



## Impact des molécules oxygénées résiduelles sur la combustion des biocarburants de 2<sup>ème</sup> génération.

Ibrahim KHALIL<sup>a</sup>,

*Karine THOMAS<sup>a</sup>, Eric DOMINGUES<sup>b</sup>, Françoise MAUGE<sup>a</sup>*

Projet BioCar

08/11/2017





## 1 Problématique

## 2 Composition surrogate (Représentatif d'essence)

## 3 Résultats

- Tests de combustion du biocarburant
- Tests de purification du biocarburant

## 4 Conclusions

- Réchauffement climatique  
Raréfaction des ressources pétrolières

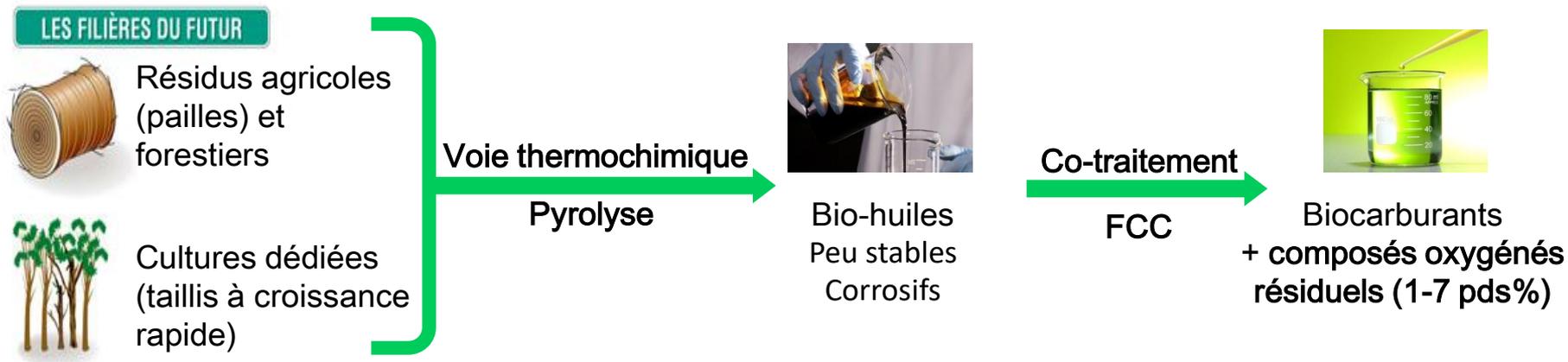
=> Sources d'énergies renouvelables capables de remplacer le pétrole (ex. biomasse)

- **Biomasse de 1<sup>ère</sup> génération**

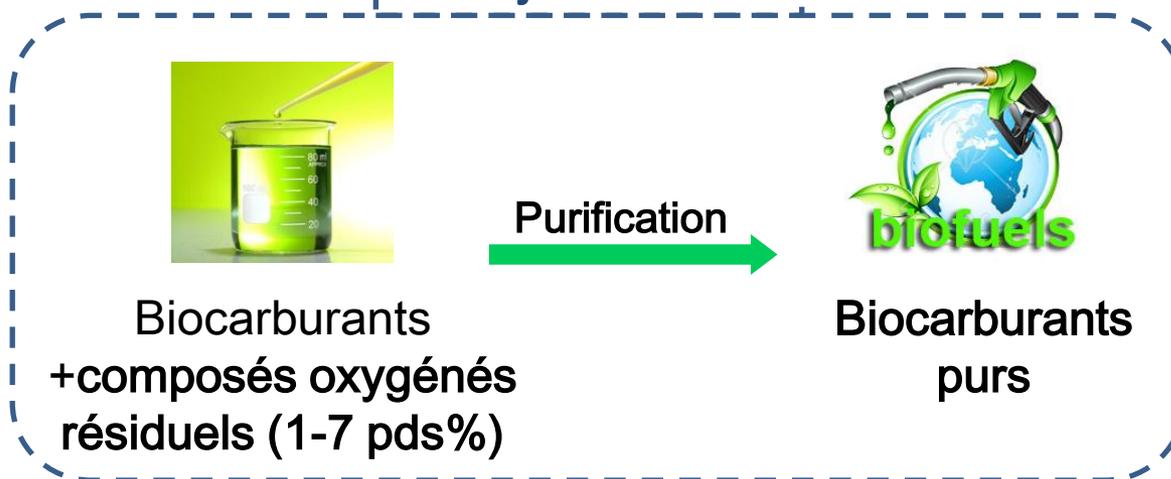
- x Végétaux comestibles : Blé, maïs, colza ...
- x Compétition avec le secteur alimentaire

- **Biomasse de 2<sup>ème</sup> génération**

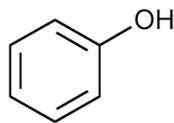
- ✓ **Résidus agricoles et forestiers, déchets organiques**



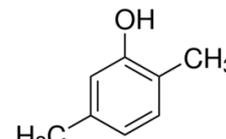
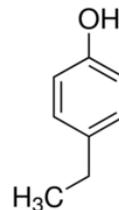
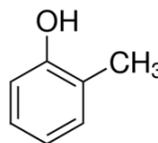
## Projet BioCar



Impact sur la combustion



Phénol



(alkyl) phénol

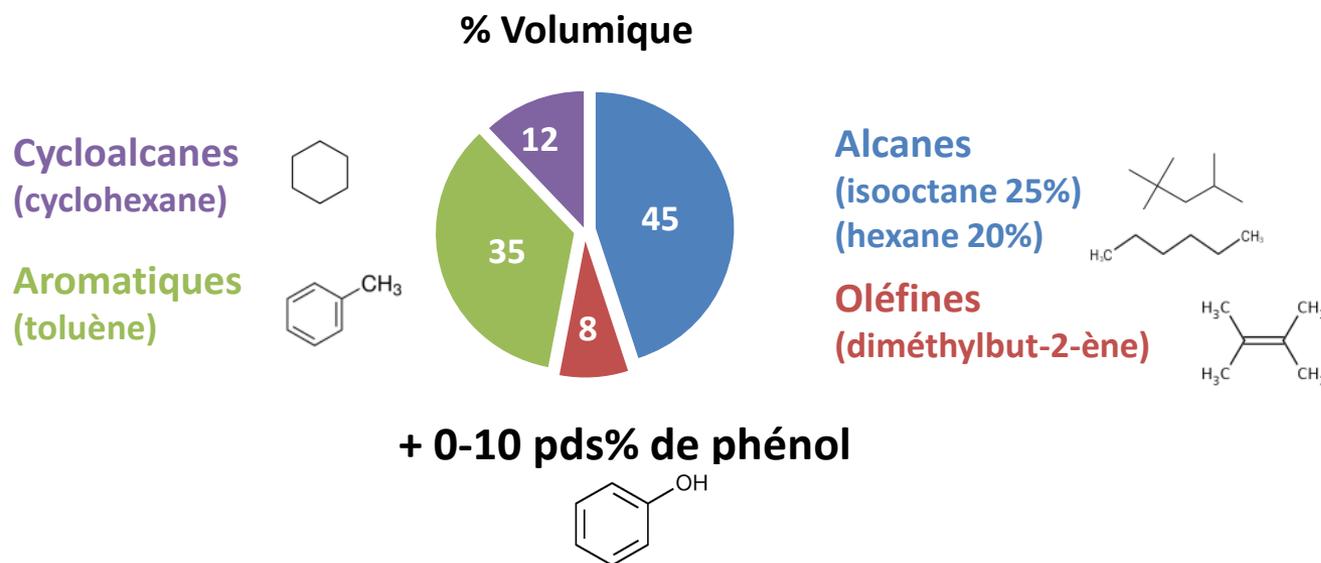
et d'autres ...

### ➤ Purification ultimes des biocarburants

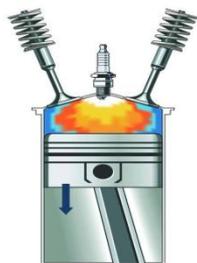
- x Elimination catalytique : Hydrotraitement → perte d'indice d'octane
- ✓ Adsorption sélective : T et P modérées, valorisation des produits piégés

## ❖ Surrogate (biocarburant modèle) :

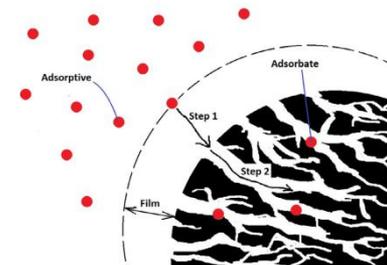
➤ Mélange d'hydrocarbures ultra-pures avec les proportions volumiques suivantes :



Tests de combustion



Tests de purification (adsorption)

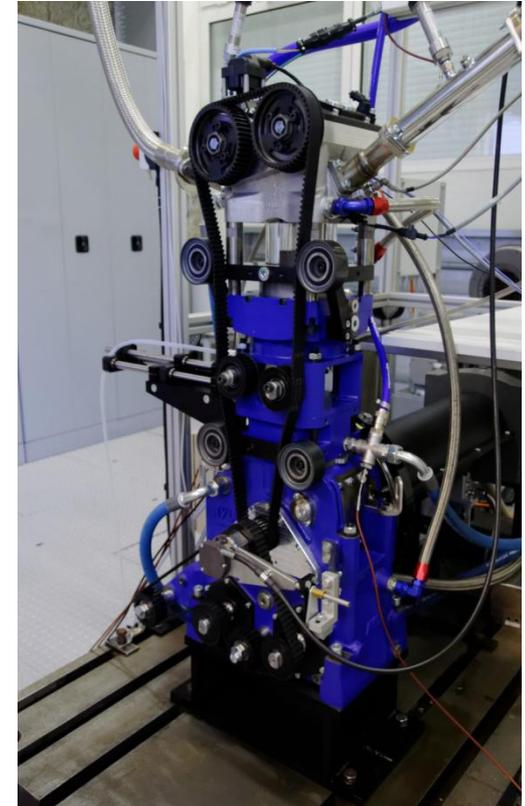


### ❖ Caractéristiques du moteur :

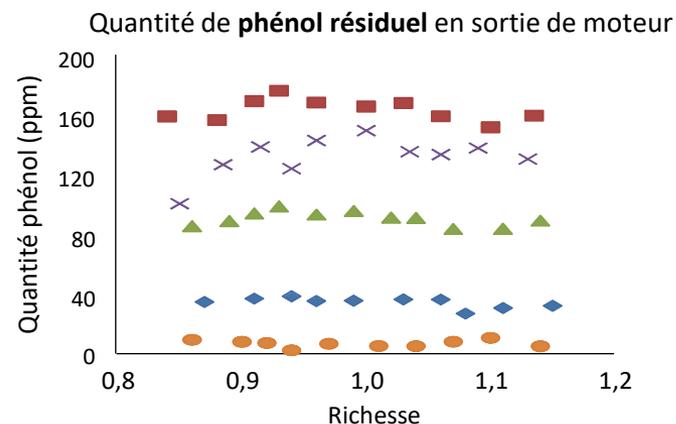
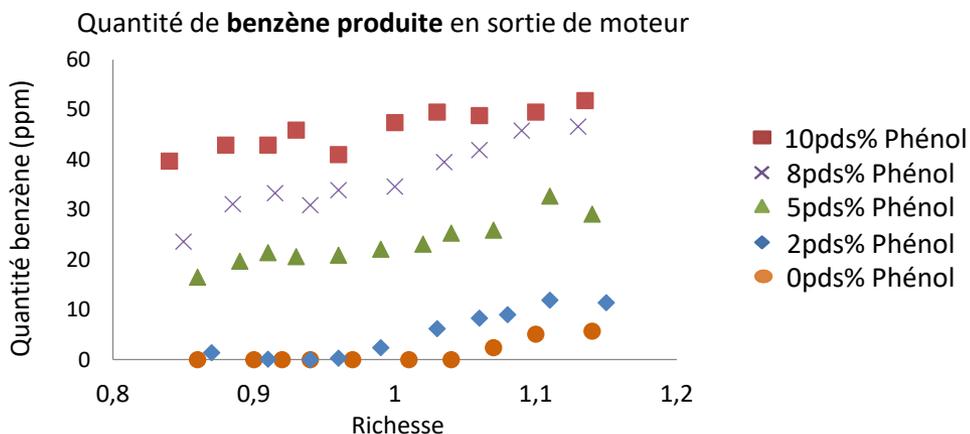
- Monocylindre conçu pour les mesures optiques
- Injection directe d'essence
- Alésage : 88 mm - Course : 82 mm
- Cylindrée : 454 cm<sup>3</sup>
- Rapport volumétrique : 8,5
- Vitesse : 1000 tr/min
- Pression injection carburant= 100 bars
- Admission = 800 mbar
- Extraction des gaz à l'échappement, T° maintenue à 180°C
- Variation de la Richesse par variation de la durée d'injection
- Mesure de la richesse par sonde lambda

### ❖ Solutions analysées:

- Surrogate
- Surrogate + **2pds%** phénol
- Surrogate + **5pds%** phénol
- Surrogate + **8pds%** phénol
- Surrogate + **10pds%** phénol



### ❖ Gaz en sortie de moteur :



#### [Benzène]<sub>produit</sub> :

- ↗ avec le % en Phénol dans le Surrogate
- ↗ avec la richesse

#### [Phénol]<sub>résiduel</sub> :

- ↗ avec le % en Phénol dans le Surrogate
- Peu d'influence de la richesse

**Effet néfaste de la présence du phénol => purification des biocarburants (adsorption)**

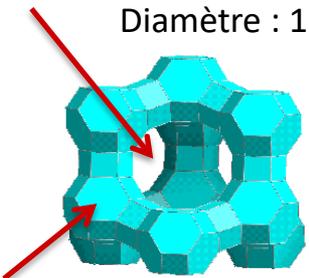
## Purification du biocarburant par adsorption

### ❖ Adsorbants :

#### Zéolithes Y



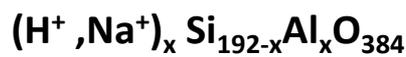
Super cage : Ouverture : 7Å  
Diamètre : 12Å



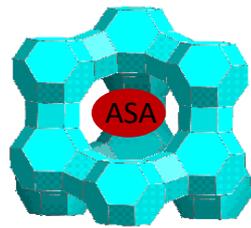
Cage sodalite : Ouverture : 2,5 Å  
Diamètre : 7Å

**NaY 54 - HY 64 – HY 84**

#### Zéolithes USY

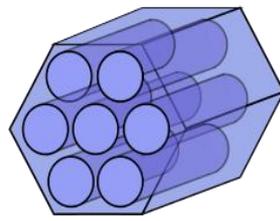


Obtenues par vaportraitement et lavage acide des zéolithes Y.



**USY720 – USY740  
USY760 – USY780**

#### Solides siliciques

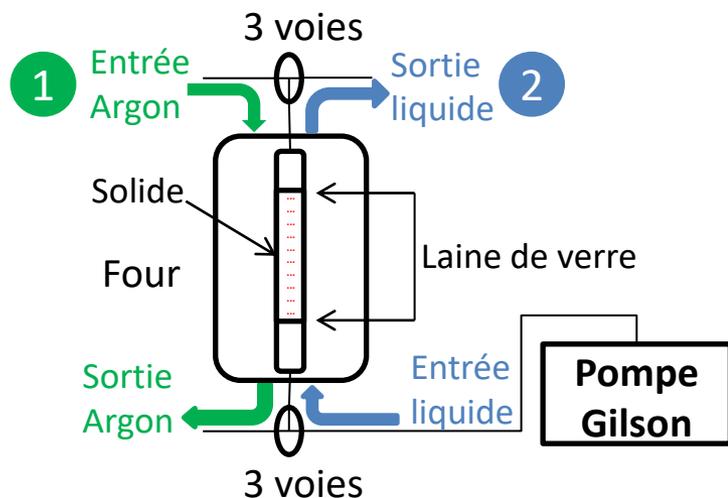


Silice amorphe: **SiO<sub>2</sub> aérosil 200**  
Aluminosilicate (Si/Al=33): **G8A**  
Silices mésoporeuses: **SBA15 et MCM41**

	<b>Zéolithes Y</b>	<b>Zéolithes USY</b>	<b>Solides siliciques</b>
<b>Si/Al<sub>total</sub></b>	~ 2,5	13 - 40	∞ (sauf G8A 33)
<b>S<sub>spécifique</sub> (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	~ 950	~ 930	200 < x < 1000
<b>Sites acides</b>	Sites nombreux Peu acides	Moins nombreux Plus acides	Pas de sites acides

## Tests de purification par adsorption

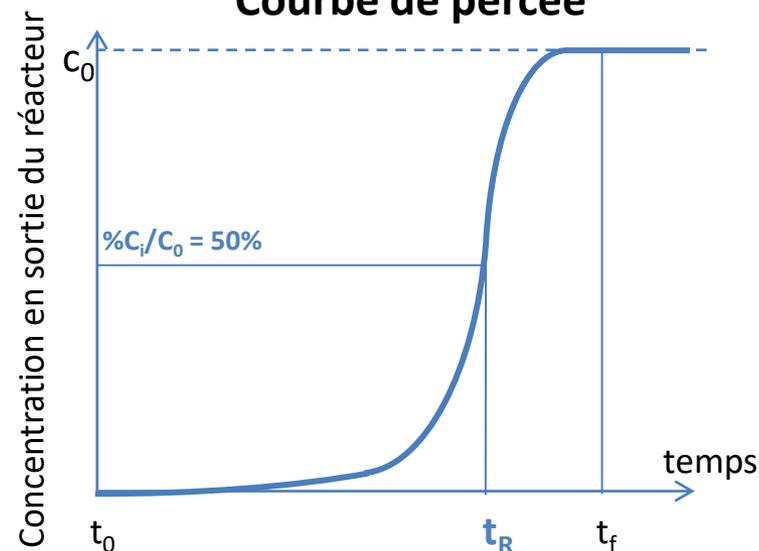
### ❖ Réacteur dynamique :



### ❖ Solutions étudiées :

- Isooctane + **1pds%** phénol  
- Propriétés influençant l'adsorption du phénol
- Isooctane + **1pds%** phénol + **10pds%** toluène  
- Effet néfaste de la présence du toluène sur la sélectivité de l'adsorption du phénol
- Isooctane + **1pds%** phénol + **40pds%** toluène  
- Sélection des meilleurs solides !

### Courbe de percée



$$Q_{\text{phénol adsorbé}} = \frac{C_0 \cdot Q \cdot t_R}{m_{\text{ads}}}$$

## Isooctane + 1pds% phénol

### ❖ Propriétés influençant l'adsorption du phénol :

#### ➤ Solides siliciques :

- Surface spécifique des solides
- Quantité de silanols

Silanols : seuls sites présents pour l'adsorption

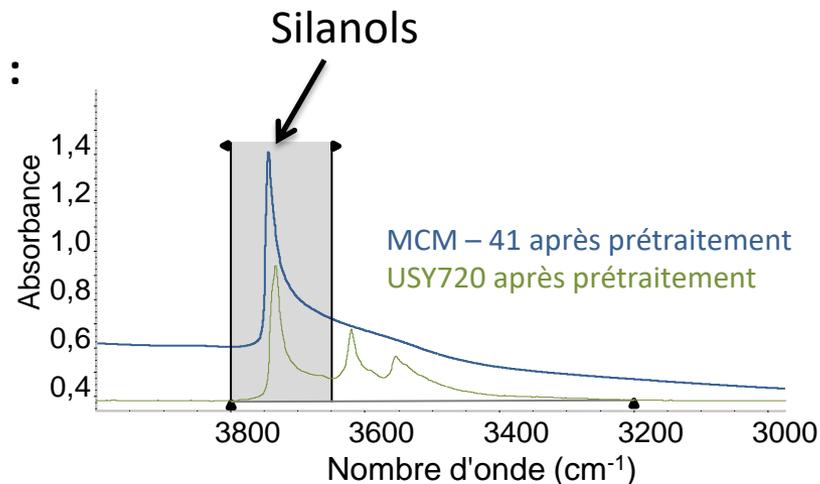
#### ➤ Zéolithes Série USY :

- Surface spécifique des solides
- Quantité de silanols

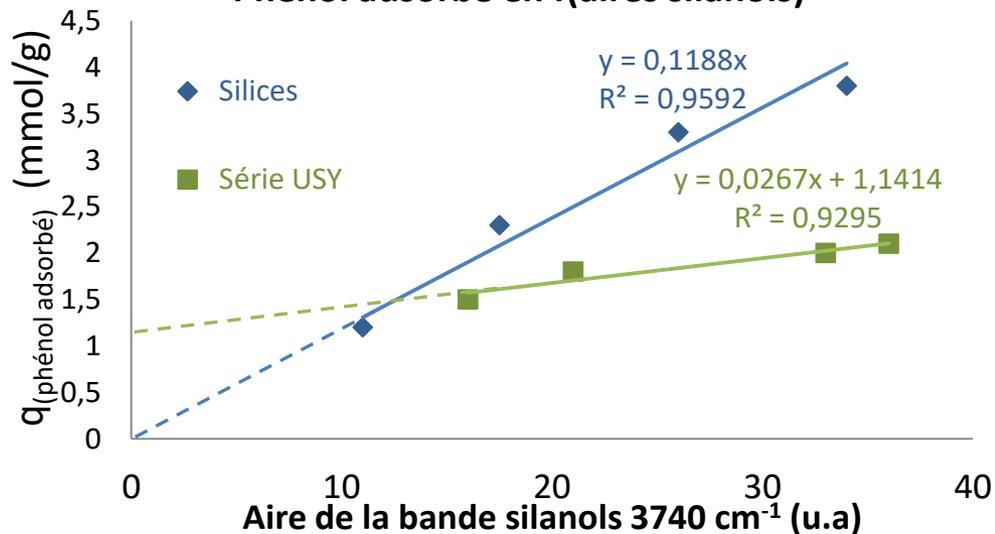
Ordonné à l'origine non nul => autres paramètres qui influencent l'adsorption

#### ➤ Zéolithes Série Y :

- Surface des mésopores

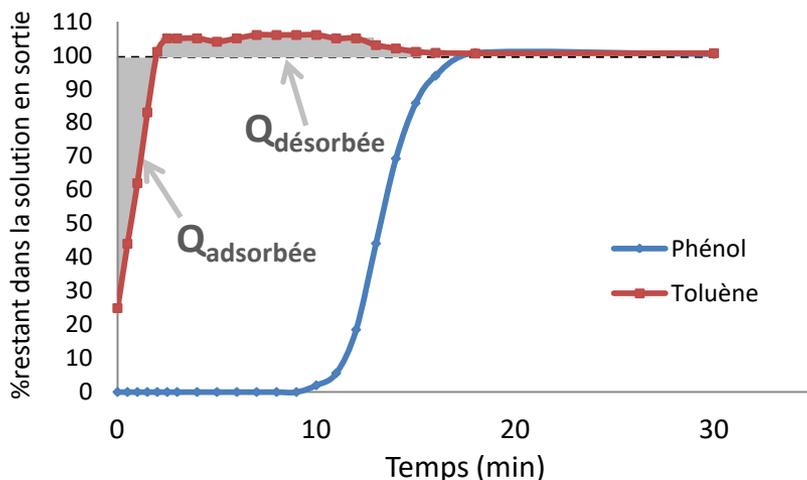


### Phénol adsorbé en f(aires silanols)



## Isooctane + 1pds% phénol + 10pds% toluène

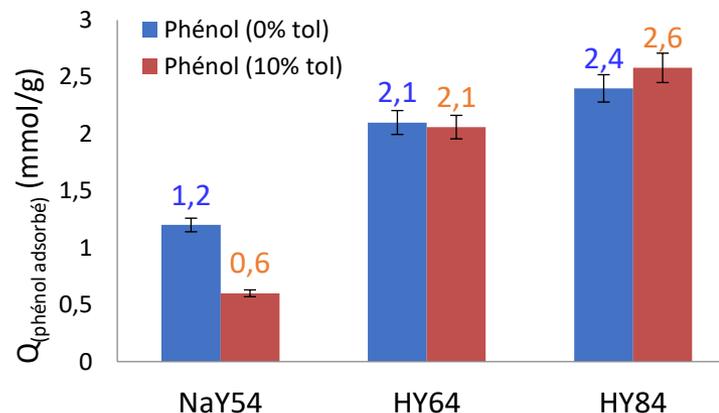
Courbe type des résultats obtenus



**Phénol** : Courbe de percée

**Toluène** : Courbe de type adsorption-désorption

Zéolithes Y



NaY54 : Diminution de la  $q_{\text{(phénol adsorbé)}}$  en présence du toluène.

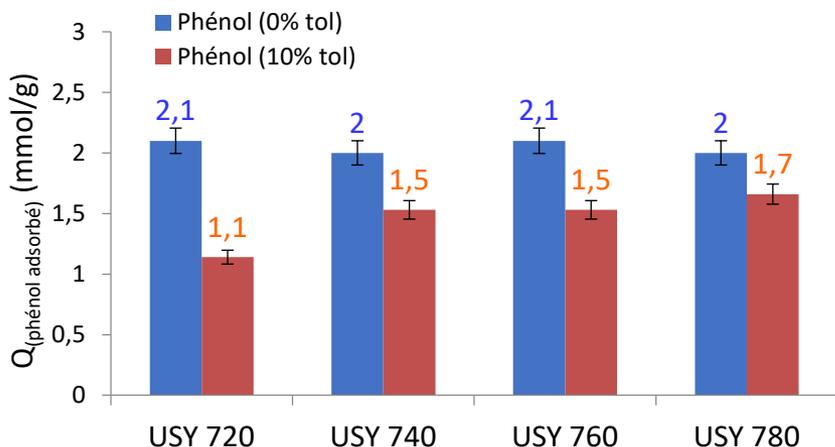
HY: Pas d'effet du toluène sur  $q_{\text{(phénol adsorbé)}}$

**HY84** : Plus prometteur.

Résultats confirmés par calcul DFT.

## Isooctane + 1pds% phénol + 10pds% toluène

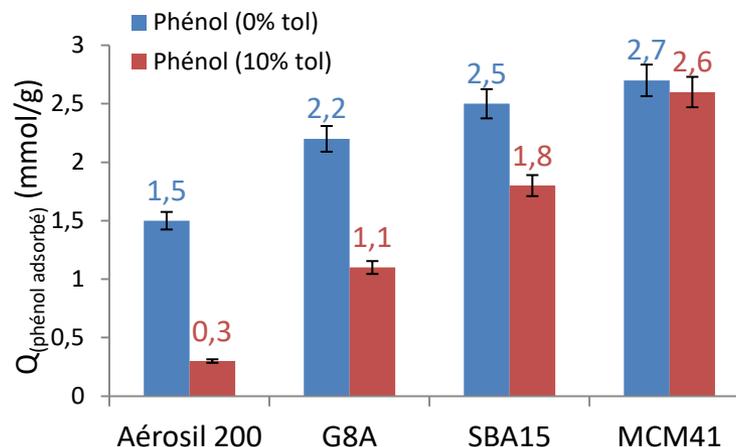
### Zéolithes USY



Diminution de la  $q_{(\text{phénol adsorbé})}$  en présence du toluène.

**USY780 : Plus prometteur.**

### Solides siliciques



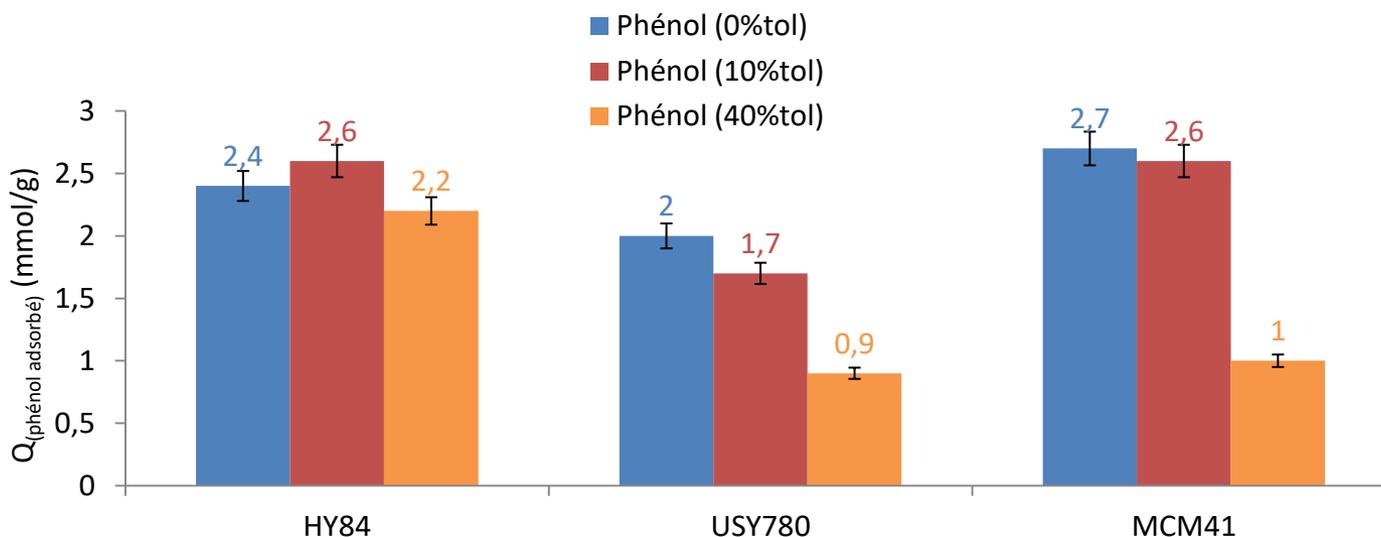
Diminution de la  $q_{(\text{phénol adsorbé})}$  en présence du toluène sur les silices amorphes.

Meilleure sélectivité sur les silices mésoporeuses.

**MCM-41 : Plus prometteur.**

## Phénol 1pds% + 40pds% toluène dans isooctane

### Solides les plus prometteurs



**USY780 et MCM41 : Forte diminution de la  $q_{(\text{phénol adsorbé})}$  en présence de 40% toluène.**

**HY84 : légère diminution de la  $q_{(\text{phénol adsorbé})}$   
« Abondance de sites acides »  
« faible acidité »**



## ❖ Conclusions :

- Tests combustion :  
La présence de phénol dans le surrogate induit la production du benzène et du phénol imbrûlé.
- Purification du biocarburant par adsorption :  
Propriétés influençant l'adsorption du phénol :
  - Surface des solides
  - Quantité des silanols

Effet néfaste de la présence du toluène sur l'adsorption du phénol, (effet plus marqué à hautes teneurs en toluène).

Zéolithe **protonée** HY84 meilleure sélectivité envers l'adsorption sélective du phénol. « **Abondance de sites acides** » à « **faible acidité** ».

# Remerciements



Soutien :



Collègues du projet BioCar :

LCS Caen : Françoise Maugé\*, Karine Thomas, Olivier Marie, Thomas Onfroy, Philippe Bazin, Arnaud Travert.

CORIA Rouen : Frédéric Grish, Alexis Coppalle, Eric Domingues, Benoît Barviau, Jérôme Yon, Guillaume Lefevbre, Bjorn Rossow, Yi Wu ...

Merci pour votre attention.