

---

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### IV.1.1 Fractionnement des huiles de pyrolyse

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

- **Extractions liquide-liquide**

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

Par exemple, des extractions successives au dichlorométhane, H<sub>2</sub>O, NaOH et HCl [Maggi et Delmon 1994b; Maggi et Delmon 1994a] permettent de distinguer des fractions "phénols et acides", "composés basiques", "composés polaires neutres" et "composés neutres non-polaires" d'une huile de pyrolyse.

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

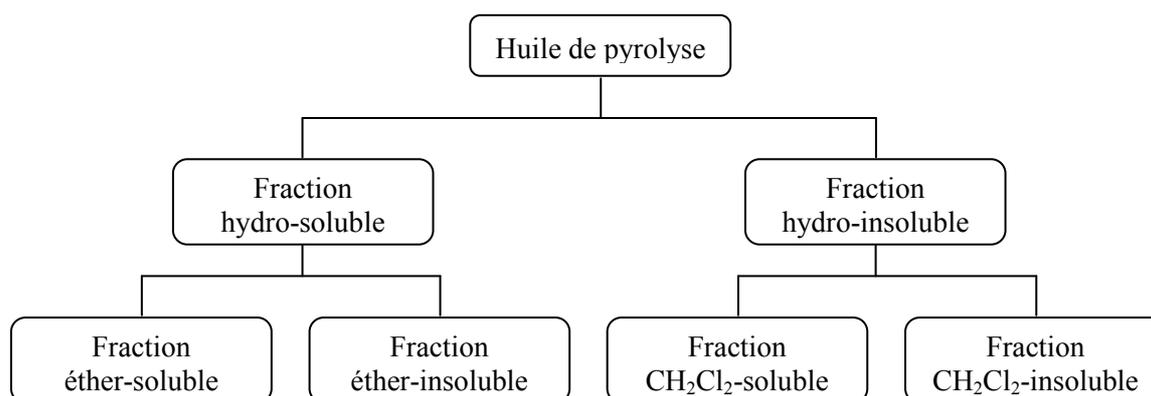


Figure IV.1 - Schéma de fractionnement par solvant [Sipila et al. 1998; Oasmaa et al. 2003]

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

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

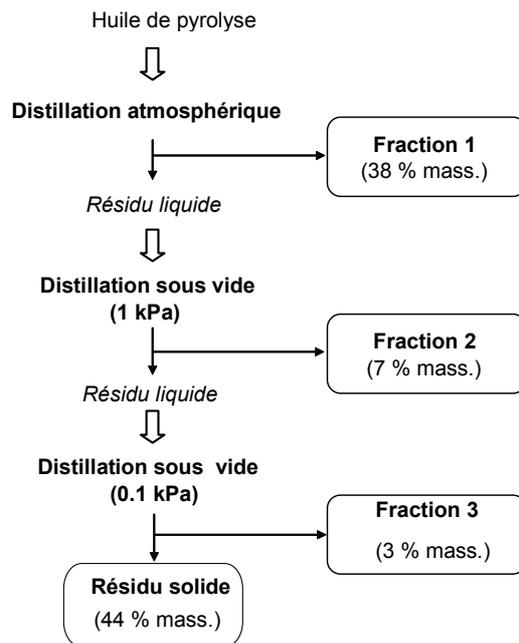
Fraction	% poids (base sèche)	Types de composés	C	H	N	O
			% poids (base humide)			
HYDROSOLUBLES :	75-85		36.0	6.0	0.0	58.0
– Acides, alcools	5-10	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \text{HO} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H}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

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

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

- **Distillation**

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



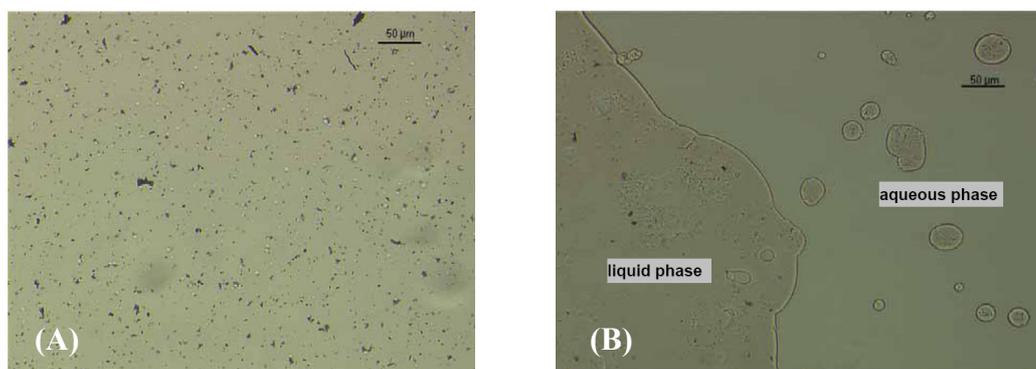
**Figure IV.2 - Fractionnement d'une huile par distillation [Bertoncini et al. 2006]**

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

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

### IV.1.2 Microscopie optique

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



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

### IV.1.3 Analyses élémentaires

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### IV.1.4 Résonance magnétique nucléaire

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

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

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

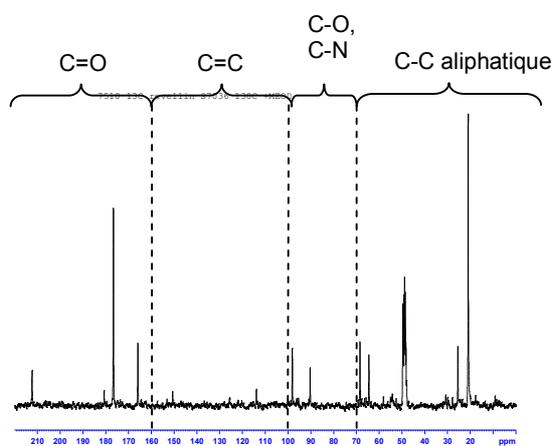


Figure IV.4 – Spectre  $^{13}\text{C}$ -RMN d'une huile de pyrolyse d'un mélange de feuillus [Charon et al. 2007]

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

oxygène et azote sont observés. On note aussi la présence de pics dans la région des protons aliphatiques (0-70 ppm) et l'absence de pic correspondant à de longues chaînes aliphatiques (4 CH<sub>2</sub> successifs au minimum) entre 29.5 et 32.0 ppm.

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

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

#### IV.1.5 Chromatographie d'exclusion stérique

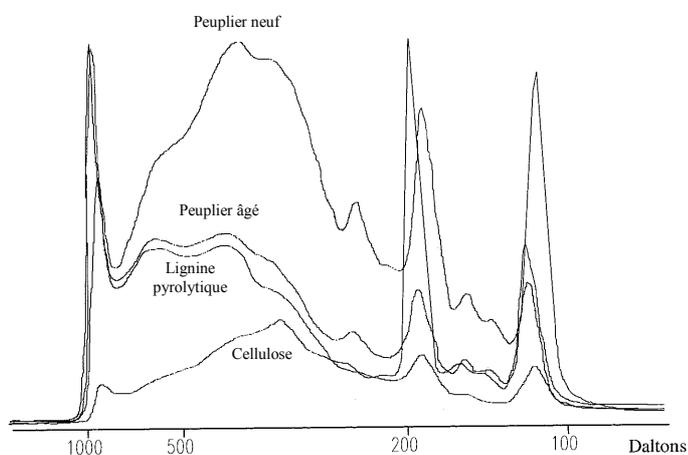
La chromatographie d'exclusion stérique (SEC – size exclusion chromatography) est une méthode de séparation des molécules selon leur volume hydrodynamique. Si la phase mobile est ou contient de l'eau, la SEC est souvent appelée chromatographie par filtration de gel (GFC - *gel filtration chromatography*).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

La séparation est effectuée sur une ou plusieurs colonnes de chromatographie liquide remplies d'une phase stationnaire de porosité contrôlée (10<sup>2</sup>Å, 10<sup>3</sup>Å, 10<sup>4</sup>Å, 10<sup>5</sup>Å, ...). Les molécules de plus fort volume hydrodynamique sont éluées les premières puisque, à cause de la porosité des phases stationnaires, elles sont exclues et n'explorent qu'une partie de la porosité. A l'opposé, les petites molécules sont éluées en dernier puisqu'elles explorent une plus grande partie de la porosité. L'étalonnage du système via des polymères monodisperses permet d'accéder à la distribution relative en masses moléculaires.

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

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

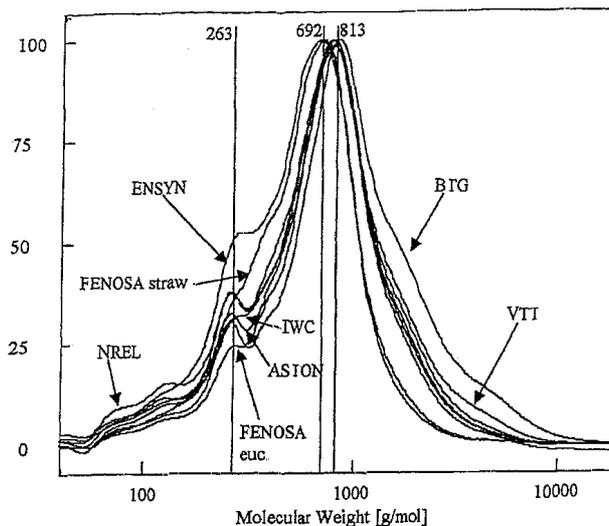
Les composés constituant les bio-huiles proviennent de la dégradation de la lignine aussi bien que des polymères cellulosiques et hémicellulosiques de la biomasse. De ce fait, il est possible de trouver aussi bien des composés simples à faible poids moléculaire que de plus grandes espèces avec des poids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



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

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

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



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

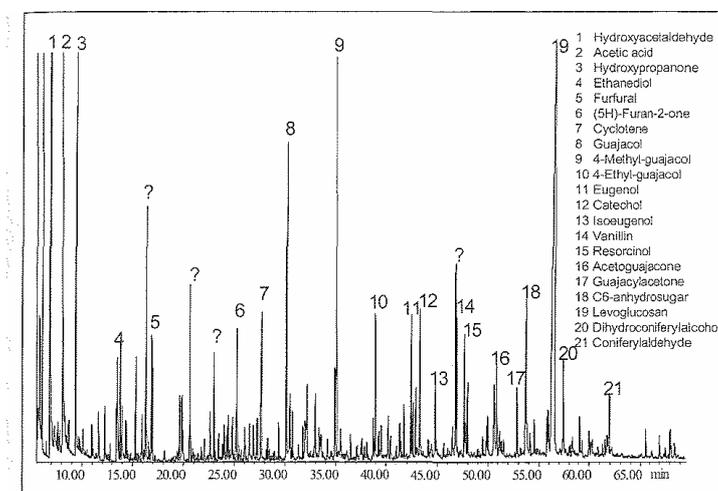
La SEC a été employée dans la littérature pour observer des effets de vieillissement des huiles de pyrolyse en comparant la distribution relative de poids moléculaires au cours du temps [Oasmaa et Meier 2005; Czernik et al. 1994]. En effet, le stockage et le chauffage des huiles favorisent des réactions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

#### IV.1.6 Chromatographie en phase gazeuse

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

#### IV.1.7 Chromatographie en phase gazeuse multidimensionnelle

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

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

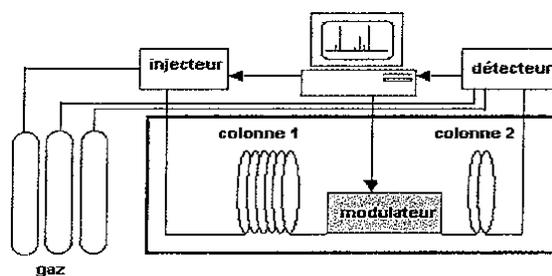


Figure IV.8 – Dispositif de chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle

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

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

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

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

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

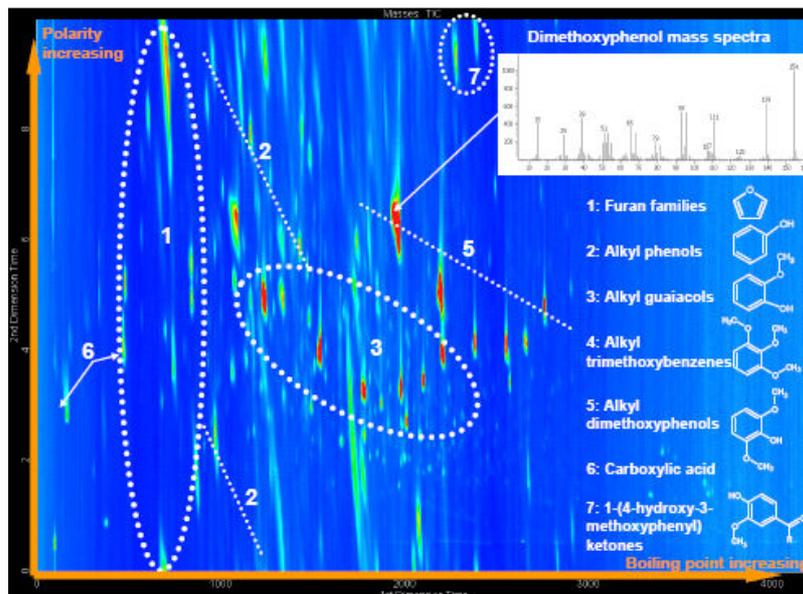


Figure IV.9 – Chromatogramme GCxGC-TOF/MS de la "fraction 2" d'une huile de pyrolyse [Bertoncini et al. 2006]

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

#### IV.1.8 Conclusion

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

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

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

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

### IV.2.1 Choix de la méthode de fractionnement

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

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

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

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



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

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

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

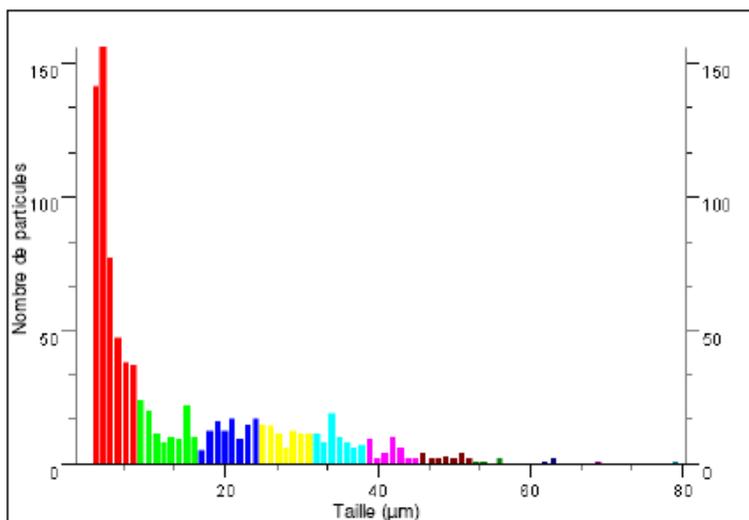
Propriété	Unités	
Masse volumique 15°C	g/cm <sup>3</sup>	1.2240
pH	-	2.5
Pouvoir calorifique inférieur	MJ/kg	16.5
Insolubles à l'éthanol	% m/m	1
Teneur en carbone	% m/m	43.9
Teneur en hydrogène	% m/m	7.4
Teneur en azote	% m/m	<0.05
Teneur en oxygène	% m/m	47.2

Les propriétés analysées sont en accord avec les résultats de la littérature (section I.2.3. et IV.1.3), qui indiquent une masse volumique d'environ 1.2 g/cm<sup>3</sup>, un pH de 2.5, un pouvoir calorifique inférieur (PCI) entre 16 et 19 MJ/kg, une teneur en carbone entre 32 et 50 %pds, une teneur en hydrogène de 6 à 8 %pds, moins de 0.6 %pds d'azote et une teneur en oxygène de 45 à 55 %pds.

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

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

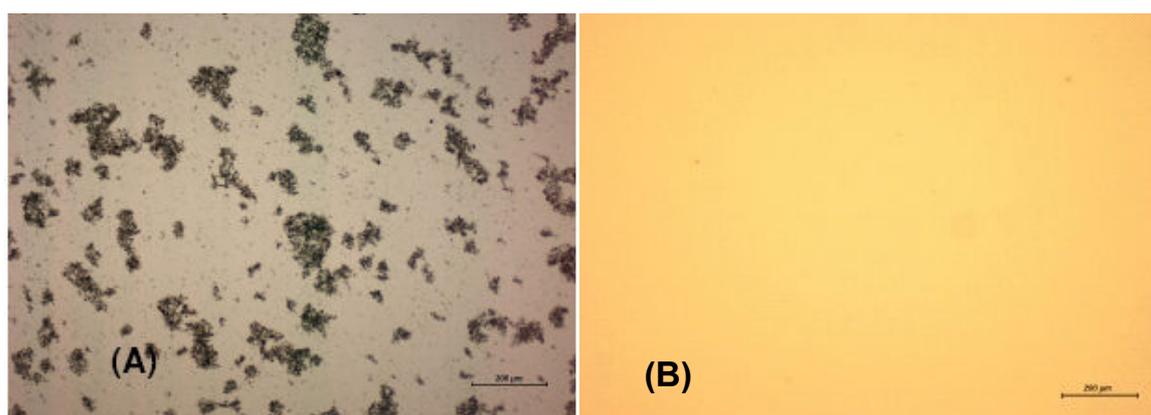
Afin de connaître la répartition en taille des particules solides dans l'huile de pyrolyse utilisée dans ce travail, un microscope Olympus Model BX51TRF doté du programme de traitement d'image *analySIS five* a été utilisée (Figure IV.11).



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

La plus grande partie des particules mesurés a une taille comprise entre 2 et 40  $\mu\text{m}$ . Le diamètre de Féret moyen, (distance entre deux tangentes parallèles à des côtés opposés de la particule) des particules est de 6.95  $\mu\text{m}$ . Cela confirme le fait que l'utilisation d'un filtre de 1  $\mu\text{m}$  arrête correctement la majeure partie des particules solides.

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

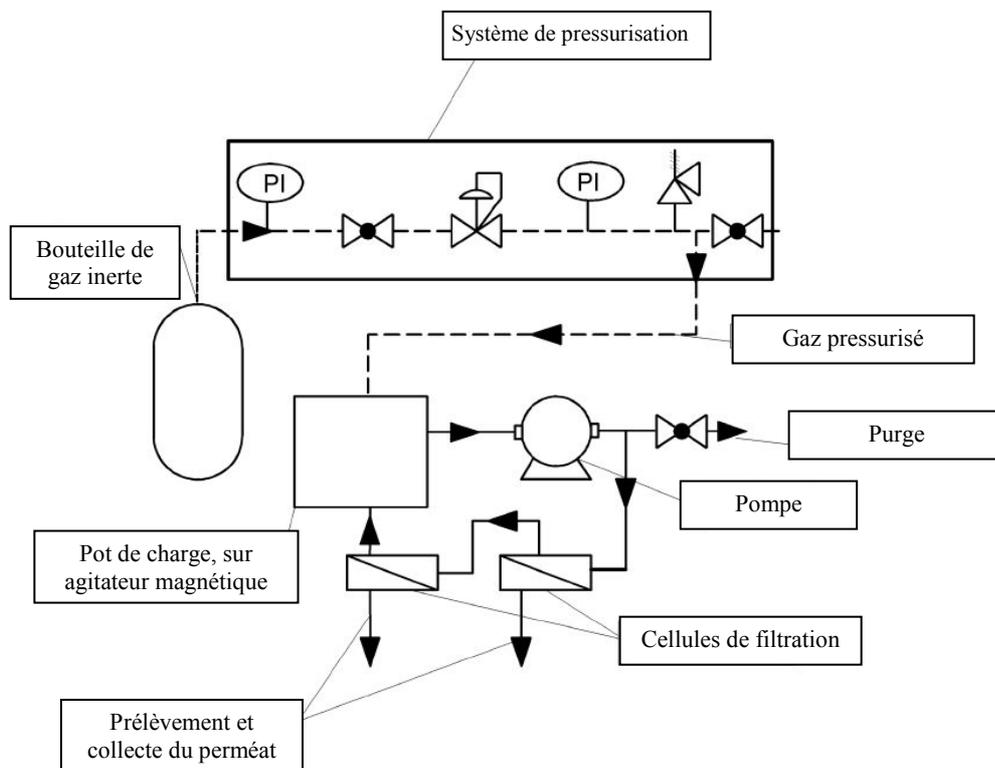


**Figure IV.12 - Observation de l'huile de pyrolyse avant (A) et après (B) filtration (100x)**

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

### IV.2.2.3 Le système de nanofiltration

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



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

L'unité est composée de plusieurs parties :

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

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

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

#### IV.2.2.4 Mise au point des conditions opératoires

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

- **Solvant**

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

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

- **Température**

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

- **Membranes**

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

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

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

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

\*\* 1 Da = 1g/mol

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

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

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

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

#### • Pression

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

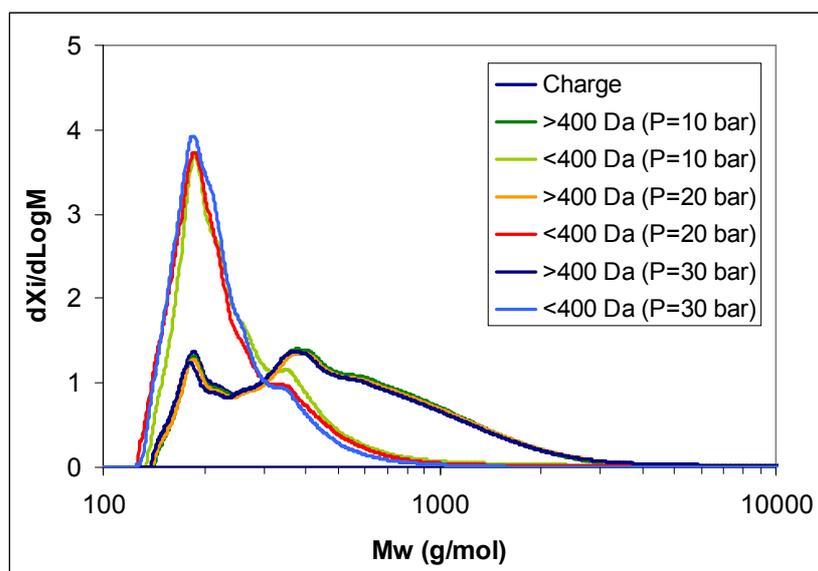
**Tableau IV.6 – Variation du flux moyen de perméat avec la pression et le type de membrane**

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

\* indiqué par le fabricant

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

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



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

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

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

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

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

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

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

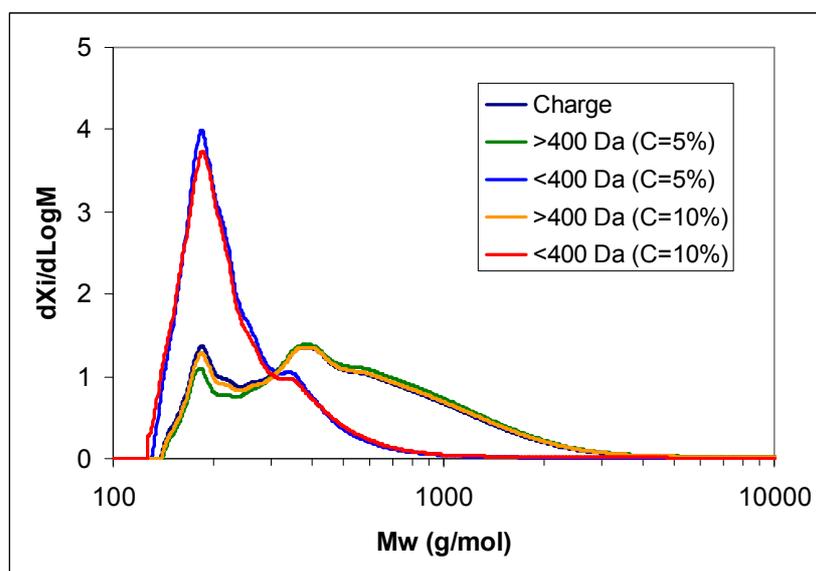
Le tableau suivant présente le flux moyen de perméat lors de la nanofiltration sur la membrane MET 240 en fonction de la concentration d'huile de pyrolyse diluée dans de l'éthanol.

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

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

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

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



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

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

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

#### IV.2.2.5 Essais de fractionnement

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

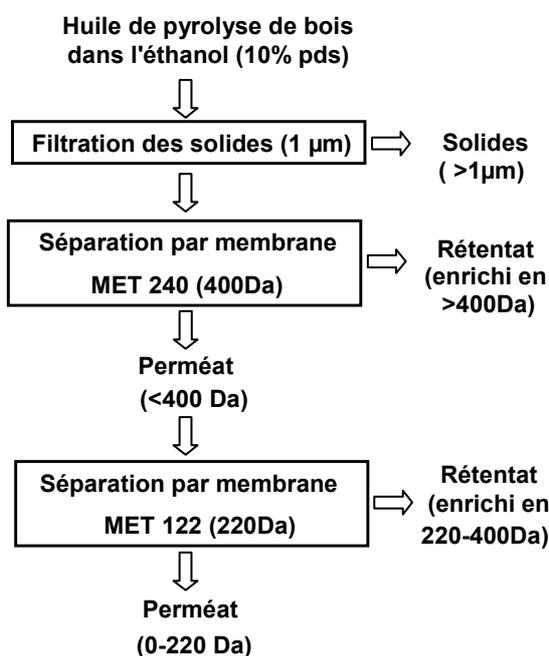


Figure IV.16 – Schéma de fractionnement adopté pour nos travaux

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

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

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

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

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

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

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

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

### IV.2.3 Conclusions

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

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

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

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

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

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

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

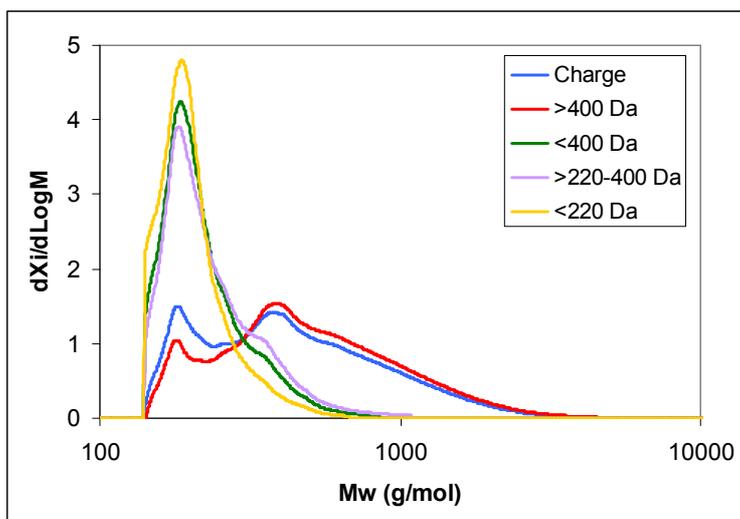
#### **IV.3.1 Chromatographie d'exclusion stérique**

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

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

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

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



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

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

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

Le Tableau IV.9 présente, pour chacune des fractions obtenues, les poids moléculaires moyens en nombre (Mn) et en masse (Mw), ainsi que l'indice de polydispersité (I<sub>p</sub>), calculés selon les définitions suivantes [Lesec 2007] :

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

avec  $N_i$  le nombre de molécules de masse  $M_i$ .

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

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

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

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

### IV.3.2 Spectrométrie de masse à transformée de Fourier

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

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

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

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

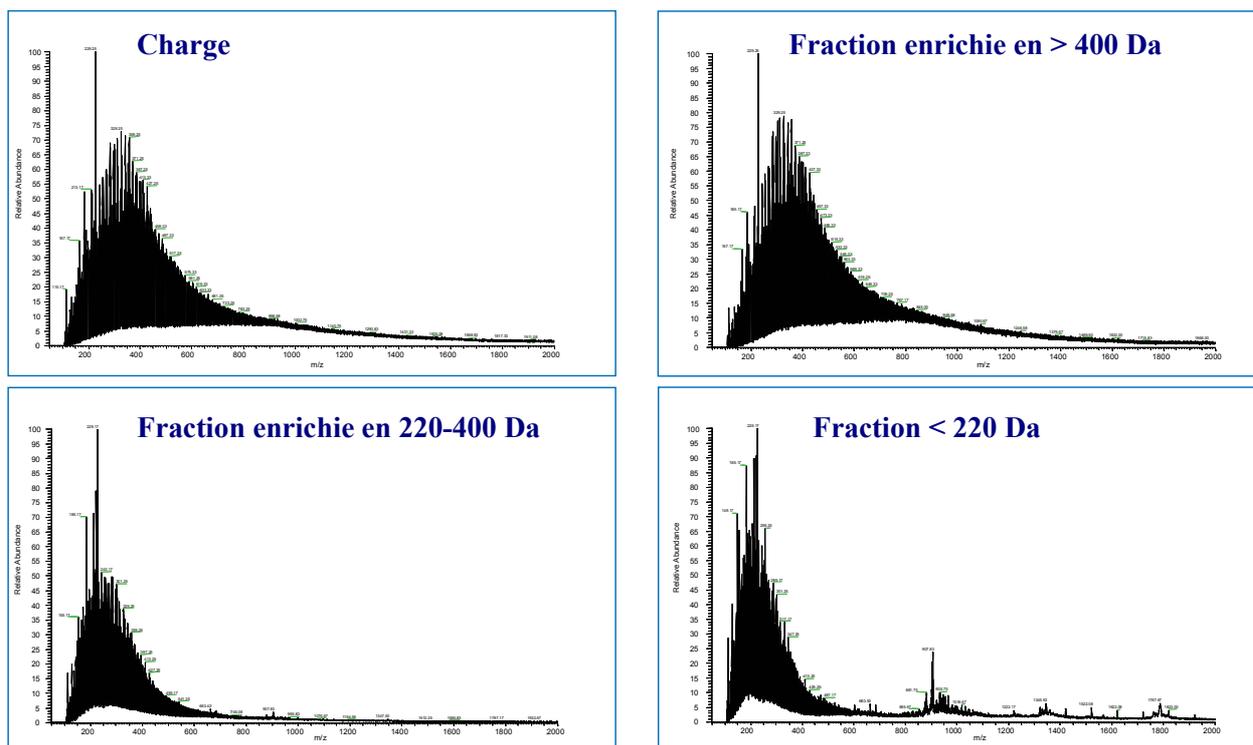


Figure IV.18 – Spectres de masse de la charge et des différentes fractions

Le spectre de masse de la charge est très chargé avec une large distribution des ratios  $m/z$  de 100 à plus de 2000 Da. En effet, on n'observe pas de retour à la ligne de base, même au ratio  $m/z$  de 2000 Da. Le signal est intense entre les ratios  $m/z$  150 et 1400 Da. On peut remarquer que les ions formant le "peigne" de la distribution des ratios  $m/z$  compris entre 200 et 500 Da sont espacés de 14 Da, ce qui correspond au motif  $\text{CH}_2$ .

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

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

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

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

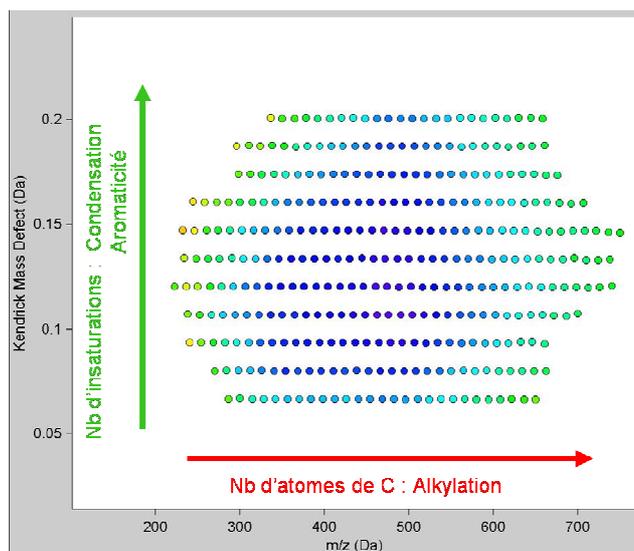
Les informations obtenues par FT-ICR peuvent être traduites sous forme d'un diagramme de Kendrick [Hughey et al. 2001]. Ces diagrammes résultent du traitement des données de spectrométrie de masse obtenues par les instruments à très haute résolution.

L'échelle Kendrick converti la masse du groupement CH<sub>2</sub> à 14.00 Da selon la définition suivante :

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

$$\text{Défaut de masse Kendrick} = \text{Masse Kendrick nominale} - \text{Masse Kendrick exacte}$$

Ces calculs sur les masses permettent d'annuler le défaut de masse induit par le motif de répétition des produits pétroliers à savoir le groupement CH<sub>2</sub>. Il est alors possible de tracer un diagramme avec en abscisse les masses de Kendrick et en ordonnée (Figure IV.20), le défaut de masse résultant de tous les autres éléments.

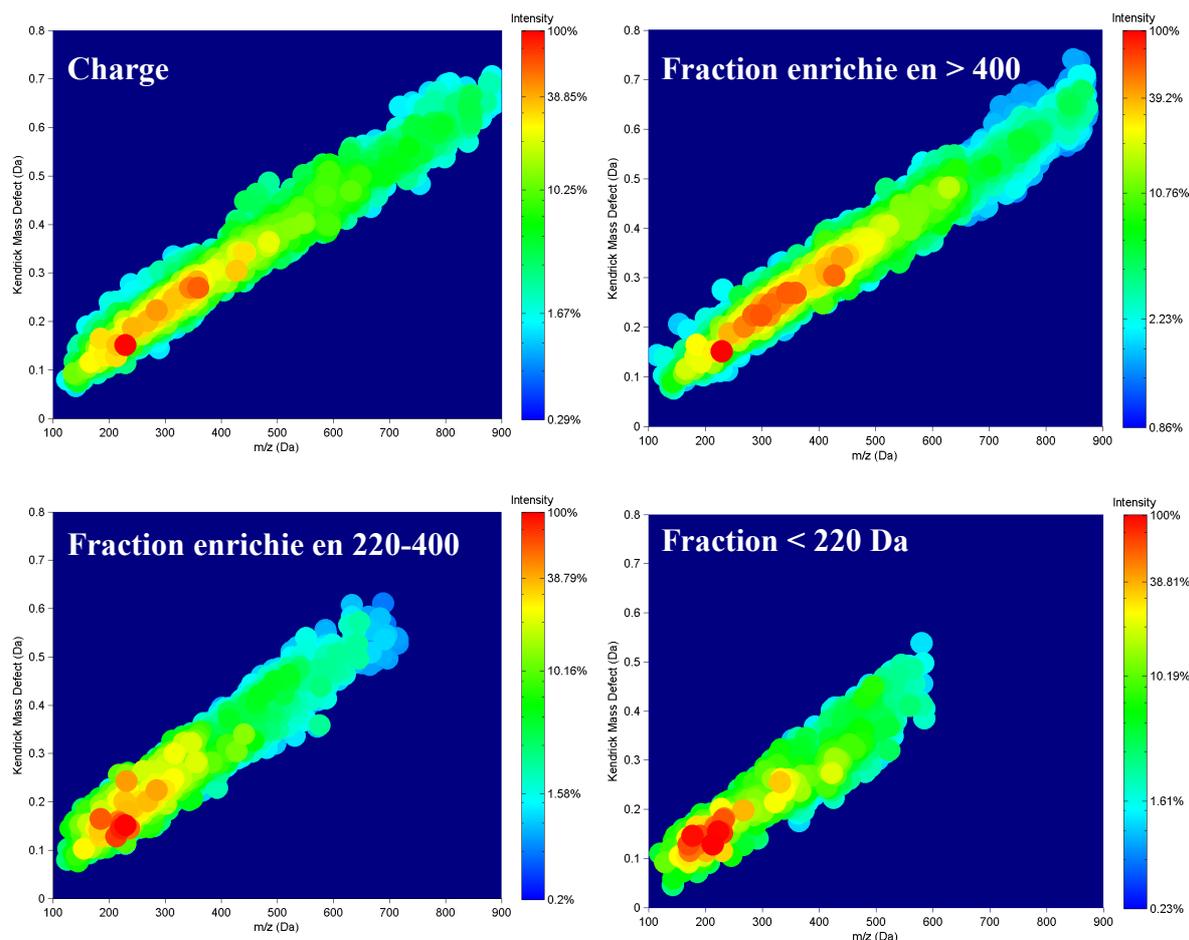


**Figure IV.19 – Exemple de diagramme de Kendrick typique d'un produit pétrolier  
[Ponthus et al. 2008]**

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

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

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



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

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

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

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

### IV.3.3 Analyses élémentaires

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

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

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

**Tableau IV.11 – Ratios H/C et O/C**

	<b>Charge</b>	<b>&gt;400</b>	<b>&lt;400</b>	<b>&gt;220-400</b>	<b>&lt;220</b>
H/C	0.12	0.12	0.14	0.13	0.14
O/C	0.70	0.66	0.82	0.83	0.84

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

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

### IV.3.4 Résonance magnétique nucléaire du carbone

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

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

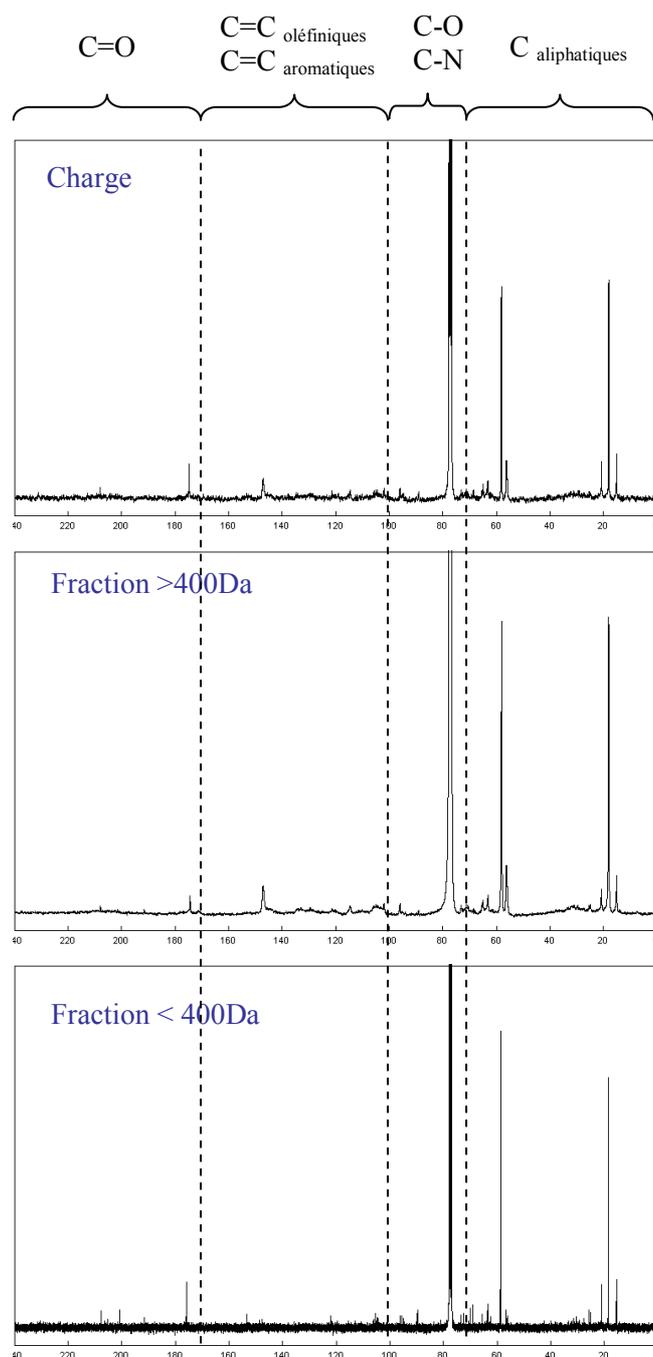


Figure IV.21 – Spectres  $^{13}\text{C}$  RMN de la charge, de la fraction enrichie en  $>400\text{Da}$  et de la fraction  $<400\text{Da}$

Sur les spectres, on observe les régions suivantes :

- entre 240 et 160 ppm : les signaux attribuables aux groupements carbonyles C=O de type ester, acide, aldéhyde et cétone.
- entre 160 et 100 ppm : les signaux attribuables aux atomes de carbone aromatique et/ou oléfinique
- entre 100 et 70 ppm : les signaux attribuables aux atomes de carbone proches d'hétéroatomes de type oxygène et azote
- entre 70 et 0 ppm : les signaux attribuables aux atomes de carbone aliphatique
- les signaux majoritaires à 58 ppm et 18 ppm correspondent respectivement aux CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> de l'éthanol
- aucun pic n'apparaît à 30 ppm, ce qui montre qu'aucune chaîne carbonée aliphatique possédant plus de 4 atomes de carbone consécutifs n'a été détectée.

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

**Tableau IV.12 – Distribution de type de carbone obtenue par <sup>13</sup>C RMN**

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

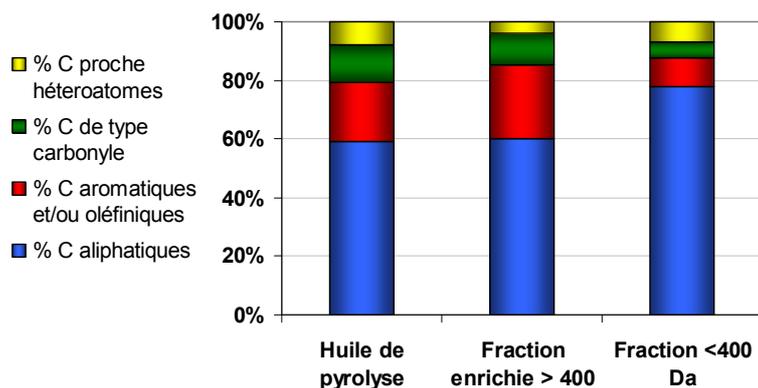


Figure IV.22 – Distribution de type de carbone –  $^{13}\text{C}$  RMN

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

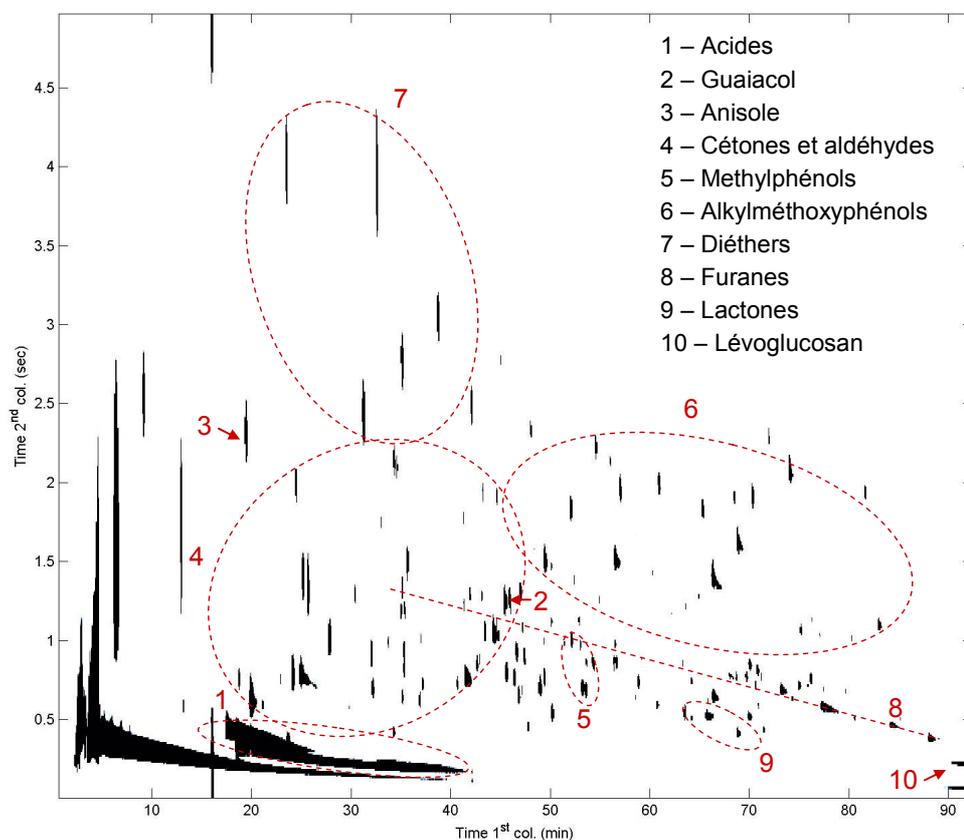
En ce qui concerne les liaisons avec hétéroatomes, c'est sur la fraction la plus lourde que se concentrent le plus les groupements carbonyles. Par contre, c'est la fraction la plus légère qui possède la plus grande proportion de carbone de type C-O, ce qui est en accord avec l'analyse élémentaire.

#### IV.3.5 Chromatographie gazeuse bidimensionnelle

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

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

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



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

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

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

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

### IV.3.6 Conclusions

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

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

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

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

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

### IV.4.1 Partie expérimentale

#### IV.4.1.1 Unité

Étant donné que les quantités produites de fractions d'huile de pyrolyse sont restées très faibles, le test d'hydrotraitement du gazole dopé a été effectué sur une unité de test catalytique (micropilote *Microcat, Vinci Technologies*) de taille inférieure (volume du lit catalytique = 4 cm<sup>3</sup>) à celle utilisée précédemment (volume du lit catalytique = 50 cm<sup>3</sup>).

Cette unité est équivalente à l'unité décrite dans le chapitre II, la différence étant dans l'échelle du réacteur et dans les débits mis en œuvre. L'unité a été adaptée pour pouvoir effectuer des bilans matières complets. Les effluents gazeux (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO) ont été analysés en ligne par chromatographie gaz avec un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) et un détecteur catharomètre (GC-TCD), les effluents liquides sont analysés selon les méthodes décrites dans la section II.2.5.

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

#### IV.4.1.2 Conditions opératoires

Le test d'hydrotraitement a été effectué sur un microréacteur avec un lit de 4cm<sup>3</sup> contenant le même catalyseur d'hydrotraitement commercial de type CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que celui utilisé dans l'étude sur le gazole dopé avec des composés oxygénés modèles. La condition opératoire sélectionnée a été la moins sévère de celles utilisées précédemment sur composés modèles : T = 330°C, P = 5 MPa, VVH = 1.0 h<sup>-1</sup> (⇒ débit de charge = 4cc/h) H<sub>2</sub>/HC<sub>sortie</sub> = 400 l/l.

#### IV.4.1.3 Charges

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

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

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

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

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

**Tableau IV.13 – Composition des charges hydrotraitées**

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

#### **IV.4.2 Résultats et discussion**

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

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

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

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

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

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

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

La formation des gaz CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> a été observée lors de ce test, comme dans le cas des expérimentations précédentes avec addition de l'acide carboxylique et de l'ester présentés dans le chapitre II. Cette formation des produits issus de l'HDO par décarboxylation était attendue. En effet, même si la présence d'esters parfois relatée dans la littérature n'a pas été identifiée dans la fraction d'huile de pyrolyse produite, la présence d'acides, notamment d'acide acétique, a été détectée et quantifiée (chapitre III). Le tableau suivant présente les flux de CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> obtenus expérimentalement (le bilan complet est présenté en annexe E).

**Tableau IV.15 – Flux molaires de CO, de CO<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> obtenues pendant l'HDT du gazole additivé d'une fraction d'huile de pyrolyse (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h<sup>-1</sup>)**

Flux molaire des gaz	mmol/h
CO	0.010
CO <sub>2</sub>	0.012
CH <sub>4</sub> -CH <sub>4GO</sub>	0.133
CO+CO <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub>	0.152

Il est possible d'estimer le flux attendu des gaz [CO+CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> ] en prenant en compte le débit de fraction d'huile de pyrolyse, la concentration en acides de la fraction déterminée analytiquement et la sélectivité de la voie de décarboxylation déterminée dans le chapitre II.

Le débit de fraction est estimée à partir du débit de charge (4.3 g/h) et de la quantité de fraction ajoutée (2.4%<sub>pds</sub>), ce qui correspond à un débit de fraction de 0.103 g/h. La concentration d'acides peut être calculée à partir de l'indice d'acide (10mg<sub>KOH</sub>/g) obtenu pour la fraction diluée à 3% dans l'éthanol. Ceci correspond à une concentration d'acides dans la fraction d'huile de pyrolyse de 5.94 mmol/g. Le débit d'acides est alors de 0.614 mmol/h. En considérant une sélectivité de la voie de décarboxylation de 42% (section II.3.1.6), le flux attendu est ainsi de 0.258 mmol/h. Ce flux sera ensuite comparé avec le flux total pour la somme des gaz CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>. obtenu expérimentalement.

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

Cependant, il est possible d'établir une relation entre la quantité de CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> formés et l'inhibition retrouvée sur les réactions d'HDT. Dans les chapitres précédents, il a été proposé comme hypothèse que l'inhibition causée par les composés oxygénés viendrait du CO et du CO<sub>2</sub> formés pendant les réactions d'HDO. Les figures suivantes comparent les résultats obtenus sur l'acide propanoïque, le décanoate d'éthyle, le CO et le CO<sub>2</sub> avec les résultats de cette expérience.

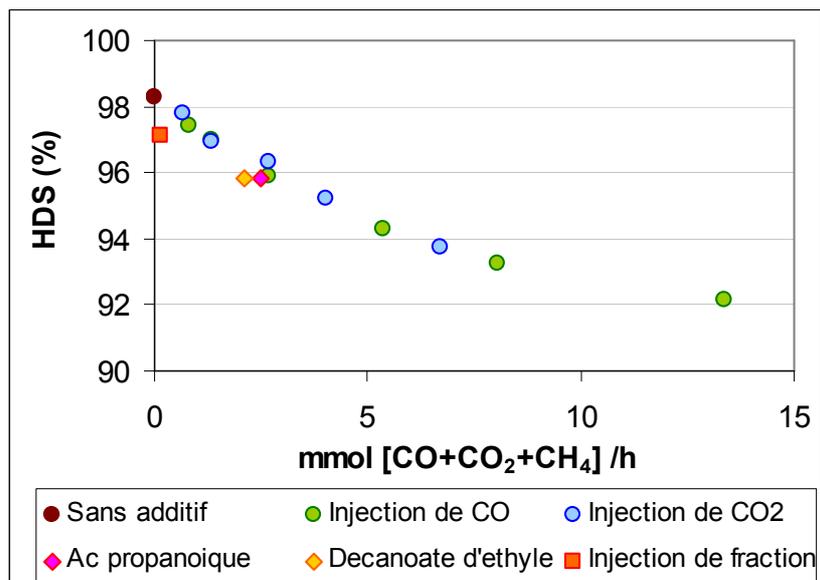


Figure IV.24 – Impact de la fraction d'huile de pyrolyse vs. impact CO, CO<sub>2</sub>, décanoate d'éthyle et acide propanoïque sur la conversion en HDS

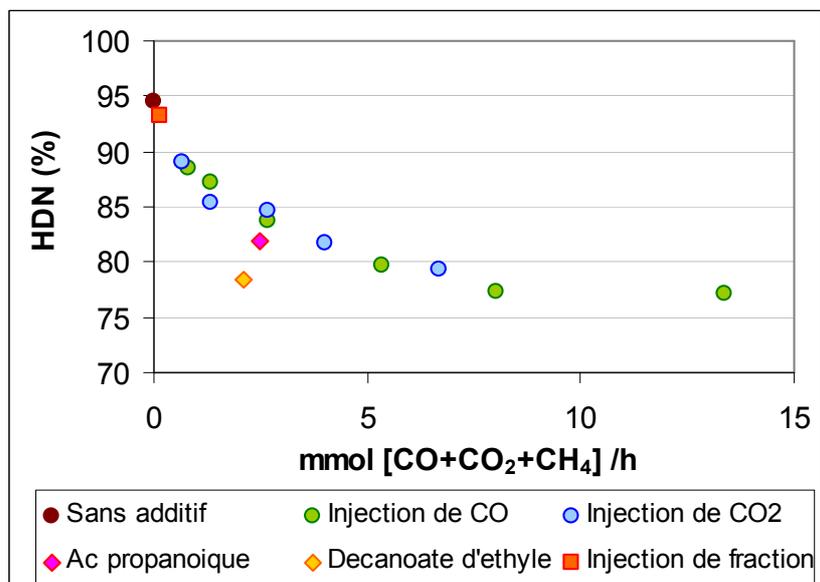


Figure IV.25 – Impact de la fraction d'huile de pyrolyse vs. impact CO, CO<sub>2</sub>, décanoate d'éthyle et acide propanoïque sur la conversion en HDN

Le résultat obtenu apparaît cohérent avec l'hypothèse consistant à dire que l'inhibition est causée par la formation de CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>. Les ordres de grandeur des inhibitions des réactions d'HDS et d'HDN sont en accord avec les résultats présentés dans le chapitre III.

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

#### **IV.4.3 Conclusions**

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

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

Ce test d'hydrotraitement d'un gazole dopé avec une des fractions d'une huile de pyrolyse a permis de valider les résultats obtenus précédemment. L'effet inhibiteur de la présence de CO et de CO<sub>2</sub> formés à par l'hydrodéoxygénation des acides de l'huile de pyrolyse par la voie de décarboxylation a en particulier été confirmé.

## IV.5 Conclusions

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

Cette approche a ainsi permis de valider les résultats obtenus sur les tests d'hydrotraitement du gazole avec des molécules oxygénées modèles : l'hydrodéoxygénation par la voie dite de décarboxylation sur le catalyseur sulfure CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des composés oxygénés de la fraction d'huile de pyrolyse (par exemple les acides carboxyliques) produit du CO et du CO<sub>2</sub> qui sont des inhibiteurs des réactions d'hydrodésulfuration, d'hydrodéazotation et d'hydrogénation des carbones aromatiques.

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