM) (% pds)	*21.8*	*28.8*	*26.6*	*25.5*	*27.8*	*26.3*	*25.2*	*25.7*
Cétane PIR	56.6	60.3	58.8	58.7	59.6	58.6	58.3	58.8
Distillation simulée								
0 % pds (°C)	160	130.2	157.9	158.5	160.0	159.5	160.7	159.5
5 % pds (°C)	219	206.4	217.1	216.4	216.0	215.7	215.6	215.2
10 % pds (°C)	245	230.7	237.9	237.7	237.0	236.7	237.1	236.6
20 % pds (°C)	272	258	265.4	265.2	265.5	264.4	264.6	263.7
30 % pds (°C)	290	277.7	283.7	282.8	283.6	282.3	282.2	281.4
40 % pds (°C)	304	293	298.4	297.1	298.1	296.7	296.4	295.5
50 % pds (°C)	317	307.7	311.0	309.4	310.9	309.5	309	307.7
60 % pds (°C)	330	321.7	324.6	322.7	324.1	322.4	322	320.9
70 % pds (°C)	344	335.4	338.2	336.7	337.7	336.3	336.1	334.6
80 % pds (°C)	359	351.5	355.1	353.4	354.3	352.7	352.5	351.2
90 % pds (°C)	376	372.9	374.7	372.4	373.8	371.3	371.1	370.4
95 % pds (°C)	386	384.5	386.1	384.0	385.3	382.7	382.5	382
100 % pds (°C)	404	404.8	405.3	404.8	405.1	402	402.2	402.3

Tableau A. 4 – Résultats du test U806-986 (cont.)

Test **Point**		**986** **1**	**986** **2**	**986** **3**	**986** **4**	**986** **5**	**986** **6**	**986** **7**
Spectrométrie de masse								
Paraffines (% pds)	41.9	41.6	39.5	43.5	42	42.5	41.8	42
Monocycloparaffines (% pds)	17.3	21.3	20.0	18.5	19.4	18.9	18.2	19.3
Di-tricycloparaffines (% pds)	10.6	14.5	12.4	11.6	13.1	11.4	11.2	11.8
Alkylbenzènes (% pds)	7.9	12.4	13.7	12.5	12.7	13.4	14.1	13.2
Indanes et tétralines (% pds)	3.5	6.1	7.8	6.9	7.3	7.5	7.5	7
Dinaphténobenzènes (% pds)	1.4	1.1	1.8	1.4	1.7	1.4	1.2	1.1
Naphtalènes (% pds)	4.8	1.2	1.6	2	1.5	1.6	2.2	2
Acénaphtènes (% pds)	2.0	1.4	2.4	2.6	1.7	2	2.5	2.6
Acénaphtylènes (% pds)	1.3	0.3	0.6	0.7	0.4	0.6	0.7	0.7
Phenanthrènes (% pds)	1.3	0	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2
Benzothiophènes (% pds)	5.0	0	0	0	0	0.1	0.1	0.1
Dibenzothiophènes (% pds)	3.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4	0.3	0
Polyaromatiques (% pds)	0.0	0	0	0	0	0	0	0
Saturés (% pds)	*69.8*	*77.4*	*71.9*	*73.6*	*74.5*	*72.8*	*71.2*	*73.1*
Monoaromatiques (% pds)	*12.8*	*19.6*	*23.3*	*20.8*	*21.7*	*22.3*	*22.8*	*21.3*
Diaromatiques (% pds)	*8.1*	*2.9*	*4.6*	*5.3*	*3.6*	*4.2*	*5.4*	*5.3*
Triaromatiques+ (% pds)	*9.3*	*0.1*	*0.2*	*0.3*	*0.2*	*0.7*	*0.6*	*0.3*
Soufrés (% pds)	*8.0*	*0.1*	*0.1*	*0.1*	*0.1*	*0.5*	*0.4*	*0.1*
Eau Karl Fisher (mg/kg)		27	22	43	18	30	23	24
Poids moléculaire (g/mol) (API extended)	*237*	*231*	*235*	*234*	*235*	*233*	*233*	*232*

Tableau A. 4 – Résultats du test U806-986 (cont.)

Test **Point**	**986** **9**	**986** **10**	**986** **11**	**986** **12**	**986** **13**
Bilan N° LIMS	806-0110 704929	806-0111 705297	806-0112 705298	806-0113 705365	806-0114 705522
Charge	GO	GO+ 0.5%O sous forme CO2			GO
Age du catalyseur (h)	147	267	435	555	675
Pression totale (bar rel.)	49.2	49.2	49.4	29.9	50.0
VVH (h^{-1})	0.517	0.523	1.009	0.492	0.486
T (°C)	330.1	330.1	330.1	330.1	330.0
H2/HC sortie (Nl/l)	388.0	368.0	401.0	242.0	406.0
Densité d15/4	0.8345	0.8361	0.8401	0.8399	0.8355
Indice de réfraction n20	1.4626	1.4639	1.4668	1.4671	1.4633
Soufre (ppm pds)	18	100	1086	698	19
Azote (ppm pds)	0.3	0.455	29.0	45.0	0.4
Hydrogène (% pds)	13.73	13.67	13.54	13.53	13.73
Ca (RMN) (% pds)	8.5	10	11.5	12.5	9.4
Ca (ndM) (% pds)	*8.3*	*9.4*	*11.5*	*12.0*	*8.6*
Cp (ndM) (% pds)	*62.9*	*62.8*	*62.3*	*63.1*	*63.0*
Cn (ndM) (% pds)	*28.8*	*27.9*	*26.3*	*24.8*	*28.4*
Cétane PIR	60	59.43	58.5	58.39	59.83
Distillation simulée					
0 % pds (°C)	146.9	150.4	163	163.1	157.2
5 % pds (°C)	211.4	213.5	216.6	217.6	215.7
10 % pds (°C)	234.2	235.4	237.5	238.4	237.2
20 % pds (°C)	260.3	261.7	264.7	265.9	264.2
30 % pds (°C)	278.9	280	282.5	283.6	282
40 % pds (°C)	293.1	294.1	296.9	298.1	296.1
50 % pds (°C)	306.7	306.9	309.5	310.5	308.8
60 % pds (°C)	320.6	320.8	322.3	323.5	322.4
70 % pds (°C)	334.2	334.3	336.3	337.4	335.9
80 % pds (°C)	350.6	350.5	352.7	353.8	352.1
90 % pds (°C)	371.1	370.7	371.6	372.6	372.1
95 % pds (°C)	383.1	382.1	383.4	383.9	383.5
100 % pds (°C)	412.1	402.2	408	403.8	404.5

Tableau A. 4 – Résultats du test U806-986 (cont.)

Test **Point**	**986** **9**	**986** **10**	**986** **11**	**986** **12**	**986** **13**
Spectrométrie de masse					
Paraffines (% pds)	41	42.3	41.5	41	41.5
Monocycloparaffines (% pds)	20.7	19.9	18.7	18.3	20.4
Di-tricycloparaffines (% pds)	13.7	13.3	12.1	11.9	14.1
Alkylbenzènes (% pds)	13.4	13	13.7	14.4	12.8
Indanes et tétralines (% pds)	7	6.9	7.8	8	6.8
Dinaphténobenzènes (% pds)	1	1.2	1.7	1.4	1.1
Naphtalènes (% pds)	1.3	1.4	1.7	2	1.4
Acénaphtènes (% pds)	1.6	1.6	1.8	2.1	1.5
Acénaphtylènes (% pds)	0.3	0.3	0.6	0.6	0.3
Phenanthrènes (% pds)	0	0.1	0.2	0.1	0.1
Benzothiophènes (% pds)	0	0	0	0	0
Dibenzothiophènes (% pds)	0	0	0.2	0.2	0
Polyaromatiques (% pds)	0	0	0	0	0
Saturés (% pds)	*75.4*	*75.5*	*72.3*	*71.2*	*76.0*
Monoaromatiques (% pds)	*21.4*	*21.1*	*23.2*	*23.8*	*20.7*
Diaromatiques (% pds)	*3.2*	*3.3*	*4.1*	*4.7*	*3.2*
Triaromatiques+ (% pds)	*0.0*	*0.1*	*0.4*	*0.3*	*0.1*
Soufrés (% pds)	*0.0*	*0.0*	*0.2*	*0.2*	*0.0*
Eau Karl Fisher (mg/kg)	24	34	24	44	24
Poids moléculaire (g/mol) (API extended)	*231*	*231*	*233*	*234*	*233*

Tableau A. 5 – Résultats du test U806-1020

Test Point	Charge	1020 1	1020 2	1020 3	1020 4	1020 5
Bilan N° LIMS		806-0119 0708044	806-0120 0708273	806-0121 0708381	806-0122 0708547 0803099	806-0123 0708655
Charge	GO	GO	GO+0.5%O sous forme de gaïacol			GO
Age du catalyseur (h)		103	283	403	523	643
Pression totale (bar rel.)		49.6	49.6	50.4	29.6	49.5
VVH (h-1)		0.478	0.492	0.987	0.496	0.503
T (°C)		330.1	329.9	329.9	329.9	330.1
H2/HC sortie (Nl/l)		415.0	396.0	408.0	231.0	392.0
Densité d15/4	0.8537	0.8324	0.8331	0.8382	0.8381	0.8347
Indice de réfraction n20	1.4758	1.4611	1.4616	1.4655	1.4651	1.4627
Soufre (ppm pds)	13500	8.7	7.9	198	105	19
Azote (ppm pds)	127	<0.4	<0.4	8.0	18.6	0.4
Hydrogène (% pds)	13.09	13.79	13.78	13.61	13.61	13.75
Ca (RMN) (% pds)	15.0	7.2	8.6	10.6	11.4	8.7
Ca (ndM) (% pds)	*16.6*	*7.2*	*7.6*	*10.5*	*10.0*	*8.4*
Cp (ndM) (% pds)	*61.6*	*63.4*	*63.0*	*62.7*	*61.8*	*62.5*
Cn (ndM) (% pds)	*21.8*	*29.4*	*29.4*	*26.8*	*28.1*	*29.1*
Cétane PIR	56.6	60.72	60.25	58.58	58.32	59.94
Distillation simulée						
0 % pds (°C)	160	139.7	137.4	149.7	131.6	148.6
5 % pds (°C)	219	207.5	207.6	216.1	213.4	211.5
10 % pds (°C)	245	230.6	231.4	237.4	234.7	233.5
20 % pds (°C)	272	257.4	258.1	264.6	261.8	259.5
30 % pds (°C)	290	276.9	277.2	282.4	280.8	277.8
40 % pds (°C)	304	292.3	291.5	296.3	295.1	291.6
50 % pds (°C)	317	306.8	304.9	308.6	307.3	304.3
60 % pds (°C)	330	321.2	319.1	322.3	320.9	318.7
70 % pds (°C)	344	336.2	333.6	337.0	335.5	333.2
80 % pds (°C)	359	352.4	350.3	354.1	352.3	350.4
90 % pds (°C)	376	372.9	370.9	372.9	371.3	370.4
95 % pds (°C)	386	383.0	381.7	383.8	381.7	381.2
100 % pds (°C)	404	404.6	406.1	407.7	402.3	406.4

Tableau A. 5 – Résultats du test U806-1020 (cont.)

Test **Point**	**Charge**	**1020** **1**	**1020** **2**	**1020** **3**	**1020** **4**	**1020** **5**
Spectrométrie de masse						
Paraffines (% pds)	41.9	40	40.5	42.7	42.5	42
Monocycloparaffines (% pds)	17.3	22.3	22.2	18.5	18.9	20.9
Di-tricycloparaffines (% pds)	10.6	15.8	15.4	11.9	11.7	14.1
Alkylbenzènes (% pds)	7.9	12.5	12.2	13.6	13.6	12.6
Indanes et tétralines (% pds)	3.5	6.1	6.1	7.6	7.1	6.6
Dinaphténobenzènes (% pds)	1.4	0.7	0.8	1.4	1.1	0.9
Naphtalènes (% pds)	4.8	1.2	1.3	1.5	2.1	1.3
Acénaphtènes (% pds)	2.0	1.2	1.2	2.1	2.2	1.3
Acénaphtylènes (% pds)	1.3	0.2	0.3	0.6	0.7	0.3
Phenanthrènes (% pds)	1.3	0	0	0.1	0.1	0
Benzothiophènes (% pds)	5.0	0	0	0	0	0
Dibenzothiophènes (% pds)	3.0	0	0	0	0	0
Polyaromatiques (% pds)	0.0	0	0	0	0	0
Saturés (% pds)	*69.8*	*78.1*	*78.1*	*73.1*	*73.1*	*77.0*
Monoaromatiques (% pds)	*12.8*	*19.3*	*19.1*	*22.6*	*21.8*	*20.1*
Diaromatiques (% pds)	*8.1*	*2.6*	*2.8*	*4.2*	*5.0*	*2.9*
Triaromatiques+ (% pds)	*9.3*	*0.0*	*0.0*	*0.1*	*0.1*	*0.0*
Soufrés (% pds)	*8.0*	*0.0*	*0.0*	*0.0*	*0.0*	*0.0*
Eau Karl Fisher (mg/kg)		64	37	38	39	43
Poids moléculaire (g/mol) *(API extended)*	*237*	*230*	*230*	*233*	*232*	*230*

Tableau A. 6 – Résultats du test U806-1032

Test **Point**	**Charge**	**1032** **1**	**1032** **2**	**1032** **3**	**1032** **4**	**1032** **5**	**1032** **6**
Bilan		806-0124	806-0125	806-0126	806-0127	806-0128	806-0129
N° LIMS		709511	709591	709777	709778	709868	710014
Charge	GO	GO	GO+ 0.03%O sous forme CO	GO+ 0.05%O sous forme CO	GO+ 0.1%O sous forme CO	GO+ 0.2%O sous forme CO	GO+ 0.1%O sous forme CO2
Age du catalyseur (h)		103	199	319	415	511	655
Pression totale (bar rel.)		50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
VVH (h-1)		0.994	0.986	0.991	0.982	0.990	1.002
T (°C)		330.0	330.0	330.0	330.0	330.0	330.0
H2/HC sortie (Nl/l)		402.0	398.0	395.0	409.0	396.0	392.0
Densité d15/4	0.8537	0.8382	0.8386	0.8388	0.839	0.8394	0.8392
Indice de réfraction n20	1.4758	1.4655	1.4658	1.4659	1.4661	1.4664	1.4663
Soufre (ppm pds)	13500	221	328	388	518	747	411
Azote (ppm pds)	127	6.7	13.8	15.7	19.8	25.4	19.3
Hydrogène (% pds)	13.09	13.62	13.6	13.59	13.58	13.6	13.6
Ca (RMN) (% pds)	15.0	10.6	9.4	10.6	10.4	11.7	10.4
Ca (ndM) (% pds)	*16.6*	*10.5*	*10.8*	*10.8*	*11.0*	*11.2*	*11.3*
Cp (ndM) (% pds)	*61.6*	*62.7*	*62.5*	*62.6*	*62.5*	*62.6*	*62.2*
Cn (ndM) (% pds)	*21.8*	*26.8*	*26.7*	*26.6*	*26.4*	*26.2*	*26.4*
Cétane PIR	56.6	58.7	58.6	58.5	58.4	58.4	58.2
Distillation simulée							
0 % pds (°C)	160	154.2	155.9	156.2	157	156.8	158.4
5 % pds (°C)	219	214.8	214.3	215.3	215.5	215.6	214.8
10 % pds (°C)	245	235.9	235.2	236.2	236	236.3	235.9
20 % pds (°C)	272	263.7	263.1	264.8	263	263.4	262.7
30 % pds (°C)	290	281.7	281.3	282.7	281.4	281.9	280.5
40 % pds (°C)	304	295.9	295.6	296.9	295.8	296.6	294.6
50 % pds (°C)	317	308.6	308.4	309.7	308.4	309.3	306.6
60 % pds (°C)	330	322.5	322.2	323.5	322.6	323.5	320.1
70 % pds (°C)	344	337.7	337.4	338.2	337.3	338.2	334.5
80 % pds (°C)	359	354.7	354.3	354.7	354.2	354.9	351.4
90 % pds (°C)	376	373.4	373	373.1	372.9	373.4	370.4
95 % pds (°C)	386	384	383.5	383.2	383.1	383.5	381.3
100 % pds (°C)	404	405.5	404.7	402.8	403.5	403.8	404.3

Tableau A. 6 – Résultats du test U806-1032 (cont.)

Test **Point**	**Charge**	**1032** **1**	**1032** **2**	**1032** **3**	**1032** **4**	**1032** **5**	**1032** **6**
Spectrométrie de masse							
Paraffines (% pds)	41.9	44	44.1	42.4	42.8	42	41.7
Monocycloparaffines (% pds)	17.3	18	17.9	18.4	18.8	18.6	18.8
Di-tricycloparaffines (% pds)	10.6	11.8	11.6	11.6	11.7	11.6	11.7
Alkylbenzènes (% pds)	7.9	12.8	12.8	14.7	14.4	14.8	14.8
Indanes et tétralines (% pds)	3.5	7.2	7.3	7.4	7.1	7.4	7.4
Dinaphténobenzènes (% pds)	1.4	1.7	1.7	1	1	1.1	1.1
Naphtalènes (% pds)	4.8	1.6	1.6	1.7	1.6	1.7	1.7
Acénaphtènes (% pds)	2.0	2.1	2.1	2	1.8	1.8	2
Acénaphtylènes (% pds)	1.3	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6
Phenanthrènes (% pds)	1.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Benzothiophènes (% pds)	5.0	0	0	0	0	0	0
Dibenzothiophènes (% pds)	3.0	0	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1
Polyaromatiques (% pds)	0.0	0	0	0	0	0	0
Saturés (% pds)	*69.8*	*73.8*	*73.6*	*72.4*	*73.3*	*72.2*	*72.2*
Monoaromatiques (% pds)	*12.8*	*21.7*	*21.8*	*23.1*	*22.5*	*23.3*	*23.3*
Diaromatiques (% pds)	*8.1*	*4.4*	*4.4*	*4.3*	*4.0*	*4.1*	*4.3*
Triaromatiques+ (% pds)	*9.3*	*0.1*	*0.2*	*0.2*	*0.2*	*0.4*	*0.2*
Soufrés (% pds)	*8.0*	*0.0*	*0.1*	*0.1*	*0.1*	*0.3*	*0.1*
Eau Karl Fisher (mg/kg)		27	25	20	23	20	<10
Poids moléculaire (g/mol) *(API extended)*	*237*	*233*	*233*	*234*	*233*	*233*	*231*

Tableau A. 6 – Résultats du test U806-1032 (cont.)

Test **Point**	**1032** **7**	**1032** **8**	**1032** **9**	**1032** **10**	**1032** **11**
Bilan N° LIMS	806-0130 800325	806-0131 800376	806-0132 800633	806-0133 800648	806-0134 800782
Charge	GO+ 0.1%O sous forme CO	GO+ 0.1%O sous forme CO	GO+ 0.1%O sous forme CO	GO	GO+ 0.3%O sous forme CO
Age du catalyseur (h)	795	891	1035	1155	1239
Pression totale (bar rel.)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
VVH (h-1)	1.007	0.734	0.498	0.998	0.996
T (°C)	330.0	330.0	330.0	330.0	330.0
H2/HC sortie (Nl/l)	399.0	404.0	381.0	399.0	395.0
Densité d15/4	0.8392	0.8382	0.8365	0.8368	0.8396
Indice de réfraction n20	1.4663	1.4655	1.4641	1.4658	1.4665
Soufre (ppm pds)	575	264	68	231	900
Azote (ppm pds)	23.6	10.7	1.4	12.3	28.8
Hydrogène (% pds)	13.6	13.6	13.7	13.6	13.6
Ca (RMN) (% pds)	10.6	9.1	9.4	10.3	11.7
Ca (ndM) (% pds)	*11.2*	*10.6*	*9.4*	*12.0*	*11.4*
Cp (ndM) (% pds)	*62.6*	*62.6*	*62.7*	*65.2*	*62.2*
Cn (ndM) (% pds)	*26.2*	*26.8*	*28.0*	*22.8*	*26.4*
Cétane PIR	58.5	58.7	59.3	58.6	58.4
Distillation simulée					
0 % pds (°C)	160	158.6	152.1	157.9	158
5 % pds (°C)	215.9	215.5	214.3	215.4	214.3
10 % pds (°C)	237.3	236.1	235.4	236.9	235.5
20 % pds (°C)	264.7	263.6	262.6	264.2	262.9
30 % pds (°C)	282.3	281.4	280.7	282	280.9
40 % pds (°C)	296.3	295.5	294.8	296	295.2
50 % pds (°C)	308.8	307.9	307.3	308.4	307.8
60 % pds (°C)	322.2	321.7	321.2	322	321.2
70 % pds (°C)	337	336.8	336	336.8	336.3
80 % pds (°C)	353.8	353.9	353.1	353.8	353.2
90 % pds (°C)	372.1	372.8	372	372.3	371.4
95 % pds (°C)	382.5	383.8	382.9	382.9	382
100 % pds (°C)	402.5	405.2	413.6	409.5	406.8

Tableau A. 6 – Résultats du test U806-1032 (cont.)

Test **Point**	**1032** **7**	**1032** **8**	**1032** **9**	**1032** **10**	**1032** **11**
Spectrométrie de masse					
Paraffines (% pds)	42	41.7	40.6	42.1	42
Monocycloparaffines (% pds)	18.7	19.1	20.7	18.6	18.6
Di-tricycloparaffines (% pds)	11.6	12	13	11.7	11.5
Alkylbenzènes (% pds)	14.8	14.6	14.2	14.7	14.8
Indanes et tétralines (% pds)	7.4	7.5	7.3	7.5	7.5
Dinaphténobenzènes (% pds)	1.1	1.1	0.9	1.1	1.1
Naphtalènes (% pds)	1.6	1.6	1.4	1.6	1.7
Acénaphtènes (% pds)	1.9	1.8	1.5	2.1	1.7
Acénaphtylènes (% pds)	0.6	0.5	0.4	0.6	0.6
Phenanthrènes (% pds)	0.1	0.1	0	0	0.1
Benzothiophènes (% pds)	0	0	0	0	0
Dibenzothiophènes (% pds)	0.2	0	0	0	0.4
Polyaromatiques (% pds)	0	0	0	0	0
Saturés (% pds)	*72.3*	*72.8*	*74.3*	*72.4*	*72.1*
Monoaromatiques (% pds)	*23.3*	*23.2*	*22.4*	*23.3*	*23.4*
Diaromatiques (% pds)	*4.1*	*3.9*	*3.3*	*4.3*	*4.0*
Triaromatiques+ (% pds)	*0.3*	*0.1*	*0.0*	*0.0*	*0.5*
Soufrés (% pds)	*0.2*	*0.0*	*0.0*	*0.0*	*0.4*
Eau Karl Fisher (mg/kg)	27	26	18	18	24
Poids moléculaire (g/mol) *(API extended)*	*233*	*233*	*232*	*233*	*232*

Tableau A. 7 – Résultats du test U806-1043

Test **Point**	**Charge**	**1043** **1**	**1043** **2**	**1043** **3**	**1043** **4**	**1043** **5**
Bilan		806-0135	806-0136	806-0137	806-0138	806-0139
N° LIMS		801273	801436	801511	801570	801902
Charge	GO	GO	GO+ 0.05%O sous forme CO2	GO+ 0.2%O sous forme CO2	GO+ 0.3%O sous forme CO2	GO+ 0.5%O sous forme CO2
Age du catalyseur (h)		101	209	317	437	521
Pression totale (bar rel.)		50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
VVH (h-1)		1.027	0.981	1.015	0.988	1.000
T (°C)		330.0	330.0	330.0	330.0	330.0
H2/HC sortie (Nl/l)		396.0	396.0	392.0	409.0	434.0
Densité d15/4	0.8537	0.8386	0.8387	0.8391	0.8394	0.8397
Indice de réfraction n20	1.4758	1.4658	1.4658	1.4662	1.4664	1.4665
Soufre (ppm pds)	13500	225	275	464	612	832
Azote (ppm pds)	127	8.3	12.9	18.2	22.4	25.7
Hydrogène (% pds)	13.09	13.61	13.6	13.6	13.6	13.58
Ca (RMN) (% pds)	15.0	10.6	11.0	10.5	12	12
Ca (ndM) (% pds)	*16.6*	*10.4*	*10.6*	*11.0*	*11.1*	*11.1*
Cp (ndM) (% pds)	*61.6*	*63.7*	*62.7*	*62.9*	*62.9*	*62.8*
Cn (ndM) (% pds)	*21.8*	*25.9*	*26.7*	*26.1*	*26.0*	*26.1*
Cétane PIR	56.6	58.8		58.6	58.6	58.5
Distillation simulée						
0 % pds (°C)	160	170.5	164.7	164.7	164.6	164.9
5 % pds (°C)	219	222.2	217.5	217.6	218.1	218.2
10 % pds (°C)	245	243.3	238.2	238.9	239.3	239.6
20 % pds (°C)	272	271.2	265.9	266.5	266.7	267.3
30 % pds (°C)	290	288.7	283.8	284.4	284.8	285.3
40 % pds (°C)	304	302.8	298	298.6	298.9	299.5
50 % pds (°C)	317	315.4	310.4	311.1	311.7	312.2
60 % pds (°C)	330	328.1	323.6	324.1	324.5	324.9
70 % pds (°C)	344	341.2	336.8	337.2	337.6	338
80 % pds (°C)	359	358.7	353.8	354.2	354.4	356
90 % pds (°C)	376	378.2	374	374.3	374.2	376.6
95 % pds (°C)	386	389.8	386	385.9	385.7	388.4
100 % pds (°C)	404	409.2	409.7	406.3	405.2	412

Tableau A. 7 – Résultats du test U806-1043 (cont.)

Test **Point**	**Charge**	**1043** **1**	**1043** **2**	**1043** **3**	**1043** **4**	**1043** **5**
Spectrométrie de masse						
Paraffines (% pds)	41.9	43	43.2	42.4	37.5	37.5
Monocycloparaffines (% pds)	17.3	18.2	18.1	17.8	23.3	23.3
Di-tricycloparaffines (% pds)	10.6	11.5	11.4	11.3	12	12
Alkylbenzènes (% pds)	7.9	13.8	13.8	14.3	13.8	13.8
Indanes et tétralines (% pds)	3.5	7.7	7.7	8.1	7.6	7.6
Dinaphténobenzènes (% pds)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.5	1.5
Naphtalènes (% pds)	4.8	1.6	1.6	1.7	1.6	1.6
Acénaphtènes (% pds)	2.0	2	2	2	1.7	1.7
Acénaphtylènes (% pds)	1.3	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7
Phenanthrènes (% pds)	1.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Benzothiophènes (% pds)	5.0	0	0	0	0	0
Dibenzothiophènes (% pds)	3.0	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
Polyaromatiques (% pds)	0.0	0	0	0	0	0
Saturés (% pds)	*69.8*	*72.7*	*72.7*	*71.5*	*72.8*	*72.8*
Monoaromatiques (% pds)	*12.8*	*22.9*	*22.9*	*23.8*	*22.9*	*22.9*
Diaromatiques (% pds)	*8.1*	*4.2*	*4.2*	*4.4*	*4.0*	*4.0*
Triaromatiques+ (% pds)	*9.3*	*0.2*	*0.2*	*0.3*	*0.3*	*0.3*
Soufrés (% pds)	*8.0*	*0.1*	*0.1*	*0.2*	*0.2*	*0.2*
Eau Karl Fisher (mg/kg)		25	49	16	24	22
Poids moléculaire (g/mol) *(API extended)*	*237*	*239*	*234*	*235*	*235*	*236*

Tableau A. 7 – Résultats du test U806-1043 (cont.)

Test **Point**	**1043** **6**	**1043** **7**	**1043** **8**
Bilan	806-0140	806-0141	806-0142
N° LIMS	801931	801992	802107
Charge	GO	GO+ 1.16% acide propanoïque	GO+ 3.13%ethyldecanoate
Age du catalyseur (h)	713	809	905
Pression totale (bar rel.)	50.0	50.0	50.0
VVH (h-1)	0.998	1.012	0.998
T (°C)	330.0	330.0	330.0
H2/HC sortie (Nl/l)	403.0	381.0	397.0
Densité d15/4	0.8386	0.8394	0.8372
Indice de réfraction n20	1.4657	1.4663	1.4652
Soufre (ppm pds)	187	579	546
Azote (ppm pds)	10.5	23.1	25.1
Azote basique (ppm pds)			
Hydrogène (% pds)	13.62	13.59	13.6
Ca (RMN) (% pds)	10.4	10.7	10.5
Ca (ndM) (% pds)	*10.5*	*10.9*	*10.8*
Cp (ndM) (% pds)	*62.8*	*62.8*	*63.3*
Cn (ndM) (% pds)	*26.7*	*26.3*	*25.8*
Cétane PIR	58.8	58.6	58.9
Distillation simulée			
0 % pds (°C)	165.7	166.4	148.6
5 % pds (°C)	218.1	218.5	205.1
10 % pds (°C)	239.2	239.8	232.4
20 % pds (°C)	266.8	267.3	260.7
30 % pds (°C)	284.6	285.1	280.2
40 % pds (°C)	298.7	299.3	294.9
50 % pds (°C)	311.2	312	307.8
60 % pds (°C)	324.2	324.7	322
70 % pds (°C)	337.1	337.7	336.5
80 % pds (°C)	354.9	355.6	353.7
90 % pds (°C)	376	376.3	373.3
95 % pds (°C)	387.9	388.1	385.4
100 % pds (°C)	410.8	410.6	414.2

Tableau A. 7 – Résultats du test U806-1043 (cont.)

Test **Point**	**1043** **6**	**1043** **7**	**1043** **8**
Spectrométrie de masse			
Paraffines (% pds)	43.6	39.4	44.2
Monocycloparaffines (% pds)	18.2	20.5	17
Di-tricycloparaffines (% pds)	11.6	11.9	11
Alkylbenzènes (% pds)	13.5	14.4	14
Indanes et tétralines (% pds)	7.4	8	7.8
Dinaphténobenzènes (% pds)	1.4	1.5	1.4
Naphtalènes (% pds)	1.5	1.6	1.6
Acénaphtènes (% pds)	2.1	1.8	2
Acénaphtylènes (% pds)	0.6	0.7	0.7
Phenanthrènes (% pds)	0.1	0.1	0.1
Benzothiophènes (% pds)	0	0	0
Dibenzothiophènes (% pds)	0	0.1	0.2
Polyaromatiques (% pds)	0	0	0
Saturés (% pds)	*73.4*	*71.8*	*72.2*
Monoaromatiques (% pds)	*22.3*	*23.9*	*23.2*
Diaromatiques (% pds)	*4.2*	*4.1*	*4.3*
Triaromatiques+ (% pds)	*0.1*	*0.2*	*0.3*
Soufrés (% pds)	*0.0*	*0.1*	*0.2*
Eau Karl Fisher (mg/kg)	15	13	22
Poids moléculaire (API extended) (g/mol)	*235*	*236*	*231*

Tableau A. 8 – Résultats du test U085-032

Run **Point**	**32** **1**	**32** **4**	**32** **5**	**32** **6**
Bilan N° LIMS Charge	9 0803371 GO	20 0803372 GO+ 2.4% EtOH	33 0803373 GO+ 2.4% EtOH + 2.4%fraction	95 0803375 GO
Age du catalyseur (h) Pression totale (bar rel.) VVH (h^{-1}) T (°C) H_2/HC sortie (Nl/l)	96 50.0 1.06 330 400	168 50.0 1.06 330 400	288 50.0 0.98 330 400	600 50.0 1.01 330 400
Densité d15/4 Indice de réfraction n20 Soufre (ppm pds) Azote (ppm pds) Hydrogène (% pds) *Ca (ndM) (% pds)* *Cp (ndM) (% pds)* *Cn (ndM) (% pds)*	0.8405 1.4666 308 8.9 13.6 *10.2* *63.0* *26.8*	0.8403 1.4663 294 9.2 13.63 *9.8* *63.0* *27.2*	0.8401 1.4659 373 12.0 13.65 *9.2* *62.8* *26.7*	0.8406 1.4665 316 10.4 13.62 *10.0* *62.7* *27.3*
Cétane PIR	60.5	60.8	60.7	60.3
Distillation simulée 0 % pds (°C) 5 % pds (°C) 10 % pds (°C) 20 % pds (°C) 30 % pds (°C) 40 % pds (°C) 50 % pds (°C) 60 % pds (°C) 70 % pds (°C) 80 % pds (°C) 90 % pds (°C) 95 % pds (°C) 100 % pds (°C)	 208.9 241.8 257.4 277.9 292.5 305.6 317.8 329 341.7 357.5 375.1 386.3 407.7	 213.8 245.8 260.8 280.7 294.4 306.9 319.3 330.1 342.7 358.3 375.6 386.7 408.7	 213.1 245.4 260.0 280.0 293.9 306.7 319.0 330.0 342.6 358.3 375.7 386.8 409.2	 209.2 241.3 257.1 277.6 292.3 305.5 317.6 328.9 341.7 357.5 375.4 386.7 412.4
Poids moléculaire (g/mol) *(API extended)*	*243*	*245*	*245*	*243*

Annexe C – Chromatogrammes GC-FID des charges et des recettes hydrotraitées

Les charges additivées et les recettes hydrotraitées ont été analysées par chromatographie gazeuse avec détection à ionisation de flamme (GC-FID). Les conditions d'analyse ont été spécifiées dans la section II.2.5.

Les figures suivantes montrent les chromatogrammes obtenus pour chaque charge additivée ainsi que pour la recette hydrotraitée sous la condition la moins sévère, T=330ºC, P=50bar, VVH=1h^{-1}.

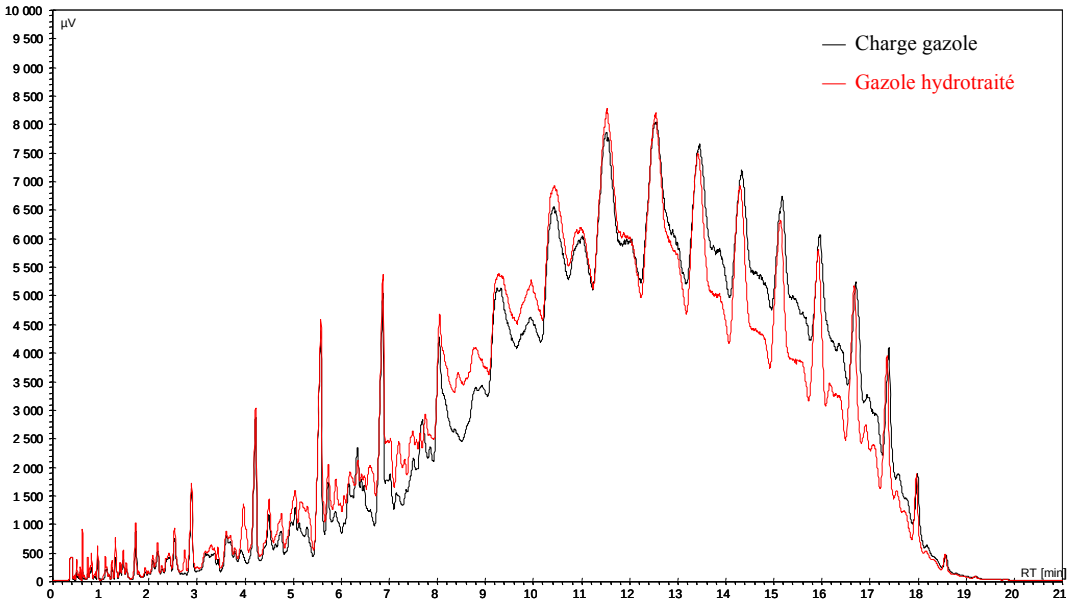


Figure A. 5 - Charge GO vs. Recette GO hydrotraitée à T=330ºC, P=50 bar, VVH=1 h^{-1}

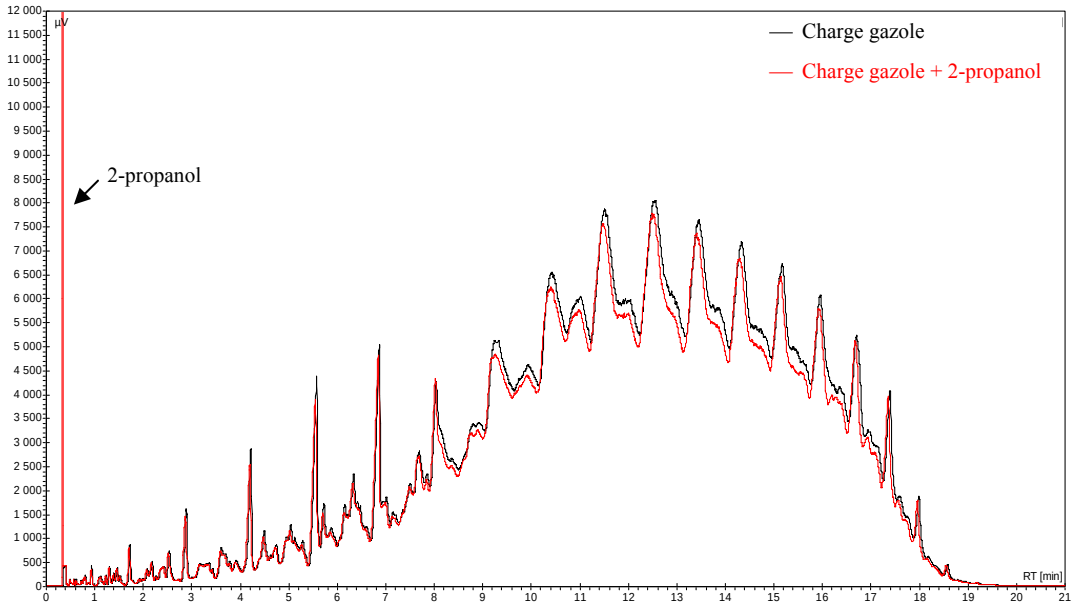


Figure A. 6 - Charge GO vs. Charge GO + 1.88% 2-propanol

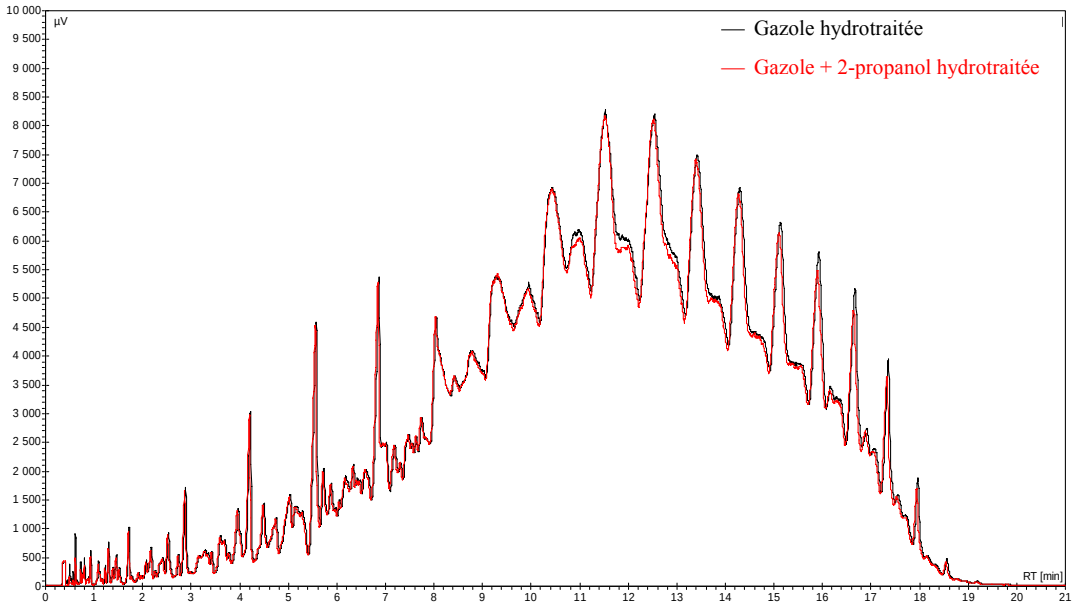


Figure A. 7 - GO HDT vs. GO + 1.88% 2-propanol HDT à T=330ºC, P=50 bar, VVH=1 h^{-1}

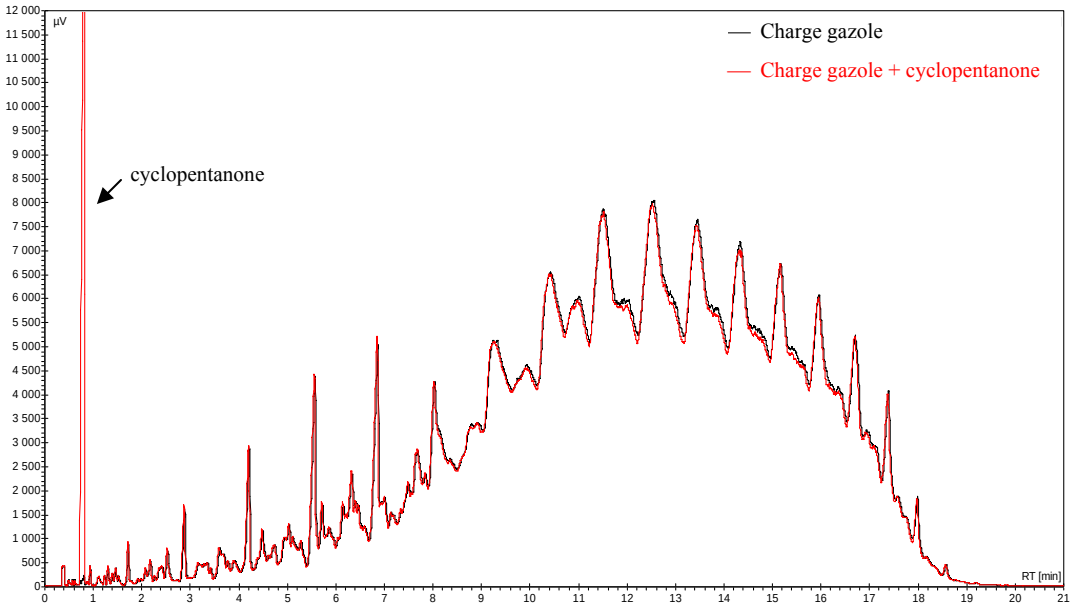


Figure A. 8 - Charge GO vs. Charge GO + 2.63% cyclopentanone

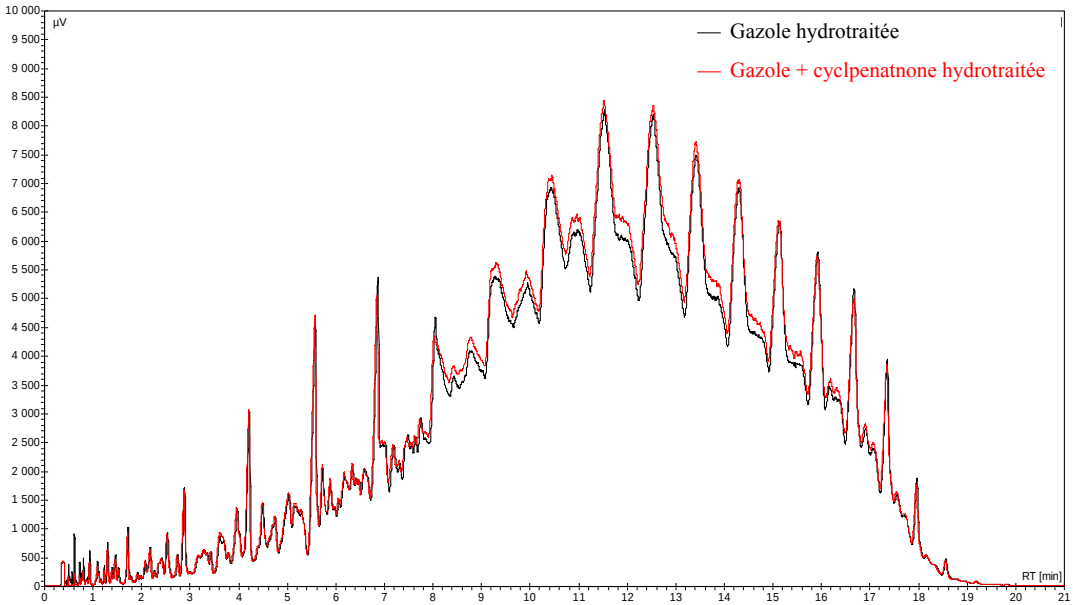


Figure A. 9 - GO HDT vs. GO + 2.63% cyclopentanone HDT à T=330ºC, P=50 bar, VVH=1 h^{-1}

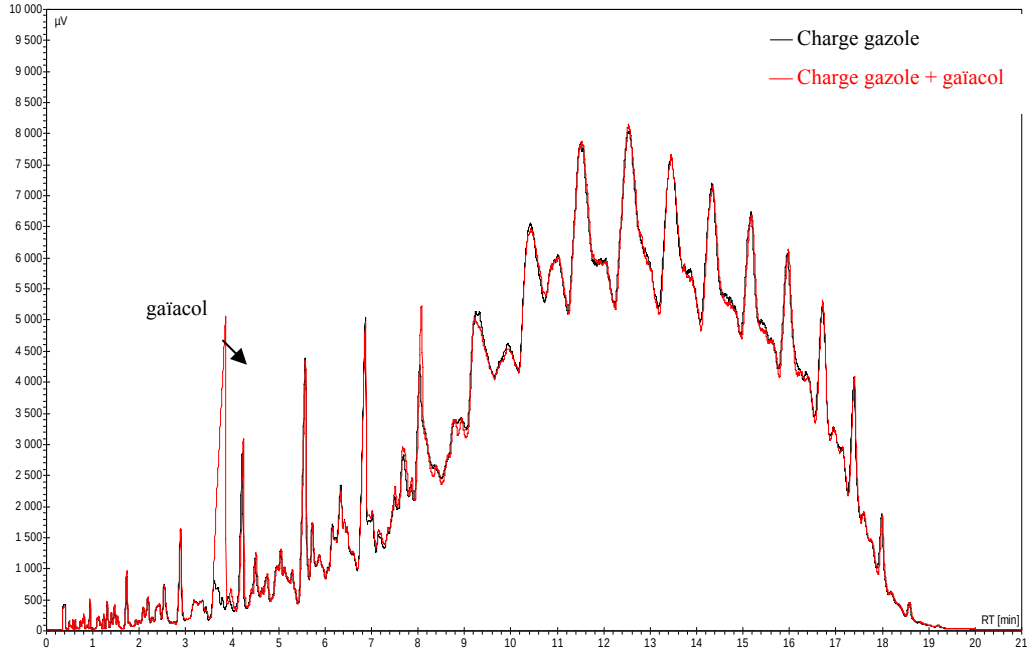


Figure A. 10 - Charge GO vs. Charge GO + 1.94% gaïacol

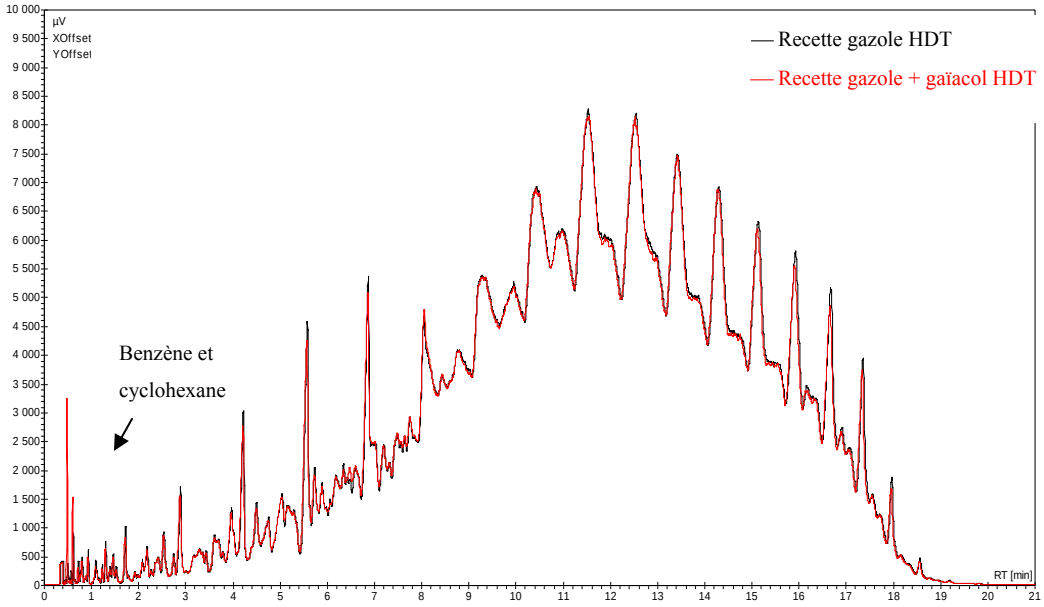


Figure A. 11 - GO HDT vs. GO + 1.94% gaïacol HDT à T=330ºC, P=50 bar, VVH=1 h^{-1}

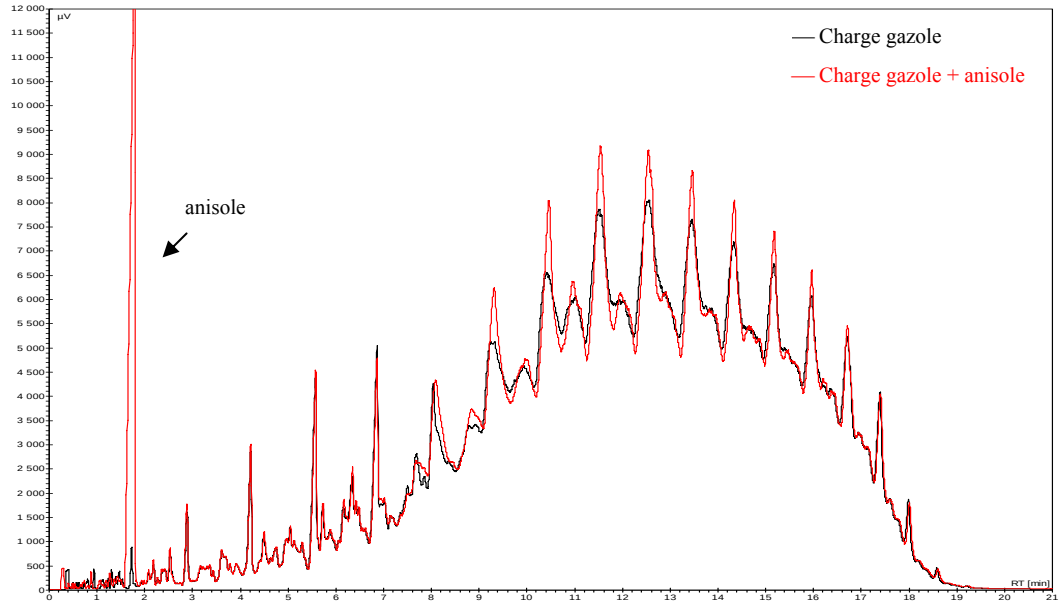


Figure A. 12 - Charge GO vs. Charge GO + 3.38% anisole

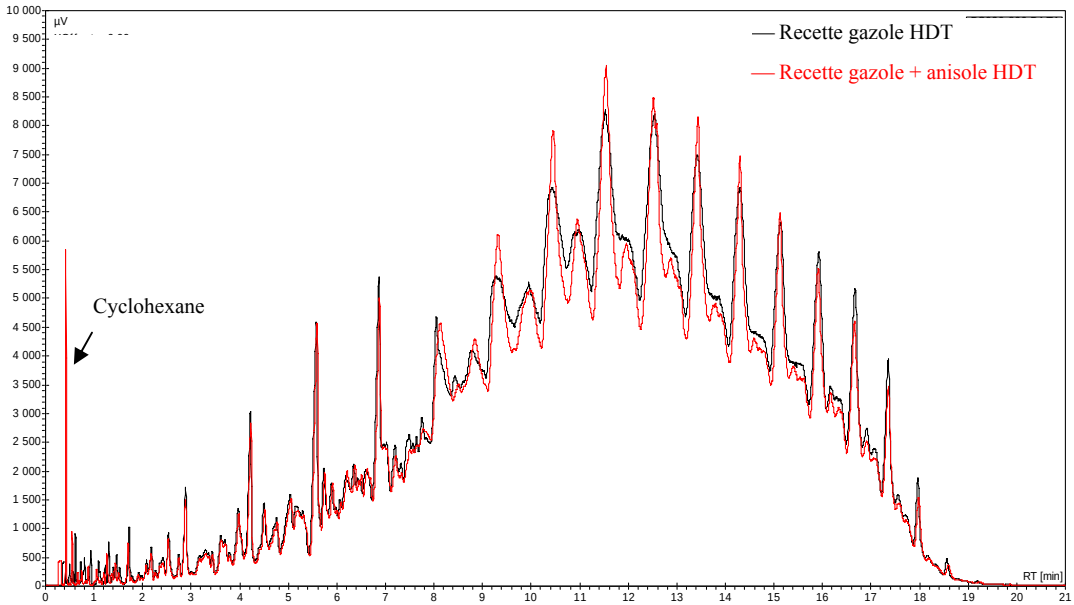


Figure A. 13 - GO HDT vs. GO + 3.38% anisole HDT à T=330ºC, P=50 bar, VVH=1 h^{-1}

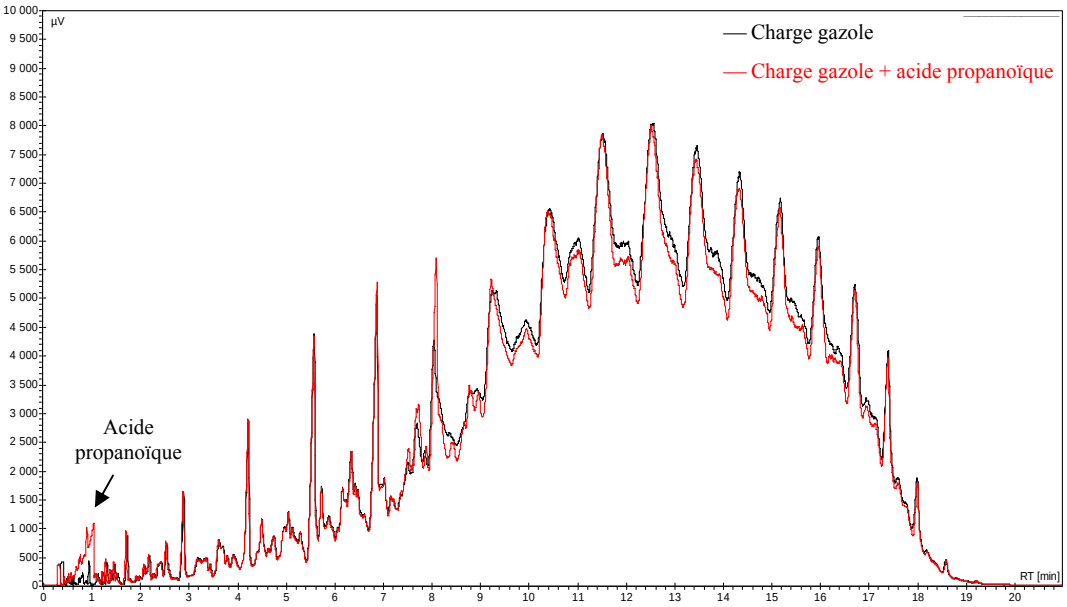


Figure A. 14 - Charge GO vs. Charge GO + 1.16% acide propanoïque

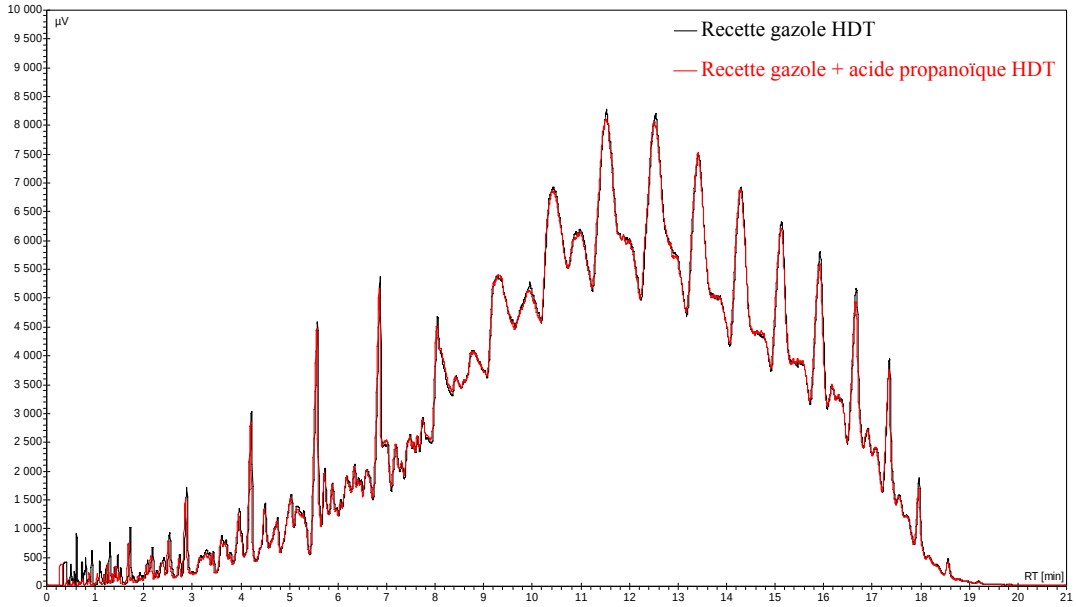


Figure A. 15 - GO HDT vs. GO + 1.16% acide propanoïque HDT à T=330ºC, P=50 bar, VVH=1 h^{-1}

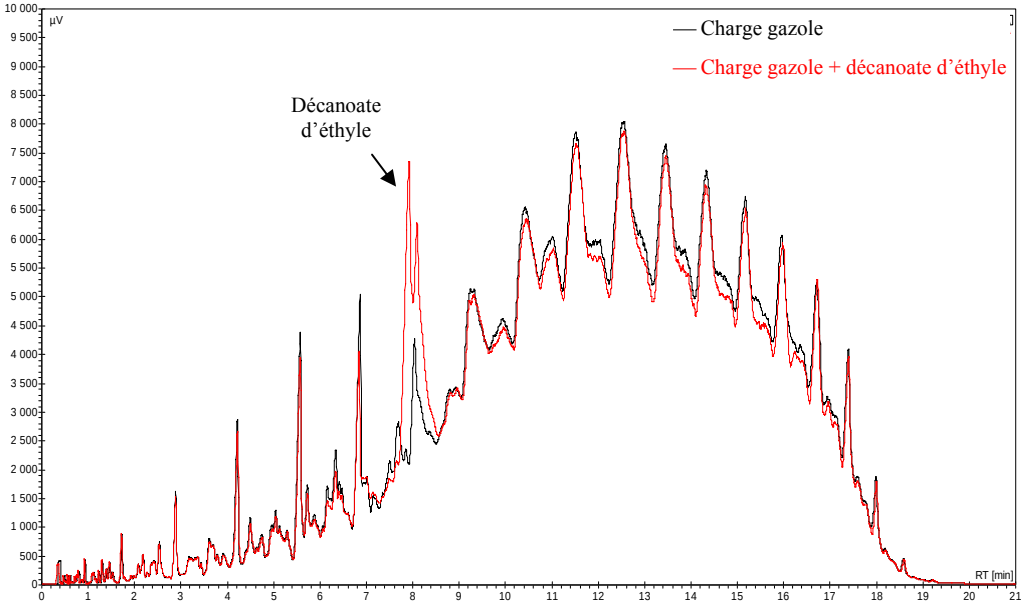


Figure A. 16 - Charge GO vs. Charge GO + 3.13%ethyldecanoate

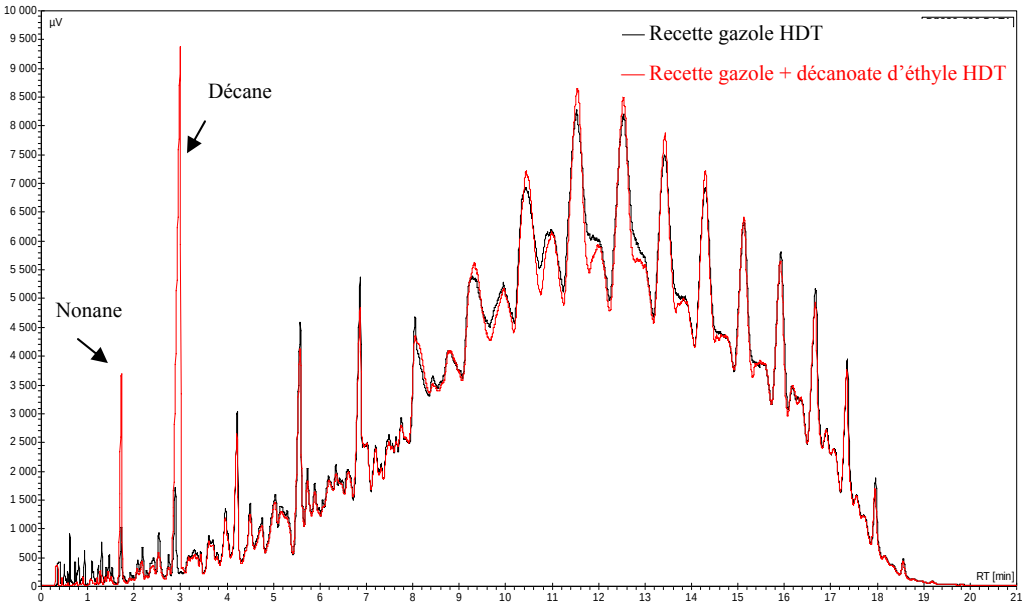


Figure A. 17 - GO HDT vs. GO + 3.13%ethyldecanoate HDT à P=50, VVH=1

Annexe D – Chromatogrammes GCxGC des charges et des recettes hydrotraitées

Le gazole et les charges additivées, ainsi que les recettes d'hydrotraitement des charges additivées avec du gaïacol, de l'anisole et du décanoate d'éthyle ont été analysés par chromatographie gazeuse bidimensionnelle, ce qui a permis d'identifier (GCxGC-FID) et de quantifier (GCxGC-TOF) les produits de réaction des composés oxygénés modèles (Figures A.18 à A.23).

Les analyses ont été effectuées 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

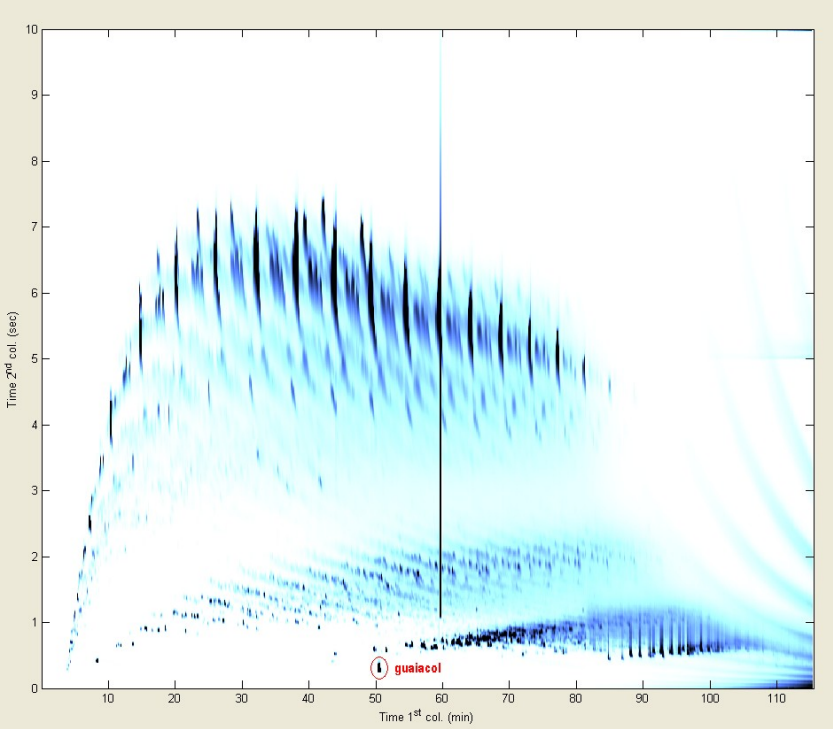


Figure A. 18 - Charge gazole additivée avec du gaïacol

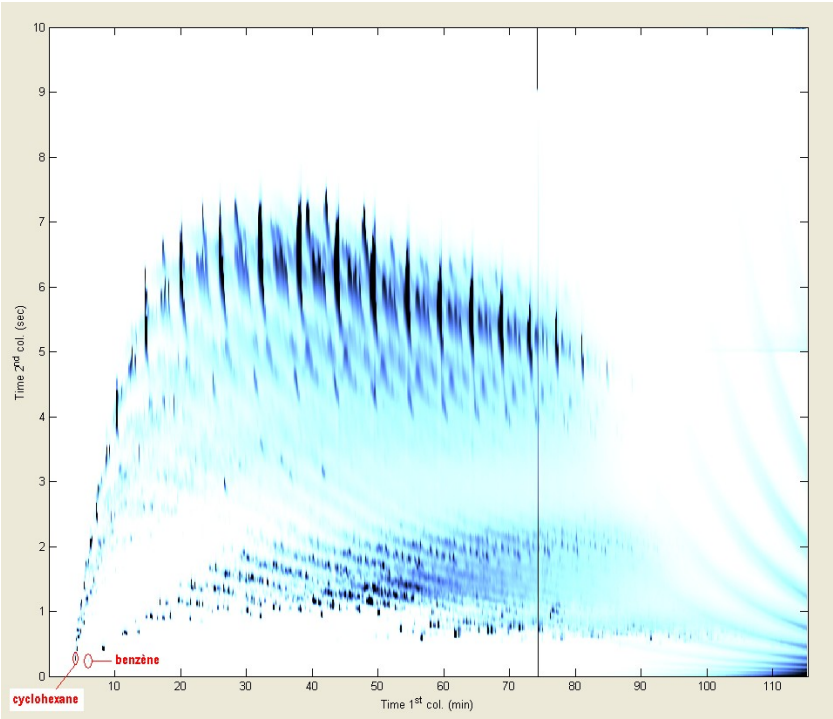


Figure A. 19 - Recette d'hydrotraitement du gazole additivée avec du gaïacol

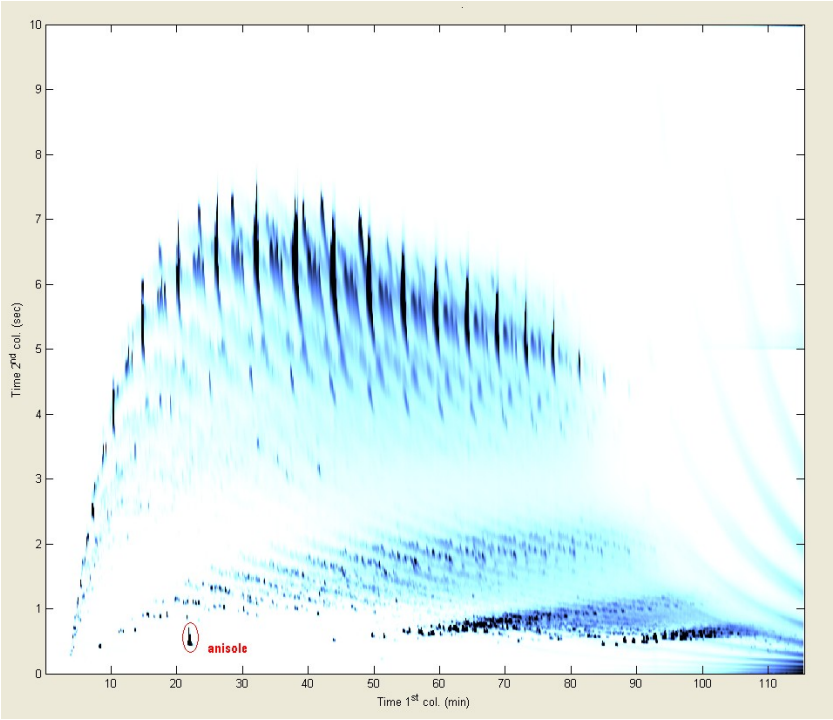


Figure A. 20 - Charge gazole additivée avec de l'anisole

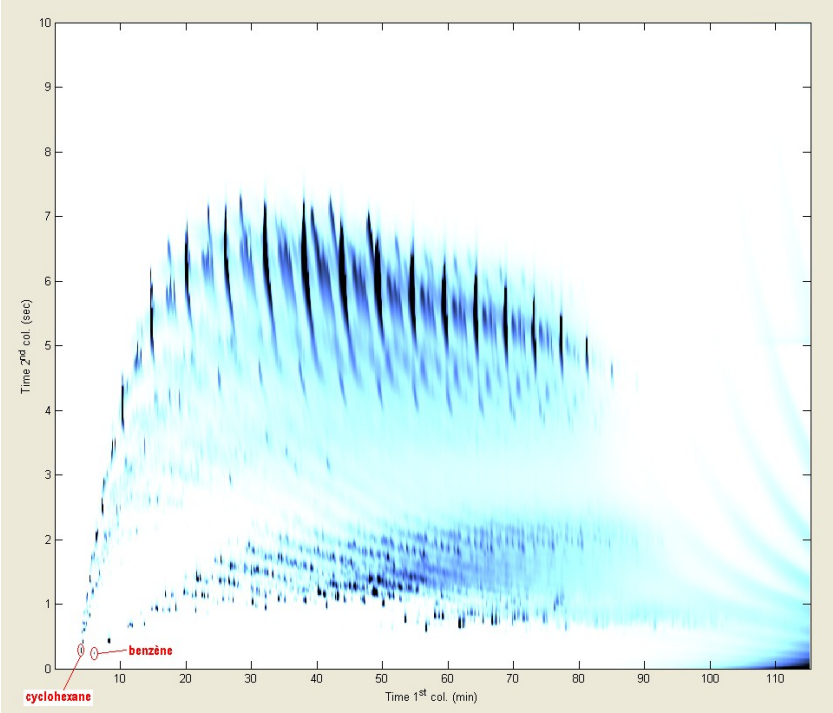


Figure A. 21 - Recette d'hydrotraitement du gazole additivée avec de l'anisole

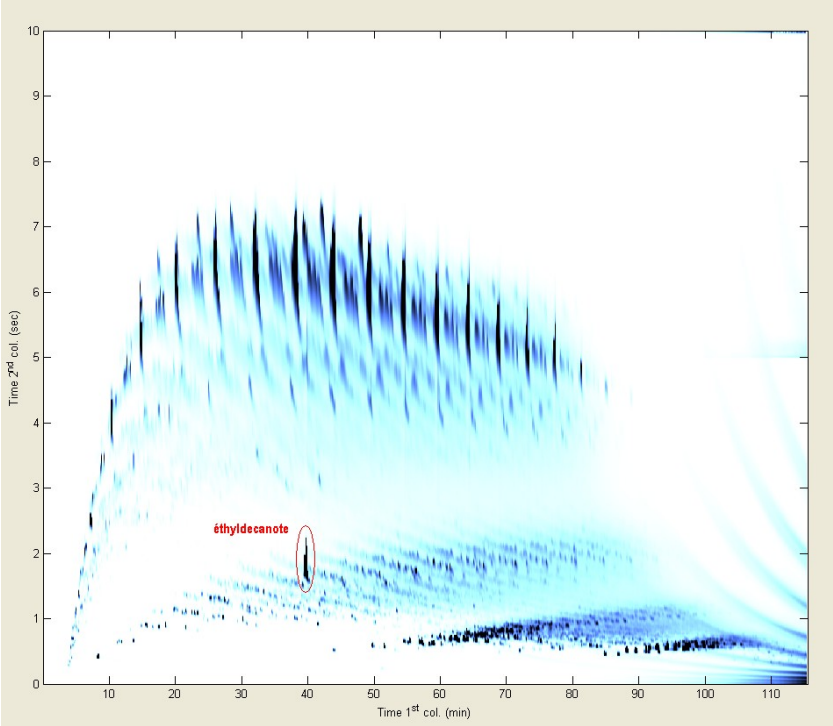


Figure A. 22 - Charge gazole additivée avec de l'éthyldécanoate

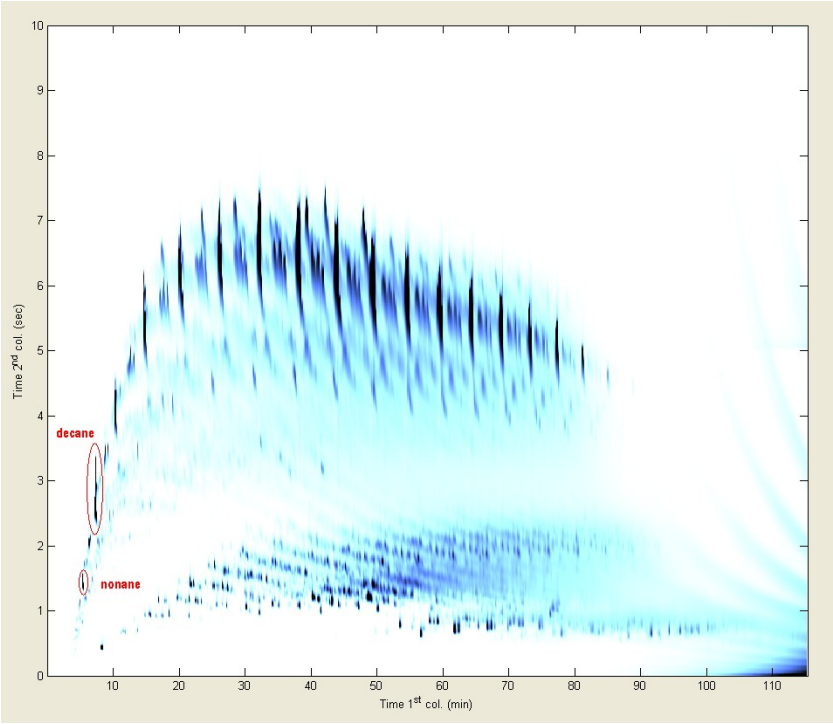


Figure A. 23 - Recette d'hydrotraitement du gazole additivée avec de l'éthyldécanoate

Les tableaux suivants présentent les résultats de quantification des produits de réaction de l'HDO de l'anisole, du gaïacol (benzène et cyclohexane), et du décanoate d'éthyle (nonane et décane).

Tableau A. 9 –Quantification des produits d'HDO de l'anisole

	Concentration (%pds)
Phénol	0
Benzène	0,0095
Cyclohexane	0,2717
Cyclohexène	0

Tableau A. 10 –Quantification des produits d'HDO du gaïacol

	Concentration (%pds)
Phénol	0
Benzène	0,0036
Cyclohexane	0,2211
Cyclohexène	0

Tableau A. 11 –Quantification des produits d'HDO du décanoate d'éthyle

	Concentration (%pds)
Décanoate d'éthyle	0
Decanol	0
Décane	1.63
Acide décanoïque	0
Nonane	0.22

Annexe E – Bilans molaires

Les bilans ont été effectués selon les équations présentées dans le Tableau A. 12 :

Tableau A. 12 – Équations de bilan

Bilan global	$m_{charge}+m_{H2}^{e}=m_{liq}+m_{gaz}+m_{H2S}+m_{NH3}$
Pertes	$perte=\left(m_{liq}+m_{gaz}+m_{H2S}+m_{NH3}\right)-\left(m_{charge}+m_{H2}^{e}\right)$
Masse H2 entrée	$m_{H2}^{e}=\frac{V_{H2}^{e}}{V_M}M(H_2)$
Bilan C	$m_{Ci}=\frac{(\%C_i^s)\times V_{gaz}^s}{V_M}M(C_i)$
Bilan S	$m_{H2S}=\frac{(\%S^e)\times m_{charge}-(\%S^s)\times m_{liq}}{M(S)}M(H_2S)$
Bilan N	$m_{NH3}=\frac{(\%N^e)\times m_{charge}-(\%N^s)\times m_{liqtot}}{M(N)}M(NH_3)$
Concentration H_2 sortie	$C_{H2}^{S}=\frac{(\%H_2^s)\times V_{gaz}^s}{V_M}M(H_2)$
Consommation H2	$conso\ H2(g)=\frac{V_{H2}^{e}-\left(\%H_2\right)\times V_{gaz}^s}{V_M}M\left(H_2\right)$; $conso\ H2(g/h)=\frac{Vconso\ H2(g)}{\Delta t}$
Bilan H global	$\left(\%H_2\right)\times m_{charge}+\frac{V_{H2}^{e}}{V_M}M(H_2)=$ $=\left(\%H_2\right)\times m_{liq}+\frac{(\%H_2^s)\times V_{gaz}^s}{V_M}M(H_2)+\frac{m_{H2S}}{M(H_2S)}\times 2\times M(H_2)+\frac{m_{NH3}}{M(NH_3)}\times 3M(H_2)$
Correction de température	$V^N=V\frac{273}{273+T_{amb}}$

Tous les bilans obtenus bouclent expérimentalement à moins de 2%pds de gain ou perte. Il a été considéré que la chute de la balance était le paramètre expérimental possédant l'incertitude la plus élevée. Les bilans ont été bouclés à zéro en calculant le débit d'entrée par minimisation des pertes, de façon itérative.

Les bilans molaires ont été effectués pour tous les points expérimentaux. Seuls les bilans correspondants aux résultats discutés dans la section II.3.1 seront ici présentés.

Tableau A. 13 – Données expérimentaux bilans

Test	**-**	**986**	**947**	**1020**	**1043**	**1043**	**32**
Point		**2**	**2**	**3**	**7**	**8**	**5**
Bilan	-	806-0103	806-0086	806-0121	806-0141	806-0142	85-33
Charge		GO	GO + 3.38% anisole	GO+0.5% O sous forme de gaïacol	GO + 1.16% acide propanoïque	GO + 3.13% ethyldecanoate	GO + 2.4% fraction d'huile 220-400Da
Volume catalyseur	cc	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	4.3
d charge	g/cc	0.854	0.858	0.858	0.855	0.854	0.81
Δt bilan	h	12	12	12.0	12	12	3
WI i	g	1545.0	2900.0	2853	1876	1354	0
WI f	g	1051.0	2401.0	2345	1372	843	12.3
liq tot	g	489.6	487.1	503.7	497.2	500.0	12.2
H2 entrée (15°C)	l/h	21.6	25.8	24.4	22.7	23.2	2.0
FQ i	l	50612.5	7988.0	5967.2	5620.7	7678.0	0
FQ f	l	50842.5	8231.0	6220.0	5865.0	7938.6	8.8
Temp. ambiante	ºC	27.0	24.5	22.2	21.6	25.0	18.0
METHANE	%v/v	0.022	1.163	0.656	0.225	0.206	0.121
ETHANE	%v/v	0.013	0.012	0.012	0.282	0.640	1.221
PROPANE	%v/v	0.012	0.012	0.011	0.308	0.013	0.037
ISOBUTANE	%v/v	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002
1-BUTENE	%v/v	0	0	0	0	0	0
N.BUTANE	%v/v	0.006	0.006	0.005	0.010	0.005	0.024
TRANS-2-BUTENE	%v/v	0.001	0.001	0	0	0	0
CIS-2-BUTENE	%v/v	0.002	0.002	0	0	0	0
ISOPENTANE	%v/v	0	0	0.0009	0.008	0.002	0.003
1-PENTENE	%v/v	0	0.001	0	0	0	0
N.PENTANE	%v/v	0	0.001	0.001	0.019	0.003	0.011
SOMME DES C6	%v/v	0	0.000	0.041	0.048	0.004	0.017
SOMME DES C7	%v/v	0	0	0	0	0	0.005
SOMME DES C8 +	%v/v	0	0	0	0	0	0.009
CO	%v/v	n.d.	n.d.	0	0.063	0.034	0.008
N2	%v/v	0.014	0.036	0.030	0.030	0.090	41.163
CO2	%v/v	0	0	0	0.023	0.017	0.010
H2S	%v/v	1.918	1.657	1.585	1.134	1.646	0.015
H2	%v/v	98.01	97.107	97.66	97.87	97.338	57.343
Masse molaire		2.65	2.739	2.67	3.670	2.796	13.149

Les tableaux suivants présentent les bilans molaires pour chaque bilan mentionné précédemment.

Tableau A. 14 – Bilan molaire horaire global 806-0103 (HDT gazole non additivé)

débits molaires (mol/h)	Entrée gaz	Entrée liq	Sortie gaz	Sortie Liq
METHANE			1.67E-04	
ETHANE			1.01E-04	
PROPANE			9.66E-05	
1-BUTENE			9.74E-06	
ISOBUTANE			0.00E+00	
TRANS-2-BUTENE			4.71E-05	
N.BUTANE			9.39E-06	
CIS-2-BUTENE			1.56E-05	
ISOPENTANE			0.00E+00	
1-PENTENE			0.00E+00	
N.PENTANE			0.00E+00	
SOMME DES C6			0.00E+00	
SOMME DES C7			0.00E+00	
SOMME DES C8 +			0.00E+00	
CO			0.00E+00	
AIR			1.08E-04	
CO2			0.00E+00	
H2S			0.0170	
EAU			0.00E+00	
H2	0.914		7.60E-01	
NH3			3.47E-04	
Gazole		0.173		0.173
Débit molaire total (mol/h)	0.914	0.173	0.7782	0.173
Débit volumique (L/h à 15°C)	21.6		18.4	
Débit massique (g/h)	1.84	41.09	2.13	40.80

Tableau A. 15 – Bilan molaire horaire global 806-086 (HDT gazole +anisole)

débits molaires (mol/h)	Entrée gaz	Entrée liq	Sortie gaz	Sortie Liq
METHANE			9.61E-03	
ETHANE			9.92E-05	
PROPANE			9.89E-05	
1-BUTENE			1.09E-05	
ISOBUTANE			0.00E+00	
TRANS-2-BUTENE			5.20E-05	
N.BUTANE			1.17E-05	
CIS-2-BUTENE			1.99E-05	
ISOPENTANE			2.06E-06	
1-PENTENE			8.02E-06	
N.PENTANE			8.34E-06	
SOMME DES C6			0.00E+00	
SOMME DES C7			0.00E+00	
SOMME DES C8 +			0.00E+00	
CO			0.00E+00	
AIR			2.96E-04	
CO2			0.00E+00	
H2S			0.0162	
EAU			0.00E+00	
H2	1.090		8.02E-01	
NH3			3.49E-04	
Gazole dopé		0.172		0.172
Débit molaire total (mol/h)	1.090	0.172	0.8291	0.172
Débit volumique (L/h à 15°C)	25.77		19.6	
Débit massique (g/h)	2.20	40.74	2.34	40.59

Tableau A. 16 – Bilan molaire horaire global 806-0141 (HDT gazole + acide propanoïque)

débits molaires (mol/h)	Entrée gaz	Entrée liq	Sortie gaz	Sortie Liq
METHANE			1.93E-03	
ETHANE			2.42E-03	
PROPANE			2.64E-03	
1-BUTENE			1.68E-05	
ISOBUTANE			0.00E+00	
TRANS-2-BUTENE			8.63E-05	
N.BUTANE			0.00E+00	
CIS-2-BUTENE			0.00E+00	
ISOPENTANE			6.68E-05	
1-PENTENE			0.00E+00	
N.PENTANE			1.66E-04	
SOMME DES C6			4.08E-04	
SOMME DES C7			3.19E-05	
SOMME DES C8 +			0.00E+00	
CO			5.39E-04	
AIR			3.11E-02	
CO2			1.96E-04	
H2S			0.0174	
EAU			0.00E+00	
H2	0.960		8.08E-01	
NH3			3.22E-04	
Gazole dopé		0.182		0.181
Débit molaire total (mol/h)	0.960	0.182	0.8658	0.181
Débit volumique (L/h à 15°C)	22.7		20.5	
Débit massique (g/h)	1.94	43.21	2.53	42.62

Tableau A. 17 – Bilan molaire horaire global 806-0142 (HDT gazole +décanoate d'éthyle)

débits molaires (mol/h)	Entrée gaz	Entrée liq	Sortie gaz	Sortie Liq
METHANE			1.82E-03	
ETHANE			5.66E-03	
PROPANE			1.14E-04	
1-BUTENE			8.33E-06	
ISOBUTANE			0.00E+00	
TRANS-2-BUTENE			4.20E-05	
N.BUTANE			0.00E+00	
CIS-2-BUTENE			0.00E+00	
ISOPENTANE			1.40E-05	
1-PENTENE			0.00E+00	
N.PENTANE			2.29E-05	
SOMME DES C6			3.51E-05	
SOMME DES C7			2.90E-05	
SOMME DES C8 +			0.00E+00	
CO			3.03E-04	
AIR			7.94E-04	
CO2			1.51E-04	
H2S			0.0170	
EAU			0.00E+00	
H2	0.981		8.61E-01	
NH3			3.08E-04	
Gazole dopé		0.178		0.177
Débit molaire total (mol/h)	0.981	0.178	0.8877	0.177
Débit volumique (L/h à 15°C)	23.2		21.0	
Débit massique (g/h)	1.98	42.24	2.55	41.67

Tableau A. 18 – Bilan molaire horaire global 806-0121 (HDT gazole +gaïacol)

débits molaires (mol/h)	Entrée gaz	Entrée liq	Sortie gaz	Sortie Liq
METHANE			5.68E-03	
ETHANE			1.03E-04	
PROPANE			9.82E-05	
1-BUTENE			1.02E-05	
ISOBUTANE			0.00E+00	
TRANS-2-BUTENE			4.64E-05	
N.BUTANE			0.00E+00	
CIS-2-BUTENE			0.00E+00	
ISOPENTANE			7.47E-06	
1-PENTENE			0.00E+00	
N.PENTANE			1.21E-05	
SOMME DES C6			3.54E-04	
SOMME DES C7			0.00E+00	
SOMME DES C8 +			0.00E+00	
CO			0.00E+00	
AIR			2.58E-04	
CO2			0.00E+00	
H2S			0.0175	
EAU			0.00E+00	
H2	1.032		8.45E-01	
NH3			3.60E-04	
Gazole dopé		0.179		0.178
Débit molaire total (mol/h)	1.032	0.179	0.8693	0.178
Débit volumique (L/h à 15°C)	24.4		20.6	
Débit massique (g/h)	2.08	42.34	2.44	41.98

Tableau A. 19 – Bilan molaire horaire global U85-033 (HDT gazole + 2.4% fraction 220-400 Da)

débits molaires (mol/h)	Entrée gaz	Entrée liq	Sortie gaz	Sortie Liq
METHANE			1.47E-04	
ETHANE			1.48E-03	
PROPANE			4.43E-05	
1-BUTENE			2.42E-06	
ISOBUTANE			0.00E+00	
TRANS-2-BUTENE			2.89E-05	
N.BUTANE			0.00E+00	
CIS-2-BUTENE			0.00E+00	
ISOPENTANE			3.41E-06	
1-PENTENE			0.00E+00	
N.PENTANE			1.37E-05	
SOMME DES C6			2.05E-05	
SOMME DES C7			6.28E-06	
SOMME DES C8 +			1.08E-05	
CO			1.02E-05	
N2	0.043		4.99E-02	
CO2			1.19E-05	
H2S			0.0016	
EAU			0.00E+00	
H2	0.085		6.95E-02	
NH3			3.63E-05	
"Gazole"		0.017		0.016
Débit molaire total (mol/h)	0.128	0.017	0.1229	0.016
Débit volumique (L/h à 15°C)	3.024		2.9	
Débit massique (g/h)	1.37	4.01	1.65	3.72

Annexe F – Traitement des résultats

Les tests avec du gazole dopé avec du 2-propanol et de la cyclopentanone ont été effectués sur l'unité U831 et sur l'unité U832, respectivement. Les tests avec du gazole dopé avec de l'anisole, de l'acide propanoïque, de l'éthyldecanoate et du gaïacol ont été effectués sur l'unité U806. Le premier et le dernier point de chaque test correspondent à des points de calage et à des points retour, respectivement.

Le point retour effectué à la fin du test U806-T947 montre qu'il y a eu une forte désactivation du catalyseur. A cause de cela, les valeurs obtenues pour le gaïacol ont été remises en question et les expériences ont du être doublées (tests 1020 et 1043).

Les résultats bruts obtenus concernant les teneurs en soufre, azote et carbone aromatique sont montrés dans les tableaux suivants.

Tableau A. 20 – Teneurs en soufre des charges et des effluents hydrotraités obtenus pour les essais avec du gazole additivé de molécules modèles oxygénées

	Charge	Soufre charge (ppm)	Soufre recette (ppm)		
	P (bar)		**50**	**50**	**30**
	VVH (h^{-1})		**0.5**	**1.0**	**0.5**
U831 - T937	GO (point de calage)	13500	40	221	131
	GO + 1.88% 2-propanol	13246	28	221	120
	GO (point retour)	13500	44	-	-
U832 - T943	GO (point de calage)	13500	14	-	-
	GO + 2.63% cyclopentanone	13145	18	233	123
	GO (point retour)	13500	20	-	-
U806 - T947	GO (point de calage)	13500	12	-	-
	GO + 3.38% anisole	13044	10	179	126
	GO + 1.16% ac.propanoïque	13343	53	551	332
	GO + 3.13% ethyldecanoate	13077	70	692	368
	GO + 1.94% gaïacol	13238	59	347	230
	GO (point retour)	13500	51	-	-
U806 - T1020	GO (point de calage)	13500	9	-	-
	GO + 1.94% gaïacol	13238	8	198	105
	GO (point retour)	13500	19	-	-
U806 - T1043	GO (point de calage)	13500	-	187	-
	GO + 1.16% ac.propanoïque	13343	-	579	-
	GO + 3.13% ethyldecanoate	13077	-	546	-

Tableau A. 21 – Teneurs en soufre des charges et des effluents hydrotraités obtenus pour les essais avec ajout de monoxyde ou dioxyde de carbone

		Soufre charge (ppm)	Soufre recette (ppm)		
	P (bar)		**50**	**50**	**30**
	VVH (h^{-1})		**0.5**	**1.0**	**0.5**
U806 - T986	GO (point de calage)	13500	18	207	120
	GO + CO 0.5%O	13500	97	1058	787
	GO (point retour)	13500	-	-	79
	GO + CO 0.25%O	13500	-	-	473
	GO (point de calage)	13500	18	-	-
	GO + CO2 0.5%O	13500	100	1086	698
	GO (point retour)	13500	19	-	-
U806 - T1032	GO	13500	-	221	-
	GO+0.03%O sous forme CO	13500	-	328	-
	GO+0.05%O sous forme CO	13500	-	388	-
	GO+0.1%O sous forme CO	13500	-	518	-
	GO+0.2%O sous forme CO	13500	-	747	-
	GO + 0.1% sous forme CO2	13500	-	411	-
	GO + 0.1%O sous forme CO	13500	-	575	-
	GO + 0.1%O sous forme CO	13500	68	-	-
	GO	13500	-	231	-
	GO + 0.3% sous forme CO	13500	-	900	-
U806-T1043	GO	13500	-	225	-
	GO+0.05%O sous forme CO2	13500	-	275	-
	GO+0.2%O sous forme CO2	13500	-	464	
	GO+0.3%O sous forme CO2	13500	-	612	
	GO+0.5%O sous forme CO2	13500	-	832	
	GO	13500	-	187	-

Tableau A. 22 – Teneurs en azote des charges et des effluents hydrotraités obtenus pour les essais avec du gazole additivé de molécules modèles oxygénées

	Charge	Azote charge (ppm)	Azote recette (ppm)		
	P (bar)		**50**	**50**	**30**
	VVH (h^{-1})		**0.5**	**1.0**	**0.5**
U831 - T937	GO (point de calage)	127	3.7	9.4	24.6
	GO + 1.88% 2-propanol	125	1.0	10.5	24.2
	GO (point retour)	127	-	-	-
U832 - T943	GO (point de calage)	127	0.4	-	-
	GO + 2.63% cyclopentanone	124	0.7	9.6	23.1
	GO (point retour)	127	-	-	-
U806 - T947	GO (point de calage)	127	< 0.4	-	-
	GO + 3.38% anisole	123	< 0.4	7.0	25.0
	GO + 1.16% ac.propanoïque	126	0.9	21.7	42.8
	GO + 3.13% ethyldecanoate	123	1.8	31.1	47.0
	GO + 1.94% gaïacol	125	1.7	22.8	41.1
	GO (point retour)	127	1.3	-	-
U806 - T1020	GO (point de calage)	127	< 0.4	-	-
	GO + 1.94% gaïacol	125	<0.4	8	19
	GO (point retour)	127	0.4	-	-
U806 - T1043	GO (point de calage)	127	-	10.5	-
	GO + 1.16% ac.propanoïque	126	-	23.1	-
	GO + 3.13% ethyldecanoate	123	-	25.1	-

Tableau A. 23 – Teneurs en azote des charges et des effluents hydrotraités obtenus pour les essais avec ajout de monoxyde ou dioxyde de carbone

	Charge	Azote charge (ppm)	Azote recette (ppm)		
	P (bar)		**50**	**50**	**30**
	VVH (h^{-1})		**0.5**	**1.0**	**0.5**
U806 - T986	GO (point de calage)	127	0.5	8.9	21.3
	GO + CO 0.5%O	127	0.9	29.5	48.8
	GO (point retour)	127	-	-	19
	GO + CO 0.25%O	127	-	-	44
	GO (point de calage)	127	<0.3	-	-
	GO + CO2 0.5%O	127	0.5	29	45
	GO (point retour)	127	0.4	-	-
U806 - T1032	GO	127	-	7	-
	GO+0.03%O sous forme CO	127	-	14	-
	GO+0.05%O sous forme CO	127	-	16	-
	GO+0.1%O sous forme CO	127	-	20	-
	GO+0.2%O sous forme CO	127	-	25	-
	GO + 0.1% sous forme CO_2	127	-	19	-
	GO + 0.1%O sous forme CO	127	-	24	-
	GO + 0.1%O sous forme CO	127	1	-	-
	GO	127	-	1	-
	GO + 0.3% sous forme CO	127	-	12	-
U806-T1043	GO	127	-	8	-
	GO+0.05%O sous forme CO_2	127	-	13	-
	GO+0.2%O sous forme CO_2	127	-	18	-
	GO+0.3%O sous forme CO_2	127	-	22	-
	GO+0.5%O sous forme CO_2	127	-	26	-
	GO	127	-	10	-

Tableau A. 24 – Teneurs en carbone aromatique (C_A)des charges et des effluents hydrotraités obtenus pour les essais avec du gazole additivé de molécules modèles oxygénées

	Charge	Fraction de C_A charge (%)	Fraction de C_A recette (%)		
	P (bar)		**50**	**50**	**30**
	VVH (h^{-1})		**0.5**	**1.0**	**0.5**
U831 - T937	GO (point de calage)	16.6	8.5	10.5	11.4
	GO + 1.88% 2-propanol	16.3	8.7	10.6	11.4
	GO (point retour)	16.6	-	-	-
U832 - T943	GO (point de calage)	16.6	8.5		
	GO + 2.63% cyclopentanone	16.2	8.6	10.7	11.4
	GO (point retour)	16.6	-	-	-
U806 - T947	GO (point de calage)	16.6	8.0	-	-
	GO + 3.38% anisole	16.0	8.2	10.5	10.9
	GO + 1.16% ac.propanoïque	16.4	9.1	11.0	11.7
	GO + 3.13% ethyldecanoate	16.1	9.2	10.9	11.7
	GO + 1.94% gaïacol	16.3	9.6	11.1	13.0
	GO (point retour)	16.6	9.4	-	-
U806 - T1020	GO (point de calage)	16.6	7.2	-	-
	GO + 1.94% gaïacol	16.3	7.6	10.5	10.0
	GO (point retour)	16.6	8.4	-	-
U806 - T1043	GO (point de calage)	16.6	-	10.5	-
	GO + 1.16% ac.propanoïque	16.4	-	10.9	-
	GO + 3.13% ethyldecanoate	16.1	-	10.8	-

Tableau A. 25 – Teneurs en carbone aromatique (C_A)des charges et des effluents hydrotraités obtenus pour les essais avec ajout de monoxyde ou dioxyde de carbone

	Charge	Fraction de C_A charge (%)	Fraction de C_A recette (%)		
	P (bar)		**50**	**50**	**30**
	VVH (h^{-1})		**0.5**	**1.0**	**0.5**
U806 - T986	GO (point de calage)	16.6	7.7	10.4	11.2
	GO + CO 0.5%O	16.6	9.1	11.3	12.1
	GO (point retour)	16.6	-	-	11.3
	GO + CO 0.25%O	16.6	-	-	11.8
	GO (point de calage)	16.6	8.3	-	-
	GO + CO2 0.5%O	16.6	9.4	11.5	12.0
	GO (point retour)	16.6	8.6	-	-
U806 - T1032	GO	16.6	-	10.5	-
	GO+0.03%O sous forme CO	16.6	-	10.8	-
	GO+0.05%O sous forme CO	16.6	-	10.8	-
	GO+0.1%O sous forme CO	16.6	-	11.0	-
	GO+0.2%O sous forme CO	16.6	-	11.2	-
	GO + 0.1% sous forme CO_2	16.6	-	11.3	-
	GO + 0.1%O sous forme CO	16.6	-	11.2	-
	GO + 0.1%O sous forme CO	16.6	9.4	-	-
	GO	16.6	-	12.0	
	GO + 0.3% sous forme CO	16.6	-	11.4	-
U806-T1043	GO	16.6	-	10.4	
	GO+0.05%O sous forme CO_2	16.6	-	10.6	
	GO+0.2%O sous forme CO_2	16.6	-	11.0	
	GO+0.3%O sous forme CO_2	16.6	-	11.1	
	GO+0.5%O sous forme CO_2	16.6	-	11.1	
	GO	16.6	-	10.5	-

Ces résultats ont été traités de façon à tenir compte des (faibles) écarts des conditions opératoires en chaque point (annexe B), notamment de la pression partielle d'hydrogène, de la température et de la vitesse volumique horaire. Les teneurs seront donc été calculées pour exactement P=5 MPa ou 3 MPa, T=330ºC et VVH=1.0 h^{-1} ou 0.5 h^{-1}.

Pour l'ensemble des calculs, un modèle de réacteur de type piston sera utilisé (Figure A. 24).

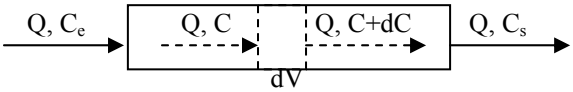


Figure A. 24 - Réacteur piston

Le bilan matière global d'un réacteur de type piston se traduit par l'équation suivante:

$$QC = -rdV + Q(C + dC) \qquad \textbf{(A.1)}$$

avec:

Q =débit volumique V=volume réacteur

C=concentration du réactif r = vitesse de réaction

On prendra une loi de vitesse de réaction suivante :

$$r = -k\ e^{-\frac{Ea}{RT}} C^n C_{H2}^m \qquad \textbf{(A.2)}$$

Étant donné que le réacteur est à isotempérature et à isopression, on peut considérer comme première approximation que C_{H2}/pp_{H2} est constant. On obtient donc :

$$r = -k_0 e^{-\frac{Ea}{RT}} C^n pp_{H2}^m \qquad \textbf{(A.3)}$$

avec:

k=cte cinétique réaction n=ordre de réaction par rapport au réactif

T=température de réaction m=ordre de réaction par rapport à la ppH_2

En substituant l'équation (A.3) dans l'équation (A.1), on obtient l'équation pseudo-cinétique suivante :

$$-Q\frac{dC}{C^n} = k_0 e^{-\frac{Ea}{RT}} pp_{H2}^m dV \qquad \textbf{(A.4)}$$

Pour n = 1 et en supposant que la ppH_2 est constante le long du réacteur (hypothèse valable parce que l'hydrogène est en fort excès par rapport à sa consommation), il est possible d'obtenir après intégration de l'équation (3.4) la nouvelle équation suivante :

$$\ln\frac{C_s}{C_e} = -k_0 e^{-\frac{Ea}{RT}} pp_{H2}^m \frac{1}{VVH} \qquad \textbf{(A.5)}$$

où:

Ce=concentration du réactif en entrée Cs=concentration du réactif en sortie

VVH=vitesse volumique horaire

Pour n ≠ 1 l'équation est la suivante après intégration :

$$\frac{1}{1-n}\left(\frac{1}{C_s^{n-1}} - \frac{1}{C_e^{n-1}}\right) = -k_0 e^{-\frac{Ea}{RT}} pp_{H2}^m \frac{1}{VVH} \qquad \textbf{(A.6)}$$

Les trois points effectués avec la charge gazole nous permettent de calculer les ordres de réaction, en utilisant l'équation (A.6). Les valeurs correspondantes à ce calcul sont présentées dans le Tableau A. 26.

Tableau A. 26 – Calcul des ordres de réaction pour l'HDS

Bilan	**806-0085**	**806-0103**	**806-0104**
Test	**U806-T947**	**U806-T986**	**U806-T986**
Charge	**GO (calage)**	**GO (calage)**	**GO (calage)**
So (ppm)	13500	13500	13500
VVH (h^{-1})	0.494	0.954	0.496
ppH_2 (bar)	46.6	47.1	27
T (°C)	330.1	329.7	330
Ea (cal/mol)	19000	19000	19000
S (ppm)	12.00	207.0	120.0
k_0	1.55E+06	1.55E+06	1.55E+06

Des calculs similaires ont été effectués pour l'hydrodéazotation et l'hydrogénation du carbone aromatique. Les données de ces calculs sont présentées dans les tableaux suivants.

Tableau A. 27 – Calcul des ordres de réaction pour l'HDN

Bilan	**806-0085**	**806-0103**	**806-0104**
Test	U806-T947	U806-T986	U806-T986
Charge	GO (calage)	GO (calage)	GO (calage)
No (ppm)	127	127	127
VVH (h^{-1})	0.494	0.954	0.496
ppH_2 (bar)	46.6	47.1	27.0
T (°C)	330.1	329.7	330.0
Ea (cal/mol)	16000	16000	16000
N (ppm)	0.30	8.9	21.3
k_0	4.46E+02	4.46E+02	4.46E+02

Tableau A. 28 – Calcul des ordres de réaction pour l'HDC_A

Bilan	**806-0085**	**806-0103**	**806-0104**
Test	U806-T947	U806-T986	U806-T986
Charge	GO (calage)	GO (calage)	GO (calage)
Ca_0 (ppm)	17	17	17
VVH (h^{-1})	0.494	0.954	0.496
ppH_2 (bar)	46.6	47.1	27
T (°C)	330.1	329.7	330
Ea (cal/mol)	11000	11000	11000
C_A (%)	7.97	10.4	11.2
k_0	2.24E+07	2.24E+07	2.24E+07

Les ordres de réaction par rapport au soufre, azote ou carbone aromatique (n) et par rapport à l'hydrogène (m) obtenues sont récapitulés dans le Tableau A. 29.

Tableau A. 29 – Ordres de réaction calculés pour les réactions globales d'HDS, HDN et HDC_A

	k_0	n	m
HDS	1.55E+06	1.09	0.94
HDN	4.46E+02	0.89	1.84
HDC_A	2.24E+07	2.31	1.60

La connaissance de ces paramètres permet de recalculer les teneurs en soufre, azote et carbone aromatique, de façon à corriger les (faibles) écarts de conditions opératoires de chaque point, notamment de pp_{H2}, T et VVH. Les teneurs ont été calculées pour ppH_2=47bar, T=330ºC et VVH=1.0 h^{-1} ou 0.5 h^{-1}.

Les valeurs corrigées sont présentées dans les tableaux suivants (Tableau A. 30 à Tableau A. 35). Les conversions sont définies par les équations suivantes :

$$\%HDS = \frac{S_0 - S}{S_0} \times 100 = \frac{m_{charge}[S_0] - m_{effluent}[S]}{m_{charge}[S_0]} \times 100$$

$$\%HDN = \frac{N_0 - N}{N_0} \times 100 = \frac{m_{charge}[N_0] - m_{effluent}[N]}{m_{charge}[N_0]} \times 100$$

$$\%HDC_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \times 100 = \frac{m_{charge}[Car_0] - m_{effluent}[C_A]}{m_{charge}[C_{A0}]} \times 100$$

où S_0 , N_0 et C_{A0} sont les teneurs de ces éléments dans la charge et S, N, et C_A sont les teneurs dans les effluents hydrotraités.

Tableau A. 30 – Teneurs en soufre des charges et des effluents hydrotraités et conversions obtenues pour les essais avec du gazole additivé de molécules modèles oxygénées après correction

	Charge	Soufre charge (pm)	Teneur en Soufre recette (ppm)			Conversion HDS (%)		
	P (bar)		**50**	**50**	**30**	**50**	**50**	**30**
	VVH (h^{-1})		**0.5**	**1.0**	**0.5**	**0.5**	**1.0**	**0.5**
U831 - T937	GO (point de calage)	13500	39	230	138	99.71	98.30	98.98
	GO + 1.88% 2-propanol	13246	31	218	118	99.77	98.36	99.11
	GO (point retour)	13500	40	-	-	99.70	-	-
U832 - T943	GO (point de calage)	13500	13	-	-	99.90	-	-
	GO + 2.63% cyclopentanone	13145	20	220	127	99.85	98.33	99.03
	GO (point retour)	13500	22	-	-	99.80	-	-
U806 - T947	GO (point de calage)	13500	12	-	-	99.9	-	-
	GO + 3.38% anisole	13044	12	211	149	99.91	98.38	98.86
	GO + 1.16% ac.propanoïque	13343	53	566	372	99.61	95.80	97.21
	GO + 3.13% ethyldecanoate	13077	74	560	356	99.44	95.85	97.27
	GO + 1.94% gaïacol	13238	64	369	249	99.52	97.21	98.12
	GO (point retour)	13500	53	-	-	99.60	-	-
U806 - T1020	GO (point de calage)	13500	11	-	-	99.90	-	-
	GO + 1.94% gaïacol	13238	8	220	103	99.94	98.34	99.22
	GO (point retour)	13500	18	-	-	99.90	-	-
U806 - T1043	GO (point de calage)	13500	-	194	-	-	98.60	-
	GO + 1.16% ac.propanoïque	13343	-	560	-	-	95.80	-
	GO + 3.13% ethyldecanoate	13077	-	543	-	-	95.85	-

Tableau A. 31 – Teneurs en soufre des charges et des effluents hydrotraités et conversions obtenues pour les essais avec ajout de monoxyde ou dioxyde de carbone après correction

		Teneur soufre charge	Teneur en Soufre (ppm)			Conversion HDS (%)		
	P (bar)		**50**	**50**	**30**	**50**	**50**	**30**
	VVH (h^{-1})		**0.5**	**1.0**	**0.5**	**0.5**	**1.0**	**0.5**
U806 - T986	GO (point de calage)	13500	12	232	125	99.91	98.28	99.08
	GO + CO 0.5%O	13500	86	1063	751	99.36	92.13	94.44
	GO + CO 0.25%O	13500	-	-	384	-	-	97.16
	GO (point de calage)	13500	14	-	-	99.89	-	-
	GO + CO_2 0.5%O	13500	77	1051	745	99.43	92.21	94.48
	GO (point retour)	13500	22	-	-	99.84	-	-
U806 - T1032	GO	13500	-	228.6	-	-	98.31	-
	GO+0.03%O sous forme CO	13500	-	347.0	-	-	97.43	-
	GO+0.05%O sous forme CO	13500	-	403.5	-	-	97.01	-
	GO+0.1%O sous forme CO	13500	-	550.9	-	-	95.92	-
	GO+0.2%O sous forme CO	13500	-	770.0	-	-	94.30	-
	GO + 0.1% sous forme CO_2	13500	-	413.4	-	-	96.94	-
	GO + 0.1%O sous forme CO	13500	-	570.3	-	-	95.78	-
	GO + 0.1%O sous forme CO	13500	69.1	-	-	99.5	-	-
	GO	13500	-	237.3	-	-	98.24	-
	GO + 0.3% sous forme CO	13500	-	908.6	-	-	93.27	-
U806-T1043	GO	13500	-	213	-	-	98.43	-
	GO+0.05%O sous forme CO_2	13500	-	298	-	-	97.79	-
	GO+0.2%O sous forme CO_2	13500	-	500	-	-	96.30	-
	GO+0.3%O sous forme CO_2	13500	-	642	-	-	95.24	-
	GO+0.5%O sous forme CO_2	13500	-	848		-	93.72	-
	GO	13500	-	194	-	-	98.57	-

Tableau A. 32 – Teneurs en azote des charges et des effluents hydrotraités et conversions obtenues pour les essais avec du gazole additivé de molécules modèles oxygénées après correction

	Charge	Azote charge (ppm)	Teneur en azote recette (ppm)			Conversion HDN (%)		
	P (bar)		**50**	**50**	**30**	**50**	**50**	**30**
	VVH (h^{-1})		**0.5**	**1.0**	**0.5**	**0.5**	**1.0**	**0.5**
U831 - T937	GO (point de calage)	127	3.6	10.0	25.8	97.16	92.16	79.68
	GO + 1.88% 2-propanol	125	1.1	10.2	24.3	99.14	91.85	80.51
	GO (point retour)	127	-	-	-	-	-	-
U832 - T943	GO (point de calage)	127	0.4	-	-	99.7	-	-
	GO + 2.63% cyclopentanone	124	0.9	9.4	24.6	99.31	92.44	80.15
	GO (point retour)	127	-	-	-	-	-	-
U806 - T947	GO (point de calage)	127	0.3	-	-	99.77	-	-
	GO + 3.38% anisole	123	0.3	8.3	28.2	99.72	93.20	77.04
	GO + 1.16% ac.propanoïque	126	0.9	22.7	45.6	99.29	81.89	63.68
	GO + 3.13% ethyldecanoate	123	1.9	26.2	47.6	98.46	78.68	61.29
	GO + 1.94% gaïacol	125	1.8	23.4	43.2	98.54	81.18	65.28
	GO (point retour)	127	1.4	-	-	98.91	-	-
U806 - T1020	GO (point de calage)	127	0.3	-	-	99.7	-	-
	GO + 1.94% gaïacol	125	0.4	9.0	17.8	99.71	92.77	85.74
	GO (point retour)	127	0.3	-	-	99.74	-	-
U806 - T1043	GO (point de calage)	127	-	10.9	-	-	91.39	-
	GO + 1.16% ac.propanoïque	126	-	22.5	-	-	82.09	-
	GO + 3.13% ethyldecanoate	123	-	24.7	-	-	79.91	-

Tableau A. 33 – Teneurs en azote des charges et des effluents hydrotraités et conversions obtenues pour les essais avec ajout de monoxyde ou dioxyde de carbone après correction

		Azote charge (ppm)	Teneur en azote recette (ppm)			Conversion HDN (%)		
	P (bar)		**50**	**50**	**30**	**50**	**50**	**30**
	VVH (h^{-1})		**0.5**	**1.0**	**0.5**	**0.5**	**1.0**	**0.5**
U806 - T986	GO (point de calage)	127	0.3	10.0	21.7	99.8	92.2	82.9
	GO + CO 0.5%O	127	0.7	29.0	47.3	99.5	77.2	62.7
	GO + CO 0.25%O	127	-	-	40	-	-	69
	GO (point de calage)	127	0	-	-	>99.8	-	-
	GO + CO_2 0.5%O	127	0.2	27.9	46.4	99.8	78	63
	GO (point retour)	127	0.6	-	-	99.5	-	-
U806 - T1032	GO	127	-	7	-	-	94.5	-
	GO+0.03%O sous forme CO	127	-	15	-	-	88.6	-
	GO+0.05%O sous forme CO	127	-	16	-	-	87.2	-
	GO+0.1%O sous forme CO	127	-	21	-	-	83.7	-
	GO+0.2%O sous forme CO	127	-	26	-	-	79.6	-
	GO + 0.1% sous forme CO_2	127	-	18	-	-	85.4	-
	GO + 0.1%O sous forme CO	127	-	24	-		81.5	-
	GO + 0.1%O sous forme CO	127	1.0	-	-	98.9	-	-
	GO	127	-	13	-	-	90.0	-
	GO + 0.3% sous forme CO	127	-	29	-	-	77.3	-
U806-T1043	GO	127	-	8	-	-	93.6	-
	GO+0.05%O sous forme CO_2	127	-	14	-	-	89.1	-
	GO+0.2%O sous forme CO_2	127	-	19	-	-	84.7	-
	GO+0.3%O sous forme CO_2	127	-	23	-	-	81.6	-
	GO+0.5%O sous forme CO_2	127	-	26	-	-	79.3	-
	GO	127	-	11	-	-	91.4	-

Tableau A. 34 – Teneurs en carbone aromatique (%pds) des charges, des effluents hydrotraités, et conversions obtenues pour les essais avec du gazole additivé de molécules modèles oxygénées après correction

	Charge	Teneur C_A charge (%)	Fraction de carbone aromatique (%)			Conversion HDC_A (%)		
	P (bar)		**50**	**50**	**30**	**50**	**50**	**30**
	VVH (h^{-1})		**0.5**	**1.0**	**0.5**	**0.5**	**1.0**	**0.5**
U831 - T937	GO (point de calage)	16.6	8.4	10.5	11.5	49.16	36.66	30.81
	GO + 1.88% 2-propanol	16.6	8.8	10.5	11.4	47.25	36.68	31.35
	GO (point retour)	16.6	-	-	-	-	-	-
U832 - T943	GO (point de calage)	16.6	8.4	-	-	49.20	-	-
	GO + 2.63% cyclopentanone	16.6	8.7	10.6	11.5	47.65	35.91	30.94
	GO (point retour)	16.6	-	-	-	-	-	-
U806 - T947	GO (point de calage)	16.6	8.0	-	-	52.02	-	-
	GO + 3.38% anisole	16.6	8.3	10.6	11.1	50.11	35.91	33.12
	GO + 1.16% ac.propanoïque	16.6	9.1	10.9	11.9	45.37	34.20	28.26
	GO + 3.13% ethyldecanoate	16.6	9.3	11.0	11.6	44.17	33.99	30.05
	GO + 1.94% gaïacol	16.6	9.6	11.1	13.1	42.14	32.86	21.15
	GO (point retour)	16.6	9.4	-	-	43.46	-	-
U806 - T1020	GO (point de calage)	16.6	7.3	-	-	55.89	-	-
	GO + 1.94% gaïacol	16.6	7.6	10.7	10.0	54.22	35.82	39.87
	GO (point retour)	16.6	8.3	-	-	49.99	-	-
U806 - T1043	GO (point de calage)	16.6	-	10.5	-	-	36.5	-
	GO + 1.16% ac.propanoïque	16.6	-	10.9	-	-	34.4	-
	GO + 3.13% ethyldecanoate	16.6	-	10.8	-	-	34.7	-

Tableau A. 35 – Teneurs en carbone aromatique des charges et des effluents hydrotraités et conversions obtenues pour les essais avec ajout de monoxyde ou dioxyde de carbone après correction

		Fraction de C_A charge (%)	Fraction de carbone aromatique recette (%)			Conversion HDC_A (%)		
	P (bar)		**50**	**50**	**30**	**50**	**50**	**30**
	VVH (h^{-1})		**0.5**	**1.0**	**0.5**	**0.5**	**1.0**	**0.5**
U806 - T986	GO (point de calage)	16.6	8.0	10.6	11.3	52.0	36.3	32.2
	GO + CO 0.5%O	16.6	9.0	11.3	12.0	45.8	31.7	27.7
	GO + CO 0.25%O	16.6	-	-	11.6	-	-	30.1
	GO (point de calage)	16.6	8.1	-	-	51.5	-	-
	GO + CO_2 0.5%O	16.6	9.1	11.4	12.1	45.4	31.3	26.9
	GO (point retour)	16.6	8.8	-	-	47.1	-	-
U806 - T1032	GO	16.6	-	10.6	-	-	36.1	-
	GO+0.03%O sous forme CO	16.6	-	10.9	-	-	34.3	-
	GO+0.05%O sous forme CO	16.6	-	10.9	-	-	34.6	-
	GO+0.1%O sous forme CO	16.6	-	11.1	-	-	32.9	-
	GO+0.2%O sous forme CO	16.6	-	11.3	-	-	31.9	-
	GO + 0.1% sous forme CO_2	16.6	-	11.1	-	-	33.1	-
	GO + 0.1%O sous forme CO	16.6	-	11.2	-	-	32.3	-
	GO + 0.1%O sous forme CO	16.6	9.4	-	-	43.3	-	-
	GO	16.6	-	12.0	-	-	27.5	-
	GO + 0.3% sous forme CO	16.6	-	11.4	-	-	31.3	-
U806-T1043	GO	16.6	-	10.4	-	-	37.5	-
	GO+0.05%O sous forme CO2	16.6	-	10.7	-	-	35.3	-
	GO+0.2%O sous forme CO_2	16.6	-	11.1	-	-	32.9	-
	GO+0.3%O sous forme CO_2	16.6	-	11.2	-	-	32.4	-
	GO+0.5%O sous forme CO_2	16.6	-	11.1	-	-	33.0	-
	GO	16.6	-	10.5	-	-	36.5	-

Annexe G – Calcul des incréments thermiques

L'incrément thermique (ΔT) est un concept industriel qui permet d'exprimer des écarts d'activité catalytique en termes d'écarts de température. 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.

Une fois les ordres de réaction et les constantes cinétiques calculés pour chaque charge dans l'annexe précèdent, il est ensuite possible de calculer la perte d'activité en termes de ΔT(°C), à partir du ratio entre une constantes cinétique apparente de référence (k'_1) et la constante cinétique trouvée k'_2 :

$$\frac{k'_1}{k'_2} = \frac{k_0 e^{\left(-\frac{E_A}{R\,T_1}\right)}}{k_0 e^{\left(-\frac{E_A}{R\,T_2}\right)}} \quad , \qquad \text{avec } T_2 = T_1 + \Delta T$$

L'incrément thermique (ΔT) peut donc être calculé à partir de l'équation suivante :

$$\Delta T = \frac{1}{\frac{1}{T_1} + \frac{R}{E_A}\ln\left(\frac{k'_1}{k'_2}\right)} - T_1$$

Les conditions opératoires de référence ont été T=330°C, ppH_2= 47 bar, VVH = 0.5 h^{-1} ou 1.0 h^{-1} et les point de référence sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau A. 36 – Points de référence pour le calcul de ΔT

Bilan	806-0085	806-0103	806-0104
Test	**U806-T947**	**U806-T986**	**U806-T986**
Charge	**GO (calage)**	**GO (calage)**	**GO (calage)**
S (ppm)	12.4	231.5	124.7
N (ppm)	0.3	10.0	21.7
Ca (%)	8.0	10.6	11.3

Les différences d'activité calculées, exprimées sous forme d'incrément thermique sont présentées dans les tableaux suivants.

Tableau A. 37 – Incréments thermiques obtenues pour les essais avec du gazole additivé de molécules modèles oxygénées

		ΔT Soufre (°C)			ΔT Azote (°C)			ΔT C_A (°C)		
	P (bar)	**50**	**50**	**30**	**50**	**50**	**30**	**50**	**50**	**30**
	VVH (h^{-1})	**0.5**	**1.0**	**0.5**	**0.5**	**1.0**	**0.5**	**0.5**	**1.0**	**0.5**
U831 - T937	GO (point de calage)	9.2	-0.1	1.0	19.1	0.0	4.3	8.2	-0.9	4.6
	GO + 1.88% 2-propanol	7.2	-0.7	-0.6	8.0	0.3	2.7	14.1	-1.0	2.8
	GO + 3.76% 2-propanol	8	-1.2	-	11.2	1.7	-	14.3	-0.8	-
	GO (point retour)	9.4	-	-	-	-	-	-	-	-
U832 - T943	GO (point de calage)	0.1	-	-	1.0	-	-	8.1	-	-
	GO + 2.63% cyclopentanone	3.6	-0.6	0.2	6.4	-0.9	3.0	12.8	1.3	4.1
	GO (point retour)	4.3	-	-	-	-	-	-	-	-
U806 - T947	GO (point de calage)	0	-	-	0	-	-	0	-	-
	GO + 3.38% anisole	-0.2	-1.0	1.8	0.9	-2.6	6.7	5.6	1.3	-2.8
	GO + 1.16% ac.propanoique	12	11	12	7	16	24	20	7	13
	GO + 3.13% ethyldecanoate	15	11	12	13	20	26	23	7	7
	GO + 1.50 furfural	13	8	7	12	19	19	27	13	13
	GO + 1.94% guaiacol	14	6	7	12	17	21	30	11	42
	GO (point retour)	12	-	-	10	-	-	25	-	-
U806 - T1020	GO (point de calage)	-1.1	-	-	1.0	-	-	-10.9	-	-
	GO + 1.94% guaiacol	-3.2	-0.7	-1.9	1.0	-1.5	-4.4	-6.4	1.6	-22.4
	GO (point retour)	2.7	-	-	0.6	-	-	5.8	-	-
U806 - T1043	GO (point de calage)	-	-2	-	-	2	-	-	-1	-
	GO + 1.16% ac.propanoique	-	11.2	-	-	16	-	-	5.5	-
	GO + 3.13% ethyldecanoate	-	10.8	-	-	18	-	-	4.5	-
	GO + 1.50% furfural	-	4.2	-	-	10	-	-	5	-

Le point retour effectué à la fin du test U806-T947 montre qu'il y a eu une forte désactivation du catalyseur, estimé à 12ºC de perte d'activité en HDS. De ce fait, les valeurs obtenues pour le gaïacol ont été remises en question et quelques expériences ont été doublées (tests 1020 et 1043).

Tableau A. 38 – Incréments thermiques obtenus pour les essais avec ajout de CO ou CO_2

		ΔT Soufre (°C)			ΔT Azote (°C)			ΔT C_A (°C)		
	P (bar)	**50**	**50**	**30**	**50**	**50**	**30**	**50**	**50**	**30**
	VVH (h^{-1})	**0.5**	**1.0**	**0.5**	**0.5**	**1.0**	**0.5**	**0.5**	**1.0**	**0.5**
U806 - T986	GO (point de calage)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	GO + CO 0.5%O	13	22	23	2	23	26	21	14	15
	GO (point retour)	-	-		-	-		-	-	
	GO + CO 0.25%O	-	-	13	-	-	18	-	-	6
	GO (point de calage)		-	-		-	-		-	-
	GO + CO2 0.5%O	12	21	23	-5	22	25	23	15	18
	GO (point retour)	1	-	-	1	-	-	17	-	-
U806 - T1032	GO	-	0	-	-	5	-	-	2	-
	GO+0.03%O sous forme CO	-	2	-	-	6	-	-	6	-
	GO+0.05%O sous forme CO	-	5	-	-	9	-	-	5	-
	GO+0.1%O sous forme CO	-	7	-	-	14	-	-	10	-
	GO+0.2%O sous forme CO	-	11	-	-	20	-	-	13	-
	GO + 0.1% sous forme CO2	-	16	-	-	11	-	-	10	-
	GO + 0.1%O sous forme CO	-	7	-	-	17	-	-	12	-
	GO + 0.1%O sous forme CO	11	-	-	10	-	-	26	-	-
	GO	-	14	-	-	4	-	-	29	-
	GO + 0.3% sous forme CO	-	19	-	-	23	-	-	15	-
U806-T1043	GO	-	-1	-	-	-3	-	-	-4	-
	GO+0.05%O sous forme CO2	-	3	-	-	6	-	-	3	-
	GO+0.2%O sous forme CO2	-	10	-	-	12	-	-	10	-
	GO+0.3%O sous forme CO2	-	13	-	-	17	-	-	12	-
	GO+0.5%O sous forme CO2	-	18	-	-	20	-	-	10	-
	GO	-	-2	-	-	2	-	-	-1	-

Annexe H – Calcul des constantes d'équilibre

Les constantes d'équilibre des réactions de *water gas shift* et de méthanation ($K_{eq\ i}$) à T=330ºC ont été calculées à partir des énergies Gibbs des réactions ($\Delta G_{r\ i}$) selon l'équation suivante :

$$K_{eq\,i}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_{r\,i}(T)}{R\,T}\right)$$, avec R=8.314 J mol^{-1} K^{-1}

Le tableau suivant présente les énergies de formation de Gibbs du CO, du CO_2, du CH_4 et de l'H_2O entre 298.15 K et 1500 K [CRC Handbook of Chemistry and Physics 2003].

Tableau A. 39 – Énergies de formation Gibbs du CO, CO_2, CH_4 et H_2O entre 298.15 K et 1500 K [CRC Handbook of Chemistry and Physics 2003]

T (K)	ΔG_f^0 (kJ/mol)			
	CO (g)	CO_2 (g)	CH_4 (g)	H_2O (g)
298.15	-137.168	-394.373	-50.530	-228.582
300	-137.333	-394.379	-50.381	-228.500
400	-146.341	-394.656	-41.827	-223.900
500	-155.412	-394.914	-32.525	-219.050
600	-164.480	-395.152	-22.690	-214.008
700	-173.513	-395.367	-12.476	-208.814
800	-182.494	-395.558	-1.993	-203.501
900	-191.417	-395.724	8.677	-198.091
1000	-200.281	-395.865	19.475	-192.603
1100	-209.084	-395.984	30.358	-187.052
1200	-217.829	-396.081	41.294	-181.450
1300	-226.518	-396.159	52.258	-175.807
1400	-235.155	-396.219	63.231	-170.132
1500	-243.742	-396.264	74.200	-164.429

Le Tableau A. 40 présente les valeurs déterminées des paramètres A, B et C de léaquation $\Delta G_f^0 = A + B\,T + C\,T^2$ pour les mêmes composés.

Tableau A. 40 – Paramètres A, B et C de l'équation des énergies de Gibbs

	CO (g)	CO_2 (g)	CH_4 (g)	H_2O (g)
A	-1.096E+02	-3.934E+02	-7.808E+01	-2.427E+02
B	-9.307E-02	-3.578E-03	8.764E-02	4.526E-02
C	2.392E-06	1.120E-06	9.542E-06	4.687E-06

A partir de ces équations, il est ensuite possible de calculer l'énergie de Gibbs de formation de chaque composé à T=330ºC (Tableau A. 41).

Tableau A. 41 – Énergies de formation de Gibbs à T=330ºC

	ΔG_f^0 (T=628.15 K) (kJ/mol)
CO (g)	-167.118
CO_2 (g)	-395.206
CH_4 (g)	-19.264
H_2 (g)	0
H_2O (g)	-212.421

Pour les réactions suivantes (r_1, r_2 et r_3) :

r_1 : $CO_2 + H_2 \Leftrightarrow CO + H_2O$

r_2 : $CO_2 + 4H_2 \Leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$

r_3 : $CO + 3H_2 \Leftrightarrow CH_4 + H_2O$

les énergies de Gibbs de réaction (ΔG r) respectives sont les suivantes :

$$\Delta G_{r1}(T) = \Delta G_{fCO}(T) + \Delta G_{fH2O}(T) - \Delta G_{fCO2}(T) - \Delta G_{fH2}(T)$$

$$\Delta G_{r2}(T) = \Delta G_{fCH4}(T) + 2\Delta G_{fH2O}(T) - \Delta G_{fCO2}(T) - 4\Delta G_{fH2}(T)$$

$$\Delta G_{r3}(T) = \Delta G_{fCH4}(T) + \Delta G_{fH2O}(T) - \Delta G_{fCO}(T) - 3\Delta G_{fH2}(T)$$

Les énergies de Gibbs de réaction (ΔG_r) ainsi que les constantes d'équilibre (K_{eq}) calculés selon la définition $K_{eq\,i}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_{r\,i}(T)}{R\,T}\right)$ sont finalement présentées dans le tableau suivant :

Tableau A. 42 – Énergies de Gibbs et constantes d'équilibre à T=330ºC

	T (K)	ΔG_r (T) (kJ/mol)	K_{eq}(T=330°C))
r_1	628.15	15.667	4.98E-02
r_2	628.15	-48.899	11653
r_3	628.15	-64.566	234044

Annexe I – Équilibre thermodynamique CO-CO_2-CH_4-H_2O

Les calculs d'équilibre thermodynamique ont été effectués sur le logiciel Pro II, pour une température de 330°C et une pression de 5 MPa.

Les tableaux suivants présentent les résultats obtenus pour le système avec les 4 composés : le CO, le CO_2, l'H_2O et le CH_4.

Tableau A. 43 – Flux molaires de CO, CO_2, H_2O et CH_4 à l'équilibre thermodynamique à 330°C et P=5 MPa – injection 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	$CH_{4\ calc}$
2	0.03	0.8	2.68E-13	2.12E-12	0.80
3	0.05	1.4	1.08E-11	5.41E-14	1.34
4	0.1	2.7	2.82E-11	7.03E-12	2.70
5	0.2	5.3	4.46E-11	7.03E-13	5.40
6	0.3	8.0	7.84E-11	1.63E-12	8.00
7	0.5	13.4	1.56E-10	4.84E-12	13.40

Tableau A. 44 – Flux molaires de CO, CO_2, H_2O et CH_4 à l'équilibre thermodynamique à 330°C et P=5 MPa – injection de CO_2

	Concentration d'oxygène sous forme de CO_2 (%pds)	Flux molaire de CO_2 (mmol/h)	Flux molaires sortie (mmol/h)		
			CO	CO_2	$CH_{4\ calc}$
2	0.05	0.7	3.68E-12	4.67E-13	0.67
3	0.1	1.4	2.67E-11	2.71E-13	1.30
4	0.2	2.7	7.22E-11	1.22E-12	2.68
5	0.3	4.0	4.28E-11	8.69E-13	4.02
6	0.5	6.7	7.79E-11	2.32E-12	6.69

Il est observé qu'à l'équilibre thermodynamique, tout le CO se transforme en CH_4.

D'autres simulations ont été effectuées, mais en considérant dans ce cas juste les espèces CO, CO_2 et H_2O. Ces simulations correspondent au cas où il existerait juste la réaction de *water gas shift*, et pas de réactions de méthanation. Les résultats sont présentés dans les tableaux ci-dessous.

Tableau A. 45 – Flux molaires de CO et CO_2 à l'équilibre thermodynamique à 330°C et P=5 MPa – injection de CO

	Concentration d'oxygène sous forme de CO (%pds)	Flux molaire de CO $_{entrée}$ (mmol/h)	Flux molaires sortie (mmol/h)		Ratio molaire
			CO	CO/CO_2	
2	0.03	0.8	0.80	0.01	65.6
3	0.05	1.4	1.33	0.03	49.6
4	0.1	2.7	2.57	0.10	26.5
5	0.2	5.3	4.85	0.25	19.2
6	0.3	8.0	7.65	0.50	15.3
7	0.5	13.4	12.62	0.95	13.3

Tableau A. 46 – Flux molaires de CO, CO_2, et CH_4 à l'équilibre thermodynamique à 330°C et P=5 MPa – injection de CO_2

	Concentration d'oxygène sous forme de CO_2 (%pds)	Flux molaire de CO_2 entrée (mmol/h)	Flux molaires sortie (mmol/h)		Ratio molaire
			CO	CO_2	CO/CO_2
2	0.05	0.7	0.72	0.01	58.9
3	0.1	1.4	1.20	0.03	37.1
4	0.2	2.7	2.74	0.14	20.2
5	0.3	4.0	4.01	0.28	14.3
6	0.5	6.7	7.07	0.80	8.8

Dans ce cas, le CO est toujours le produit majoritaire, mais avec une diminution du ratio CO/CO_2 à l'équilibre lorsque le flux molaire de CO ou CO_2 augmente. Ceci qui est provoquée par la présence d'eau croissante, qui déplace l'équilibre vers la formation de CO.

Annexe J – Analyse statistique du modèle cinétique

Le modèle cinétique développé dans cette étude et présenté dans le chapitre III a fait objet d'une analyse statistique [Himmelblau 1970] de façon à déterminer dans un premier temps l'indépendance des paramètres estimés, et dans un deuxième temps de façon à déterminer les valeurs t et les intervalles de confiance des paramètres sélectionnés.

La matrice de covariance des paramètres a été calculée selon la définition suivante :

$$V(b) = \left(J^T J\right)^{-1} = \left(J^T J\right) s^2$$

avec J la matrice jacobienne (matrice des dérivées partielles du premier ordre d'une fonction vectorielle) :

$$J = \left\{ \frac{\partial y_i}{\partial b_j} \right\}$$

La variance s^2 des variables dépendantes est approximée à l'aide du modèle par comparaison des valeurs mesurées y et des valeurs prédites $\hat{y}$:

$$s^2 = \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - p}$$

où n-p = degrés de liberté, avec n = nombre d'observables et p= nombre de paramètres.

A partir de la matrice de covariance V(b) des paramètres, on peut calculer la matrice de corrélation entre les paramètres C(b) :

$$C(b) = \{C_{ij}\} \text{ avec } C_{ij} = \frac{V_{ij}}{\sqrt{V_{ii} V_{jj}}}$$

Le Tableau A. 47 présente la matrice de corrélation calculée pour le modèle avec 8 paramètres : l'ordre de réaction par rapport au soufre (n_S), l'ordre par rapport à l'azote (n_N), la constante cinétique apparente par rapport au soufre (k_S), la constante cinétique apparente par rapport à l'azote (k_N), la constante apparente d'équilibre de la réaction de *water gaz shift*

(K_{eq1}), la constante de la réaction de méthanation (k_2), et les constantes d'adsorption du CO (b_{CO}) et du CO_2 (b_{CO2}).

Tableau A. 47 – Matrice de corrélation des paramètres du modèle avec 8 paramètres

	n_S	n_N	k_S	k_N	k_2	K_{eq1}	b_{CO}	b_{CO2}
n_S	1	0.042	**1.000**	0.044	-0.489	-0.663	0.000	-0.656
n_N	0.042	1	0.042	**1.000**	0.007	-0.014	0.042	-0.008
k_S	**1.000**	0.042	1	0.044	-0.499	-0.673	-0.006	-0.666
k_N	0.044	**1.000**	0.044	1	0.005	-0.017	0.041	-0.011
k_2	-0.489	0.007	-0.499	0.005	1	**0.893**	**0.817**	**0.957**
K_{eq1}	-0.663	-0.014	-0.673	-0.017	**0.893**	1	0.527	**0.917**
b_{CO}	0.000	0.042	-0.006	0.041	**0.817**	0.527	1	0.661
b_{CO2}	-0.656	-0.008	-0.666	-0.011	**0.957**	**0.917**	0.661	1

On observe une forte corrélation entre l'ordre par rapport au soufre (n_S) et la constante cinétique correspondante (k_S), entre l'ordre par rapport à l'azote (n_N) et la constante cinétique correspondante (k_N), ainsi qu'entre les constantes d'adsorption b_{CO} et b_{CO2} et entre K_{eq1} et k_2. La forte corrélation entre les ordres de réaction n_S et n_N et leur constante cinétique correspondante (k_S et k_N) est principalement due au manque de variation de VVH dans la base de résultats.

En tenant en compte ces résultats, les ordres de réaction par rapport au soufre et à l'azote ont été fixés aux valeurs n_S=1.2 et n_N=0.9 qui sont des valeurs de référence pour ce type de gazoles..

Ces deux paramètres étant éliminés, une nouvelle estimation des paramètres et une nouvelle analyse de corrélation des 6 paramètres restants ont été effectuées. La matrice de corrélation obtenue est présente dans le tableau suivant :

Tableau A. 48 – Matrice de corrélation des paramètres du modèle avec 6 paramètres

	k_S	k_N	k_2	K_{eq1}	b_{CO}	b_{CO2}
k_S	1	0.155	0.822	-0.116	0.865	-0.800
k_N	0.155	1	0.144	-0.019	0.158	-0.149
k_2	0.822	0.144	1	0.171	0.785	-0.707
K_{eq1}	-0.116	-0.019	0.171	1	-0.042	0.014
b_{CO}	0.865	0.158	0.785	-0.042	1	**-0.988**
b_{CO2}	-0.800	-0.149	-0.707	0.014	**-0.988**	1

On peut remarquer qu'une forte corrélation existe tousjours entre les paramètres b_{CO} et b_{CO2}. En analysant les résultats obtenus, il est possible de remarquer que la concentration de CO_2 est toujours très faible par rapport à la concentration de CO ($CO_2/CO \cong 0.01$) et que le ratio des paramètres calculés $b_{CO2}/b_{CO} = 181/5973 = 0.03$ est aussi très faible. Il est donc possible de négliger le terme $b_{CO2}C_{CO2}$ de l'équation suivante du modèle :

$$k_{app\,i} = \frac{k_i'}{1 + b_{CO}C_{CO} + b_{CO2}C_{CO2}}$$

Finalement, le modèle comprend 5 paramètres indépendants : k_S, k_N, K_{eq1}, k_2 et b_{CO}. La matrice de corrélation obtenue est présentée dans le Tableau A. 49.

Tableau A. 49 – Matrice de corrélation des paramètres du modèle avec 5 paramètres

	k_S	k_N	k_2	K_{eq1}	b_{CO}
k_S	1	-0.088	0.629	-0.516	0.819
k_N	-0.088	1	-0.382	-0.737	-0.106
k_2	0.629	-0.382	1	-0.275	0.826
K_{eq1}	-0.516	-0.737	-0.275	1	-0.588
b_{CO}	0.819	-0.106	0.826	-0.588	1

Les paramètres optimaux calculés sont présentés dans le Tableau A. 50, ainsi que la variance, l'écart type, la valeur t et l'intervalle de confiance pour chaque paramètre, calculés selon les définitions suivantes :

Les variances de chaque paramètre sont données par la diagonale de la matrice de variance :

$$V(b) = \left(J^T J\right)^{-1} = \left(J^T J\right) s^2$$

L'écart type $s(b_i)$ est calculé à partir de la variance $s^2(b_i)$:

$$s(b_i) = \sqrt{s^2(b_i)}$$

À partir de l'analyse statistique précédente, on peut déterminer un intervalle de confiance, c'est à dire on peut affirmer avec un certain niveau de confiance que la vraie valeur du paramètre β_i se trouve dans l'intervalle :

$$b_i - s(b_i).t_{tab}\left(n-p,\ 1-\frac{\alpha}{2}\right) \le \beta_i \le b_i + s(b_i).t_{tab}\left(n-p,\ 1-\frac{\alpha}{2}\right), \quad \text{avec } \alpha=95\%$$

où $t_{tab}\left(n-p,\ 1-\frac{\alpha}{2}\right)$ correspond à la valeur statistique de student pour n-p degrés de liberté et un niveau de confiance α.

Tableau A. 50 – Valeurs optimales des paramètres du modèle et leurs variances, écarts types, valeurs t et intervalles de confiance

	optimum	**variance**	**écart type**	**valeur t**	**intervalle de confiance**	
$\mathbf{k_S}$	25.90	8.00E-01	0.895	28.9570	24.07	27.74
$\mathbf{k_N}$	0.62	1.99E-02	0.141	4.4181	0.33	0.91
$\mathbf{k_2}$	1.49	3.37E-03	0.058	25.5926	1.37	1.61
$\mathbf{K_{eq1}}$	5.29E-04	1.98E-08	1.41E-04	3.7636	2.41E-04	8.18E-04
$\mathbf{b_{CO}}$	5972.60	5.11E+05	714.576	8.3583	4506	7439

Annexe K – Autres méthodes analytiques utilisées pour la caractérisation des huiles de pyrolyse

En plus des méthodes mentionnées dans le chapitre IV.1, d'autres méthodes ont aussi été utilisées dans la littérature pour la caractérisation des huiles de pyrolyse.

K.1 Teneur en eau – titrage Karl Fisher

Le titrage volumétrique Karl Fisher est couramment utilisé pour la détermination de la teneur en eau des huiles de pyrolyse [Roy et Caumia 1986; Pakdel et al. 1994; Czernik et al. 1994; Elliott 1994; Sipila et al. 1998].

Oasmaa et Meier [Oasmaa et Meier 2005] recommandent de mesurer cette teneur en eau selon la norme ASTM E203 (*Standard Test Method to Water Using Volumetric Karl Fisher Titration*). Selon cette méthode, l'échantillon (environ 0,2 g) est injectée dans un solvant (chloroforme:méthanol avec un ratio 1:3 en volume). Cependant, les cétones et les aldéhydes dans les bio-huiles sont susceptibles de réagir avec le titrant et de fausser par conséquent la teneur en eau mesurée. Il est donc recommandé d'utiliser un réactif particulier comme l'*Hydranal K* [Oasmaa et al. 1997; Oasmaa et Peacocke 2001].

Une description plus détaillée de cette méthode appliquée aux huiles de pyrolyse peut être trouvée dans la littérature [Oasmaa et al. 1997; Oasmaa et Peacocke 2001]. Un résumé des teneurs en eau pour différents produits issus de la biomasse est fourni dans le Tableau A. 51.

Tableau A. 51 – Teneur en eau des liquides de pyrolyse de différentes origines.

Auteur, année	Charge/ Origine	Eau (% pds)
[Sipila et al. 1998] [1]	Paille (VTT)	19.9
	Huile issue de Pin	11.1
	Huile issue de feuillus	23.3
[Oasmaa et al. 2003b] [2]	Huile issue de Pin (1997)	17.0
	Huile issue de Pin (1998)	21.4
	Huile issue de Pin (1998)	16.3
[Oasmaa et Meier 2002b] [2]	85% Pin, 15% Épicéa, Lit fluidisé (Dynamotive)	21.1
	Mélange de résineux, Procédé à cône rotatif (BTG)	30.4
	Écorce de résineux, Pyrolyse sous vide (Pyrovac)	15.7
	Mélange de feuillus , Lit transporté (Ensyn)	20.3
[Elliott 1994] [3]	Chêne (NREL)	16.3
	Pin du Sud (NREL)	10.2
	Panic raide (NREL)	16.7
[Oasmaa et Peacocke, 2001] [2]	Mélange de feuillus (Ensyn)	22.0
	Peuplier, procédé ablatif (NREL)	18.9
	Pin (VTT)	16.6
	Paille (VTT)	19.9

[1] titrage Karl Fisher selon ASTM D 1744
[2] selon [Oasmaa et al. 1997; Oasmaa et Peacocke 2001]
[3] titrage Karl Fisher avec un Aquatest IV (Dow Chemical Co.)

K.2 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR – *Infra Red*) est une des techniques les plus efficaces et les plus communes pour l'identification des groupements fonctionnels caractéristiques des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration spécifiques des liaisons chimiques (déformation, élongation). La comparaison entre le rayonnement incident et le rayonnement transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans un échantillon.

Dans le domaine des liquides issus de la pyrolyse de biomasse, la technique de spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR – *Fourier Transform Infrared*) a été appliquée par divers auteurs, par exemple sur l'huile de pyrolyse de pin [Sensoz et Can

2002], sur l'huile de pyrolyse de coques de noix de cajou [Das et al. 2004] et sur des lignines pyrolytiques [Scholze et Meier 2001]. Cette technique a aussi été utilisée pour des études de comparaison entre les huiles de pyrolyse lente et celles de pyrolyse rapide [Onay et Koçkar 2004; Maggi et Delmon 1994b; Maggi et Delmon 1994a] ainsi que pour des études de stabilité des huiles de pyrolyse [Czernik et al. 1994] et des études de valorisation du liquide de pyrolyse [Zhang et al. 2005].

Les résultats d'une analyse IR sur l'huile de pyrolyse de pin [Sensoz et Can 2002] sont donnés comme exemple dans la Figure A. 25.

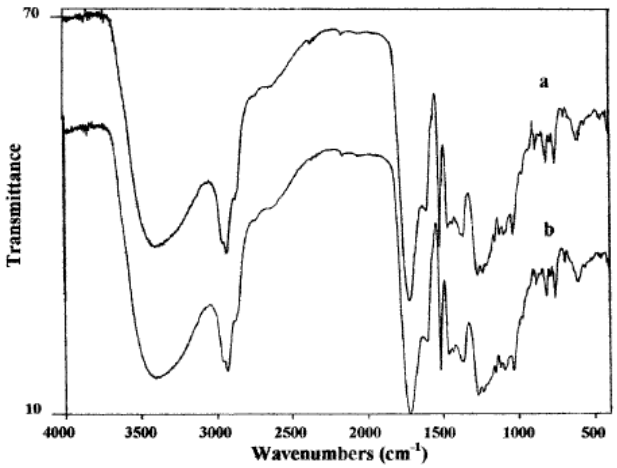


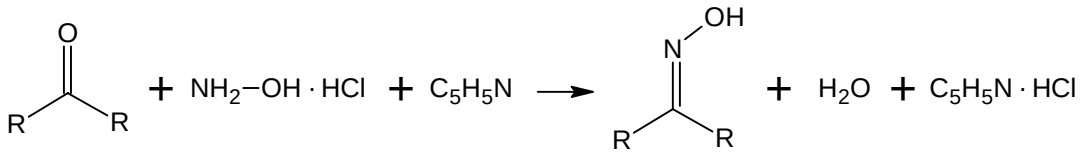
Figure A. 25 - Spectre IR d'une huile de pyrolyse [Sensoz et Can 2002]

La présence des vibrations de l'OH entre le 3050 et 3600 cm^{-1} ainsi que la présence de vibrations de valence des groupements C=O entre le 1650 et 1850 cm^{-1} indiquent la présence des acides carboxyliques et de leurs dérivés. La présence de la bande de vibration du C=O entre le 1650 et 1850 cm^{-1} peut aussi indiquer la présence de cétones et aldéhydes. Les bandes de vibration de valence des groupements CH, CH_2 et CH_3 de chaînes aliphatiques entre 2800 et 3000 cm^{-1} indiquent la présence de chaînes alkyles. Le pic d'absorbance entre 1575 et 1650 cm^{-1} représente les vibrations d'étirement C=C de alcènes. Les pics superposés entre 950 et 1300 cm^{-1} correspondent aux bandes de vibrations de valence des groupements C-O d'alcools tertiaires, secondaires ou primaires ou encore de phénols. Les pics d'absorption entre 650 et 900 cm^{-1} indiquent la possible présence de monoaromatiques, polyaromatiques et aromatiques substitués.

K.3 Oximation

La réaction d'oximation citée par divers auteurs [Scholze et al. 2001; Radlein 1999; Oasmaa et Meier 2002b; Meier 1999] permet la quantification des groupements carbonyles.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de pyridine réagit quantitativement avec plusieurs aldéhydes et cétones selon la réaction suivante :



aldéhyde ou cétone	chlorhydrate d'hydroxylamine	pyridine	oxime	chlorhydrate de pyridine

La fonction de la pyridine dans cette réaction est de favoriser la formation de l'oxime. L'acide libéré sous la forme de chlorhydrate de pyridine est ensuite dosé par titrage. Par un simple bilan stœchiométrique, il est alors possible de calculer la teneur en groupements carbonyles originellement présents dans l'échantillon. Une description détaillée de la méthode est fournie dans la thèse de Nicolaides [Nicolaides 1984].

Typiquement, la teneur en fonctions carbonyles est d'environ 4 à 6 moles de groupements carbonyles par kg d'huile [Oasmaa et Meier 2002b; Meier 1999]. La méthode peut être facilement validée à l'aide de composés modèles comme le furfural ou la vanilline. Grâce à la spécificité de la réaction d'oximation, il n'existe pas d'interférence avec les autres composés de l'huile de pyrolyse, ce qui rend possible l'utilisation de la méthode comme analyse de routine.

K.4 Chromatographie liquide à haute performance

Les techniques chromatographiques peuvent être définies comme regroupant les techniques de séparation qui impliquent un transfert de matière entre des phases stationnaires et des phases mobiles. La chromatographie liquide à haute performance (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*) utilise ainsi une phase stationnaire solide (matériau de

remplissage de la colonne) et une phase mobile liquide dont les composants sont séparés selon leur affinité chimique avec la colonne.

Les composés (ou analytes) sont généralement dissous d'abord dans un solvant puis introduits dans une colonne chromatographique sous haute pression. Dans la colonne, les composés du mélange sont séparés et le temps de rétention de chaque composé (temps durant lequel il reste dans la colonne) dépend de l'importance des interactions entre les composés dissous et la phase stationnaire. Ces interactions peuvent être maîtrisées par une sélection du solvant et de la phase stationnaire.

Dans le cas des huiles de pyrolyse, la chromatographie HPLC permet l'identification des composés de la fraction non-volatile, soit environ 15% de la masse totale d'une huile [Oasmaa et Meier 2002b].

Comparativement à l'analyse de chromatographie gazeuse (GC – *Gas chromatography*), le nombre de composés détectés par HPLC est relativement faible. Plusieurs raisons expliquent cela. Premièrement, la résolution des colonnes HPLC est beaucoup plus faible que celles des colonnes GC, entraînant par conséquent la coélution de plusieurs composés. L'injection de la totalité de l'huile n'est pas recommandée car la solubilité de l'échantillon est insuffisante. Le fractionnement en amont de l'analyse est donc essentiel pour obtenir des mélanges moins complexes. De plus, les composés de poids moléculaire élevé présents dans la fraction " lignine pyrolytique " risquent de perturber l'élution hors de la colonne.

La chromatographie HPLC est indiquée [Oasmaa et Meier 2002b; Oasmaa et Meier 2002a] comme une des meilleures techniques pour déterminer les composés polaires et de masse moléculaire élevée présents dans la fraction hydrosoluble.

La quantification de nombreux composés (acide formique, formaldéhyde, hydroxyacetaldehyde, acide acétique, dyacetyl, glyoxal, acétol (hydroxypropanone), levoglucosan, et cellobiosan) a été rapportée par Radlein [Radlein 1999] sur la fraction hydrosoluble.

Après de nombreux essais sur diverses colonnes, la colonne recommandée par Oasmaa et Meier [Oasmaa et Meier 2005] est l'Aminex HPX-87 (colonne de résine cationique d'échange d'ions). Le Tableau A. 52 contient quelques temps de rétention de composés clés et les facteurs de rétention relative associés (par rapport au n-propanol).

Tableau A. 52 – Temps de rétention de plusieurs composés clés et facteurs de réponse associés (par rapport au n-propanol) [Oasmaa et Meier 2005]

Composé	Temps de séjour (min)	Facteur relatif de réponse
Cellobiosan	8.16	0.63
Glyoxal	9.95	0.5
Methylglyoxal	11.61	0.66
Hydroxyacétaldéhyde	11.91	0.65
Levoglucosan	12.35	0.63
Formaldéhyde	13.59	0.91
Acide formique	14	1.46
Diacétyl	15.44	1.33
Acide acétique	15.49	1.23
Propylène Glycol	16.8	Nd
Acétol	17.9	1.73
Méthanol	19.1	4.32
Éthanol	21.4	1.42
Propanol	26.85	1
Glucose	8.85	0.58
Mannose	9.42	0.62
Xylose	9.5	0.62
Galactose	9.52	0.6
Arabinose	10.47	0.62

Annexe L – Résultats de la caractérisation des fractions d'huile de pyrolyse par RMN du carbone

La figure suivante présente les spectres de résonance magnétique du carbone du carbone obtenus pour l'huile de pyrolyse initial ainsi que pour les quatre fractions obtenues par nanofiltration.

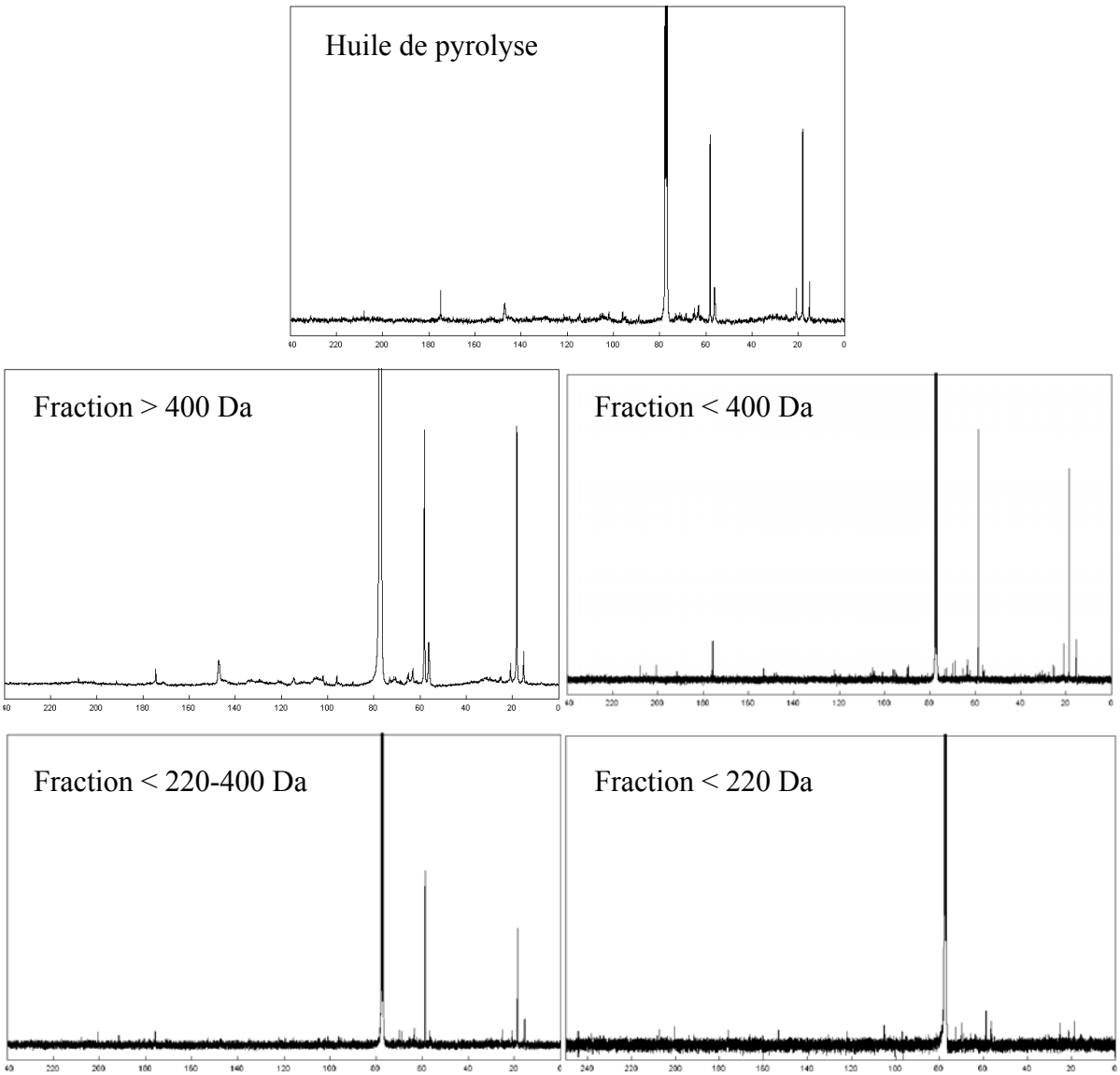


Figure A. 26 – Spectres ^{13}C RMN de l'huile de pyrolyse et les fractions obtenues par nanofiltration

Une analyse quantitative des différents types de carbone (C=O, C=C, C-O et C-C) a été effectuée par adaptation d'une méthode destinée aux produits pétroliers (méthode interne IFP n°9410). Les résultats sont présentés dans le Tableau A. 53. L'incertitude de l'analyse étant élevée (20%), ces résultats sont à prendre avec précaution.

Tableau A. 53 – Distribution de type de carbone obtenue par ^{13}C RMN

	Charge	>400 Da	<400 Da	220-400 Da	< 220 Da
% d'atomes de carbone de type carbonyle	12.4	10.8	5.4	5.8	11.9
% d'atomes de carbone aromatique et/ou oléfinique	20.6	25.3	10.1	10.9	9.7
% d'atomes de carbone proches des hétéroatomes	8.1	3.9	6.7	10.5	19.0
% d'atomes de carbone aliphatique	58.9	60.1	77.8	72.7	59.4

A partir des résultats obtenus par RMN ^{13}C et présentés dans le Tableau A. 53, du bilan massique des différentes fractions (chapitre IV.2.2.5), et de l'analyse élémentaire (section IV.3.3) il est possible de calculer le bilan par rapport aux différents types de carbone.

Le Tableau A. 54 présente le bilan massique des différents types de carbone correspondant au premier fractionnement, sur la membrane MET240 (400 Da).

L'écart est calculée dans ce cas selon l'équation suivante :

$$\%ecart_i = \frac{C_{i\ charge} - \left(C_{i\ >400Da} + C_{i\ <400Da}\right)}{C_{i\ charge}} \times 100$$

Tableau A. 54 – Bilan massique des différents types de carbone pour le fractionnement avec la membrane MET240 (400 Da)

Fraction	Charge	>400 Da	<400 Da	Écart (%)
Masse (g)	100	80	20	
C (%pds) *	54.5	55.7	50.4	
C (g)	54.5	44.6	10.1	
C carbonyle (g)	6.8	4.8	0.5	20.7
C proche héteroatomes (g)	4.4	1.7	0.7	45.3
C Aromatiques et/ou oléfiniques (g)	11.2	11.3	1.0	-9.5
C Aliphatiques (g)	32.1	26.8	7.8	-7.9

* déterminé par analyse élémentaire

Le Tableau A. 55 présente le bilan massique des différents types de carbone correspondant au second fractionnement, sur la membrane MET122 (220 Da).

Dans ce cas, l'écart est calculé selon l'équation suivante :

$$\%ecart_i = \frac{C_{i\ <400Da} - \left(C_{i\ 200-400Da} + C_{i\ <200Da}\right)}{C_{i\ <400Da}} \times 100$$

Tableau A. 55 – Bilan massique aux différents types de carbone pour le fractionnement avec la membrane MET122 (220 Da)

Fraction	<400 Da	220-400 Da	< 220 Da	Écart
Masse (g)	20	12	8	
C (%pds) *	50.4	50.8	50.0	
C (g)	10.1	6.1	4.0	
C carbonyle (g)	0.5	0.4	0.5	-52.4
C proche héteroatomes (g)	0.7	0.7	0.4	-55.8
C aromatiques et/ou oléfiniques (g)	1.0	0.6	0.8	-37.5
C aliphatiques (g)	7.8	4.4	2.4	13.2

Annexe M – Résultats de la caractérisation de fractions d'huile de pyrolyse par GCxGC

Les figures et tableaux suivants présentent les chromatogrammes et identification des composés des fractions " <200Da ", " 200-400Da ", et " <400 Da " par chromatographies gazeuse bidimensionnelle (GCxGC), mentionnés dans le chapitre IV.3.6.

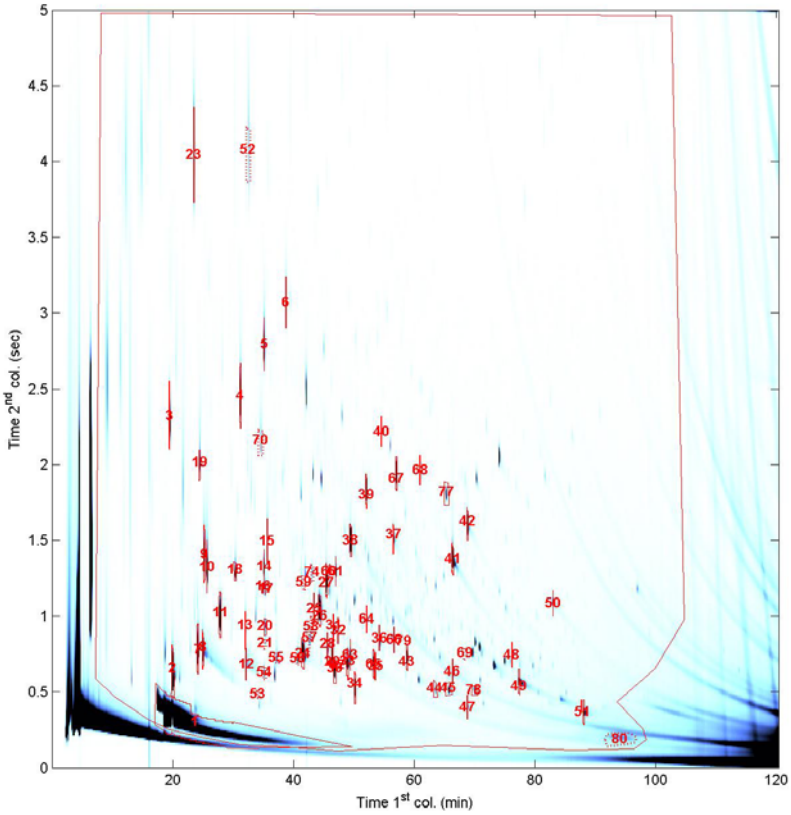


Figure A. 27 – Chromatogramme GCxGC-FID de la fraction "<220 Da"

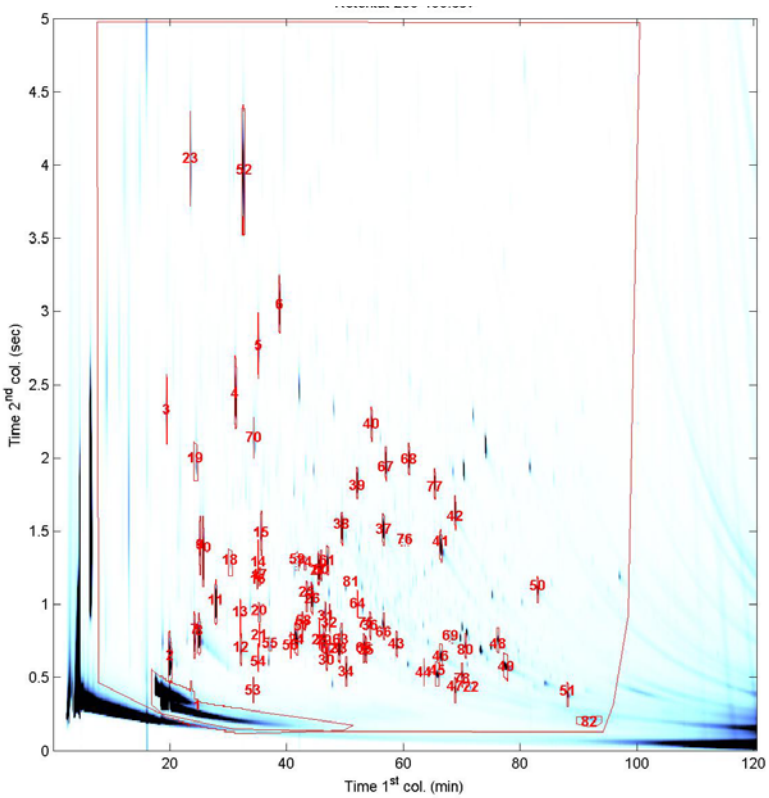


Figure A. 28 - Chromatogramme GCxGC-FID de la Fraction "enrichie en 220-400 Da"

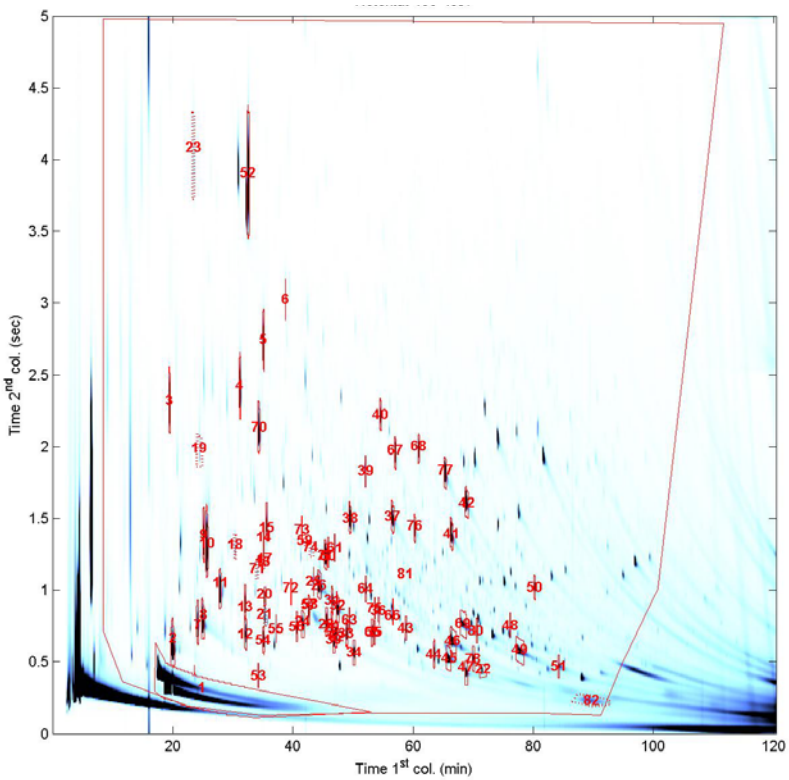


Figure A. 29 - Chromatogramme GCxGC-FID de la fraction "<400 Da"

Tableau A. 56 – Composés identifiés par GCxGC-TOF/MS

Nb	Composé	Temps de rétention (s)	Fraction <200 Da	Fraction 220-400 Da	Fraction <400 Da
			Aire relative		
1	acide acétique	1051	15.636	15.272	11.505
2	1-hidroxy 2-propanone	1196	3.610	2.841	1.947
3	anisole	1168	0.443	0.368	0.248
4	1,1 diethoxy pentane	1873	0.263	0.444	0.268
5	5,5 diethoxy 2-pentanone	2108	0.095	0.301	0.259
6	1,4 diethoxy 2-butene	2329	0.108	0.252	0.031
7	1-hydroxy 2-butanone	1451	0.502	0.418	0.310
8	1,2 ethanediol monoacetate	1496	0.220	0.363	0.559
9	2-cyclo penten-1-one	1512	0.248	0.235	0.189
10	2,2 diethoxy etanol	1537	0.109	0.446	0.925
11	furfural	1672	0.854	0.727	0.700
12	propanal	1931	0.050	0.091	0.294
13	1-(acetyloxy) 2-propanone	1921	0.152	0.114	0.068
14	5-méthyl 2-furancarboxaldehyde	2107	0.049	0.081	0.072
15	3-méthyl 2-cyclopenten-1-one	2142	0.087	0.106	0.075
16	2,3 pentanedione	2102	0.029	0.016	0.012
17	1-(acetyloxy) 2-butanone	2122	0.028	0.027	0.018
18	1-(2-furanyl) éthanone	1822	0.054	0.047	0.033
19	2-méthyl 2-cyclopenten-1-one	1467	0.073	0.078	0.048
20	2-cyclopenten-1,4-dione	2116	0.044	0.043	0.052
21	2-butanone	2116	0.017	0.021	0.134
22	Succinic anhydride	4286		0.038	0.096
23	2-furaldehyde diethylacetal	1415	0.179	0.123	0.102
24	1,2 cyclopentanedione	2491	0.408	0.377	0.204
25	3,5 diméthyl - 2,5 dihydro 2-furanone	2607	0.045	0.063	0.025
26	3 méthyl 1,2 cyclopentanedione	2657	0.877	0.820	0.582
27	2-méthoxy phénol	2727	1.287	1.155	0.729
28	5 méthyl 2-(5H) furanone	2736	0.212	0.166	0.166
29	butyrolactone	2786	0.275	0.210	0.144
30	cyclopropanecarboxaldehyde	2806	0.151	0.141	0.343
31	4-méthyl-5H-furan-2-one	2796	0.204	0.161	0.132
32	2H-pyran-2-one	2841	0.055	0.055	0.326
33	2-(5H) furanone	2941	1.756	1.353	0.859
34	phénol	3011	0.160	0.156	0.102
35	3-méthyl phénol	3216	0.037	0.080	0.042
36	méthyl-2-furoate	3256	0.025	0.045	0.051
37	1,1-diethoxy 3-heptanone	3392	0.098	0.301	0.356
38	4-méthyl 2-méthoxy phénol	2967	0.885	0.940	0.611
39	4-éthyl 2-méthoxy phénol	3122	0.247	0.296	0.181
40	4-propyl 2-méthoxy phénol	3273	0.046	0.096	0.073
41	2,6 diméthoxy phénol	3977	1.212	1.255	0.882
42	1,2,4 triméthoxy benzène	4127	0.353	0.642	0.672

Tableau A. 57 – Composés identifiés par GCxGC-TOF/MS (cont.)

Nb	Composé	Temps de rétention (s)	Fraction <200 Da	Fraction 220-400 Da	Fraction <400 Da
			Aire relative		
43	4-méthyl (5H)-furan-2-one	3531	0.252	0.205	0.139
44	1,3-dioxolan-2-one	3806	0.044	0.026	0.081
45	(S)-(+), 2',3'-Dideoxyribonolactone	3941	0.074	0.142	0.323
46	cyclopropilcarbirol	3981	0.069	0.246	0.688
47	2-hidroxy gamma-butyrolactone	4126	0.028	0.070	0.131
48	thioptan sulfone	4571	0.065	0.065	0.017
49	5-(hydroxyméthyl)-2-furancarboxaldehyde	4636	0.061	0.179	0.368
50	guaiacylacetone	4817	0.025	0.068	0.055
51	dihydro-4-hydroxy-2-(3H)-furanone	5056	0.087	0.097	0.041
52	1,1 diethoxy heptane	1954	0.126	0.539	0.458
53	1,2 ethanediol	2056	0.003	0.017	0.013
54	2-furanmethanol	2106	0.029	0.053	0.178
55	2-méthyl 1,3 dioxolane	2231	0.030	0.036	0.020
56	cyclobutanol	2436	0.027	0.024	0.065
57	[1,4,7] Trioxonane	2556	0.016	0.025	0.061
58	3-méthoxy 1,2 propanediol	2576	0.021	0.018	0.013
59	4,5 diméthyl oxazole	2517	0.005	0.036	0.004
60	5-éthoxy dihydro 2-(3H)-furanone	2752	0.026	0.061	0.146
61	3-éthyl 2-hidroxy 2-cyclopenten-1-one	2817	0.045	0.098	0.057
62	2,5 furandione dihydro-3-méthylène	2831	0.003	0.022	0.134
63	2-méthyl phénol	2966	0.066	0.126	0.070
64	3,4 diméthyl phénol	3127	0.035	0.073	0.051
65	3-méthyl phénol	3196	0.087	0.134	0.105
66	2-furanone 2,5dihydro 3,5 dimé-thyl	3401	0.039	0.072	0.043
67	eugenol	3422	0.283	0.373	0.263
68	(E)-2-méthoxy-4-(1-propenyl) phénol	3658	0.077	0.115	0.109
69	2-furan méthanol tetrahydro	4076	0.016	0.037	0.210
70	3-méthyl butanal	2058	0.055	0.042	0.413
71	5,6-dihydro 2H-Pyran-2-one	2047	-	-	0.022
72	2-méthyl 1-penten-1-one	2382	-	-	0.029
73	2-éthyl 1,3 dioxolane	2492	-	-	0.020
74	2-cyclohexen-1,4-dione	2587	0.034	0.023	0.021
75	glycidol	3216		0.022	0.014
76	2-méthoxy-4-vinyl phénol	3617		0.024	0.161
77	(Z)-phénol-2-méthoxy-4-(1-propenyl)	3917	0.062	0.120	0.437
82	Lévoglucosane	5356	-	0.287	0.403

Références

251. 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.

252. Bridgwater,A.V. & Peacocke,G.V.C. (2000) Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **4**, 1-73.

253. Bridgwater,T. (2007) Biomass pyrolysis. *Biomass & Bioenergy*, **31**, VII-XVIII.

254. Czernik,S., Johnson,D.K. & Black,S. (1994) Stability of wood fast pyrolysis oil. *Biomass & Bioenergy*, **7**, 187-192.

255. 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.

256. Diebold, J. et Scahill, J. Production of primary pyrolysis oils in a vortex reactor. ACS Symposium Series [376], pp. 31-40. 1988.

257. Dynamotive (2005) Bio-oil Technology. http://www.dynamotive.com/biooil/technology.html.

258. Elliott,D.C. (1994) Water, Alkali and Char in Flash Pyrolysis Oils. *Biomass & Bioenergy*, **7**, 179-185.

259. Garcia-Perez,M., Chaala,A., Pakdel,H., Kretschmer,D., Rodrigue,D. & Roy,C. (2006) Multiphase structure of bio-oils. *Energy & Fuels*, **20**, 364-375.

260. Garcia-Perez,M., Chaala,A., Pakdel,H., Kretschmer,D. & Roy,C. (2007) Vacuum pyrolysis of softwood and hardwood biomass: Comparison between product yields and bio-oil properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **78**, 104-116.

261. Himmelblau,D.M. (1970) *Process Analysis by Statistical Methods*. John Wiley & Sons, New York.

262. Lede,J. (2000) The cyclone: A multifunctional reactor for the fast pyrolysis of biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39**, 893-903.

263. 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.

264. Lede,J., Li,H., Villermaux,J. & Martin,H. (1987) Fusion-like behaviour of wood pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **10**, 291-308.

265. Lede,J., Panagopoulos,J. & Villermaux,J. (1985) Fast pyrolysis of wood: Direct measurement and study of ablation rate. *Fuel*, **64**, 1514-1520.

266. Maggi,R. & Delmon,B. (1994a) Comparison between 'slow' and 'flash' pyrolysis oils from biomass. *Fuel*, **73**, 671-677.

267. Maggi,R. & Delmon,B. (1994b) Characterization of bio-oils produced by pyrolysis. *Advances in Thermochemical Biomass Conversion* pp. 1086-1094.

268. Maniatis,K., Baeyens,J., Peeters,H. & Roggemen,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.

269. McLellan, R. Wellman integrated fast pyrolysis pilot plant. PyNe newsletter n°10 , p. 12. 2000.

270. 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.

271. 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.

272. Meier, D., Schoell, S., Klaubert, H. New Developments in Ablative Fast Pyrolysis at PYTEC, Germany, Aston University Birmingham. Thermalnet newsletter n°1 , p. 4. 2006.

273. Nicolaides,G.M. (1984) *The chemical characterization of pyrolytic oils*.

274. 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.

275. Oasmaa,A., Leppamaki,E., Koponen,P., Levander,J. & Tapola,E. (1997) *Physical characterisation of biomass-based pyrolysis liquids application of standard fuel oil analyses*.

276. Oasmaa,A. & Meier,D. (2002a) Pyrolysis liquids analyses - The results of IEA-EU round robin. *Fast pyrolysis of Biomass: A handbook* pp. 41-58.

277. Oasmaa,A. & Meier,D. (2005) Characterisation, analysis, norms & standards. *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook, vol. 3*.

278. Oasmaa,A. & Meier,D. (2002b) Analysis, characterisation and test methods os fast pyrolysis liquids. *Fast pyrolysis of Biomass: A handbook, vol. 2* pp. 23-40.

279. Oasmaa,A. & Peacocke,C. (2001) *A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids*. VTT Publications.

280. Onay,O. & Koçkar,O.M. (2004) Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (Brassica napus L.). *Biomass and Bioenergy*, **26**, 289-299.

281. Pakdel,H., Zhang,H.Z. & Roy,C. (1994) Detailed chemical characterization of biomass pyrolysis oils, polar fractions. *Advances in thermochemical biomass conversion* (ed A. V. Bridgwater), pp. 1068-1085. Blackie Academic and Professional.

282. Peacocke,G.V.C. & Bridgwater,A.V. (1994) Ablative plate pyrolysis of biomass for liquids. *Biomass & Bioenergy*, **7**, 147-154.

283. Piskorz,J., Majerski,P., Radlein,D., Scott,D.S. & Bridgwater,A.V. (1998) Fast pyrolysis of sweet sorghum and sweet sorghum bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **46**, 15-29.

284. Radlein,D. (1999) The Production of Chemicals from Fast Pyrolysis Bio-oils. *Fast pyrolysis of Biomass: A handbook, vol. 1* pp. 164-188.

285. Robson, A. Dynamotive 10 tpd Facility in Vancouver. PyNe newsletter n°11 , pp. 1-2. 2001.

286. Roy,C. & Caumia,B. (1986) The determination of water in biomass derived liquid fuels. *Fuel Science and Technology International*, **4**, 531-540.

287. 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.

288. 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.

289. 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.

290. Scott,D.S., Majerski,P., Piskorz,J. & Radlein,D. (1999) Second look at fast pyrolysis of biomass - the RTI process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **51**, 23-37.

291. Scott,D.S. & Piskorz,J. (1984) The continuous flash pyrolysis of biomass. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **62**, 404-412.

292. 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.

293. Sensoz,S. & Can,M. (2002) Pyrolysis of pine (Pinus Brutia Ten.) chips: 2. Structural analysis of bio-oil. *Energy Sources*, **24**, 357-364.

294. Sipila,K., Kuoppala,E., Fagernas,L. & Oasmaa,A. (1998) Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. *Biomass & Bioenergy*, **14**, 103-113.

295. 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.

296. 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.

297. 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.

298. Zhang,S., Yan,Y., Li,T. & Ren,Z. (2005) Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. *Bioresource Technology*, **96**, 545-550.

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 CO_2 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 CO_2 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