

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE DE LILLE 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Ecole Doctorale de Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (SMRE)

pour l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT

par

Xavier ERASO

ETUDE ET MODELISATION CINETIQUE INDIVIDUELLE ET PAR REGROUPEMENTS DES REACTIONS D'HYDROTRAITEMENT SUR CATALYSEUR COMMERCIAL COMO/AL₂O₃

soutenue le 15/12/2011

Directeurs de thèse : Edmond PAYEN
Pascal FONGARLAND

JURY

Rapporteurs : M. Christophe GEANTET, Directeur de Recherches CNRS, IRCE Lyon
M. Guy MARIN, Professeur, Université de Gent

Examineurs : M. Pascal FONGARLAND, Professeur, IRCE Lyon
M. Edmond PAYEN, Professeur, ENSCL Université de Lille 1
M. Michael REBEILLEAU, Docteur, Total

Ce travail a été effectué au sein de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS-UMR CNRS 8181). Il a été réalisé avec le soutien financier de Total Raffinage Marketing.

Je tiens tout d'abord à remercier **Edmond PAYEN**, ex-Directeur du l'UCCS pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et participé à l'encadrement de ce travail.

Un grand merci à **Pascal FONGARLAND** pour m'avoir donné l'occasion de réaliser ce travail et pour son soutien dans toutes les circonstances. Mais aussi, pour avoir su se rendre toujours disponible même les dimanches matins.

Je remercie **Christophe GEANTET**, Directeur de Recherche au CNRS, et **Guy MARIN**, Professeur à l'Université de Gent, pour avoir bien voulu juger ce mémoire et en être les rapporteurs auprès de la commission d'examen.

Je remercie également le docteur **Michael REBEILLEAU**, membre du Jury, pour son encadrement en tant qu'ingénieur tuteur et pour avoir accepté de juger mon travail. Je remercie également les personnes de Total Raffinage Marketing qui ont participé au bon déroulement de cette thèse, **Eric LACROIX**, **Annie FIDEL-DUFOUR**, **Pierre BERNADI** et **Giacomo GRASSO**.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide, que je ne saurais trop remercier pour leur accueil chaleureux et pour tout ce qu'ils ont pu faire pour m'aider. Je pense à, **Pascale** qui m'a été d'une grande aide dans la maîtrise des appareils d'analyse, **Arnaud** pour son assistance technique, **Olive** dont la bonne humeur et les encouragements m'ont poussé à avancer, **Jean François** pour ses conseils avisés, mais aussi tous ceux que je ne peux pas citer. Je remercie aussi tous mes collègues thésards et Post doc pour avoir su me supporter pendant 3 longues années, je pense aux discussions enflammées avec **Anthony** ou aux merveilleuses imitations avec **Jamal**, sans oublier les autres **Jerem**, **Andrecito**, **Pierre**, **Karolina**, **Alexia**, **Guillaume**, etc.

Un grand merci à tous mes proches (**Monique et Victorine**), famille et amis (**Christophe et Anthony**), pour leurs soutien inconditionnel.

Je remercie tout spécialement **Maïder** et **Audrey** pour leur aide dans la correction de ce manuscrit.

Enfin, je remercie **Audrey**, dont le dévouement, la patience et l'engagement à mes côtés m'ont donné un cap à suivre dans les moments difficiles.

Remerciement spécial au clavier rétro éclairé de mon mac book.

A Juanito y Catherine Eraso.

Etude et modélisation cinétique individuelle et par regroupements des réactions d'hydrotraitement sur catalyseur commercial CoMo/Al₂O₃

Dans un contexte de forte demande en carburants, la diversification des charges pétrolières et la sévérité des normes actuelles sur les carburants conduisent à des modifications des unités industrielles de raffinage en vue de leur optimisation. L'approche proposée dans cette thèse consiste à améliorer la description des cinétiques des réactions d'hydrotraitement des gazoles pour pouvoir prédire les effets de changements de conditions opératoires et de charge dans un simulateur du procédé industriel. La cinétique a été étudiée pour 7 charges de compositions initiales différentes sur catalyseur commercial CoMo/Al₂O₃ pour des températures comprises entre 320°C et 380°C à 45MPa de pression. La méthodologie adoptée a permis de balayer une gamme de soufre final allant de 5000 ppm jusqu'à quelques ppm correspondant à l'HDS ultra-profonde. Un réacteur parfaitement agité continu (Mahoney-Robinson) a été utilisé pour mesurer les vitesses de réaction. Des techniques analytiques (Sulf UV, CPG-SCD, CPG-NCD, HPLC) ont été mises au point pour quantifier les espèces soufrées, azotées et aromatiques présentes dans les gazoles. L'influence de H₂, H₂S, des familles de réactivité a pu ainsi être observée. Un modèle cinétique de forme Langmuir-Hinshelwood à deux sites (voies hydrogénante et désulfuration directe) pour l'HDS des espèces soufrées individuelles a été établi. Il intègre 188 paramètres cinétiques pour 33 composés et a donné des résultats satisfaisants. L'H₂S est le composé le plus inhibiteur pour la voie DDS et les composés di- et tri- aromatiques pour la voie d'hydrogénation. Enfin, un modèle pour l'HDA et l'HDN des différentes familles identifiées est également proposé.

Kinetic study and modeling of hydrotreatment reactions for individual species and lumps over a CoMo/Al₂O₃ commercial catalyst

In the context of a growing demand for fuel, the diversity of feedstocks and the severity of the actual specifications have led to major modifications in the industrial refinery processes for their optimization. The approach of this thesis consists in improve the kinetic descriptions of the hydrotreatment reactions of gas oils to predict the effects of operating conditions and gas oil nature changes in an industrial process simulator. The kinetic has been studied for 7 gas oils with different initial compositions over a CoMo/Al₂O₃ commercial catalyst for 320-380°C range of temperature and 45MPa total pressure. The methodology used in this work has permitted to cover a total sulfur range from 5000ppm to few ppm corresponding to the deep HDS. A continuous stirred tank reactor (Mahoney-Robinson) has been used to measure the reactions rates. Analytic technics (Sulf UV, CPG-SCD, CPG-NCD, HPLC) have been set to quantify the sulfur, nitrogen and aromatic species present in the gas oils. The influence of H₂, H₂S, individual sulfur species or reactivity groups of sulfur species, groups of aromatic and nitrogen compounds have been observed. A bi sites kinetic model (hydrogenation and direct desulfurization pathways) for the HDS of the individual sulfur species resulting from a Langmuir-Hinshelwood mechanism has been established with 188 parameters for 33 compounds and has given satisfying results. The H₂S is the most inhibiting compound for the direct desulfurization and the di- and tri-aromatics for the hydrogenation. At last, a model for the HDA and HDN of the different identified families is presented as well.

MOTS-CLES: HYDROTRAITEMENT, MAHONEY-ROBINSON, COMO/Al₂O₃, ETUDE CINETIQUE, MODELISATION CINETIQUE, GAZOLE

KEY WORDS: HYDROTREATMENT, MAHONEY-ROBINSON, COMO/Al₂O₃, KINETIC STUDY, KINETIC MODELING, GAS OIL

Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) – UMR CNRS 8181
Université des Sciences et Technologies de Lille - Cité Scientifique – Bâtiment C3
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

Sommaire

SOMMAIRE	1
CHAPITRE I : INTRODUCTION	11
I.1 CONTEXTE ET ENJEUX DE LA PRODUCTION DE CARBURANTS PROPRES	11
I.2 PROCEDE DE PURIFICATION DES COUPES PETROLIERES PAR HYDROTRAITEMENT	12
I.2.1 LES GAZOLES : UNE COMPOSITION TRES VARIABLE	13
I.2.2 GENERALITES SUR LES REACTIONS D'HYDROTRAITEMENT	15
I.2.2.1 Réaction d'hydrodésaromatisation (HDA)	15
I.2.2.2 Réaction d'hydrodésazotation (HDN)	15
I.2.2.3 Réaction d'hydrodésulfuration (HDS)	16
I.2.3 CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT	16
I.2.4 L'UNITE INDUSTRIELLE D'HYDROTRAITEMENT	17
I.3 OPTIMISATION DU PROCEDE D'HYDROTRAITEMENT	20
I.4 OBJECTIFS GENERAUX DE LA THESE	21
CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA CINETIQUE DES REACTIONS D'HYDROTRAITEMENT	25
II.1 INTRODUCTION	25
II.2 LES SITES ACTIFS DES CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT	26
II.2.1 CATALYSEURS NON PROMUS MO ₂	26
II.2.1.1 Site unique lacunaire « CUS »	26
II.2.1.2 Double-site : théorie du rim-edge	27
II.2.1.3 Double-site multifonctionnel : théorie des sites « brim »	28
II.2.2 CATALYSEURS PROMUS	29
II.2.2.1 Phases actives et rôle de la promotion	29
II.2.2.2 Description détaillée des sites actifs Co-Mo-S	30
II.2.3 CONCLUSION SUR LES SITES ACTIFS	31
II.3 MECANISMES REACTIONNELS	32
II.3.1 REACTION D'HYDRODESAROMATISATION (HDA)	32
II.3.1.1 Influence du degré d'aromaticité	32
II.3.1.2 Influence du degré de substitution des noyaux aromatiques	33
II.3.1.3 HDA des diaromatiques : exemple du naphtalène	33
II.3.1.4 HDA des triaromatiques : exemples du phénanthrène et de l'anthracène	34

II.3.2 REACTION D'HYDRODESAZOTATION (HDN)	36
II.3.2.1 Ordre de réactivité	36
II.3.2.2 Rupture de la liaison C-N : cas des amines aliphatiques	36
II.3.2.3 Les deux voies de l'HDN : désazotation directe et hydrogénation	38
II.3.2.4 Influence de la basicité sur les mécanismes d'HDN	38
II.3.3 REACTION D'HYDRODESULFURATION (HDS)	40
II.3.3.1 Benzothiophène	40
II.3.3.2 Dibenzothiophène	41
II.3.3.3 4,6-Dimethyldibenzothiophene	42
II.4 EFFET DES PARAMETRES OPERATOIRES	44
II.4.1 INTRODUCTION	44
II.4.2 REACTION D'HYDRODESAROMATISATION (HDA)	44
II.4.2.1 Influence de la pression et la température	44
II.4.2.2 Influence de H ₂ S	47
II.4.2.3 Influence des espèces azotées	47
II.4.3 REACTION D'HYDRODESAZOTATION (HDN)	47
II.4.3.1 Influence de La pression et la température	47
II.4.3.2 Influence de H ₂ S	48
II.4.3.3 Compétition avec les composes soufrées	48
II.4.4 REACTION D'HYDRODESULFURATION (HDS)	49
II.4.4.1 Influence de la pression et la température	49
II.4.4.2 Influence de H ₂ S	49
II.4.4.3 Influence des aromatiques	50
II.4.4.4 Influence des azotés	50
II.4.5 CONCLUSION	51
II.5 MODELISATION CINETIQUE DES REACTIONS D'HDT	51
II.5.1 INTRODUCTION	51
II.5.2 REACTION D'HYDRODESAROMATISATION (HDA)	54
II.5.3 REACTION D'HYDRODESAZOTATION (HDN)	56
II.5.4 REACTION D'HYDRODESULFURATION (HDS)	57
II.5.4.1 Cinétique globale	57
II.5.4.2 Cinétique par famille de réactivité	58
II.5.4.3 Cinétique individuelle : pseudo-premier ordre	58
II.5.4.4 Cinétique individuelle : approche mécanistique	59
II.5.4.5 Récapitulatif des diverses approches	60
II.5.5 CONCLUSION SUR LA MODELISATION CINETIQUE DES REACTIONS D'HDT	61

II.6 OBJECTIFS ET METHODOLOGIE DETAILLEE DE LA THESE	61
CHAPITRE III : METHODES ET MOYENS EXPERIMENTAUX	65
III.1 INTRODUCTION	65
III.2 MONTAGE EXPERIMENTAL	65
III.3 CARACTERISATION DU REACTEUR	68
III.3.1 INTRODUCTION	68
III.3.2 VISUALISATION EN MAQUETTE FROIDE	68
III.3.3 CARACTERISATION DE L'HYDRODYNAMIQUE DE LA PHASE GAZ	70
III.3.4 ETUDE DU COEFFICIENT DE TRANSFERT GAZ-LIQUIDE (K _{LA})	71
III.3.4.1 Objectif des mesures de k _{La}	71
III.3.4.2 Influence de la vitesse d'agitation	72
III.3.4.3 Influence de la pression	72
III.3.4.4 Influence de la température	73
III.4 PROTOCOLE EXPERIMENTAL POUR LES MESURES CINETIQUES	74
III.4.1 CHARGEMENT DU REACTEUR	74
III.4.1.1 Chargement du panier catalytique	74
III.4.1.2 Vérification du montage	74
III.4.1.3 Séchage du catalyseur et pressurisation du réacteur	75
III.4.1.4 Mouillage du catalyseur	76
III.4.2 ACTIVATION DU CATALYSEUR PAR SULFURATION AU DMDS	76
III.4.3 EXPERIMENTATION	77
III.4.3.1 Tests catalytiques	77
III.4.3.2 Prélèvement d'échantillon	78
III.4.4 PROCEDURE D'ARRET	78
III.4.5 DETERMINATION DES VITESSES DE REACTION	78
III.5 METHODES ET MOYENS ANALYTIQUES	79
III.5.1 ANALYSE DES EFFLUENTS GAZEUX PAR MICRO-GC	79
III.5.2 ANALYSE DES EFFLUENTS LIQUIDES	79
III.5.2.1 Détermination de la concentration en aromatiques (HPLC)	79
III.5.2.2 Détermination de la teneur globale en Soufre - La fluorescence UV (Sulf UV)	80
III.5.2.3 Détermination de la concentration des espèces individuelles soufrées CPG-SCD (Sievers)	81
III.5.2.3.1 Matériel et réglages	81
III.5.2.3.2 Identification des espèces soufrées	82
III.5.2.3.3 Méthode générale de quantification des espèces soufrées et pseudo familles soufrées	83
III.5.2.3.4 Répétabilité de la méthode d'intégration	84

III.5.2.4 Détermination de la concentration des familles d'azotés-CPG-NCD	85
III.5.2.4.1 Mise au point de la méthode	85
III.5.2.4.2 Identification des pseudo familles azotées	85
III.5.2.4.3 Quantification de l'azote total et des pseudo familles azotées	87
III.6 PROPRIETES ET COMPOSITION DES CHARGES INITIALES	88
III.7 CHOIX DU CATALYSEUR DE L'ETUDE	90
III.8 CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR	90
III.9 VERIFICATION DU REGIME CHIMIQUE	91
III.9.1 ESTIMATION DE LA VITESSE DE CONSOMMATION MAXIMALE D'H ₂ SANS GRADIENT DE CONCENTRATION GAZ-LIQUIDE	92
III.9.2 FACTEUR D'ACCELERATION MODIFIE E'	93
III.9.3 INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION	94
III.9.4 EVALUATION DE LA LIMITATION INTRA-GRANULAIRE	95
III.10 CONCLUSION	97
<u>CHAPITRE IV : ETUDE CINETIQUE DES REACTIONS D'HYDROTRAITEMENT</u>	<u>101</u>
IV.1 INTRODUCTION	101
IV.2 REPRODUCTIBILITE DES TESTS CATALYTIQUES	102
IV.3 ETUDE DE L'INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES SUR LA CINETIQUE DES REACTIONS D'HDT	104
IV.3.1 ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	104
IV.3.1.1 Evolution des concentrations en H ₂ et H ₂ S	104
IV.3.1.2 Vitesse globale de réaction d'HDS	105
IV.3.1.3 Vitesse d'HDS des composés soufrés individuels	107
IV.3.1.4 Vitesse d'HDN de l'azote total	109
IV.3.1.5 Vitesse d'HDN des pseudo-familles d'azotés	109
IV.3.1.6 Vitesse d'HDA des familles d'aromatiques	112
IV.3.2 ETUDE DE L'INFLUENCE DES CONCENTRATIONS DE H ₂ ET H ₂ S	113
IV.3.2.1 Méthodes de modification des concentrations liquides en gaz	113
IV.3.2.2 Etude de l'influence de la concentration en H ₂ S	115
IV.3.2.2.1 Influence de la concentration en H ₂ S sur la vitesse d'HDS du soufre total	115
IV.3.2.2.2 Influence sur l'HDA des aromatiques	116
IV.3.2.2.3 Influence sur l'HDS des composés individuels	117
IV.3.2.2.4 Influence de la concentration en H ₂ S sur l'HDN de l'azote total	119
IV.3.2.3 Etude de l'influence de la concentration en H ₂	119
IV.3.2.3.1 Influence sur la vitesse d'HDS globale	120
IV.3.2.3.2 Influence sur la vitesse d'HDS des composés soufrés individuels	120

IV.3.2.3.3 Influence sur la vitesse d'HDA des aromatiques	123
IV.3.2.3.4 Influence sur la vitesse d'HDN de l'azote total	124
IV.3.2.3.5 Influence sur les vitesses d'HDN des pseudo-familles d'azotés	125
IV.4 ETUDE DE L'EFFET DE CHARGE SUR LES REACTIONS D'HDT	127
IV.4.1 EFFET DE LA TENEUR INITIALE EN SOUFRE TOTAL	127
IV.4.1.1 Effet sur la vitesse d'HDS du soufre total	127
IV.4.1.2 Influence sur la vitesse d'HDN de l'azote total	129
IV.4.1.3 Influence sur la vitesse d'HDA des aromatiques	130
IV.4.2 ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA NATURE DE LA CHARGE	131
IV.4.2.1 Influence sur la vitesse d'HDS du soufre total	132
IV.4.2.2 Influence sur les vitesses d'HDS des composés soufres individuels	132
IV.4.2.3 Influence sur la vitesse d'HDN	135
IV.4.2.3.1 Azote total	135
IV.4.2.3.2 Familles de composés azotés	135
IV.4.2.4 Influence sur la vitesse d'HDA des aromatiques	137
IV.5 ETUDE DE L'HYDRODESULFURATION PROFONDE ET ULTRA-PROFONDE	139
IV.5.1 VITESSE D'HDS DU SOUFRE TOTAL	139
IV.5.2 VITESSES D'HDS DES COMPOSES SOUFRES REFRACTAIRES	140
IV.6 ETUDE APPROFONDIE DE L'EFFET DE CHARGE PAR AJOUTS DE COMPOSES AZOTES PURS	142
IV.6.1 INFLUENCE SUR LA REACTION D'HDN	142
IV.6.1.1 Azote total	142
IV.6.2 INFLUENCE SUR LA REACTION D'HDA	144
IV.6.3 INFLUENCE SUR LA VITESSE D'HDS	145
IV.6.3.1 Soufre total	145
IV.6.3.2 Composés soufrés individuels	146
IV.7 CINETIQUE DE REGROUPEMENT DE COMPOSES SOUFRES	147
IV.8 CONCLUSION	150
<u>CHAPITRE V : MODELISATION CINETIQUE</u>	<u>155</u>
V.1 INTRODUCTION	155
V.2 METHODOLOGIE	155
V.3 REACTION D'HYDRODESULFURATION	156
V.3.1 MODELISATION CINETIQUE INDIVIDUELLE DES COMPOSES SOUFRES	157
V.3.1.1 Présentation du modèle cinétique	157
V.3.2 ESTIMATION DES PARAMETRES CINETIQUES DU MODELE	158
V.3.3 RESULTATS DE LA MODELISATION CINETIQUE	159

V.3.3.1 Diagramme de parité	159
V.3.3.2 Valeur des paramètres cinétiques	161
V.3.3.3 Rapports des vitesses des voies d'hydrogénation et de désulfuration directe	164
V.3.3.4 Evolution des termes K_jC_j aux dénominateurs	167
V.3.4 MODELISATION CINETIQUE DE L'HDS DES REGROUPEMENTS	170
V.3.4.1 Modélisation bi-sites	170
V.3.4.1.1 Présentation du modèle cinétique	170
V.3.4.1.2 Estimation des paramètres cinétiques du modèle	171
V.3.4.1.3 Résultats du modèle cinétique	172
V.3.4.2 Modélisation avec équation unique	176
V.3.4.2.1 Présentation du modèle cinétique	176
V.3.4.2.2 Estimation des paramètres cinétiques du modèle	176
V.3.4.2.3 Résultats du modèle cinétique	176
V.3.4.3 Modèle à équation unique simplifiée	180
V.3.4.3.1 Présentation du modèle cinétique	180
V.3.4.3.2 Estimation des paramètres cinétiques du modèle	181
V.3.4.3.3 Résultats du modèle cinétique	181
V.4 REACTION D'HYDRODESAROMATISATION	182
V.4.1 PRESENTATION DU MODELE CINETIQUE	182
V.4.2 ESTIMATION DES PARAMETRES CINETIQUES DU MODELE	184
V.4.3 RESULTATS DU MODELE CINETIQUE	185
V.5 REACTION D'HYDRODESAZOTATION	189
V.5.1 PRESENTATION DU MODELE CINETIQUE	189
V.5.2 ESTIMATION DES PARAMETRES CINETIQUES DU MODELE	190
V.5.3 RESULTATS DU MODELE CINETIQUE	190
V.6 CONCLUSION	195
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	199
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	205
Annexe I : Réglages et caractéristiques techniques des méthodes analytiques	213
Annexe II : Méthode des ajouts dosés (CPG-SCD)	217
Annexe III : Mise au point et validation de la méthode HPLC	221
Annexe IV : Quantification des espèces et pseudo familles soufrées	227
Annexe V : Mise au point de la méthode CPG-NCD	229
Annexe VI : Détermination du coefficient de transfert gaz-liquide $k_{L,a}$	235

Annexe VII : Composition et propriétés des charges simulées sous HYSYS	237
Annexe VIII : Détermination de la distribution de temps de séjour (RTD)	241
Annexe IX : Données analytiques des gazoles (Total)	243
Annexe X : Conversion nette des familles d'aromatiques	251

Chapitre I:

Introduction

Chapitre I : Introduction

I.1 Contexte et enjeux de la production de carburants propres

Les sources d'énergies proviennent principalement des ressources fossiles (51% en 2009 pour la France cf. Figure I-1) telles que le charbon, le pétrole ou encore le gaz. Or la combustion de ces énergies fossiles entraîne la formation de diverses formes de pollutions et nuisances (gaz à effet de serre, ozone, NO_x, SO_x, particules diesel, etc.).

D'une part, la présence de soufre dans certains carburants peut endommager les moteurs par corrosion (formation d'acides) et constitue un poison pour les catalyseurs des pots catalytiques. Le soufre favorise également la production de particules de goudrons volatiles. D'autre part, l'émission de polluants tels que les SO_x ou les NO_x est néfaste pour l'environnement (pluies acides, couche d'ozone) et la santé publique. Une réglementation limitant l'émission des rejets nocifs pour l'homme et l'environnement a été ainsi progressivement mise en place, visant à terme l'arrêt total de ces émissions.

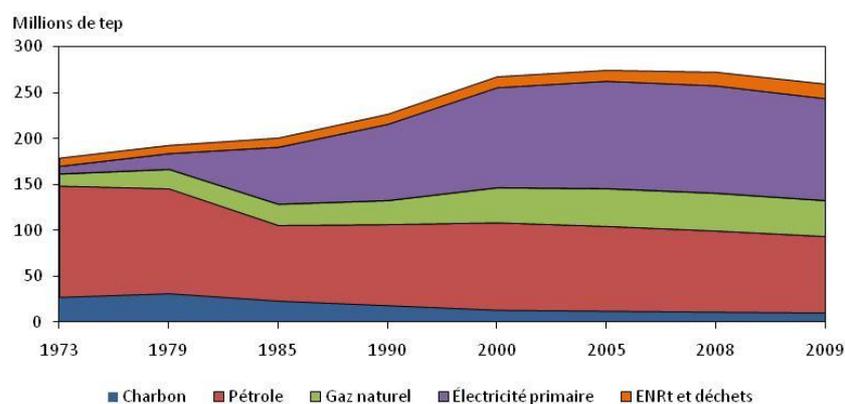


Figure I-1 : Consommation d'énergie primaire (corrigée du climat) par énergie en France. [1]

De plus, la consommation des gazoles croît en raison de l'augmentation du parc automobile, d'un coût plus faible en France que l'essence (défiscalisation partielle) et d'un accroissement significatif de la qualité des moteurs diesels pour l'autonomie et la consommation. Par exemple, le gazole représentait en 2009 plus de trois quarts de la consommation de produits pétroliers en France (cf. Figure I-2).

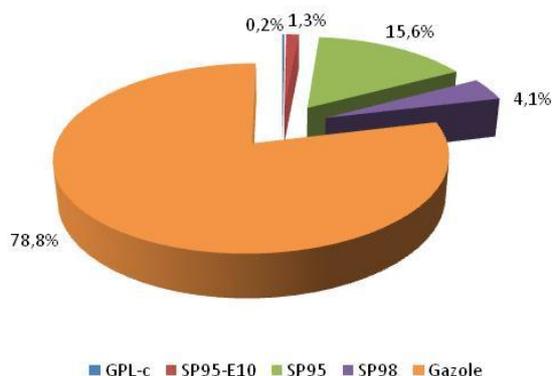


Figure I-2: Part des ventes de carburants en 2009 en France. [2]

Ainsi, la teneur légale en soufre dans les gazoles est passée entre 1995 et 2009 de 2000 ppm à 10 ppm. Ces normes concernent également d'autres paramètres tels que l'azote, la teneur en aromatiques, la densité ou encore la gamme de température d'ébullition. Enfin, l'industrie pétrolière doit gérer une grande diversité d'origines de pétroles bruts pour différentes raisons telles que l'épuisement progressif de gisements (Mer du nord), la situation géopolitique ou encore le contexte économique.

Les procédés de purifications des coupes pétrolières dans les raffineries ont donc dû évoluer au cours des années en augmentant leurs performances en désulfuration tout en s'adaptant à l'augmentation de la diversité des charges utilisées.

I.2 Procédé de purification des coupes pétrolières par hydrotraitement

Afin de commercialiser un carburant le plus « propre » possible, l'industrie pétrolière met en œuvre des procédés d'hydrotraitement (HDT) en vue de réduire les taux de soufre, azote et polyaromatique dans les gazoles. On trouve parmi les réactions d'hydrotraitements l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodésazotation (HDN), l'hydrodésaromatization (HDA) ou encore l'hydrodésoxygénation (HDO). Le principe de ces traitements catalytiques est d'hydrogéner partiellement ou totalement les molécules afin d'éliminer les hétéroatomes sous forme d' H_2S , NH_3 et d'obtenir des composés partiellement voire totalement saturés. Par ailleurs, chaque unité d'hydrotraitement doit s'adapter au type de purification envisagée (HDS, HDA...), au niveau de teneur finale attendu et à la nature de la charge à traiter.

I.2.1 Les gazoles : une composition très variable

Les gazoles sont des coupes pétrolières situées entre les kérosènes (160°C-240°C) et les asphaltes (> 550°C). Il existe plusieurs types de gazole : VGO (Vacuum Gas Oil), VBGO (VisBreaking Gas Oil), HCO (Heavy Cycle Oil), LCO (Light Cycle Oil), SRGO (Straight Run Gas Oil). Ces charges sont soit issues directement de la distillation du brut (SRGO) soit d'un autre procédé de conversion. Bien que proches au niveau de la gamme de température d'ébullition, ces charges peuvent être très différentes au niveau de leurs compositions moléculaires entraînant un comportement face à l'hydrotraitement différent. Un gazole est un mélange complexe de molécules de natures très variées.

On trouve dans les gazoles des composés totalement saturés comme les paraffines, et des espèces aromatiques comme le montre la Figure I-3. Ces molécules peuvent être substituées par des groupements alkyls dont la taille dépend de la nature des gazoles.

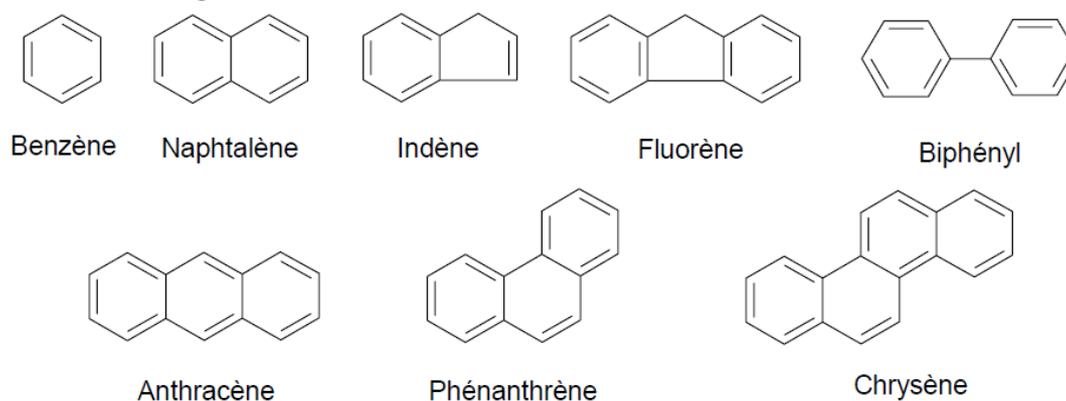


Figure I-3: Espèces aromatiques typiques contenues dans un gazole.

Les espèces soufrées sont réparties en deux grandes familles avec les hydrocarbures saturés et les aromatiques (cf. Figure I-4).

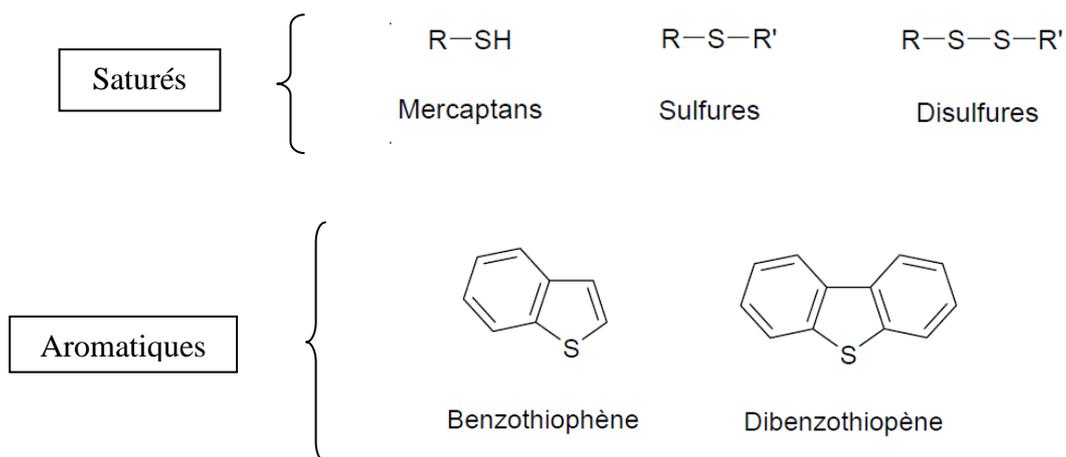


Figure I-4 : Espèces sulfurées contenues dans un gazole.

On trouve également des composés azotés de différentes familles (voir Figure I-5) qui peuvent être basiques ou non.

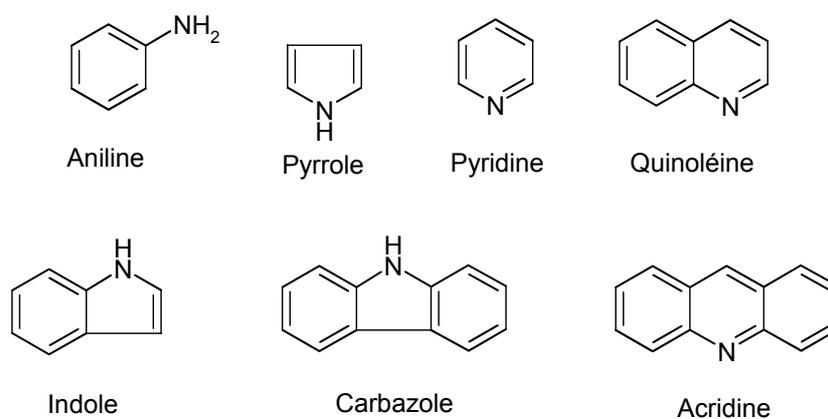


Figure I-5: Espèces chimiques azotées contenues dans un gazole.

Un gazole est généralement défini au moyen de 3 caractéristiques principales : la masse volumique, la volatilité et la viscosité. L'indice de cétane caractérise les propriétés de l'autoinflammation du gazole dans le moteur diesel dont la valeur minimale acceptable est environ 50. Les gazoles obtenus à partir de distillation directe présentent les meilleurs indices cétane tandis que ceux provenant de craquage catalytique offrent des indices cétane très faibles (entre 20 et 40) en raison de la forte proportion de molécules aromatiques. Une pratique courante consiste à faire

des mélanges de types de gazole afin d'adoucir les conditions de réaction et améliorer les propriétés de certains gazoles (ex : LCO).

I.2.2 Généralités sur les réactions d'hydrotraitement

I.2.2.1 Réaction d'hydrodésaromatisation (HDA)

L'hydrodésaromatisation consiste en l'hydrogénation partielle ou complète des molécules aromatiques (monoaromatiques, diaromatiques, triaromatiques et polyaromatiques). Les catalyseurs NiMo sont préférés au CoMo pour cette réaction, car ce sont les catalyseurs les plus efficaces à haute pression partielle d'hydrogène [4,50]. Les sites actifs en HDA correspondent aux bords MoS₂ décorés par les atomes de Co ou Ni (équivalent aux sites τ de l'HDS). L'hydrogénation des aromatiques permet d'une part d'activer les molécules réfractaires de l'HDN et l'HDS mais aussi d'accroître l'indice cétane et les propriétés de combustion du gazole [18]. Comme nous le verrons plus loin, ces réactions sont partiellement contrôlées par des équilibres thermodynamiques.

I.2.2.2 Réaction d'hydrodésazotation (HDN)

La réaction d'hydrodésazotation consiste en la transformation des molécules azotées (ex : anilines, carbazoles, acridines...) en molécule d'hydrocarbures saturées ou partiellement saturées accompagnée d'une formation d'ammoniac (NH₃). Les catalyseurs classiques de l'hydrotraitement tels que les CoMo ou NiMo supportés sur Al₂O₃ sont capables de mettre en œuvre les réactions d'HDN [74,114]. Les sites les plus actifs de l'HDN sur les catalyseurs CoMo seraient situés sur les bords MoS₂ décorés par les atomes de Co (sites τ de l'HDS)[86]. Des sites acides et basiques seraient nécessaires pour réaliser l'HDN [30]. Par ailleurs, certaines molécules azotées à fort caractère basique inhibent grandement les autres réactions d'hydrotraitement en s'adsorbant irréversiblement sur les sites catalytiques [53,96]. De plus, ces molécules sont des précurseurs de coke et donc de potentiels poisons. L'HDN présente deux intérêts majeurs : elle prévient la formation de NO_x lors de la combustion des carburants mais aussi l'empoisonnement des zéolites employées dans les procédés de cracking [6].

I.2.2.3 Réaction d'hydrodésulfuration (HDS)

La réaction d'hydrodésulfuration met en jeu des hydrocarbures soufrés qui, en présence d' H_2 , conduit à la formation des espèces désulfurées correspondantes. L'hydrodésulfuration s'accompagne de la formation de gaz H_2S . Le catalyseur le plus couramment utilisé pour l'hydrodésulfuration est le $CoMo/Al_2O_3$, qui est le plus efficace dans le traitement des charges fortement soufrées [29]. Cependant, les molécules les plus réfractaires telles que le 4,6-DMDBT sont plus facilement désulfurées en présence de $NiMo/Al_2O_3$ en raison de sa plus grande capacité hydrogénante. L'hydrodésulfuration ne nécessite généralement pas l'assistance d'une fonction acide.

De manière générale, on trouve que la réactivité des espèces soufrées en HDS dépend de la nature de la molécule et on propose généralement le classement suivant :



Les espèces les plus réactives sont donc les benzothiophènes et les plus réfractaires les dibenzothiophènes avec des substitutions alkyls en position beta du soufre. L'hydrodésulfuration vise à éliminer le soufre dans les gazoles d'une part pour réduire les émissions de SO_x des moteurs diesel et d'autre part car le soufre diminue les performances des autres procédés de raffinage tels que l'isomérisation.

I.2.3 Catalyseurs d'hydrotraitement

Les catalyseurs principalement étudiés durant les dernières décennies sont constitués de sulfures de métaux de transition (TMS) supportés. Les métaux de transition les plus courants sont le tungstène (W) et le molybdène (Mo) appartenant au groupe VI donnant des catalyseurs de forme MS_2 . L'emploi de métaux de transition du groupe VIII tels que le Co et Ni en tant que promoteurs de l'activité catalytique a été largement éprouvé. Le support, le plus souvent l'alumine γ ($\gamma-Al_2O_3$), permet d'organiser la phase active dans des géométries complexes. De fait, les catalyseurs employés dans l'industrie pétrolière pour l'hydrotraitement sont généralement des $CoMo$ ou $NiMo$ supportés.

Chaque étape, dans la préparation des catalyseurs (synthèse du support, dépôt de la phase active, calcination, prétraitement), influe sur leurs propriétés en hydrotraitement [68,118,125]. L'évolution constante des techniques analytiques spectroscopiques (IR, XPS, EXAFS, etc.) [14,54,57,72,113,118] et non spectroscopiques (BET, SEM, TEM, etc.) [54,90,125] a permis d'apporter des éléments de réponse sur la nature des phases catalytiques (Co,Ni)-Mo-S. Comme nous le verrons dans le Chapitre II, la composition des phases catalytiques est étroitement liée aux mécanismes réactionnels de l'hydrotraitement.

I.2.4 L'unité industrielle d'hydrotraitement

Pour répondre aux exigences des diverses normes en vigueur, des unités d'hydrotraitement sont placées en aval de chaque unité de production du procédé de raffinage (cf. Figure I-6). L'hydrotraitement concerne toutes les coupes pétrolières au même titre que le gazole.

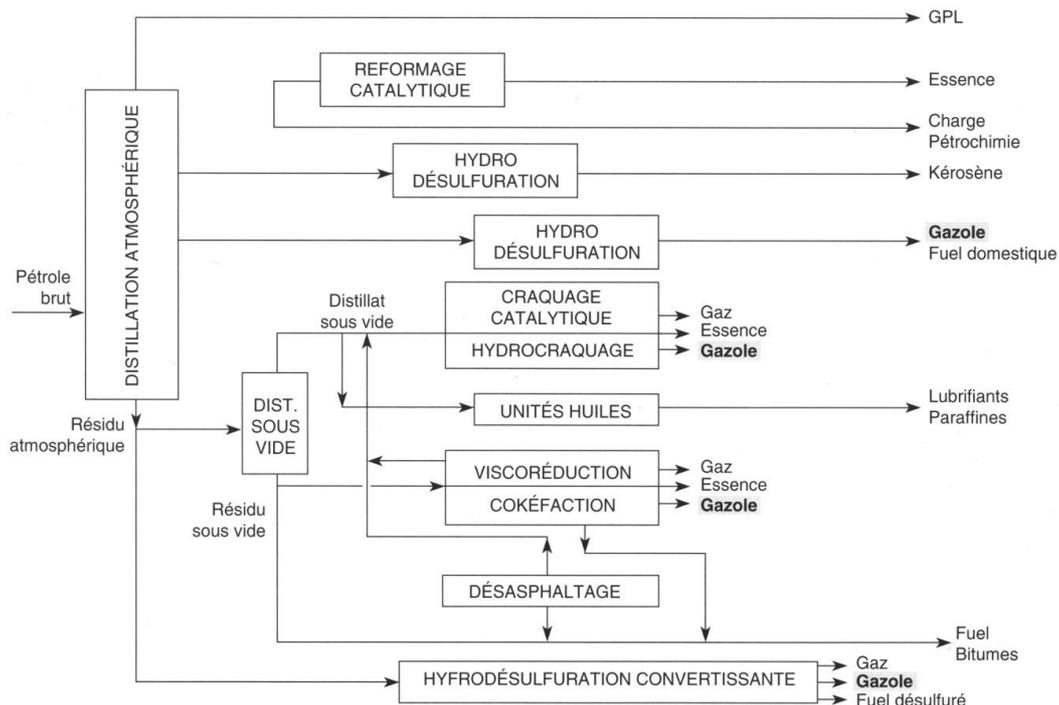


Figure I-6 : Schéma d'une raffinerie montrant les unités de production de gazole. [65]

Le réacteur « trickle-bed » est le plus couramment utilisé au sein des unités d'hydrotraitement. L'approvisionnement en gazole et H₂ est effectué par le haut du réacteur avec un excès d'H₂. Celui-

ci est lavé d'une partie de ces polluants (H_2S , NH_3) en sortie du réacteur puis réinjecté dans le réacteur à l'aide d'une boucle de recyclage soit directement en entrée du réacteur, soit à différentes positions axiales au moyen de « quenchs » (cf. Figure I-7 et Figure I-8).

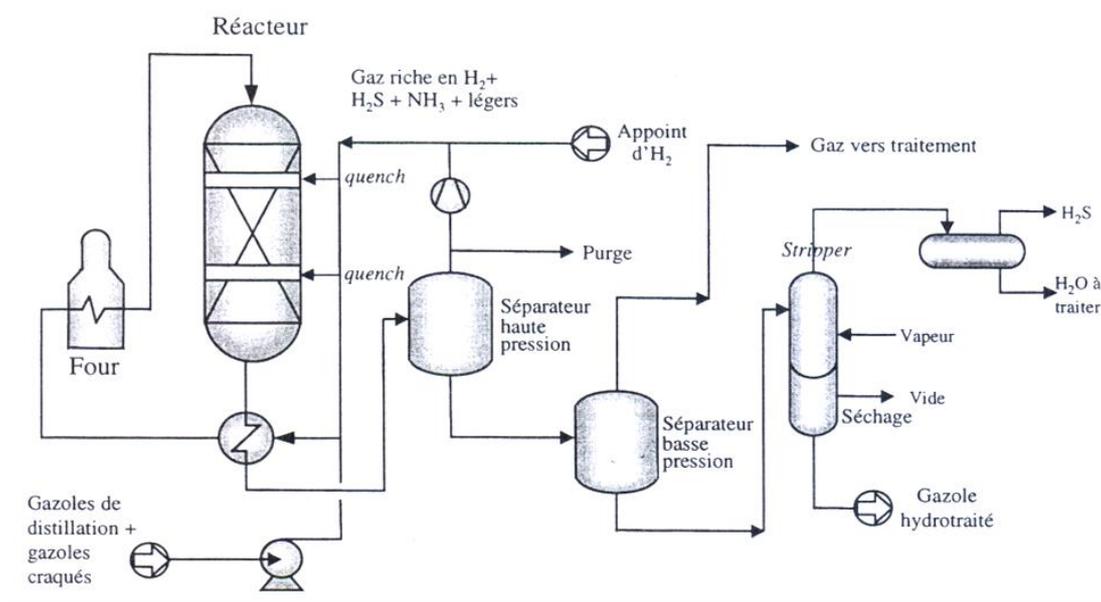


Figure I-7 : Schéma simplifié d'une unité d'hydrotraitement. [56]

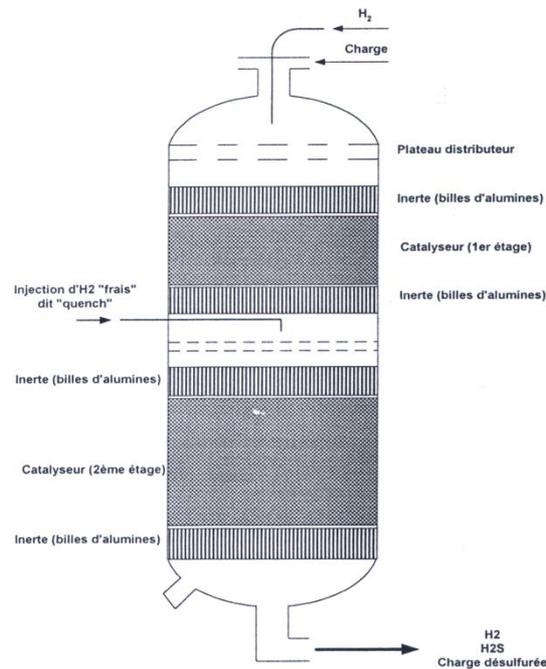


Figure I-8 : Schéma général d'un réacteur d'hydrotraitement « trickle-bed ». [52]

En aval, une série de séparateurs haute et basse pression permet de récupérer le gazole hydrotraité qui est par la suite lavé de tout gaz dissous par « strippage » (cf. Figure I-7). Le catalyseur est chargé en lits fixes dans le réacteur « trickle-bed » (cf. Figure I-8). Il se présente sous la forme d'extrudés, le plus souvent cylindriques ou poly-lobaires, de diamètre compris entre 1 et 2 mm et longueur de l'ordre de 5 mm.

Suivant la nature de la charge à hydrotraiter, les conditions opératoires sont optimisées pour atteindre les objectifs de production. De façon générale, des conditions de plus en plus sévères sont employées à mesure que la coupe pétrolière visée est lourde et que les objectifs de purification sont élevés [50]. Par exemple, pour un gazole atmosphérique, on utilisera une pression totale entre 20 et 50 bars, une température comprise entre 320 et 400 °C et un rapport volumétrique entre le débit d'hydrogène et le débit de charge compris entre 100 et 200 pour s'assurer une couverture en hydrogène suffisante.

Plus particulièrement dans le cas des gazoles, la composition en aromatiques joue un rôle prépondérant sur le choix des conditions opératoires [29]. En effet, la réaction d'HDA consomme de l' H_2 tout en pouvant être contrôlée par les équilibres thermodynamiques. Ainsi, l'hydrotraitement des charges LCO requiert un apport en H_2 largement supérieur aux autres gazoles compte tenu de leurs teneurs élevées en aromatiques.

Par ailleurs, la teneur en espèces azotées peut conduire à une augmentation de la température du procédé pour pallier les problèmes d'inhibition. Enfin, la composition en espèces soufrées va également impacter les performances en HDS profonde. Tout le défi de l'hydrotraitement consiste à trouver le jeu de paramètres qui offre les meilleures performances pour chaque type de gazole comme la température, la pression partielle d'hydrogène ou encore le temps de séjour.

En parallèle du procédé classique d'hydrotraitement, des alternatives ont été proposées dans la littérature. On peut citer les travaux de Milenkovic [71] sur l'élimination sélective des alkyldibenzothiophènes par piégeage sélectif à l'aide de complexes greffés. Plus récemment, Song [107] a réalisé une revue qui recense un ensemble de procédés alternatifs ou complémentaires à l'HDS pour atteindre les très basses teneurs avec quelques exemples :

- Philips Petroleum S-zorb Diesel : Adsorption d'espèces soufrées par des adsorbants (solides métalliques) à basse P_{H_2} . Procédé non HDS et stœchiométrique vis-à-vis de l' H_2 .

- RTI TReND : Adsorption et capture d'espèces soufrées par des adsorbants (solides oxydes métalliques) à haute température. Procédé non HDS à $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$.
- PSU-SARS (Pennsylvania State University-SARS) : Adsorption sélective de composés organiques soufrés par des solides adsorbants à température ambiante sans H_2 .
- SulphCo DeS, Unipure ASR-2, PetroStar Des : Désulfuration oxydante à l'aide de peroxydes.
- Energy Biosystem DeS : Désulfuration oxydante biochimique à l'aide de bactéries.

Par ailleurs, Macaud et al. [62] proposent l'utilisation d'une élimination sélective des composés azotés par des résines acides échangeuses d'ions afin d'accroître les performances des catalyseurs en HDS profonde. Les inconvénients des procédés d'adsorption ou d'élimination sélective sont les pertes d'hydrocarbures et le problème de la récupération et du stockage (voire de la conversion) des espèces piégées. Cela explique probablement pourquoi l'industrie pétrolière utilise toujours le procédé d'hydrotraitement pour la purification des coupes pétrolières.

I.3 Optimisation du procédé d'hydrotraitement

Afin de répondre à la dureté croissante des normes liées aux gazoles, les procédés d'hydrotraitement ont dû être améliorés afin de pouvoir produire des gazoles à moins de 10 ppm de soufre total comme cela est actuellement le cas. Différents leviers ont pu être actionnés:

- Optimisation de la formulation catalytique (ajout de promoteur, empilement des feuillets de MoS_2 , modification de la nature des phases).
- Optimisation de la procédure d'activation du catalyseur (les étapes de sulfuration conditionnent la forme et la dispersion des cristallites actifs).
- Optimisation des conditions opératoires (augmentation de la température, de la couverture d'hydrogène, dilution de l' H_2S produit).
- Modification des internes du réacteur afin d'augmenter le volume de catalyseur par unité de réacteur.

- Optimisation de l'écoulement et de la répartition des phases dans les lits fixes arrosés industriels (modification des distributeurs de liquide et gaz, contrôle rigoureux de l'empilement du catalyseur).
- Augmentation de l'adaptabilité des unités via le contrôle-commande des réacteurs.

Au niveau du procédé, une modélisation complète de l'unité est indispensable afin de prévoir l'impact de modification soit des conditions opératoires sur les performances de l'unité, soit d'ajuster les conditions pour une charge à désulfurer. Une modélisation complète d'unité requiert un ensemble de modèles permettant de décrire les processus physiques et chimiques et donnant un ensemble d'équations :

- Bilans matières (transport de la matière)
- Bilan de chaleur (transport de la chaleur pour le calcul des températures)
- Bilan de quantité de mouvement (perte de charge)
- Modèle cinétique

Le modèle cinétique permet de relier l'évolution de la vitesse intrinsèque des réactions mises en jeu dans le procédé d'hydrotraitement avec l'évolution de la composition. Ce modèle est censé être indépendant du réacteur utilisé et doit permettre de déterminer les compositions sortantes du réacteur. Comme nous le verrons dans le chapitre 2, la cinétique de ces réactions est très complexe de par le nombre de molécules réactives et le nombre de réactions en parallèles avec des réactifs/produits en compétition sur les mêmes sites. Bien qu'étudiée depuis plusieurs décennies, il reste encore un besoin important d'améliorer la compréhension de cette cinétique en milieu de charges réelles (et non pas en molécule modèle) et de pouvoir proposer un modèle suffisamment détaillé pour rendre compte des effets de charges tout en conservant un nombre de paramètres cinétiques raisonnable.

I.4 Objectifs généraux de la thèse

Dans ce travail de recherche, nous nous proposons de réaliser une étude cinétique détaillée de la réaction d'HDS en vue d'élaborer un modèle adapté aux problématiques actuelles (HDS

profonde, effet d'un changement de charge, impact des composés azotés) afin de l'inclure dans un simulateur de réacteur industriel. Notre approche est constituée sur deux niveaux :

1. Modélisation la plus détaillée possible au niveau moléculaire dans la limite des possibilités analytiques afin de mieux comprendre ces cinétiques complexes
2. Evaluer si le degré de complexité du modèle obtenu est compatible avec une approche industrielle de la modélisation du procédé

Ce travail de modélisation reposera sur la mise en place de mesures cinétiques dont la mise en œuvre est détaillée dans le chapitre III avec une méthodologie expliquée en fin du chapitre II. Nous avons ainsi défini le cahier des charges suivant pour le modèle d'HDS de ce travail de thèse :

- Etre valide quelques soient les conditions opératoires et le réacteur utilisés.
- Couvrir une large gamme de concentration en soufre, de plus de 1% pds à moins de 10ppm pds permettant de décrire l'ensemble de la cinétique depuis l'entrée jusqu'à la sortie du réacteur industriel.
- Etre adapté pour des charges complexes de natures différentes comme le SRGO, LCO ou VBGO.
- Rendre compte des réactions parallèles comme l'HDA et l'HDN.
- Prendre en charge les effets de compétition, d'inhibition ou de promotion (H_2 , H_2S , azotés, aromatiques, etc.).
- Cinétique sur un catalyseur commercial afin d'être au plus près des besoins industriels ce qui peut impliquer des limitations de connaissances sur la caractérisation du catalyseur et souligner aussi des problèmes d'hétérogénéité.

Après avoir défini les objectifs généraux de la thèse, nous proposons dans le chapitre suivant une étude bibliographique sur la cinétique des réactions d'HDS, d'HDN et d'HDA incluant les sites actifs jusqu'à la modélisation. Cela nous permettra de présenter notre méthodologie et de préciser l'apport de ce travail par rapport aux connaissances existantes.

Chapitre II:

Etude bibliographique de la cinétique des réactions d'hydrotraitement

Chapitre II : Etude bibliographique de la cinétique des réactions d'hydrotraitement

II.1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, ce travail a pour objectif d'étudier la cinétique des réactions d'hydrotraitement pour des conditions industrielles sur un catalyseur commercial afin de proposer un modèle utilisable dans un simulateur industriel. Avant de présenter la méthodologie détaillée de ces travaux, ce chapitre présente en détails les mécanismes et la cinétique des trois réactions d'hydrotraitement (HDA, HDN, HDS) de la littérature.

Il existe de très nombreux travaux concernant la cinétique des réactions d'hydrotraitement [6,28,108,125]. D'un côté, l'hydrotraitement est étudié sur les charges réelles dans des réacteurs très proches des unités industrielles (lits fixes triphasiques) dans lesquels les effets des conditions opératoires sur ces réactions sont évalués. Cette approche est souvent basée sur une description globale de la charge (soufre total, familles d'aromatiques) en raison des limites analytiques imposées par la complexité des charges à traiter. Comme nous le verrons dans ce chapitre, les modèles cinétiques alors obtenus sont simplistes et fortement dépendants de la charge étudiée voire du réacteur. En effet, les lits fixes triphasiques sont des réacteurs très complexes en terme de mise en œuvre et souvent sources de problèmes (mauvais mouillage du catalyseur, dispersion axiale, limitations diffusionnelles externes) à l'échelle du laboratoire.

D'autre part, afin de s'affranchir des problèmes de complexité analytique, une autre grande partie de la littérature sur la cinétique des réactions d'hydrotraitement a été réalisée sur des molécules modèles identifiées comme étant représentatives de la réactivité des charges réelles. Le choix de ces molécules modèles a suivi l'évolution de la sévérité des normes en hydrotraitement en passant du thiophène, au benzothiophène, dibenzothiophène et plus récemment au 4,6-diméthylidibenzothiophène pour les problématiques de composés soufrés réfractaires au procédé classique d'hydrotraitement. La cinétique sur molécule modèle a permis de mieux comprendre les mécanismes élémentaires de ces réactions avec notamment la possibilité d'analyser les produits de réactions qui sont extrêmement difficiles à distinguer dans les matrices de charges réelles. Nous verrons également que cette méthodologie permet d'obtenir des équations cinétiques complètes.

Néanmoins, elle ne permet pas de tenir compte des effets de compétition entre toutes les molécules réactives des charges réelles ce qui limite leur utilisation dans des simulateurs industriels.

Le problème de la cinétique sur charge réelle est donc complexe et il faut essayer d'exploiter au mieux les différentes stratégies afin de pouvoir proposer un modèle cinétique sur charge réelle le plus détaillé possible. Cela constitue l'objectif principal de ce travail de thèse. Nous proposons dans ce chapitre bibliographique une synthèse de différents éléments sélectionnés de la littérature allant du site actif jusqu'à la modélisation cinétique. Cela nous permettra de clarifier nos axes de recherche à la vue de l'existant, d'exposer une approche originale pour cette étude cinétique et enfin de justifier les choix méthodologiques de la thèse.

II.2 Les sites actifs des catalyseurs d'hydrotraitement

L'origine et la nature des sites actifs sur les catalyseurs d'hydrotraitement ont fait l'objet de nombreux débats et polémiques tout au long des trois dernières décennies [125]. Pour la modélisation cinétique, il est souvent difficile de retranscrire l'évolution en nombre et nature des sites actifs. Néanmoins, pour le cas des réactions d'hydrotraitement, ces connaissances sur le site actif permettent de mieux affiner la description de la réactivité notamment en HDS.

II.2.1 Catalyseurs non promus MoS₂

II.2.1.1 Site unique lacunaire « CUS »

Les catalyseurs MoS₂ se présentent sous la forme de structures lamellaires bidimensionnelles constituées d'une couche de métal Mo comprises entre deux couches de soufre. Les atomes Mo sont hexacoordinés sous la forme de prismes triangulaires MoS₂ comme l'illustre la Figure 2. Lipsch and Schuit [54] ont désigné les lacunes anioniques de soufre (S²⁻) comme étant responsables de l'activité catalytique en HDS et hydrogénation. Ces lacunes conduisent à la formation de sites de coordination métalliques saturés (« coordinately unsaturated sites » CUS).

II.2.1.2 Double-site : théorie du rim-edge

Un modèle structural plus récent propose deux types de sites catalytiques « rim-edge » pour décrire les catalyseurs MoS₂ non promus. Il existerait des sites « rim » situés aux extrémités du catalyseur et des sites « edge » situés sur les arrêtes des feuillets [123] comme illustré dans la Figure II-1. Par ailleurs, Chianelli et al. [15] avancent dans leur modèle que les sites « rim » opèrent en hydrogénation tandis que les sites « edge » sont, eux, actifs en désulfuration directe. Cela implique qu'il n'existe pas de sites « edge » au sens de Chianelli pour les catalyseurs monocouche. Les sites « basal » (localisés sur la face externe du feuillet supérieur de l'empilement) ne jouent aucun rôle catalytique.

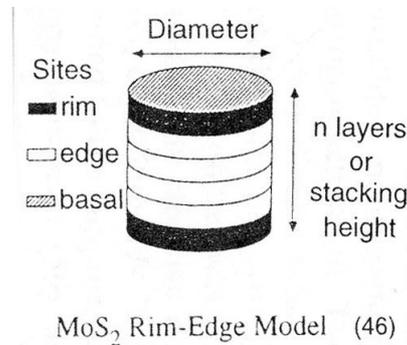


Figure II-1 : Théorie des sites Rim-Edge. [15]

Helveg et al. [31] ont observé par microscopie à effet tunnel (STM), sous atmosphère d'H₂S (P= 10⁻⁶ mbar), des phases MoS₂ se présentant sous la forme de feuillets triangulaires (cf. Figure II-2a). Dans cette configuration, les feuillets de MoS₂ exhibent exclusivement des bords métalliques (M edge).

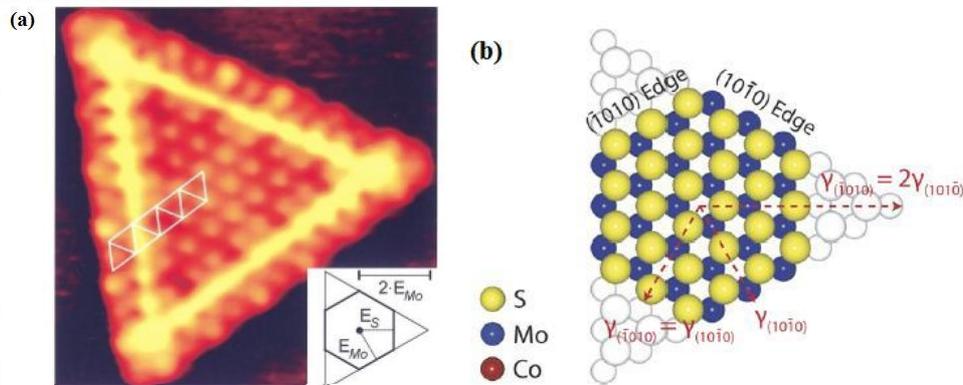


Figure II-2: (a) Image de microscopie à effet tunnel d'un feuillet de MoS₂ [31], (b) représentation d'un nanocluster de MoS₂ de forme hexagonale [48].

La morphologie de feuillets MoS₂ la plus répandue est de type hexagonal (cf. Figure II-2b). De nombreuses études STM [31,48] et DFT (théorie de densité fonctionnelle) [103] ont montré que la morphologie des feuillets de MoS₂ est dépendante des conditions de sulfuration et d'hydrotraitement. Les feuillets de forme hexagonale présentent deux types de sites en bords :

- Ceux présentant des atomes de soufre terminaux dans le plan ($\bar{1}010$) : bords soufrés « S-Edge ».
- Ceux présentant des atomes de molybdène terminaux dans le plan ($10\bar{1}0$) : bords métalliques « M-Edge ».

La stœchiométrie en soufre des bords des feuillets est fortement dépendante du ratio des pressions partielles H₂/H₂S [47]. Ainsi, pour des ratio très élevés (500), la morphologie adoptée est triangulaire, tandis que, dans les conditions normales de l'hydrotraitement (ratio = 0,1), une forme hexagonale est obtenue.

II.2.1.3 Double-site multifonctionnel : théorie des sites « brim »

Récemment, Lauritsen et al. [49] ont mis en évidence l'existence au sein des sites « rim » une configuration particulière dite « brim » située sur les « M-Edge ». Ces sites « brim » présentent des groupements S-H dans le plan perpendiculaire aux sites « basal » des cristaux MoS₂. Ces auteurs ont observé en STM que les sites « brim » participaient à l'hydrogénation du thiophène puis à l'ouverture du cycle via la rupture d'une liaison C-S. Consécutivement, la molécule rendue acyclique est désulfurée sur les « CUS » (cf. Figure II-3). Ainsi, les sites « brim » seraient le siège de la voie de désulfuration hydrogénante (HYD)

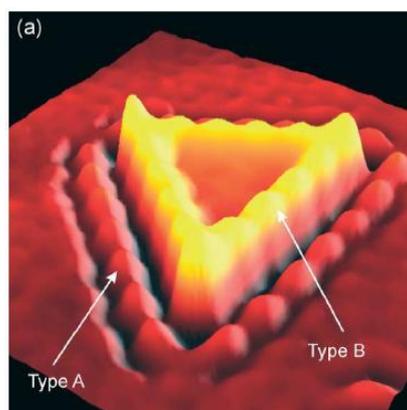


Figure II-3: image STM des deux modes d'adsorption possibles du thiophène sur un nanocristal MoS₂ monocouche, type A sur les sites "CUS" et type B sur les sites "brim". [49]

II.2.2 Catalyseurs promus

II.2.2.1 Phases actives et rôle de la promotion

La promotion par le Cobalt ou le Nickel permet d'augmenter de manière importante l'activité catalytique pour les réactions d'hydrotraitements en général. De nombreux modèles structuraux ont été proposés pour interpréter cet effet de promotion. Initialement, le rôle du promoteur était supposé accroître l'activité de la phase MoS_2 . Dans ce sens, les premiers modèles se sont focalisés sur les interactions possibles entre le promoteur et la phase MoS_2 . On peut citer, par exemple, le modèle « simple couche » [101] postulant que le promoteur, en se substituant à des ions Al^{3+} dans des sites tétraédriques à la surface du support, accroît la stabilité de la phase MoS_2 . Ou encore, le modèle de « synergie par contact » [16] qui propose un transfert électronique entre phases ou une activation de l' H_2 sur la phase promoteur suivi d'un transfert sous forme de « spillover » vers la phase MoS_2 (cf. Figure II-4 a et b).

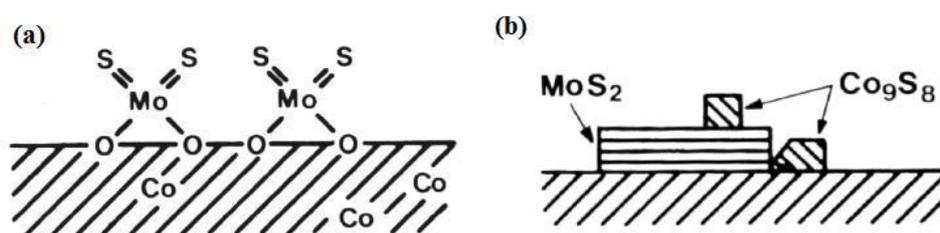


Figure II-4: (a) Modèle « simple couche » [101], (b) modèle de « synergie par contact » [16].

Plus récemment, Topsoe et al. [113] ont supposé que les phases les plus actives sont les phases mixtes Co,Ni-Mo-S connues comme étant des feuillets de MoS_2 dont les bords sont « décorés » par les promoteurs Co ou Ni (cf. Figure II-5). Ces derniers se présentent sous forme de feuillets simple couche ou de faible degré d'empilement (« short stacking »).

D'autres phases peuvent être formées selon le mode d'activation (incluant les étapes de sulfuration) et les conditions de réactions mises en évidence par spectroscopie Mössbauer [84,112]. Une coexistence de phases inactives telles que les aluminates de Cobalt ($\text{Co:Al}_2\text{O}_3$) et Co_9S_8 avec des phases actives Co-Mo-S (cf. Figure II-5) ont été ainsi observées.

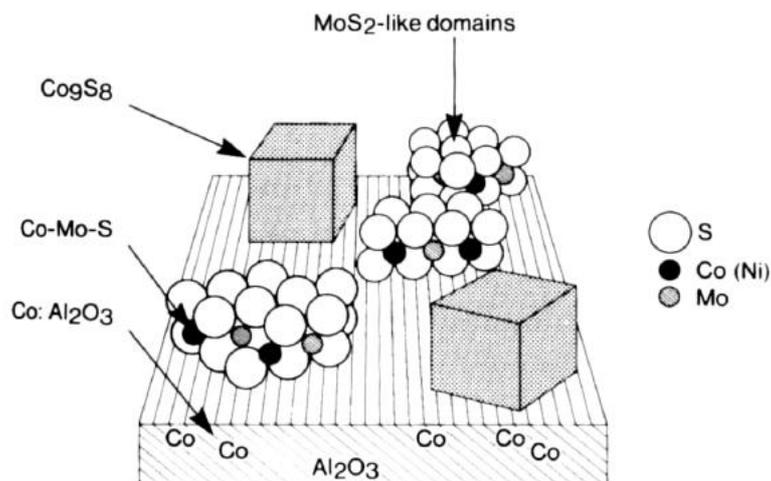


Figure II-5 : Structures de différentes phases présentes sur un catalyseur CoMo /Al₂O₃. [112]

II.2.2.2 Description détaillée des sites actifs Co-Mo-S

Des études ont montré que l'ajout de promoteur modifiait la morphologie des feuillets MoS₂. Le promoteur aurait pour effet de stabiliser les atomes terminaux des feuillets MoS₂. Dans le cas des catalyseurs CoMo, les atomes de soufre terminaux du plan ($\bar{1}010$) des feuillets MoS₂ (S-Edge) sont stabilisés par les atomes de Co [47,48] (cf. Figure II-6).

Ainsi, la phase Co-Mo-S obtenue est de forme hexagonale tronquée presque régulière (cf. Figure II-6) présentant des bords soufrés (S-Edge) décorés d'atomes de cobalt avec un taux de recouvrement de 50% en soufre.

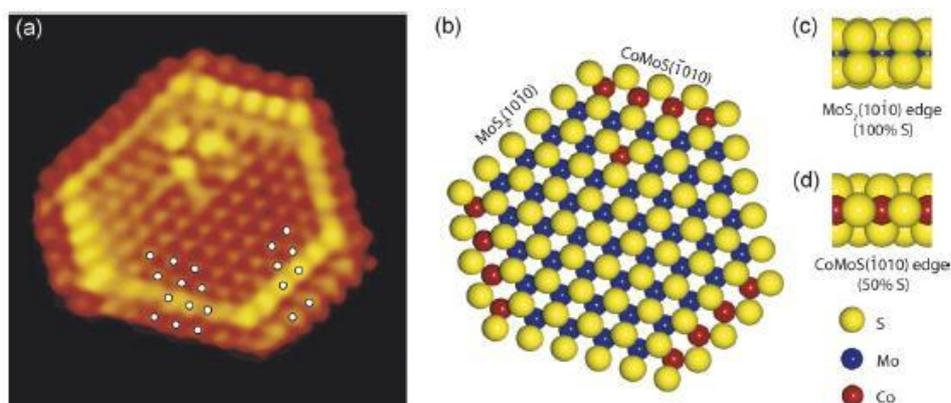


Figure II-6: (a) Image STM d'un feuillet Co-Mo-S, (b) Modèle hexagonal de la phase Co-Mo-S, (c) vue de côté du bord M-Edge, (d) vue de côté du bord S-Edge. [48]

Lauritsen et al. [48] ont montré, comme pour le cas des catalyseurs MoS₂, la présence de sites « brim » sur les catalyseurs CoMo. Ces sites sont situés non plus sur les « M-Edge » (MoS₂) mais sur les « S-Edge » et présentent un plus fort décalage par rapport aux sites « basal » que celui constaté pour les cristaux MoS₂. Cette localisation proche des « S-Edge » et cette configuration contribuent d'autant plus à l'accroissement de l'activité de désulfuration hydrogénante du catalyseur.

Les catalyseurs type CoMo ou NiMo peuvent aussi bien contribuer à la rupture par hydrogénéolyse des liaisons C-S ou C-N des molécules qu'à l'hydrogénation partielle des noyaux aromatiques.

La nature de ces sites actifs en hydrotraitement a soulevé de nombreuses controverses [125]. Par exemple, selon Topsoe et al. [112] et Chianelli et al. [15], on peut considérer un système catalytique bi sites, l'un (site τ) pour l'hydrogénation et l'autre (site σ) pour l'hydrogénéolyse de la liaison C-S des molécules soufrées. D'autres auteurs [70] ont supposé qu'il n'y avait qu'un seul type de site qui pouvait être multifonctionnel selon son environnement.

Topsoe et al. différencient deux types de sites Co-Mo-S : le Type I présent sur des catalyseurs simple couche et le Type II sur des catalyseurs multi couche [112]. Ils ont observé que les sites de Type I étaient moins actifs que ceux de Type II. En effet, les phases Co-Mo-S de Type II interagissent moins avec le support que les Type I.

II.2.3 Conclusion sur les sites actifs

Bien que remis en cause vers la fin des années 90, l'hypothèse de deux sites actifs, un pour l'hydrogénéolyse et l'autre pour l'hydrogénation, est maintenant acquise. En revanche, la localisation, la nature exacte, leur évolution en fonction des conditions et le rôle de ces sites ne sont toujours pas clairs pour les catalyseurs promus. Ils doivent en effet activer de multiples réactions élémentaires telles que l'activation de l'hydrogène, l'adsorption des molécules réactives, les hydrogénations consécutives, les ruptures par hydrogénéolyse de liaisons C-S ou C-N à l'adsorption-désorption de l'H₂S, etc.

Le problème de l'accessibilité à ces sites a été souvent avancé comme étant l'origine du caractère réfractaire des dibenzothiophènes substitués en position beta du soufre. Et

réciroquement, le développement de sites de désulfuration spécifiques pour les composés réfractaires (soit pour rendre plus accessible le soufre, soit pour augmenter la capacité hydrogénante du catalyseur) a été réalisé sur les catalyseurs les plus récents pour l'HDS profonde ou pour l'HDN. On peut citer les catalyseurs STARS® et NEBULA® de la société Akzo Nobel dans lesquels on trouve plus de sites de type II (hydrogénant) que pour les catalyseurs de générations plus anciennes [22].

II.3 Mécanismes réactionnels

II.3.1 Réaction d'hydrodésaromatisation (HDA)

II.3.1.1 Influence du degré d'aromaticité

L'HDA des aromatiques dans les diesels est constituée d'hydrogénations successives des noyaux aromatiques [45,97]. Ainsi, le schéma réactionnel simplifié de l'HDA est le suivant :

Tri -> Di -> Mono -> Sat [87]

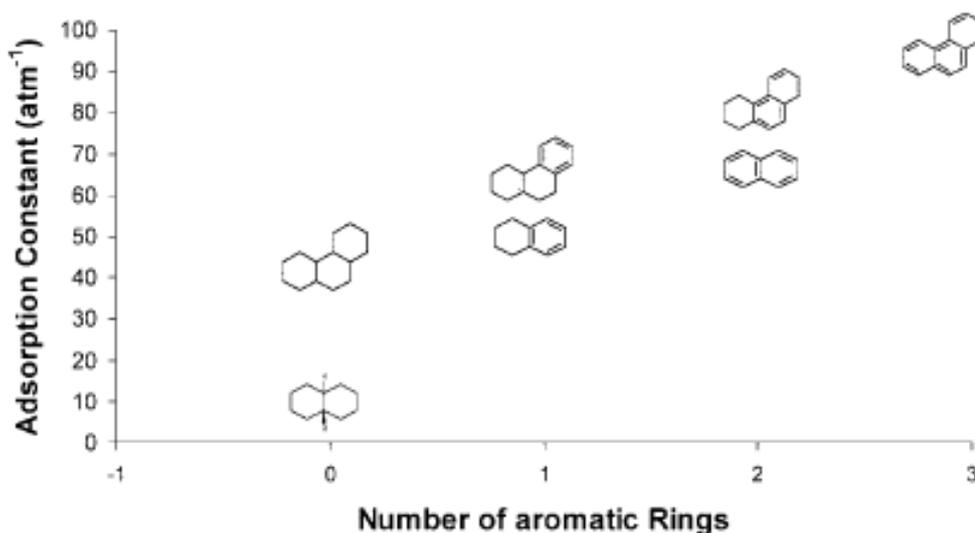


Figure II-7: Influence du degré d'aromaticité des molécules sur leurs Constantes d'adsorption. [11]

Une des explications avancées par Beltramone et al. [11] (qui ont étudié la cinétique d'hydrogénation du phénanthrène en mélange synthétique) réside dans le fait que les constantes d'adsorption sur le catalyseur diminuent lorsque les noyaux sont hydrogénés (voir Figure II-7). Ainsi, le phénanthrène inhibe plus fortement les produits d'hydrogénations de cette molécule.

La réactivité en HDA est fortement liée au nombre de noyaux aromatiques présents dans la molécule. Les triaromatiques non substitués sont les plus réactifs et les monoaromatiques non substitués sont les moins réactifs [45,59,91]. L'ordre de réactivité des espèces aromatiques en HDA suit globalement l'ordre suivant :



II.3.1.2 Influence du degré de substitution des noyaux aromatiques

La nature des substituants des noyaux aromatiques peut favoriser ou limiter l'hydrogénation de ces noyaux. Ainsi, les substituants alkyls et naphthéniques favorisent l'HDA sur les catalyseurs CoMo [45]. De plus, les substituants naphthéniques sont moins promoteurs de l'HDA que les alkyls compte tenu de l'effet inverse provoqué par l'encombrement stérique [97]. Effet promoteur qui a aussi été constaté pour les catalyseurs Ni ou Mo [87]. En revanche, les substituants alkyls ont un effet néfaste pour l'HDA sur catalyseur NiMo [87]. Quartararo [87] explique ces phénomènes par l'accroissement de la basicité des molécules aromatiques en raison de l'effet inductif donneur des groupes alkyls. En effet, plus les aromatiques sont basiques plus ils s'adsorbent fortement sur le catalyseur. Ainsi, la faible adsorption sur CoMo s'accroît, favorisant l'HDA, tandis que, l'adsorption sur NiMo devient trop grande conduisant à l'inhibition de l'HDA. Compte tenu de la forte adsorption des molécules aromatiques hautement substituées, celles-ci sont des inhibiteurs de l'HDA.

II.3.1.3 HDA des diaromatiques : exemple du naphthalène

Le naphthalène a été largement utilisé comme molécule modèle de l'HDA. L'hydrogénation du premier cycle aromatique mène à la formation de la tétraline qui par la suite peut être saturée jusqu'à l'obtention de la décaline (cf. Figure II-8).

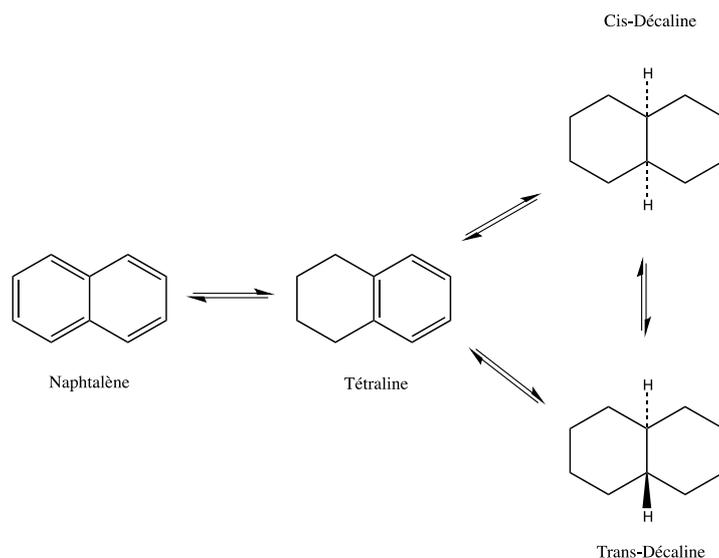


Figure II-8: Schéma réactionnel de l'HDA du Naphtalène. [11]

La réaction d'HDA du naphtalène est en compétition avec des réactions d'isomérisation et d'ouverture de cycles aliphatiques [58,91]. L'ouverture des cycles aliphatiques conduit à la formation de coke et par la même à la désactivation du catalyseur [111]. Dans les conditions opératoires des procédés d'hydrotraitement, la transformation des molécules de naphtalène ne va pas au-delà de la saturation [18]. Par ailleurs, les molécules substituées par des groupes méthyls subissent d'abord la désalkylation avant l'hydrogénation [18] (cf. Figure II-9).

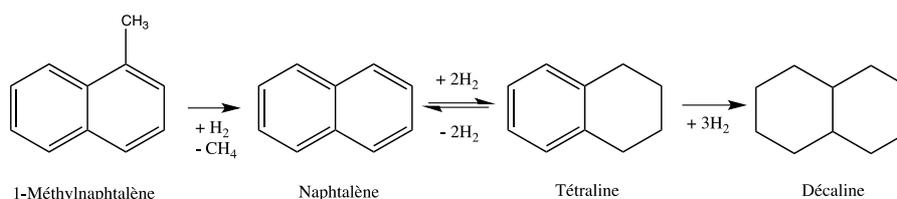


Figure II-9: Schéma réactionnel de l'HDA d'un Méthyl-Naphtalène. [97]

II.3.1.4 HDA des triaromatiques : exemples du phénanthrène et de l'anthracène

Dans le cas des polyaromatiques, les mécanismes réactionnels semblent différer du naphtalène. Ainsi, l'hydrogénation des molécules de phénanthrène et d'anthracène ont, elles aussi, été largement étudiées.

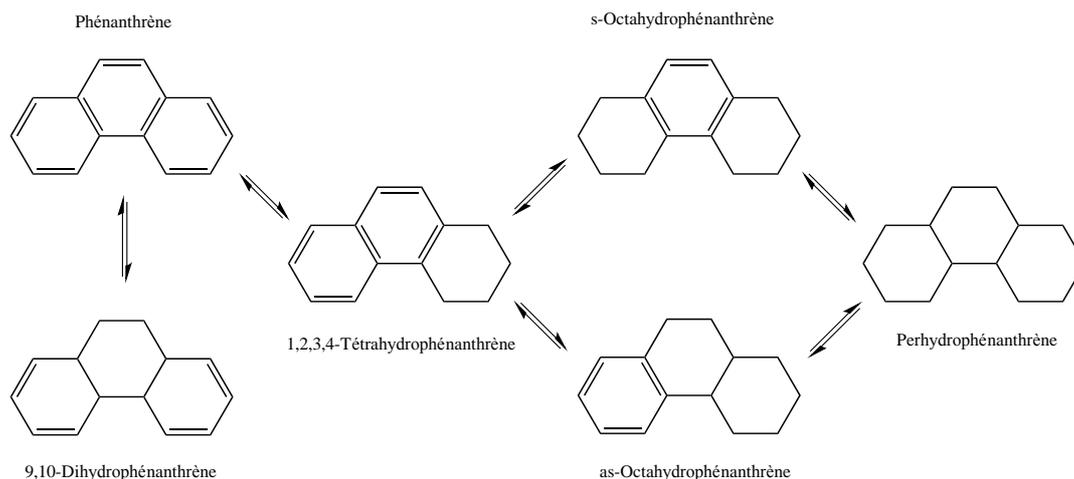


Figure II-10: Schéma réactionnel de l'HDA du Phénanthrène. [45]

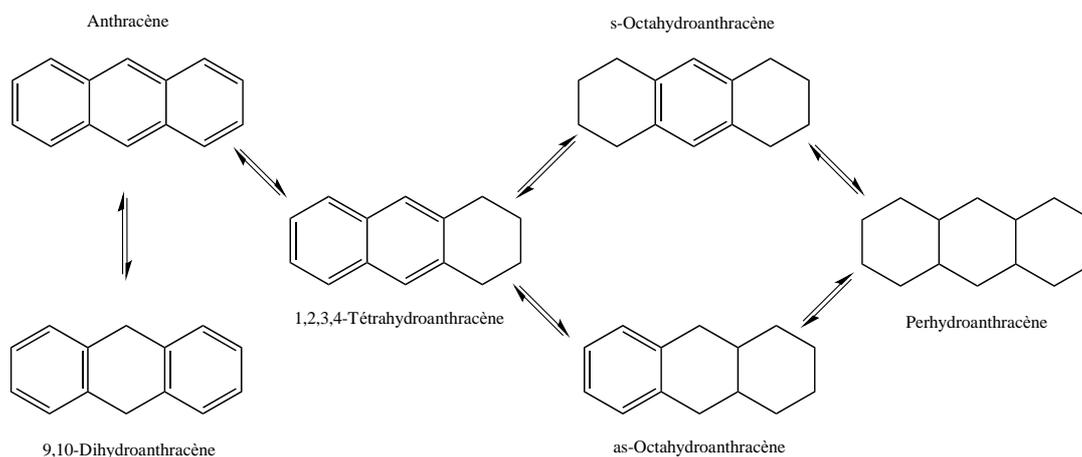


Figure II-11: Schéma réactionnel de l'HDA de l'Anthracène. [45]

Pour la première hydrogénation de l'anthracène et du phénanthrène, l'hydrogénation du cycle aromatique interne (position 9,10) est favorisée par rapport à celle des cycles aromatiques terminaux [45,76,126] (cf. Figure II-10 et Figure II-11). Les intermédiaires di-aromatiques comportant un cycle aromatique central sont hydrogénés préférentiellement sur les cycles terminaux. En effet, la perte de la coplanarité des cycles génère une gêne stérique au niveau du cycle central [45]. Les intermédiaires monoaromatiques ont des cinétiques d'hydrogénation plus rapides que la Tétraline ou encore l'o-xylène et cela en raison d'une plus forte adsorption sur le catalyseur [7].

II.3.2 Réaction d'hydrodésazotation (HDN)

II.3.2.1 Ordre de réactivité

Des comparaisons de réactivité en HDN ont été obtenues à partir de cinétiques de pseudo premier ordre sur molécule modèle qui donnent le classement suivant [102,114,116]:

Aniline > Quinoléine > Pyridine > Indole > Pyrrole

Plus récemment, les travaux de Shin et al. [105] sur l'HDN en charges réelles (LCO, MCO et SRGO) donnent un classement de réactivités qui diffère de celui présenté précédemment:

Indole > Méthylanilines > Monométhylindoles > Quinoléine > Carbazole > Méthylcarbazoles

Plusieurs tendances générales peuvent se dégager pour la réactivité en HDN :

- Les composés azotés aliphatiques sont parmi les plus réactifs en HDN. On peut par exemple réaliser dans des conditions plus douces l'HDN des alkylanilines (amines aliphatiques) que celles de l'HDN des pyridines, quinoléines ou indoles (amine hétérocyclique) [6].
- La réactivité des composés aromatiques azotés dépend de leur basicité : les espèces basiques sont plus réactives que les non basiques. Les espèces pyrroliques ont un caractère acide tandis que les espèces pyridiniques ont un caractère basique.

Les mécanismes réactionnels de l'HDN sont probablement les plus complexes parmi les réactions d'hydrotraitements qui dépendent fortement de la nature très diverse des espèces azotées présentes dans les gazoles.

II.3.2.2 Rupture de la liaison C-N : cas des amines aliphatiques

Contrairement aux réactions d'HDS, les réactions d'HDN des molécules hétérocycliques ne peuvent se produire via une rupture directe de la liaison C-N [80] que ce soit pour les composés

aromatiques ou aliphatiques. Une première hydrogénation du noyau aromatique des espèces azotées aromatiques doit avoir lieu pour que l'HDN soit rendue possible [28,114]. De plus, plusieurs auteurs ont montré que la rupture de la liaison C-N est l'étape cinétiquement limitante de la réaction d'HDN [99,127].

Pour l'HDN des alkylamines aliphatiques, deux mécanismes sont possibles: la substitution nucléophile et l'élimination de Hofmann (β -H élimination) [121] comme illustrés dans la Figure II-12.

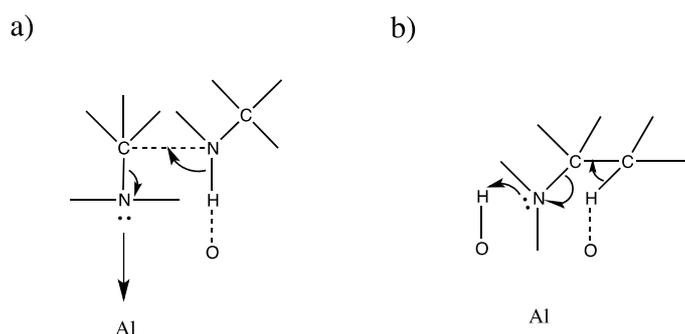


Figure II-12: Mécanismes de l'HDN de type (a) Substitution nucléophile et (b) élimination d'Hofmann. [121]

Le mécanisme mis en œuvre dépend du type d'alkylamine hydrotraitée et du catalyseur. La substitution nucléophile prédomine sur NiMo, CoMo et Mo sur Al_2O_3 pour l'HDN des alkylamines de type primaire ($C1-NH_2$) ou secondaire ($C2-NH_2$) [130]. En revanche, l'élimination ne peut se réaliser que sur les alkylamines de type tertiaire ($C3-NH_2$), et cela uniquement si un atome d'hydrogène est présent en position β [129]. De plus, Vivier et al. [121] ont montré l'importance de la saturation du carbone α dans la distribution des produits d'HDN formés et donc dans la sélectivité du mécanisme. D'autre part, de nombreux auteurs ont attaché de l'importance à distinguer l'étude de la rupture de la liaison $C(sp^3)-N$ de la liaison $C(sp^2)-N$. Ainsi, Jian et al. [37] ont établi que la scission de la liaison $C(sp^2)-N$ avait lieu sur des sites catalytiques différents de ceux de l'hydrogénation. Ce postulat porte au nombre de 3 les différents types de sites intervenant dans la réaction d'HDN. Cette rupture de la liaison $C(sp^2)-N$ soulève encore des interrogations. Cependant, Moreau et al. [76] ont montré, en se basant sur des calculs quantiques et les corrélations de Hammett que l'hydrogénolyse de la liaison $C(sp^2)-N$ se réalisait au moyen d'une substitution nucléophile en présence d'ions hydrides.

II.3.2.3 Les deux voies de l'HDN : désazotation directe et hydrogénation

Tout comme pour l'HDS, on peut distinguer généralement deux voies pour l'HDN : la désazotation directe (DDN ou CNH) et l'hydrogénation (HYD). Un exemple illustrant ces deux voies est celui de l'HDN de l'indole reportée dans la Figure II-13 reprise des travaux d'Adamski [3]. Notons qu'Adamski appelle différemment ces deux voies pour le cas de l'HDN de l'indole: l'EDN (« early denitrogenation ») et la LDN (« late denitrogenation »). Selon ce mécanisme, l'EDN passe par l'élimination de NH_3 sur l'intermédiaire o-ethylaniline (OEA) conduisant directement à l'éthylbenzène (EB), produit insaturé. Tandis que la LDN passe par une hydrogénation du cycle aromatique de l'OEA puis l'élimination du NH_3 conduisant à la formation de l'éthylcyclohexane (ECH). Ces différences mécanistiques suscitent la participation de différents sites catalytiques pour l'HDN. En effet, l'étude de l'influence de l' H_2S sur l'HDN a montré que l'hydrogénation et la rupture de la liaison C-N ont lieu sur des sites catalytiques différents [46,81,100].

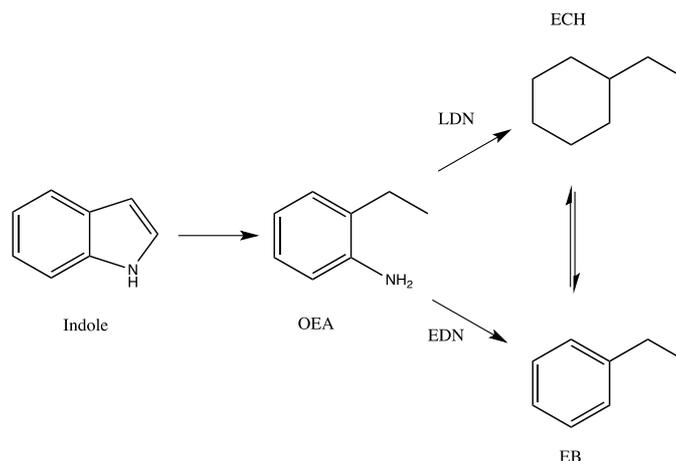


Figure II-13: Schéma du mécanisme réactionnel de l'HDN de l'Indole (LDN et EDN). [3]

II.3.2.4 Influence de la basicité sur les mécanismes d'HDN

Pour étudier l'influence de la basicité des molécules azotées sur l'HDN, un grand nombre d'études ont été réalisées sur des molécules modèles basiques et acides telles que la quinoléine (cf. Figure II-14) et le carbazole (cf. Figure II-15).

La première hydrogénation de la quinoléine au niveau du cycle pyridinique est favorisée par rapport à celle du cycle benzénique [104]. La voie majoritaire de l'HDN de la quinoléine est celle

passant par la formation de l'intermédiaire 1,2,3,4-tétrahydroquinoléine (THQ1) au détriment de la voie passant par la formation de la 5,6,7,8-tétrahydroquinoléine (THQ5). La conversion de l'o-propylaniline (OPA) est fortement inhibée par l'adsorption compétitive des quinoléines [39]. Ainsi, l'HDN est majoritairement réalisée au travers de l'intermédiaire totalement saturé décahydroquinoléine (DHQ) [39]. Enfin, en raison des équilibres thermodynamiques, la formation du propylcyclohexane (PCH) est favorisée à haute température vis-à-vis de la formation de propylbenzène (PB).

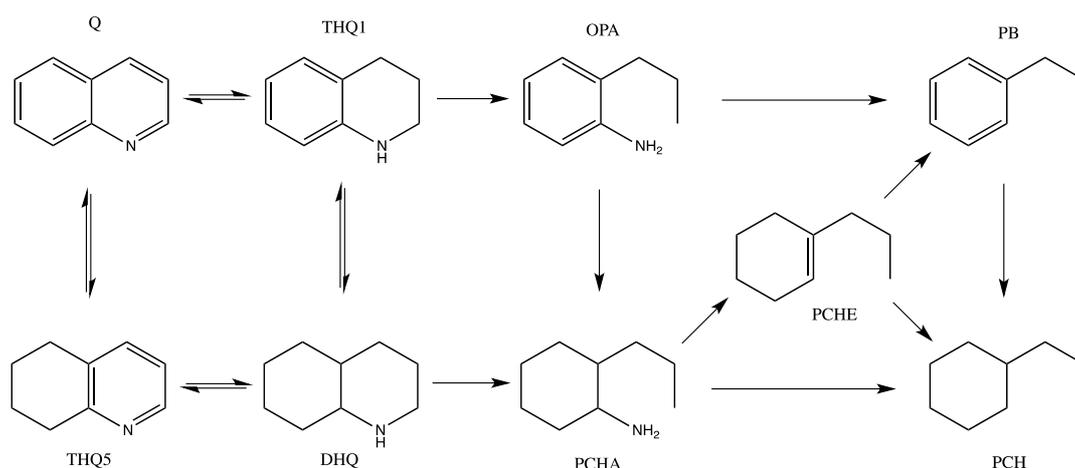


Figure II-14: Schéma du mécanisme réactionnel de l'HDN de la Quinoléine.

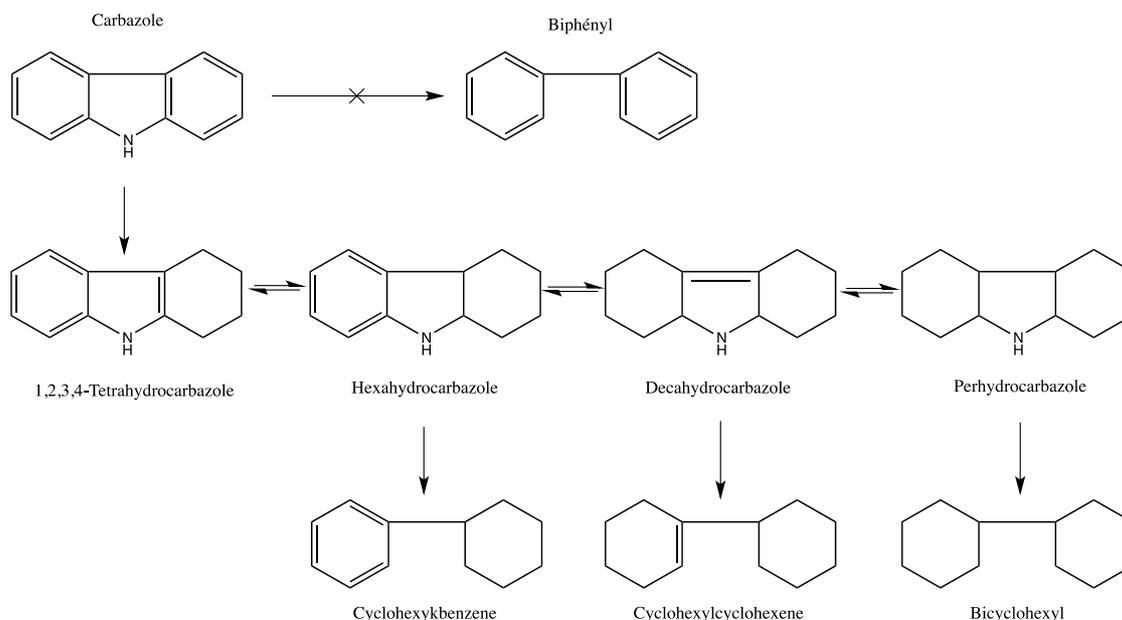


Figure II-15: Schéma du mécanisme réactionnel de l'HDN du Carbazole.

La première hydrogénation du carbazole, contrairement à celle de la quinoléine, se fait uniquement sur le cycle benzénique formant l'intermédiaire 1,2,3,4-tétrahydrocarbazole (THC). Le THC est ensuite hydrogéné au niveau du cycle pyrrolique pour donner du hexahydrocarbazole (HHC) afin de rendre possible la rupture de la liaison C-N. En effet, la rupture de la liaison C(sp³)-N survient plus facilement que celle de la liaison C(sp²)-N [110]. Le HHC est un intermédiaire très réactif en équilibre avec d'autres intermédiaires (le décahydrocarbazole (DCH) et le perhydrocarbazole (PHC)). La DDN survient via l'hydrogénolyse du HHC et l'HYD via l'hydrogénolyse du DCH et PHC. Le cyclohexylbenzène (CHB) est le produit de réaction de la DDN et le cyclohexylcyclohexène (CHCHe) ainsi que le bicyclohexyl (BCH) sont les produits de la réaction d'HYD.

II.3.3 Réaction d'hydrodésulfuration (HDS)

II.3.3.1 Benzothiophène

Parmi les espèces présentes dans les gazoles, le benzothiophène est la molécule aromatique soufrée la plus réactive. Le mécanisme proposé pour l'hydrodésulfuration du benzothiophène comporte souvent deux voies (cf. Figure II-16) [117,124] :

- La voie de désulfuration directe (DDS) : le BT est désulfuré en styrène (ST) puis hydrogéné en éthylbenzène (EB).
- La voie d'hydrogénation (HYD) : le BT est hydrogéné en dihydrobenzothiophène (DHBT) puis désulfuré en EB.

Selon l'étude de Wang et Prins [124] sur un catalyseur Mo/Al₂O₃, les auteurs ont trouvé que le DHBT était deux fois plus réactif que le BT en HDS. Il a été reporté que l'hydrogénation partielle du BT en DHBT n'était pas équilibrée dans les conditions opératoires de l'étude (280°C et 5MPa). Ce dernier résultat est contesté par Van Parijs et col. [117]. Les conditions opératoires utilisées propres à ces deux études expliqueraient ces différences.

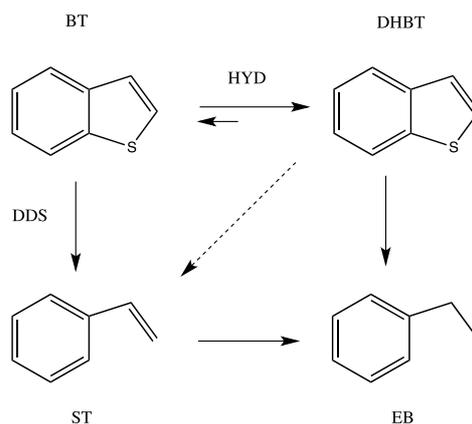


Figure II-16: Schéma réactionnel de l'HDS du Benzothiophène.

La réactivité des BT substitués est reportée dans la revue de Whitehurst [125]. Il est montré que la présence de méthyles substitués diminue la réactivité par rapport au BT non substitué (CoMo/Al₂O₃, 400°C, 1atm). L'effet est plus prononcé pour les substitutions proches de l'atome du soufre.

II.3.3.2 Dibenzothiophène

Tout comme l'HDS du BT, il existe deux voies possibles pour l'hydrodésulfuration du DBT et de ses dérivés alkylés : la voie d'hydrogénation et la voie de désulfuration directe (cf. Figure II-17).

De nombreuses études ont montré que la voie DDS était prédominante lors de l'HDS du DBT [8,19,35,36]. Un rapport de 4 à 20 des constantes de vitesses de la voie DDS et HYD a été reporté sur CoMo et NiMo/Al₂O₃ [20,125]. L'étape cinétiquement limitante pour la voie d'hydrogénation est la première hydrogénation du DBT en DHDBT. La désulfuration de ces intermédiaires hydrogénés est supposée très rapide car on ne les trouve qu'en faible concentration lors d'études sur molécule modèle. Enfin, la réaction d'hydrogénation du HHDBT en THDBT est supposée équilibrée.

Les produits principaux de la réaction d'HDS du DBT sont le biphényle (BP) et le cyclohexylbenzène (CHB). L'hydrogénation du BP en CHB est très lente, voire parfois non observée dans les conditions modérées de pression, cela étant explicable par la faible activité des

catalyseurs CoMo, et dans une moindre mesure des NiMo, en hydrogénation des hydrocarbures mono-aromatiques.

Des études approfondies par DFT suggèrent que les sites actifs pour l'HDS du DBT sont différents pour le NiMo et le CoMo [92]. Ils se situent sur les Mo « edge » pour le NiMo tandis qu'ils sont localisés sur les S « edge » des feuillets MoS₂ pour le CoMo. On aurait alors une σ adsorption via l'atome de soufre pour la DDS et une π adsorption via le noyau aromatique pour la HYD.

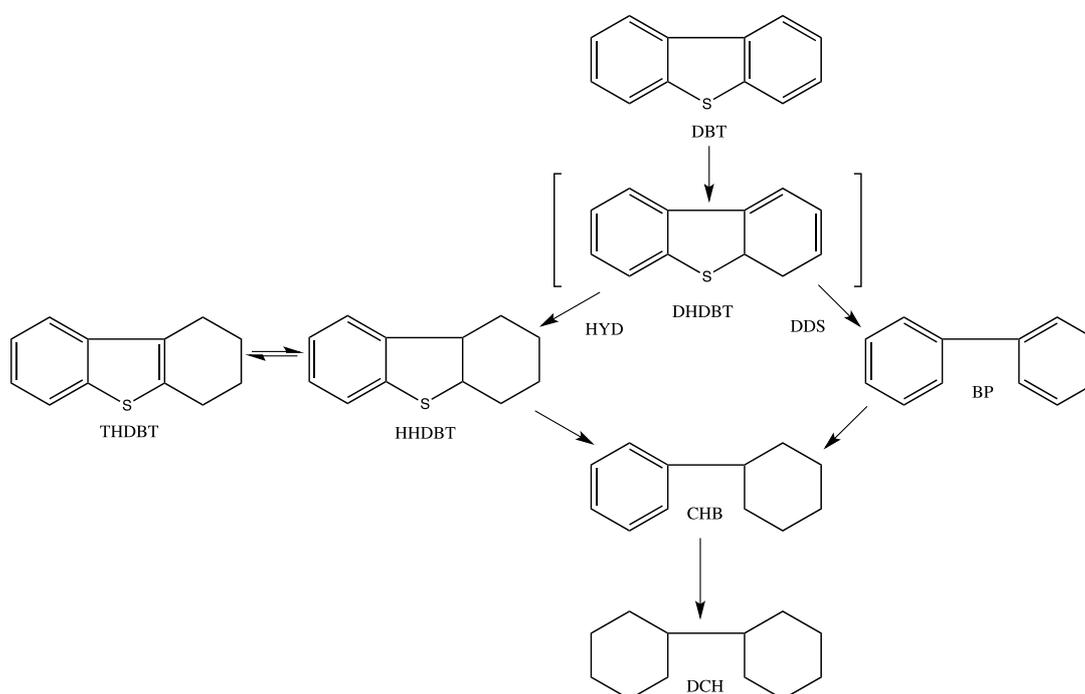


Figure II-17: Schéma réactionnel de l'HDS du Dibenzothiophène. [106]

II.3.3.3 4,6-Diméthylidibenzothiophène

Le 4,6-DMDBT et ses dérivés alkylés sont les molécules les plus réfractaires à l'hydrodésulfuration. Ce sont des espèces que l'on retrouve dans les gazoles lors de l'HDS profonde. L'activité catalytique sur CoMo et NiMo pour le 4,6-DMDBT est ainsi 5 à 10 fois plus faible que pour le DBT [19]. Contrairement au cas de l'HDS du DBT, la voie HYD est prédominante par rapport à la voie DDS. En effet, les substituants en position 4 et 6 inhibent

l'adsorption σ [28,35,114] mais n'affectent pas l'adsorption π [19]. Selon Egorova et Prins (2004) [20], les voies DDS et HYD se feraient sur les mêmes sites et via un mécanisme semblable d'élimination du soufre.

La voie DDS de l'HDS du 4,6-DMDBT conduit à la formation du 3,3'-Diméthylbiphényle (3,3'-DMBP), lequel ne subit pas ou peu d'hydrogénation (cf. Figure II-18). L'hydrogénation du second noyau aromatique est plus difficile que celle du premier noyau aromatique car étant hydrogénée, la molécule n'est plus plane et donc plus difficile à adsorber [19]. Les principaux produits formés sont les produits hydrogénés HDMDBTs et MCHT (voir Figure II-18) avec une sélectivité de 85% pour NiMo et 70% pour CoMo [42]. De plus, une hausse de la pression partielle en H_2 favorise la voie HYD et donc la formation de HDMDBTs. Il apparaît aussi que les catalyseurs NiMo ont une plus grande activité en hydrogénation que les catalyseurs CoMo.

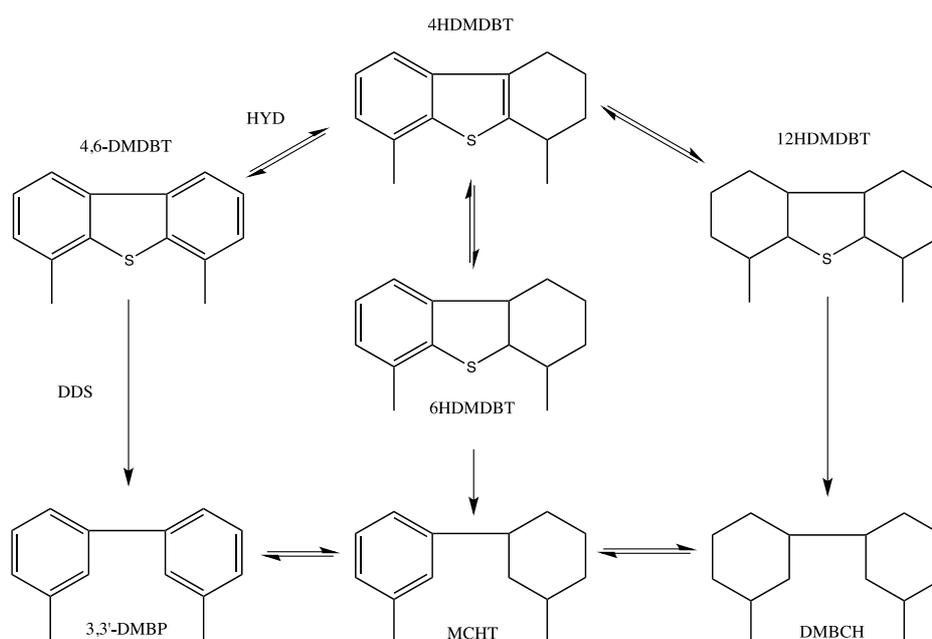


Figure II-18: Schéma réactionnel de l'HDS du 4,6-Diméthylthiobenzothiphène. [42]

La faible réactivité de ces molécules est attribuée généralement à la présence de groupements alkyls en position beta du soufre provoquant des gênes stériques soit pour la chimisorption de la molécule, soit lors d'une étape réactionnelle du mécanisme. Notons que, d'après les travaux de Macaud et col. [61], des substituants plus lourds que les alkyls en position 4 et 6 du DBT, comme des groupements éthyls voire iso-propyl augmentaient le caractère réfractaire de ces composés.

Dans le cas particulier du 4,6-diisopropyldibenzothiophène, il est même impossible de convertir totalement le composé pour lequel on ne peut obtenir que la molécule partiellement hydrogénée.

II.4 Effet des paramètres opératoires

II.4.1 Introduction

Comme nous l'avons vu en introduction (chapitre I), les principaux paramètres opératoires qui sont variés durant le procédé d'hydrotraitement, sont la pression totale, la température, le temps de séjour ou encore la composition en H_2/H_2S (dilution en entrée ou dans le réacteur par un gaz inerte ou par de l' H_2 frais, présence d'une boucle de recyclage entraînant l'augmentation de la pression partielle en H_2S).

En raison de la complexité des réactions mises en jeu et de la grande variabilité de la nature des réactifs, les effets de ces paramètres ne sont parfois pas simples comme nous allons le voir dans cette partie. De plus, l'étude de l'influence de ces paramètres ne peut être qualitative en charge réelle car il est très difficile d'isoler un effet par la seule expérience. Des conditions de tests différentes (phase liquide ou gaz, activation du catalyseur...) peuvent également conduire à des conclusions contradictoires notamment pour l'effet d' H_2S . Néanmoins, la littérature nous apporte des tendances qui permettent d'élaborer des modèles cinétiques.

II.4.2 Réaction d'hydrodésaromatisation (HDA)

II.4.2.1 Influence de la pression et de la température

Les réactions d'hydrodésaromatisation sont exothermiques ($\Delta_rH=63-71\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} H_2$). Une augmentation de la température est thermodynamiquement défavorable à l'hydrogénation des aromatiques [26]. Par ailleurs, la température affecte moins l'équilibre thermodynamique de formation des molécules partiellement saturées que celle des saturées. Un exemple de constantes d'équilibre en fonction de la température pour l'hydrogénation du naphthalène est donné dans la Figure II-19 où l'on voit clairement que l'hydrogénation du premier cycle aromatique en décaline est plus favorisée que l'hydrogénation totale du naphthalène.

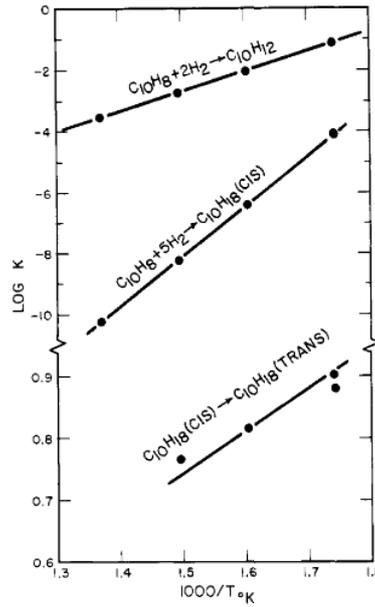


Figure II-19: Equilibre thermodynamique Naphtalène-Hydrogène. [26]

Dans le procédé d'hydrotraitement, l'équilibre thermodynamique de l'HDA des aromatiques est généralement atteint entre 360°C et 400°C comme le montre la Figure II-20 pour l'hydrogénation du naphtalène.

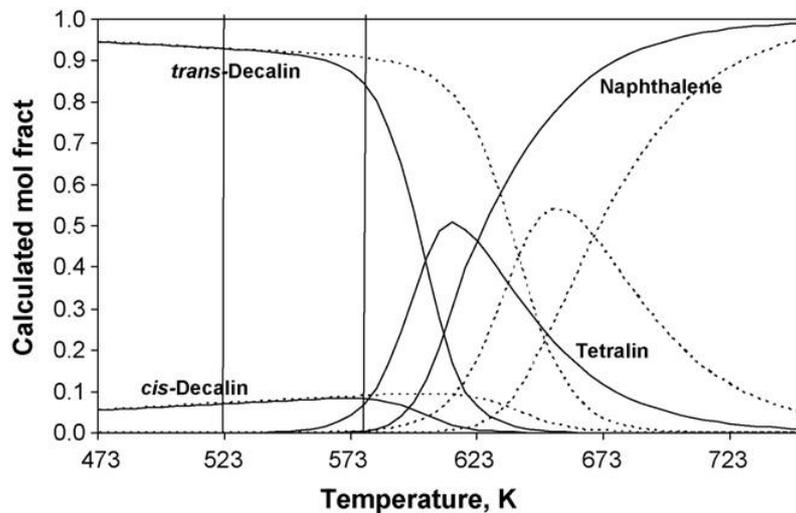


Figure II-20: Evolution de la composition à l'équilibre pour l'hydrogénation du naphtalène en fonction de la température. [18]

L'équilibre des réactions d'HDA peut être représenté comme il suit :



avec

$$K_{eq} = \frac{[B]}{[A][H_2]^n} = K[H_2]^{-n} \quad [45]$$

Les réactions d'HDA sont favorisées à haute pression partielle d'hydrogène [18]. En effet, l'équilibre est déplacé dans le sens de la formation des espèces hydrogénées par une augmentation de la concentration d'H₂. L'influence de la pression partielle d'hydrogène sur l'HDA change en fonction de la nature de la famille d'aromatique concernée. Les réactions d'HDA ont des stœchiométries vis-à-vis de l'hydrogène dépendante de l'aromaticité des molécules à hydrotraiter.

Korre et al. [45] ont déterminé les constantes d'équilibre K pour un ensemble de composés aromatiques et polyaromatiques à 350°C et PH₂= 68,1 atm (cf. Tableau II-1).

Tableau II-1: Constantes d'équilibre d'hydrogénation de composés polycycliques ($K = K_{eq}P_{H_2}^n$). [45]

100000 	151. 	55.3 	
78.9 	242. 	12.6 	7.84 
64.7 	170. 	2.34 	8.33 
10.5 	14.9 	0.645 	2.74 
188. 	6.48 	3.76 	91.2 
6.16 	5.12 	14.2 	0.708 
809. 	6.72 	11.8 	0.511 
— 	— 	3.31 	2.29 
Benzenic		Naphthalenic	
		Phenanthrenic	

Les constantes d'équilibre inférieures à l'unité caractérisent des équilibres thermodynamiques défavorables à l'hydrogénation des composés aromatiques. Dans les conditions de l'étude, ces auteurs observent un équilibre plutôt favorable à l'hydrogénation des espèces benzéniques et naphthaléniques alors que celui ci est défavorable pour les espèces phénanthréniques.

Le calcul de l'équilibre thermodynamique des réactions d'HDA en charge réelle reste très difficile à réaliser car l'analyse des hydrocarbures ne permet généralement pas de connaître au

niveau moléculaire la concentration en chaque espèce aromatique (représentant plusieurs centaines d'espèces).

II.4.2.2 Influence de H₂S

De nombreuses études ont été réalisées concernant l'effet inhibiteur de l'H₂S sur les réactions d'hydrogénation [18,41,83,98]. Il a été généralement observé que le sulfure d'hydrogène avait un effet inhibiteur modéré sur l'hydrogénation (10-15%). Kasztelan et al. [41] ont remarqué un changement de comportement de l'HDA vis-à-vis de l'H₂S en fonction de P_{H₂S}. Ainsi, pour P_{H₂S} < 500Pa et > 60000Pa, l'H₂S n'a pas d'effet sur l'hydrogénation tandis qu'il a un effet inhibiteur pour 500 < P_{H₂S} (Pa) < 60000. Une possible explication de ces phénomènes consiste en la réorganisation des sites actifs en présence de sulfure d'hydrogène [128].

II.4.2.3 Influence des espèces azotées

Les espèces aromatiques azotées ainsi que l'ammoniac sont reconnus comme étant des inhibiteurs importants de l'hydrogénation pouvant aller jusqu'à l'empoisonnement du catalyseur [28,51,127]. En effet, les aromatiques azotés s'adsorbent fortement sur les sites d'hydrogénation des catalyseurs d'hydrotraitement [122]. Beltramone et al. [10] ont établi un classement de molécules azotées par force d'inhibition:

Quinoléine < Tetrahydroquinoléine < Indole < Indoline < Ammoniac

II.4.3 Réaction d'hydrodésazotation (HDN)

II.4.3.1 Influence de La pression et de la température

Les réactions d'hydrodésazotation sont exothermiques, le plus souvent non équilibrées [65] et favorisées par la thermodynamique jusqu'à 500 °C [17] sauf dans le cas du pyrrole et de la pyridine (réaction d'HDN défavorisées au-delà de 225 °C). Une augmentation de la pression favorise la saturation des espèces aromatiques azotées mais n'affecte pas directement l'hydrogénolyse de la

liaison C-N [17,27,32]. En effet, l'étape de rupture de la liaison C-N n'entraîne pas de changement dans le nombre de moles dans le système.

L'hydrogénation des aromatiques azotés est moins favorisée que celle des aromatiques. De fait, une augmentation de la pression partielle en hydrogène favorise fortement la réaction d'HDN [65]. Une étude comparative sur molécule modèle a montré que l'influence d'une modification de la pression partielle d'hydrogène sur l'HDN était différente suivant les espèces azotées [63]. Ainsi, l'HDN de l'aniline est plus favorisée par une augmentation P_{H_2} que celle de la pyridine.

II.4.3.2 Influence de H_2S

L'influence du sulfure d'hydrogène sur l'HDN a été largement étudiée. En effet, l' H_2S a un effet important sur l'HDN et présente, suivant les cas, un effet promoteur ou inhibiteur. Pour expliquer l'effet promoteur parfois observé, Nelson and Levy [80] ont proposé que l' H_2S , en se dissociant, produit des ions H^+ (acide fort de Bronsted) et HS^- (base de Bronsted). L'ion H^+ permet d'obtenir un atome N quaternaire (Substitution nucléophile) et l'ion HS^- sert de base nécessaire aux mécanismes de β -élimination. Il a été observé que l' H_2S inhibait l'HDN sur les catalyseurs NiMo tandis qu'elle la promouvait légèrement sur les CoMo [43]. Ce constat est corrélé par de nombreux auteurs [38,115], avançant que l' H_2S accroît l'activité de l'hydrogénolyse et diminuerait celle de l'hydrogénation. De plus, l' H_2S inhibe fortement les espèces azotées réfractaires à l'HDN.

Des études portant sur l'influence de la pression partielle de sulfure d'hydrogène ont mis en évidence la modification de l'activité en HDN suivant la teneur en H_2S . Ainsi, un effet promoteur est observé pour une gamme de 0 à 1 bar de P_{H_2S} avec un maximum aux alentours de 1bar. Au-delà de P_{H_2S} égale à 1bar, le sulfure d'hydrogène se comporte comme un inhibiteur de l'HDN en raison de son adsorption sur les sites actifs [32,122].

II.4.3.3 Compétition avec les composés soufrés

Selon Nagai et al. [78], la présence de composés soufrés (disulfure de carbone, mercaptan éthylique, diméthylsulfure, thiophène, dibenzothiophène) a un effet inhibiteur sur l'HDN du carbazole pour différentes températures (320°C-360°C). Plus précisément, l'addition de composés soufrés inhibe l'hydrogénolyse de la liaison C-N mais n'affecte pas l'hydrogénation.

II.4.4 Réaction d'hydrodésulfuration (HDS)

II.4.4.1 Influence de la pression et de la température

L'hydrodésulfuration est une réaction exothermique et le plus souvent irréversible [65]. Une augmentation de pression et/ou de température favorise les réactions d'HDS. Une hausse de la pression partielle en H_2 est généralement favorable pour l'HDS jusqu'à une valeur limite au-delà de laquelle on n'observe plus d'effet lorsque la réaction est étudiée en milieu liquide. Cela est probablement dû à un effet de saturation en hydrogène de la surface ou à un effet de saturation de l'hydrogène dissous dans le gazole (équilibre liquide-vapeur).

II.4.4.2 Influence de H_2S

La présence d' H_2S conduit à une forte inhibition de l'HDS des benzothiophènes [124]. Cet effet inhibiteur de H_2S est plus important pour l'étape d'hydrogénolyse que pour l'étape d'hydrogénation sur catalyseur non promu et promu [117]. L' H_2S inhibe aussi fortement l'activité catalytique en HDS du DBT sur les catalyseurs NiMo et CoMo, affectant la voie DDS et la voie HYD. L'impact de l' H_2S sur les deux voies a été très discuté dans la littérature [40,88,119]:

- Inhibition par l' H_2S uniquement de la voie de désulfuration directe en venant d'adsorber fortement sur les sites σ de la théorie bi-sites de l'HDS [13,77].
- Inhibition des deux voies en affectant significativement la voie hydrogénante. Cette hypothèse a été avancée par exemple par Whitehurst et al. [125] en reprenant des travaux antérieurs.

D'une manière générale, il est reporté que l' H_2S inhibe moins l'HDS des alkyls-DBT que le DBT. Néanmoins, cette inhibition, même modérée, peut s'avérer problématique pour les procédés d'hydrodésulfuration profonde visant des teneurs finales inférieures à 10 ppm.

Selon Egorova et Prins [19], à 35 kPa H_2S , la conversion du 4,6-DMDBT est un peu plus grande pour le CoMo que pour le NiMo, ce qui correspondrait à une activité hydrogénante plus élevée du CoMo par rapport au NiMo en opposition à de nombreux auteurs dont Kim et al. [42]. Selon les travaux de Bataille et al. [8], l' H_2S inhibe de façon plus importante la DDS que la HYD.

De fait, l'activité de l'HDS du DBT serait plus affectée que celle du 4,6-DMDBT dans le cas d'un catalyseur NiMo. Ainsi, à faible pression partielle en H₂S, le NiMo semble offrir de meilleures performances en désulfuration profonde que le CoMo.

II.4.4.3 Influence des aromatiques

Comme les produits principaux de l'HDS du BT sont des monoaromatiques (éthyl-benzène et styrène), on peut s'interroger sur le caractère inhibiteur de ces derniers sur la réaction. Wang et Prins [124] ont trouvé que la présence d'un mono-aromatique comme l'ortho-xylène n'entraînait pas une inhibition de la désulfuration directe du BT ou du DHBT. En effet, la constante d'adsorption de l'EB sur le catalyseur s'est révélée plus élevée que celles du BT et du DHBT. Selon Wang et Prins [124], cette différence proviendrait du choix du mécanisme de Van Parijs et Froment [117] pour lesquels l'hydrogénation du BT en DHBT est équilibrée. L'anthracène et le dihydroanthracène n'inhibent que faiblement l'HDS du 4,6-DMDBT. En revanche, le phénanthrène est un inhibiteur potentiel car une concentration 5 fois supérieure à celle du 4,6-DMDBT affecte la conversion de ce dernier [44]. Ho et al. [33] avancent que le caractère réfractaire des espèces substituées en position 4 ou 4 et 6 réside plus dans la vulnérabilité des sites HYD (sites τ) vis-à-vis des espèces azotées que dans leurs faibles réactivités.

II.4.4.4 Influence des azotés

La grande variabilité de la structure moléculaire des composés azotés dans les gazoles peut avoir un impact sur l'inhibition des deux voies de l'HDS (HYD et DDS) [28,79]. L'HDS sur CoMo est moins inhibée que celle sur NiMo par la présence d'espèces azotées [116]. Wang et Prins [124] ont observé que la méthylpiperidine inhibait fortement l'HDS du BT principalement sur la voie hydrogénante. Une plus forte adsorption sur les sites catalytiques serait à l'origine de cette inhibition. D'autre part, Egorova et Prins [19-21] ont étudié l'HDS et l'HDN en compétition de molécules azotées telles que la 2-méthylpyridine ou la 2-méthylpiperidine (2-MPiper), et le DBT ou le 4,6-DMDBT. Ils ont observé une forte inhibition de la voie HYD ainsi que celle de désulfuration directe DDS de la HDS pour des mêmes conditions expérimentales. Si la présence d'espèces azotées entraîne une diminution de l'activité en HDS du DBT et du 4,6-DMDBT, il a été reporté un

effet promoteur de l'HDS du DBT sur NiMo/Al₂O₃ pour les faibles pressions partielles de 2-MPiper (1-2 kPa). Il apparaît que la 2-MPiper, à faible pression partielle, favorise la voie DDS du DBT. Egorova et Prins [21] proposent 3 explications possibles concernant l'effet promoteur observé : l'adsorption de la 2-MPiper peut : convertir des sites τ en sites σ par recouvrement partiel, créer des lacunes de soufre ou encore interagir avec le DBT pour faciliter son hydrodésulfuration. Selon Koltai et al. [44], l'acridine et le carbazole sont des poisons de l'HDS du 4,6-DMDBT. De plus, les espèces acridiniques partiellement hydrogénées sont des poisons de l'HDS du 4,6-DMDBT. Par ailleurs, les espèces azotées présentent de nettes différences d'adsorption sur les sites σ et τ du catalyseur. Ainsi, la 1,10-Phénanthroline s'adsorbe réversiblement sur les sites σ et irréversiblement sur les sites τ d'un catalyseur CoMo/Al₂O₃. La présence d'espèces aromatiques entre nécessairement en compétition avec l'HDS du 4,6-DMDBT en raison du mécanisme particulier pour cette molécule qui passe majoritairement par des hydrogénations partielles. C'est pour cela que le 4,6-DMDBT est plus affecté que le DBT.

II.4.5 Conclusion

Nous avons pu voir que l'effet des conditions opératoires est très complexe. Toutes les molécules réactives (composés soufrés, azotés, aromatiques, hydrogène) et les produits de réaction (composés partiellement hydrogénés, H₂S) sont en compétition sur les mêmes sites (hydrogénolyse et hydrogénation). Si l'on peut étudier en mélange synthétique les effets de compétition, cela reste à l'heure actuelle impossible en charge réelle ou alors à l'aide d'approches plus globalisantes (regroupement en famille, effet de charges...). La modélisation de la cinétique, même la plus basique, permet de quantifier et d'identifier les interactions les plus importantes. Elle reste indispensable pour la compréhension des effets de charges sur la réactivité.

II.5 Modélisation cinétique des réactions d'HDT

II.5.1 Introduction

Les études de réactivité et de cinétique sur molécules modèles identifiées préalablement dans les gazoles ont permis de mieux comprendre les réactions d'HDT (réactivité, inhibition). Des mécanismes élémentaires de ces réactions ont pu ainsi être proposés et des équations cinétiques

(parfois complexes) ont été dérivées comportant plusieurs paramètres. Néanmoins, la transposition à l'identique de ces modèles dans des études cinétiques en charge réelle s'avère très difficile en raison, notamment, de la complexité de ces mélanges et de l'impossibilité de décrire moléculairement la charge (à l'exception de l'utilisation de techniques complexes comme la GC-2D). De plus, la démultiplication des paramètres cinétiques n'est pas nécessairement souhaitée pour des raisons de temps de calcul (couplage éventuel avec un modèle de réacteur) et du nombre de mesures cinétiques requises pour obtenir des paramètres les moins corrélés possible.

On peut trouver au sein de la littérature sur les molécules modèles des approches de type formelle pour laquelle un ordre cinétique par rapport à l'un des réactifs ou produits des réactions d'hydrotraitement est déduit des mesures cinétiques. Cette approche reste néanmoins très qualitative car d'une part les mesures cinétiques sont réalisées dans des conditions éloignées des conditions industrielles (cinétique en phase gaz, milieu dilué, catalyseur modèle, cinétique initiale mesurée en réacteur fermé où les concentrations en produits sont très faibles, lit fixe en mode différentiel à conversion faible). D'autre part, il est acquis maintenant que les cinétiques des réactions d'hydrotraitement ne suivent pas d'ordre formel (ordre variable mieux décrit par des formalismes de type Langmuir-Hinshelwood même pour les approches semi-empiriques ne reposant pas sur un mécanisme élémentaire).

Les modèles cinétiques sur charges réelles sont issus d'approches plus simplifiées avec des objectifs parfois différents :

- **Cinétique globale sur le soufre, l'azote ou les aromatiques totaux**

La cinétique globale (soufre et azote total) permet de comparer la réactivité des charges et d'être utilisée en toute simplicité dans un simulateur de réacteur industriel. Ce type de modèle s'appuie sur des équations cinétiques empiriques de type loi puissance ou semi-empiriques avec des termes d'inhibition et éventuellement une fonction hydrogène. Néanmoins, ces modèles dépendent du réacteur choisi [5] et sont limités pour représenter les effets d'un changement de charges ou encore pour prédire l'ensemble de la réactivité depuis les faibles conversions jusqu'à l'HDS ultime (< 10 ppm)

- **Cinétique par famille de réactivités**

La cinétique par familles de réactivité (BTs, DBTs, 4-MDBTs, 4,6-DMDBTs) ou de nature chimique (mono-, di- et tri-aromatiques) est plus détaillée que l'approche globale [56]. Cependant, cette approche reste empirique et dépend fortement du choix des familles. De plus, les équations de vitesse restent simples et d'inspiration analogue aux cinétiques globales. On reste toutefois en présence de modèles avec un nombre de paramètres cinétiques à ajuster limité, ce qui est intéressant lorsque l'on ne dispose pas d'un nombre étendu de mesures cinétiques.

- **Cinétique individuelle par pseudo-premier ordre**

Selon la manière dont on fait varier les paramètres opératoires pour obtenir des points expérimentaux de cinétique, il est possible d'observer une cinétique individuelle des composés soufrés qui peut être assimilée à une cinétique d'ordre un par rapport au composé lui-même [60]. Cela a permis de classer la réactivité apparente de ces composés et d'observer que celle-ci pouvait être classée en 4 familles. Néanmoins, la valeur de ces constantes de pseudo-premier ordre dépend totalement de la nature de la charge, des conditions opératoires et du réacteur ce qui limite fortement la capacité prédictive d'une telle approche.

- **Cinétique individuelle avec équation semi-empirique ou Langmuir-Hinshelwood**

La cinétique individuelle basée sur une approche mécanistique [24] est la plus adaptée pour tenir compte des effets de charge et possède les plus grandes capacités prédictives. Cependant, elle nécessite une description détaillée et intégrale de la charge et peut s'avérer très complexe à mettre en œuvre. En effet, la méthodologie ultime consiste à déterminer les constantes de vitesse de chaque composé (et par voie réactionnelle dans l'hypothèse de sites catalytiques distincts) ainsi que les constantes d'adsorption. On approche alors plusieurs centaines de paramètres à déterminer par ajustement ce qui reste difficilement applicable en vue d'une utilisation en simulateur de réacteur industriel. Ceci explique probablement pourquoi ces mêmes auteurs [25] proposent une approche plus simple dans laquelle les dénominateurs des équations cinétiques pour l'HDS deviennent des fonctions « boîtes noires » corrélés avec l'évolution de la composition.

- **Cinétique de mélange continu**

L'approche par regroupement continu (« continuous lumping » ou « continuous mixture ») consiste à représenter le chromatogramme de réactivité des différentes espèces par une fonction continue [34]. Cette fonction continue peut être exprimée par rapport aux courbes de distillation simulée qui permettent de caractériser la charge. Cette approche peut être également mathématiquement complexe si les cinétiques individuelles sont différentes d'un ordre 1 ou 2. Néanmoins, elle reste relativement globale et pas très adaptée à l'HDS par exemple pour laquelle des groupements de réactivité ont été identifiés [60] avec chromatogramme de réactivité plutôt discret que continu.

Dans cette partie, nous allons donc présenter une sélection des principales approches cinétiques recensées dans la littérature pour les différentes réactions d'hydrotraitement.

II.5.2 Réaction d'hydrodésaromatisation (HDA)

Il existe de nombreuses études cinétiques d'hydrogénation des aromatiques réalisées sur des molécules modèles, le plus souvent sur le naphthalène ou ses dérivés [18,58,91]. De façon générale, les modèles cinétiques utilisés sont de forme Langmuir-Hinshelwood tenant compte de la réversibilité de ces réactions. Certains auteurs ont réalisé des modélisations cinétiques à partir de charges « modèles » [11,12]. Bouchy et al. [12] ont ainsi établi un modèle cinétique de l'hydrogénation en travaillant sur un mélange de : 1-methylnaphtalène, n-heptane, DMDS (H_2S) et n-butylamine (NH_3) sur catalyseur NiMoP. Par ailleurs, dans leur modèle cinétique, Bouchy et al. [12] ne tiennent pas compte de la concentration ou pression partielle d' H_2 . D'autre part, Beltramone et al. [11] ont travaillé sur un mélange de trétraline, naphthalène, phénanthrène et espèces soufrées (DBT et 4,6-DMDBT) dans du dodécane. Romero et al. [18] ont comparé différents réseaux réactionnels en supposant que l'hydrogène et l' H_2S pouvait être dissocié par rupture soit homolytique soit hétérolytique sur les lacunes métalliques (sites CUS) et les anions SH^- du catalyseur NiMo sulfuré. L'addition du troisième hydrogène se révèle être l'étape limitante de l'hydrogénation du naphthalène.

Enfin, très peu d'auteurs ont conçu des modèles cinétiques en charge réelle. On peut citer les travaux de Garcia-Lopez [56], qui a réalisée un modèle cinétique de l'HDA en réacteur « trickle-

bed » pour différents gazoles (LCO, SRGO). L'ensemble des études cinétiques citées a été réalisé dans des réacteurs lit fixe. Un tableau récapitulatif des modèles cinétiques proposés dans la littérature est présenté ci-dessous (cf. Tableau II-2).

Tableau II-2: Récapitulatif des modèles de l'HDA.

Auteurs	Modèles	Commentaires
Ancheyta (2008)	$R_{HDA} = k_{HDA} C_{Ar}^n$	n = 0,75 (charge réelle)
Bouchy (1993)	$R_{sT/I} = k_{sT/I} \frac{b_T P_T}{1 + b_P P_P + b_N P_N + b_T P_T + b_B P_B + b_I P_I}$	Mélange modèle
Korre (1995)	$r_{ij} = \frac{k_{ij}(C_i - C_j/K_{ij})}{(1 + \sum_m K_m C_m)^n}$	Molécule modèle
Lopez Garcia (2000)	$r_1 = \frac{k_1 [H_2][TRI] - k_{-1}[DI1]}{(1 + b_{H_2\tau}[H_2] + b_{NH_3\tau}[NH_3] + \bar{b}_{MONO\tau}[MONO] + \bar{b}_{DI\tau}[DI] + \bar{b}_{TRI\tau}[TRI] + b_{N\tau}[N])^2}$	Hydrogénation des TRI
	$r_7 = \frac{k_7 [H_2][DI1] - k_{-7} \frac{[MONO]}{[H_2]^2}}{(1 + b_{H_2\tau}[H_2] + b_{NH_3\tau}[NH_3] + \bar{b}_{MONO\tau}[MONO] + \bar{b}_{DI\tau}[DI] + \bar{b}_{TRI\tau}[TRI] + b_{N\tau}[N])^2}$	Hydrogénation des DI1
	$r_2 = \frac{k_2 [H_2][DI2] - k_{-2} \frac{[MONO]}{[H_2]^2}}{(1 + b_{H_2\tau}[H_2] + b_{NH_3\tau}[NH_3] + \bar{b}_{MONO\tau}[MONO] + \bar{b}_{DI\tau}[DI] + \bar{b}_{TRI\tau}[TRI] + b_{N\tau}[N])^2}$	Hydrogénation des DI2
	$r_3 = \frac{k_3 [H_2][MONO]}{(1 + b_{H_2\tau}[H_2] + b_{NH_3\tau}[NH_3] + \bar{b}_{MONO\tau}[MONO] + \bar{b}_{DI\tau}[DI] + \bar{b}_{TRI\tau}[TRI] + b_{N\tau}[N])^2}$	Hydrogénation des MONO

A partir du modèle proposé par Lopez Garcia [56], peuvent être faites trois observations majeures :

- Il n'y a pas d'adsorption de molécules soufrées sur les sites τ .
- La réaction de saturation des MONO est considérée comme irréversible.
- Le modèle distingue deux types de diaromatiques (DI1 et DI2).

II.5.3 Réaction d'hydrodésazotation (HDN)

Dans la littérature scientifique, les modèles cinétiques employés pour la réaction d'HDN sont très divers.

En cinétique sur molécules modèles, certains auteurs ont trouvé que les cinétiques de pseudo premier ordre permettaient d'obtenir une bonne modélisation de l'HDN [89,104,109]. Par ailleurs, d'autres auteurs ont postulé l'utilisation de modèles de type Langmuir-Hinshelwood afin de prendre en compte les effets inhibiteurs liés à la forte adsorption des molécules azotées et de leurs dérivés hydrogénés [3,43,73,99]. Miller et Hineman [73] ont ainsi montré qu'à faible concentration en espèces azotées (<0,3% pds), l'HDN pouvait être modélisée par une cinétique de pseudo premier ordre.

En charges réelles, les modèles proposés dans la littérature concernent le plus souvent des lumps d'azotés basiques et non basiques. L'approche la plus répandue est celle de la loi cinétique puissance d'ordre n [9,69,94]. De fait, en réacteur « trickle-bed », Bej et al. [9] ont trouvé que l'ordre pour l'HDN de l'Heavy Gas Oil (HGO) sur catalyseur NiMo était de 1,5. Bien que ces approches offrent des résultats satisfaisants, elles dépendent fortement des conditions opératoires, du réacteur utilisé et ne sauraient rendre compte des différents effets de compétition et d'inhibition.

Dans la plupart des études cinétiques, il est fait état d'effets pouvant être promoteurs ou inhibiteurs de l'HDN par l' H_2S . Or, dans la quasi-totalité des cas, l'effet promoteur n'est pas pris en compte dans le modèle cinétique. Dans les travaux de Lopez Garcia [56], l'effet promoteur de l' H_2S sur l'HDN du carbazole est modélisé au niveau uniquement des sites σ ce qui est en accord avec les observations cinétiques faites dans la littérature [100,115]. Il est aussi à noter que l'ordre par rapport à l'hydrogène est de 3 lorsque l'on considère la scission de la liaison C-N comme étant l'étape cinétiquement déterminante de l'HDN. En revanche, l'ordre par rapport à l'hydrogène n'est plus que de 1 lorsque l'on considère la première hydrogénation comme étant l'étape cinétiquement limitante. Lopez Garcia a montré dans son étude que l'étape cinétiquement déterminante ne pouvait être la scission C-N donnant ainsi un modèle de l'HDN ne prenant pas en compte l'effet promoteur de l' H_2S [56].

Le tableau ci-dessous regroupe les différentes approches cinétiques relevées dans la littérature scientifique (cf. Tableau II-3).

Tableau II-3: Récapitulatif des modèles de l'HDN.

Auteurs	Modèles	Commentaires
Lopez Garcia (2000)	$r_6 = \frac{k_6[H_2S][H_2]^3[CARB]}{(1 + b_{H_2\sigma}[H_2] + b_{NH_3\sigma}[NH_3] + b_{H_2S\sigma}[H_2S] + b_{MONO\sigma}[MONO] + b_{S\sigma}[S])^2}$	Scission C-N LCO
	$r_6 = \frac{k_6[H_2][CARB]}{(1 + b_{H_2\tau}[H_2] + b_{NH_3\tau}[NH_3] + \bar{b}_{MONO\tau}[MONO] + \bar{b}_{DI\tau}[DI] + \bar{b}_{TRI\tau}[TRI] + b_{N\tau}[N])^2}$	Hydrogénation LCO
Kim (2000)	$r_{CNH,0} = \frac{k_1 C_{IND,0}}{(1 + C_{IND,0} K_1)^2}$	Molécule modèle (Indole)
	$r_{HYD,0} = \frac{k_2 C_{IND,0}}{(1 + C_{IND,0} K_2)^2}$	
Adamski (2004)	$r_{Ind} = \frac{k_1 K_{Ind} K_{H_2} [Ind] P_{H_2}}{1 + K_{Ind} [Ind] + K_{OEA} [OEA] + K_{ECH} [ECH] + K_{EB} [EB] + K_{NH_3} [NH_3] + K_{H_2} P_{H_2}}$	Molécule modèle
Ancheyta (2006)	$r_{HDN_{NB}} = k_{HDN_{NB}} (C_{N_{NB}}^S)^{1,5}$	Lumps : basique/non basique
	$r_{HDN_B} = k_{HDN_{NB}} (C_{N_{NB}}^S)^{1,5} - k_{HDN_B} (C_{N_B}^S)^{1,5}$	

II.5.4 Réaction d'hydrodésulfuration (HDS)

II.5.4.1 Cinétique globale

La cinétique globale concerne la description de l'évolution du soufre (et parfois de l'azote) total dans les unités industrielles. Il a été en effet constaté que la désulfuration du soufre total pouvait être représentée par une loi puissance d'ordre n par rapport au soufre [108]. La valeur de n se situe généralement entre 1,5 et 1,7 pour les gazoles SR et peut atteindre plus de 2 pour les

gazoles lourds [5,55,66,67]. Cette valeur s'explique par le fait que chaque molécule soufrée suit elle-même un « ordre » proche de 1 et il est aisé à démontrer que la somme de ces cinétiques ne peut pas suivre un ordre 1 [23]. La valeur de n n'est donc pas absolue et dépend de nombreux paramètres tels que la composition de la charge, les conditions opératoires, voire même le réacteur utilisé [5]. Si n donne une indication sur la gamme de réactivité des molécules soufrées de la charge, il n'en reste pas moins que cette approche n'est pas prédictive et nécessite des calages lors de changements de charges ou de conditions opératoires. L'utilisation de forme semi-empirique permet de tenir compte de l'effet inhibiteur de l' H_2S ou promoteur de H_2 notamment pour les simulations du procédé.

II.5.4.2 Cinétique par famille de réactivité

Dans cette approche, les espèces réactives sont regroupées par famille. On distingue par exemple dans la thèse de Lopez-Garcia (2000) [56] les BTs, DBTs, 4-MDBTs, 4,6-DMDBTs, mono-, di-, et tri- aromatiques en tenant compte de l'influence de H_2S , H_2 , NH_3 . Les équations cinétiques sont obtenues à partir de mécanismes très simplifiés. Si la finalité industrielle semble séduisante, le choix de l'emploi de réacteur trickle-bed d'unité pilote pour ces études cinétiques ne paraît pas le plus adapté. En effet, ces réacteurs, bien que largement utilisés dans l'industrie pétrolière, peuvent présenter diverses limitations (résistances diffusionnelles, mauvais contrôle de la température, rétro-mélange entraînant un écoulement dispersif). De plus, l'intégration des équations bilans dans le réacteur pour remonter aux vitesses de réactions peut être difficile.

L'approche par famille de réactivité permet d'obtenir des modèles plus robustes qu'en cinétique globale notamment pour les effets de charges. Les travaux des thèses IFP ont permis de proposer un modèle rendant compte par exemple du caractère promoteur à faible pression partielle d' H_2S en HDN des composés azotés. Néanmoins, cette stratégie semble moins adaptée à la représentation des molécules réfractaires en HDS profonde et reste également fortement empirique.

II.5.4.3 Cinétique individuelle : pseudo-premier ordre

De nombreuses études ont rapporté que la cinétique des molécules soufrées en HDS suivies individuellement pouvait être approchée par une loi d'ordre un pour une gamme restreinte de

conditions opératoires [125]. Ma et al. [60] trouvent par exemple un rapport de constante de vitesse de pseudo-premier ordre par rapport à l'activité des BT variant de 0,23 à 0,028 pour respectivement les DBTs et les 46-alkyls-DBT. Si cette approche permet de comparer la réactivité de nombreuses espèces, elle ne peut être prédictive en raison de la trop grande simplification de la cinétique. En effet, ce pseudo-premier ordre apparent est partiellement dû au protocole expérimental utilisé pour faire varier la conversion finale. En règle générale, la vitesse horaire spatiale est modifiée tout en conservant un rapport H_2/HC constant ce qui a pour conséquence une variation faible des pressions partielles d' H_2S et de H_2 .

II.5.4.4 Cinétique individuelle : approche mécanistique

On ne trouve que très peu d'études sur charges réelles proposant des équations cinétiques issues d'un mécanisme détaillé. La raison provient essentiellement des limites des dispositifs pour la spéciation des espèces soufrées, azotées et poly-aromatiques. Par exemple, la spéciation sur les molécules soufrée d'un gazole SRGO est beaucoup plus difficile que sur un gazole LCO. Pour une même teneur initiale en soufre total, le nombre d'isomères présent dans la charge est moins élevé dans le LCO que pour le SRGO. C'est pourquoi le LCO est plus facile à étudier en vue de la modélisation cinétique.

De plus, même s'il y avait à disposition la composition complète des charges, l'étude indépendante des interactions des molécules pouvant réagir sur les sites catalytiques (rappelons que se déroulent simultanément des réactions d'HDS, d'HDN et d'hydrogénation) serait très difficile.

Froment [24] a proposé une approche originale de modèle cinétique détaillé pour charge réelle type LCO à partir de mécanisme déterminé sur des études en molécules modèles (DBT, 4-MDBT, 46-DMDBT). A partir d'une approche bi-sites pour les deux voies DSD et HYD, chaque isomère identifié dans la charge est supposé suivre un mécanisme identique selon son degré de substitution correspondant aux réactivités des molécules modèles DBT, 4-MDBT et 46-DMDBT. Ces équations tiennent compte de l'inhibition de H_2 , H_2S et des autres espèces soufrées. Un facteur correctif sur les constantes de vitesses est proposé et sa valeur est établie à partir d'une approche par contribution de groupes.

L'inconvénient de cette approche est le très grand nombre de paramètres cinétiques à ajuster. En effet, dans son approche classique Forment [24] aboutit à un modèle comportant 339 paramètres

dans sa forme classique qu'il parvient à réduire à 34 grâce à l'approche des contributions structurales. Bien que le nombre de paramètres soit considérablement réduit par l'approche des contributions structurales, il n'en reste pas moins très important en vue d'une application industrielle. De plus, on ne peut pas, pour certains gazoles, analyser de manière individuelle la totalité du soufre ou de l'azote total. Fongarland [23] a rapporté qu'il ne pouvait suivre qu'entre 30 et 60 % du soufre total de façon individualisée même pour des teneurs inférieures à 500 ppm).

II.5.4.5 Récapitulatif des diverses approches

Dans le tableau ci-dessous ont été regroupées les différentes approches cinétiques relevées dans la littérature scientifique (cf. Tableau II-4).

Tableau II-4: Récapitulatif des modèles de l'HDS.

Auteurs	Modèles	Commentaires
Ancheyta (2002)	$R_{HDS} = k_{app} C_{S_{tot}}^n$	1,7 < n < 1,98 Charges réelles
Ancheyta (2008)	$R_{HDS} = k_{HDS} \frac{C_{S_{tot}}^n C_{H_2}^{0,5}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S})^2}$	n = 1,17 (plusieurs charges)
Ma (1994)	$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt$	Charge réelle
Broderick (1981)	$r_{i,DDS} = \frac{k_i K_i C_i}{(1 + K_i C_i + K_{H_2S} C_{H_2S})^2} \times \frac{K_{H_2} C_{H_2}}{1 + K_{H_2} C_{H_2}}$	Molécule modèle
	$r_{i,HYD} = \frac{k_i K_i C_i}{1 + K_i C_i} \times K_{H_2} C_{H_2}$	
Froment (2004)	$R_{sDBT,\sigma} = \frac{f_{sDBT,\sigma} k_{sDBT,\sigma} K_{sDBT,\sigma} K_{H,\sigma} C_{sDBT} C_{H_2}}{(1 + \sum_i K_{i,\sigma} C_i + \sqrt{K_{H,\sigma} C_{H_2}})^3}$	Mécanistique Charges réelles
	$R_{sDBT,\tau} = \frac{f_{sDBT,\tau} k_{sDBT,\tau} K_{sDBT,\tau} K_{H,\tau} C_{sDBT} C_{H_2}}{(1 + \sum_i K_{i,\tau} C_i + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}})^3}$	

II.5.5 Conclusion sur la modélisation cinétique des réactions d'HDT

De nombreux travaux ont été entrepris pour la modélisation cinétique des réactions d'hydrotraitement. La plupart de ces modèles a été réalisée sur des molécules modèles. Quelques modèles cinétiques concernent des études sur charges réelles mais le plus souvent ces modèles sont dérivés de loi puissance. Très peu d'études ont conduit à l'élaboration de modèles cinétiques descriptifs [24]. Ainsi, il existe un manque dans la compréhension cinétique détaillée des réactions d'hydrotraitement en situation de mélange. Pour combler cette lacune, il est nécessaire d'entreprendre la conception d'un modèle tenant compte de toutes les réactions d'hydrotraitement pour une large gamme de conditions opératoires et de concentrations dans les limites possibles des systèmes analytiques. Ce modèle doit répondre aux attentes en terme de précision dans la description cinétique sans pour autant pâtir d'une trop grande complexité de mise en œuvre. En effet, une telle approche peut conduire à une quantité trop importante de paramètres cinétiques.

II.6 Objectifs et méthodologie détaillée de la thèse

Le but principal de ce travail est la réalisation de modèles cinétiques capables de prédire efficacement les performances d'une unité d'hydrotraitement en HDS (notamment en HDS profonde), HDN et HDA.

Pour parvenir à cet objectif, nous avons effectué notre étude au moyen d'un réacteur Mahoney-Robinson (RPAC) muni d'un panier catalytique contenant un catalyseur commercial CoMo/Al₂O₃ (KF757). L'emploi de ce type de réacteur, différent des réacteurs industriels classiques « trickle-bed » (lits fixes « ruisselant »), est motivé par la volonté d'avoir accès à la cinétique chimique et non à la cinétique apparente. En effet, ce type de réacteur est une cuve parfaitement agitée en continu permettant la mise en œuvre de réactions triphasiques. Un simple bilan matière (différence des flux entrants et sortants) permet d'accéder aux vitesses de réactions pour n'importe quelle conversion. En revanche, l'inconvénient réside dans le fait que le réacteur parfaitement mélangé est moins performant qu'un réacteur piston pour une vitesse spatiale équivalente. Cela signifie que compte tenu des limitations de débits imposés par les caractéristiques

techniques des différents éléments du pilote, il a été nécessaire d'employer des charges de différentes teneurs initiales en soufre (1%, 500ppm et 50ppm) afin de couvrir l'ensemble de la gamme de concentrations pour étudier notamment l'HDS ultra-profonde.

Pour calculer les vitesses réactionnelles, nous avons eu recours à différentes méthodes analytiques qui nous ont permis d'obtenir une description détaillée (soufrés, azotés, aromatiques) de nos effluents liquides. Par la même, la composition en gaz dissous dans le mélange réactionnel a été évaluée par calcul thermodynamique d'équilibre-vapeur sous HYSYS. Le régime chimique a été vérifié à travers la caractérisation du réacteur de notre étude (mesure de coefficient de transfert gaz-liquide k_{La} , distribution de temps de séjour...) et par le calcul de critères classiques de génie chimique (Weisz...). Ces résultats de caractérisation et les méthodes analytiques mises en œuvre sont détaillés dans le chapitre III.

Dans le chapitre IV, la cinétique des réactions d'hydrotraitement a été étudiée pour des conditions opératoires variées ($C_{H_2S}^L$, $C_{H_2}^L$, T, τ) ainsi que pour des charges de diverses teneurs en aromatiques et azotés. Nous avons ainsi pu d'une part valider la méthodologie de la thèse et d'autre part obtenu les données nécessaires à la réalisation de nos modèles cinétiques.

Enfin le dernier chapitre est dédié aux modèles cinétiques des réactions d'hydrotraitement. Nous proposons un modèle de cinétique individuelle détaillée de l'HDS pour 33 espèces soufrées prenant en compte les effets de compétition et d'inhibition. La dégénérescence sous forme de 5 pseudo familles soufrées a permis d'avoir une description cinétique des espèces soufrées non analysables individuellement. Des approches par regroupements ont été utilisées pour modéliser les réactions d'HDA et d'HDN.

Chapitre III:

Méthodes et moyens expérimentaux

Chapitre III : Méthodes et moyens expérimentaux

III.1 Introduction

Ce chapitre présente les moyens expérimentaux mis en œuvre ainsi que la méthodologie adoptée pour les mesures cinétiques. Ceux-ci concernent l'ensemble du mini-pilote comportant un réacteur Mahoney-Robinson permettant de réaliser les mesures cinétiques de la réaction d'hydrodésulfuration, ainsi que les techniques analytiques permettant de caractériser les charges avant et après désulfuration. La vérification du régime chimique est présentée en fin de ce chapitre en se basant sur des mesures et des calculs d'efficacité interne.

III.2 Montage expérimental

Le montage expérimental a répondu au cahier des charges suivant :

- Contrôler les débits de réactifs liquides (gazole) et gazeux (Hydrogène, azote).
- Optimiser les performances du réacteur notamment au niveau de la distribution en gaz et de la vitesse de rotation du mobile d'agitation.
- Mesurer les débits sortants et permettre leur analyse soit en ligne pour les effluents gazeux, soit hors-ligne pour le gazole.
- S'assurer que la sécurité du dispositif expérimental soit compatible avec des mesures en continu 24h/24 (et 7 jours /7).
- Avoir une gamme opératoire comprise entre 1 et 50 bars pour la pression totale et de 300 à 400 °C pour la température.
- Avoir une gamme de temps de séjour compatible avec l'étude cinétique (gamme de conversion entre 10 et 90 %).
- Pouvoir activer le catalyseur avec ajout d'H₂S (DMDS).

Comme le montre la Figure III-1, le montage se divise en trois grandes parties : le circuit d'alimentation (gaz + gazole), le réacteur et le circuit de sortie.

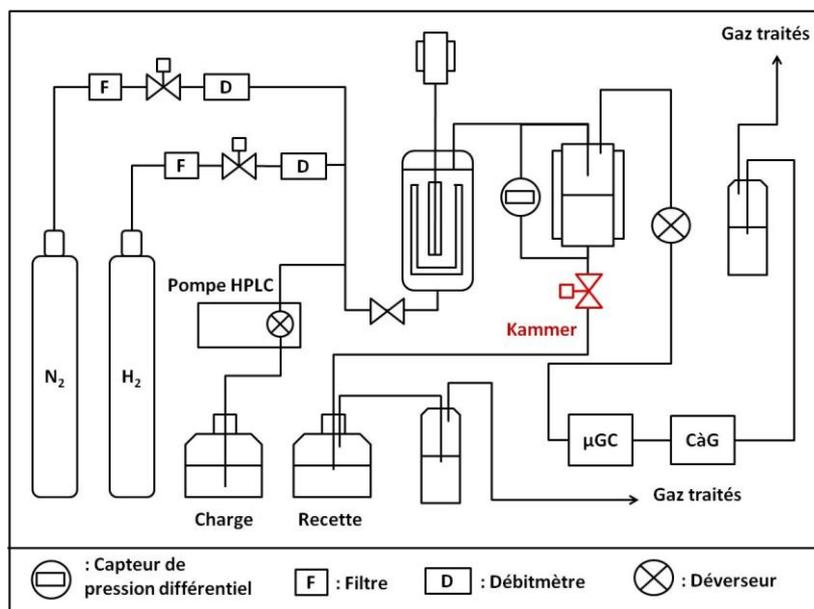


Figure III-1: Schéma simplifié du montage expérimental servant aux essais catalytiques.

Le circuit d'alimentation se compose :

- D'un réseau de deux bouteilles de gaz (N_2 et H_2) dont les débits sont régulés par des débitmètres massiques BROOKS ($0 - 400 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$). Ces derniers sont protégés en amont par des filtres et en aval par des clapets anti-retour.
- D'un réseau de distribution du gazole auquel peut être additionné du DMDS pour l'activation du catalyseur. Le gazole est alimenté par une pompe GILSON (gamme de débit entre $0,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Les entrées gaz et liquide se mélangent avant l'entrée du réacteur situé au bas de la cuve.

Le réacteur est constitué d'une cuve de 300 mL Autoclave Engineers équipé d'un panier catalytique statique doté de contre pales (réacteur dit Mahoney-Robinson). L'agitation est assurée par une turbine à trois mobiles dont un mobile radial et deux mobiles axiaux. La température est contrôlée par deux thermocouples, l'un plongeant dans le réacteur et l'autre au niveau du four électrique pour la sécurité du chauffage. La mesure de pression est effectuée en amont via un manomètre à aiguille puis au sein du réacteur au moyen d'un transmetteur de pression électronique. Le réacteur est muni d'un disque de rupture taré à 100 bar. La vitesse d'agitation est réglée par un tachymètre avec disque perforé. Le compartiment du palier magnétique est refroidi grâce à un circuit d'eau froide thermostaté par un circulateur d'eau froide Minichiller.

Le mélange sortant gaz et liquide est conduit vers un séparateur haute-pression gaz-liquide relié à un capteur de pression différentiel. Il est équipé de fenêtres en quartz permettant de visualiser le niveau de liquide. Le séparateur est connecté à sa base à une vanne électropneumatique avec actuateur électronique (Kammer) permettant de réguler le niveau de liquide dans le séparateur à l'aide d'un capteur de pression différentielle (mesure de la pression hydrostatique).

Les effluents gazeux sortant par la partie gaz du séparateur sont détendus à la pression atmosphérique à l'aide d'un déverseur. Ils sont ensuite lavés dans un flacon contenant une solution aqueuse basique afin d'éliminer l' H_2S produit par la réaction d'HDS. Enfin, le débit volumétrique est déterminé grâce à un compteur à gaz Ritter (CàG) et la composition de l'effluent avant lavage est obtenue à l'aide d'une micro-GC Varian (μGC).



Figure III-2: Vue d'ensemble du pilote.

Le pilote de l'étude est entièrement isolé au moyen de parois et portes en plexiglas (Figure III-2). L'ensemble du pilote est sécurisé par une série de détecteurs et des soupapes de sécurité pour éviter les surpressions. Des détecteurs de pression sont placés sur le réseau haute (max : 50 bar) et basse (max : 2 bar) pression. Toute anomalie détectée telle qu'une dépressurisation ou une augmentation de pression entraîne la coupure de l'alimentation en gaz ainsi que l'arrêt de la pompe du gazole. De plus, le réseau basse pression est équipé en divers endroits de clapets anti-retour (10psi) jouant le rôle de soupapes de sécurité sur les circuits basse-pression. Enfin, des détecteurs H_2 et H_2S sont installés dans l'enceinte du pilote et reliés à une centrale d'alarme Dräger. Le détecteur H_2 est placé au sommet du bâti tandis que celui pour l' H_2S est situé à environ 40cm du

sol. En cas de détection de niveaux anormaux de gaz, la centrale génère une alarme sonore et visuelle à l'entrée de la salle et, communique au panneau de sécurité l'alarme, afin de couper les débits gazeux et liquides.

III.3 Caractérisation du réacteur

III.3.1 Introduction

L'intérêt du réacteur Mahoney-Robinson est de pouvoir, grâce à son panier catalytique, utiliser des catalyseurs commerciaux sans broyage préalable garantissant l'intégrité des phases catalytiques. En effet, ces catalyseurs sont constitués d'extrudés généralement cylindrique de taille millimétrique. Néanmoins, la présence d'un panier de volume non négligeable (15 à 30 % du volume interne de la cuve) peut avoir des répercussions sur l'hydrodynamique du gaz et du liquide (macro-mélange) et les transferts de matière notamment du gaz vers le liquide qui peut être limitant dans le cadre des réactions d'hydrogénation triphasiques. Si certains réacteurs Mahoney-Robinson ont été caractérisés dans la littérature [23,64,75,85], aucune étude n'a reporté de travaux spécifiques au réacteur Mahoney-Robinson de 300 mL de chez Autoclave Engineers.

Nous nous sommes focalisés sur quelques aspects de la caractérisation de ce réacteur :

- Visualisation en maquette froide afin d'optimiser la distribution de gaz et d'éliminer toute formation de cavité gazeuse stagnante.
- Vérification du caractère parfaitement mélangé de la phase gaz par mesure de distribution de temps de séjour.
- Caractérisation du transfert de matière gaz-liquide dans des conditions réalistes de température et pression en présence de gazole et H₂.

III.3.2 Visualisation en maquette froide

Une cuve transparente a été mise en place afin d'évaluer l'influence de la position du distributeur de gaz dans le réacteur dans des conditions ambiantes. L'heptane a été retenu comme liquide car il a une masse volumique à T=20°C proche de celle du gazole à 340°C. De plus, la phase gazeuse employée pour cette visualisation est de l'H₂.

Deux configurations ont été testées pour la distribution du gaz :

1. Injection du gaz par tube plongeant au-dessus du panier et à proximité de la turbine. Il a été observé que ce type d'injection ne favorise pas la répartition homogène des bulles de gaz dans le réacteur ni au travers du panier catalytique. On constate que les bulles sont présentes majoritairement dans la partie supérieure de la cuve.
2. Injection du gaz par le fond de la cuve au moyen d'un tube plongeant situé entre le panier catalytique et l'axe du mobile. Le tube est incurvé de façon à ce que la sortie soit à la verticale et dans l'axe du mobile. Ce mode d'injection s'est avéré plus concluant que l'injection par le haut.

Nous avons étudié l'influence de la vitesse d'agitation et du débit entrant de gaz sur la dispersion du gaz dans le liquide (cf. Tableau III-1). Le flux de bulles à travers le panier catalytique, la formation de bulles stagnantes, ou l'hétérogénéité de la rétention gazeuse à travers des phénomènes de coalescence ont ainsi été évalué qualitativement (cf. Figure III-3 a et b). Il a été observé que le débit de gaz avait peu d'influence sur l'homogénéité de la dispersion des bulles à la différence de la vitesse d'agitation.

Tableau III-1 : Influence de la vitesse d'agitation et du débit entrant de gaz sur la dispersion du gaz dans le liquide.

Agitation (rpm)	Débit (mL.min ⁻¹)		
	100	200	300
500	Bullage faible	Petites bulles stagnantes (milieu)	Petites bulles stagnantes (bas+milieu)
1000	Bullage faible	Petites bulles stagnantes (milieu)	Petites bulles stagnantes (bas+milieu)
1500	Petites bulles stagnantes (bas)	Petites bulles stagnantes (bas+milieu)	Bulles moyennes stagnantes (bas+milieu)
2000	Grosses bulles stagnantes (bas)	Grosses bulles stagnantes (bas+milieu)	Grosses bulles stagnantes (bas+milieu)

La conséquence d'une présence de bulles stagnantes en fond de cuve (voir Figure III-3 b) est l'apparition d'une zone stagnante pour la phase gaz dans le réacteur. Il peut alors être attendu que le transfert de matière gaz-liquide en soit affecté. Nous avons déterminé que 1100 tr.min^{-1} était une vitesse optimale limitant les accumulations de bulles de gaz au fond de la cuve. Le degré de mélange n'a pas été mesuré mais la littérature sur deux réacteurs Mahoney-robinson de géométrie différente montre que le mélange du liquide ne pose pas de difficulté [23,75].

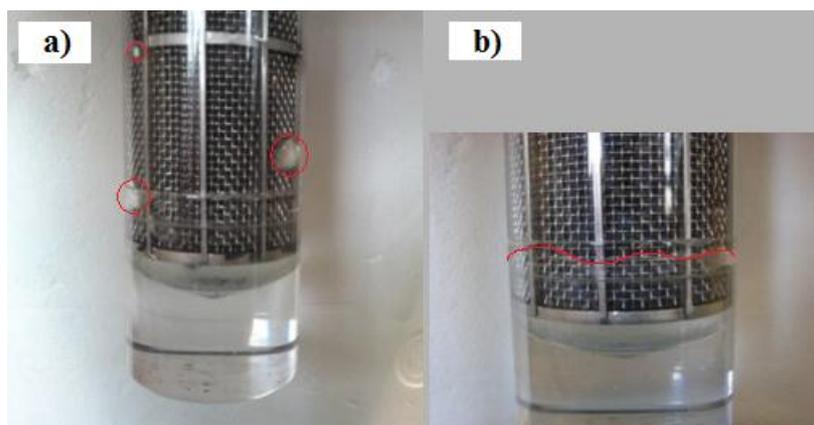


Figure III-3 : Visualisation à l'heptane, (a) bulles stagnantes et (b) dispersion hétérogène des bulles (lit gazeux).

III.3.3 Caractérisation de l'hydrodynamique de la phase gaz

Les mesures de DTS permettent de caractériser globalement l'hydrodynamique d'un réacteur. En observant la réponse du réacteur à une perturbation (un échelon ou une impulsion par exemple) dans la composition entrante, on peut en déduire le modèle hydrodynamique décrivant le mieux le réacteur et de détecter des dysfonctionnements comme les zones mortes ou les courts-circuits.

Le réacteur de l'étude comporte deux phases (liquide et vapeur) dont seule la phase liquide est agitée mécaniquement. Nous nous sommes donc focalisés sur la phase gaz afin de vérifier son caractère parfaitement agité. Des DTS de la phase gaz du réacteur ont donc été réalisées pour des conditions ambiantes (à $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ bar}$) à l'aide de la méthode de l'échelon-injection avec un mélange N_2/H_2 décrite dans l'annexe VIII.

L'ensemble des résultats des expériences de DTS est reporté dans le Tableau III-2 ci-dessous :

Tableau III-2: Récapitulatif des résultats de DTS phase gaz mélange N₂/H₂.

N (tr.min⁻¹)	Q (NmL.min⁻¹)	temps de séjour (s)	Volume de gaz du réacteur estimé (mL)
1100	10	751,21	125,2
1500	10	772,01	128,7
1500	20	360,48	120,2
1500	40	171,48	114,3

On constate que le volume estimé du ciel gazeux du réacteur (entre 114,3 et 128,7 mL) par DTS est proche du volume « géométrique » de 120 mL (écart inférieur à 5 %). Ce faible écart laisse supposer que la rétention gazeuse dans ce réacteur est faible et inférieure à quelques pourcents. De plus, la courbe simulée de réponse du traceur en sortie de réacteur par rapport à la courbe expérimentale reste très proche. Ce résultat confirme que le réacteur est bien parfaitement agité pour la phase gaz.

III.3.4 Etude du coefficient de transfert gaz-liquide (k_La)

III.3.4.1 Objectif des mesures de k_La

La visualisation en maquette froide a montré que la répartition des bulles pouvait évoluer avec les conditions. Le nombre et la taille des bulles gouvernent l'aire interfaciale gaz-liquide qui influence le transfert de matière gaz-liquide. A la vue de la faible rétention gazeuse attendue dans ce réacteur comme l'a montré la mesure par DTS, il nous a semblé important de déterminer le coefficient de transfert de matière gaz-liquide k_La qui est également relié à la capacité de transfert de matière du réacteur. Le k_La dépend de nombreux paramètres comme les dimensions et géométrie des internes du réacteur, des propriétés physico-chimiques du liquide et des conditions opératoires (vitesse de rotation, température). Nous avons évalué cette grandeur en fonction de la température (300 à 360 °C), de la pression (10 à 40 bars) et de la vitesse de rotation (jusqu'à 1500 tr.min⁻¹) pour l'H₂ dans le gazole. La méthode employée est l'absorption physique en statique qui est relativement simple à mettre en œuvre et utilisable à haute pression et température (méthodologie détaillée dans l'annexe VI).

III.3.4.2 Influence de la vitesse d'agitation

Les mesures du $k_{L,a}$ de l' H_2 dans le gazole ont été réalisées pour des vitesses d'agitation comprises entre 500 et 1500 tr/min pour $T = 300^\circ C$. On observe une augmentation du $k_{L,a}$ avec la vitesse d'agitation (Figure III-4) en accord avec les tendances reportées dans la littérature [85].

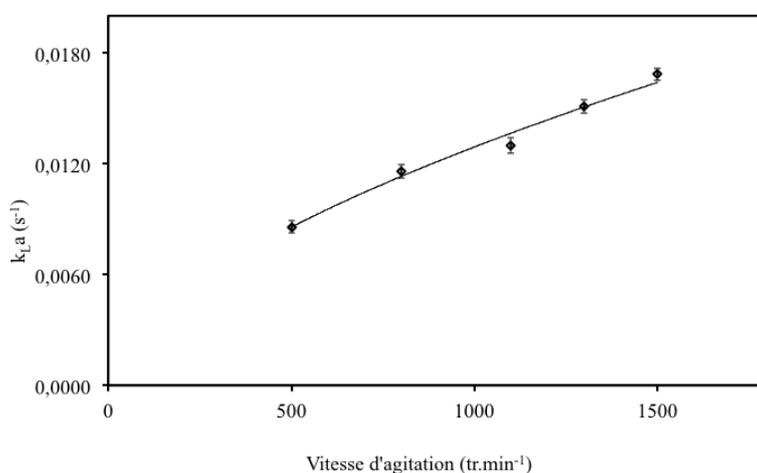


Figure III-4 : Influence de la vitesse d'agitation sur le coefficient de transfert gaz-liquide $k_{L,a}$ de l' H_2 dans le gazole ($T = 300^\circ C$, $P = 1$ à 4 MPa).

La vitesse d'agitation a un impact direct sur l'interface gaz-liquide (a) et sur le coefficient de transfert (augmentation de la turbulence). La dépendance en loi puissance est fréquemment observée dans les cuves agitées avec des puissances sur la vitesse de rotation comprise entre 1 et 4 pour les réacteurs de laboratoire. Elle est ici égale à 0,59. La gamme de $k_{L,a}$ est comprise entre $8 \cdot 10^{-3}$ à $17 \cdot 10^{-3} s^{-1}$. Pour comparer, le $k_{L,a}$ de l' H_2 dans un gazole straight run obtenu dans un réacteur Mahoney-Robinson Parr-Instrument, est de $0,12 s^{-1}$ à $1000 tr \cdot min^{-1}$, $340^\circ C$ et 2 MPa. Le facteur 10 entre les deux réacteurs est attribué à la présence d'une turbine auto-aspirante pour le réacteur Parr Instruments qui permet de faire recirculer le gaz du ciel dans le liquide.

III.3.4.3 Influence de la pression

Les mesures de coefficient $k_{L,a}$ ont été menées pour des pressions allant de 10 à 40 bar pour une vitesse d'agitation de 1100 tr/min à $300^\circ C$.

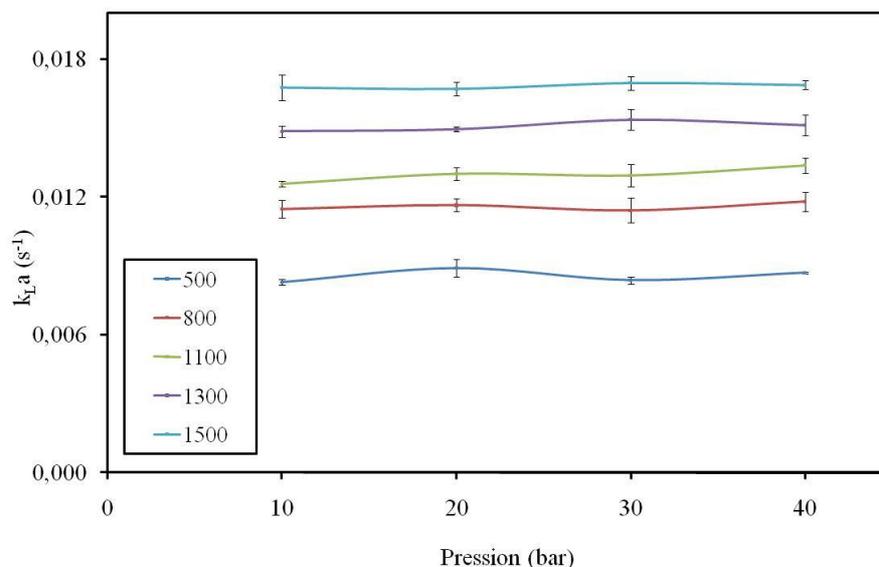


Figure III-5 : Influence de la pression sur le coefficient de transfert gaz-liquide $k_{L,a}$ de l' H_2 dans le gazole et la vitesse d'agitation à $300^\circ C$ pour le m (vitesse d'agitation en légende exprimée en $tr.min^{-1}$).

Nous avons trouvé que la pression n'influence pas significativement le $k_{L,a}$ dans les conditions opératoires de l'HDS (Figure III-5) en accord avec la littérature [23]. Une explication possible est le faible effet de la pression sur des grandeurs physico-chimiques du liquide comme la viscosité et sur la turbulence induite par les écoulements en phase liquide.

III.3.4.4 Influence de la température

Les mesures du coefficient $k_{L,a}$ ont été réalisées pour une gamme de température comprise entre 300 et $360^\circ C$, à $2 MPa$ et $1100 tr.min^{-1}$. Les valeurs obtenues sont comprises entre $0,012$ et $0,2 s^{-1}$. Elles sont du même ordre de grandeur que pour les réacteurs agités de laboratoire. On constate que le $k_{L,a}$ croît de manière exponentielle (cf. Figure III-6) lorsque la température augmente de manière analogue à d'autres réacteurs Mahoney-Robinson [23]. En effet, la température agit sur les paramètres physico-chimiques des fluides comme la viscosité ou la diffusivité de l' H_2 dans le gazole.

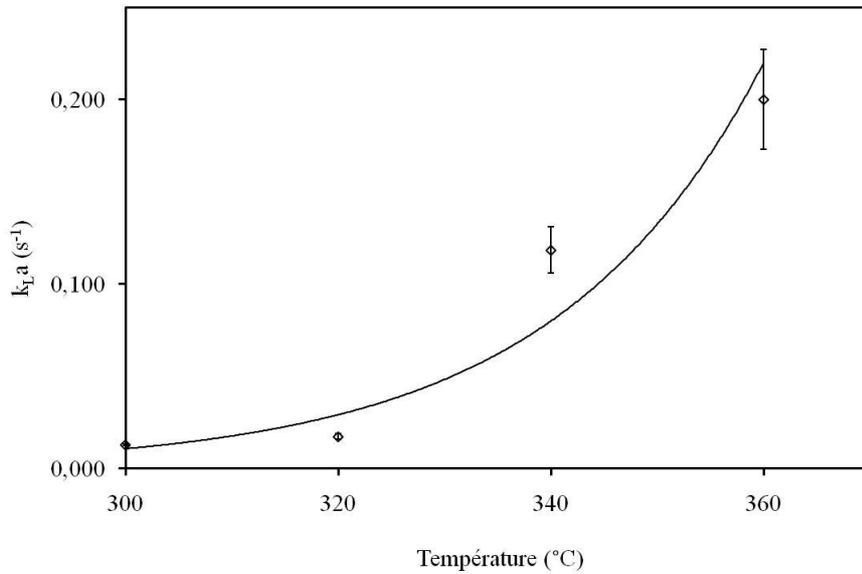


Figure III-6 : Influence de la température sur le coefficient de transfert gaz-liquide $k_{L,a}$ ($N=1100 \text{ tr.min}^{-1}$)

III.4 Protocole expérimental pour les mesures cinétiques

III.4.1 Chargement du réacteur

III.4.1.1 Chargement du panier catalytique

Dans un premier temps, le réacteur et le panier catalytique sont nettoyés à l'acétone puis séchés à l'air. Ensuite, le panier catalytique est rempli avec le catalyseur KF757 (non dilué) avec une masse sèche de 19,5 g. Le catalyseur est tassé dans le panier pour optimiser le remplissage (diminue l'hétérogénéité dans le lit et la probabilité que des grains sortent du panier en cours de run). Une fois chargé, le panier est placé dans la cuve qui est elle-même replacée sur le montage. Au préalable, le joint métallique est nettoyé à l'acétone ainsi que la rainure de la cuve pour assurer une bonne étanchéité. La cuve est alors fixée sur le montage en serrant les 6 vis à l'aide d'une clé dynamométrique. Le serrage s'effectue par paires de vis (opposées) et en augmentant le couple de 7 en 7 (N.m^{-1}) jusqu'à atteindre 41 N.m^{-1} .

III.4.1.2 Vérification du montage

Une fois la cuve fixée, on procède à une vérification de l'ensemble des vannes du montage. La vérification se déroule de la façon suivante:

- Vérifier que la vanne de « bypass » du réacteur est sur la position de non exclusion du réacteur.
- Vérifier que la vanne « Gas inlet » est ouverte et vérifier que la pression au manomètre est à l'atmosphérique.
- Vérifier que la vanne « Gas outlet » est bien ouverte et relever la pression interne du réacteur sur le PC.
- Vérifier que la vanne d'alimentation de gazole est ouverte.
- Vérifier que le déverseur est en position: Pression atmosphérique et relever la pression sur le boîtier de sécurité.
- Vérifier que les vannes de « bypass » du compteur volumétrique sont en position de bypass.
- Vérifier que les vannes de « bypass » de la micro GC sont en position de bypass.

Après avoir vérifié l'ensemble de vannes, le bidon contenant le mélange gazole+DMDS (2% pds) peut être placé sur le montage. Pour cela, on place sur la porte de la salle le panneau relatif aux risques H₂S et l'on s'équipe des équipements de protection individuelle (gants, masque complet).

III.4.1.3 Séchage du catalyseur et pressurisation du réacteur

Dans un premier temps, la pompe de refroidissement de l'axe de l'agitation mécanique est mise en route si celle-ci est éteinte. Par la suite, la rampe de température n° 1 correspondant à une montée de température de 2,5°C.min⁻¹ pour atteindre 40°C est activée et la vitesse d'agitation est réglée à 700 tr.min⁻¹. Une fois la température de 40°C atteinte, à pression atmosphérique, on purge pendant 30 minutes avec un débit à 200 NmL.min⁻¹ d'azote. Le débit d'azote est coupé puis le débit d'hydrogène est fixé de 200 NmL.min⁻¹. La pression est ensuite augmentée jusqu'à atteindre 45 bar puis le montage est purgé pendant 30 minutes. L'étanchéité du montage est contrôlée dans un premier temps de façon globale. Si une chute de pression supérieure à 0,04 bar.h⁻¹ est constatée alors une vérification compartimentée des fuites est réalisée. Le montage permet d'isoler les circuits d'alimentation, le réacteur, le circuit de sortie en plusieurs points stratégiques. Un contrôle par étape permet ainsi d'isoler la zone défectueuse.

III.4.1.4 Mouillage du catalyseur

Une fois l'étanchéité du montage assurée, on effectue le remplissage du réacteur avec le mélange de sulfuration (SRGO + 2%pds DMDS) en restant à 45 bar et avec un débit de 2 mL.min⁻¹. Lorsque le mélange coule dans le séparateur et que la régulation du niveau semble bien assurée, l'étape de sulfuration est démarrée.

III.4.2 Activation du catalyseur par sulfuration au DMDS

Les conditions opératoires sont modifiées de la façon suivante : la vitesse d'agitation est réglée à 1100 tr.min⁻¹ et le débit liquide fixé à 1 mL.min⁻¹ (VVH=3h⁻¹). La pression est maintenue à 45 bar ainsi que le débit de H₂ à 200 NmL.min⁻¹. La sulfuration se fait au travers de deux rampes de température à la fin desquelles sont effectuées à chaque fois un palier de température à 250°C et 320°C (voir Figure III-7).

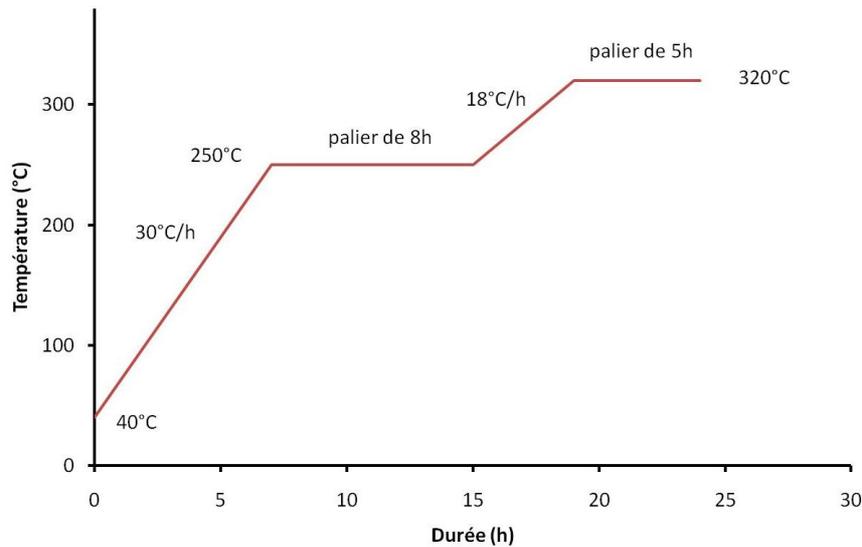


Figure III-7: Rampe de température de la procédure de sulfuration du catalyseur.

La définition et l'expression de la vitesse volumétrique horaire (VVH) est donnée ci-dessous :

$$VVH = \frac{Q}{V} = \frac{1}{\tau_c}$$

Avec :

VVH : Volume de charge traité par volume de catalyseur par heure ($L.L^{-1}.h^{-1}$)

Q : Débit volumique de charge ($L.h^{-1}$) à 20°C et P=1bar

V : Volume de catalyseur (L)

τ_c : Temps de contact (h)

Le régulateur de température du four du réacteur ne permettant de ne réaliser qu'une seule rampe à la fois, la sulfuration se fait en deux temps : démarrage de la première rampe (rampe 1) en fin de journée et démarrage de la rampe 2 le lendemain 15h après le lancement de la procédure.

III.4.3 Expérimentation

III.4.3.1 Tests catalytiques

La pompe d'alimentation en gazole est arrêtée en fin de sulfuration du catalyseur. L'ensemble des paramètres opératoires est alors fixé dont la vitesse d'agitation à 1100 $tr.min^{-1}$ (valeur optimale d'après la campagne de validation du réacteur cf. chapitre IV).

La durée minimale de test a été déterminée par une série d'analyses Sulf UV et microGC effectuées à différents temps de séjour (τ) que l'on définit par la relation suivante :

$$\tau = \frac{V_L}{Q_{GO}}$$

τ : temps de séjour (min)

V_L : volume de liquide dans le réacteur (mL) à 20°C et P=1bar

Q_{GO} : débit volumique de gazole ($ml.min^{-1}$) à 20°C et P=1bar

Pour un réacteur continu parfaitement mélangé, il est établi qu'il faut un minimum de 3,5 τ pour atteindre 95 % du régime permanent [120]. Nous avons choisi d'attendre un temps correspondant à 5 τ notamment en raison du couplage possible entre hydrodynamique et réaction chimique.

III.4.3.2 Prélèvement d'échantillon

Une fois le régime permanent atteint, on procède au prélèvement de l'échantillon. Le circuit de prélèvement est purgé pendant 30 min pour ne pas polluer l'échantillon avec du liquide stagnant dans la zone morte surplombant le flacon échantillonneur. Par la suite, un nouveau flacon est placé sur le système de prélèvement et l'échantillon de gazole désulfuré est prélevé (environ 20 mL). L'opération s'effectue sous un flux gazeux d'azote. Le bullage d'azote dans l'échantillon est maintenu pendant 1h minimum afin de retirer tout le sulfure d'hydrogène dissous. L'échantillon est conservé au froid dans un réfrigérateur.

III.4.4 Procédure d'arrêt

Une procédure spécifique a été mise en place pour l'arrêt du réacteur en fin de campagne :

- Mise en place d'un affichage d'avertissement lors d'un risque d'exposition à l'H₂S (ouverture de bidons récupérateur ou du réacteur...) et utilisation du masque respiratoire.
- Purge sous azote de tout échantillon de prélèvement et des bidons de récupérations des effluents liquides.

En cas d'ouverture du réacteur, l'alimentation en gazole et le chauffage sont arrêtés, puis le réacteur est dépressurisé. Le pilote est ensuite purgé sous flux d'azote à 200 NmL/min pendant 30 minutes pour retirer l'H₂S dissous.

III.4.5 Détermination des vitesses de réaction

Le réacteur utilisé est un réacteur agité continu. On peut donc accéder par simple bilan sur les débits molaires d'entrée et de sortie à la vitesse de réaction d'hydrotraitement. Ainsi on applique la formule suivante :

$$R_{\text{HDT}} = \frac{F^e - F^s}{m_{\text{cat}}} = \frac{Q_{\text{GO}} \times (C^e - C^s)}{m_{\text{cat}}}$$

Avec F^e et F^s débits molaires entrant et sortant, m_{act} masse de catalyseur, Q_{GO} débit volumique de gazole, C^e et C^s concentration d'entrée et de sortie. On utilise cette équation pour le soufre total, les pseudo-familles de composés soufrés, les composés soufrés individuels, l'azote total, les pseudo-familles de composés azotés et les familles d'aromatiques.

III.5 Méthodes et moyens analytiques

III.5.1 Analyse des effluents gazeux par micro-GC

Les effluents gazeux sont analysés par une micro-GC et le débit volumétrique de gaz est mesuré à l'aide du compteur à gaz. La composition des effluents gazeux est déterminée à l'aide d'une micro GC 3000 Agilent Technologies munie d'un microcatharomètre. Cet appareil permet de suivre dans notre étude l' H_2S , N_2 et les hydrocarbures légers. L'utilisation de l'hélium comme gaz vecteur ne permet pas de quantifier correctement l'hydrogène. Le matériel ainsi que le détail de la méthode analytique sont donnés en annexe I.

III.5.2 Analyse des effluents liquides

III.5.2.1 Détermination de la concentration en aromatiques (HPLC)

Nous avons utilisé un chromatographe en phase liquide de type HPLC (Agilent LC 1200 series) afin de quantifier la composition en aromatiques des charges. Les principales caractéristiques de l'appareillage, les consommables utilisés et la préparation des échantillons sont synthétisées dans l'annexe I. L'HPLC est dotée d'un système d'injection composé de deux circuits indépendants et d'une vanne permettant de les relier.

La méthode utilisée pour analyser en HPLC les gazoles est issue de la norme européenne (AFNOR) NF EN 12916 : « détermination des familles d'hydrocarbures dans les distillats moyens ». Toute nouvelle campagne d'analyse débute par une régénération de la colonne. En s'appuyant sur les préconisations de la norme, il a été établi un débit d'heptane de $0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant au moins 12h pour régénérer la colonne.

Un travail préalable de calibration et d'étalonnage externe de la chaîne chromatographique au moyen de solutions préparées avec des composés aromatiques et non aromatiques purs est nécessaire. Le détail de cette procédure de mise au point de la méthode analytique est donné en annexe III.

Un exemple de chromatogramme obtenu avec notre méthode analytique pour un échantillon de gazole est représenté par la Figure III-8.

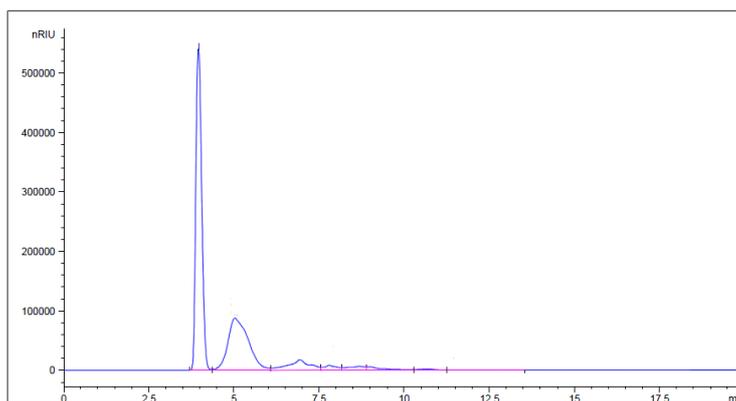


Figure III-8: Exemple de chromatogramme obtenu pour un échantillon de gazole en HPLC.

Enfin, la validation de notre méthode a été apportée d'une part par une procédure propre à la norme européenne et d'autre part par la confrontation de nos résultats analytiques à ceux du CReF pour les 8 gazoles (cf. Annexe III). Nous avons trouvé un écart moyen entre les deux analyses de 54 % sur les tri-, 29 % sur les di- et 4,5 % pour les monoaromatiques.

III.5.2.2 Détermination de la teneur globale en Soufre - La fluorescence UV (Sulf UV)

L'appareil utilisé pour déterminer la teneur en soufre total est un analyseur Antek 9000 series. Les caractéristiques techniques de l'appareil, les paramètres opératoires utilisés et les détails de préparation des échantillons sont reportés dans l'annexe I.

Deux méthodes ont été employées pour la détermination de la concentration globale en espèces soufrées en fonction de la teneur en soufre total de l'échantillon:

- Une méthode dite « 50-300ppm » utilisée pour les teneurs comprises entre 100 et 300 ppm en espèces soufrées dans les échantillons préparés.
- Une méthode dite « 0-100ppm » utilisée pour les teneurs comprises entre 0 et 100 ppm en espèces soufrées dans les échantillons préparés.

Un étalonnage spécifique à chaque méthode devait être réalisé à l'aide d'étalons commerciaux préparés dans l'isooctane. Les étalons utilisés pour les 2 méthodes sont donnés ci-après :

- « 0-100ppm » : 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 100ppm.
- « 50-300ppm » : 0ppm, 50ppm, 100ppm, 200ppm et 300ppm.

Un contrôle régulier de la validité de l'étalonnage était effectué avant chaque série d'analyses au moyen de l'analyse d'un étalon. Une déviation de 3ppm par rapport à la valeur attendue était considérée comme la limite avant d'établir un nouvel étalonnage.

III.5.2.3 Détermination de la concentration des espèces individuelles soufrées CPG-SCD (Sievers)

III.5.2.3.1 Matériel et réglages

L'appareil de chromatographie utilisé est une CPG Varian 3800 dotée d'un analyseur Sievers 355 SCD (ozoneur et détecteur SCD). Les paramètres opératoires de la méthode d'analyse et les caractéristiques techniques de la CPG-SCD sont indiqués dans l'annexe I.

Le white spirit a été utilisé comme solvant pour les préparations. Deux types de dilution étaient réalisés suivant les teneurs des échantillons. Pour des échantillons non désulfurés (1% pds), une dilution d'un facteur 100 était effectuée. Dans le cas des échantillons désulfurés (>300ppm pds), ils étaient dilués d'un facteur 10 ou 20 selon les cas pour éviter la saturation du signal SCD et limiter la désactivation des céramiques du détecteur Le but étant d'obtenir des concentrations globales en soufre comprises entre 10 et 300 ppm pds.

III.5.2.3.2 Identification des espèces soufrées

Un total de 33 espèces soufrées a été suivi individuellement pour modéliser la cinétique de l'HDS individuelle. Certaines de ces espèces ont pu être identifiées en se basant sur les travaux de Lopez Garcia [56] et sur l'ajout de composés purs (DBT, 4-MDBT et 4,6-DMDBT). Ces espèces sont présentées sous des noms de code tels que BTi ou DBTi. Le Tableau III-3 présente les temps de rétention des 33 espèces individuelles.

Tableau III-3: Temps de rétention des 33 espèces individuelles soufrées.

Espèce	t _{ret} (min)	Espèce	t _{ret} (min)	Espèce	t _{ret} (min)
BT1	11,43	4-MDBT	15,72	4E6MDBT	18,77
BT2	12,13	3/2-MDBT	15,97	DBT7	19,34
BT3	12,28	1-MDBT	16,30	DBT8	19,59
BT4	12,41	4-EDBT	17,03	DBT9	19,79
BT5	13,00	4,6-DMDBT	17,20	DBT10	20,10
BT6	13,13	2,4-DMDBT	17,43	DBT11	20,41
BT7	13,20	2,6/3,6-DMDBT	17,56	DBT12	20,85
BT8	13,57	DBT2	17,84	DBT13	21,40
BT9	13,73	DBT3	17,99	DBT14	22,10
DBT	14,49	DBT4	18,19	DBT15	22,73
DBT1	14,85	DBT5	18,57	DBT16	23,45

Un exemple de chromatogramme de CPG-SCD d'un gazole désulfuré montre les 33 espèces intégrées (en rouge) par notre méthode analytique (cf. Figure III-9).

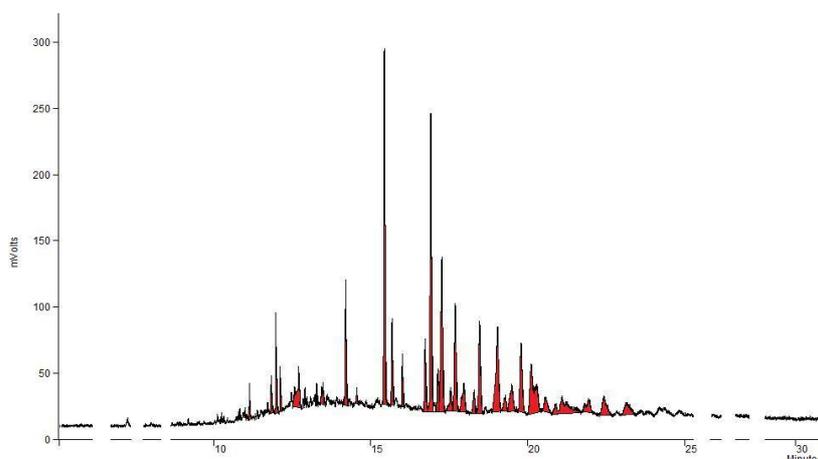


Figure III-9: Chromatogramme de CPG-SCD d'un échantillon de gazole désulfuré : intégration de 33 espèces individuelles vallée à vallée (VV).

Nous avons par la suite établi une intégration de 5 pseudo familles soufrées basée sur les temps de rétention des espèces individuelles. La Figure III-10 présente l'intégration de ces pseudo familles soufrées pour un gazole désulfuré. Les 5 pseudo familles soufrées sont constituées de la manière suivante :

- Les BTs (vert) : Famille regroupant l'ensemble des dérivés benzothiophéniques. t_{RET} (min) < 15,5 min à l'exception du DBT (bleu).
- Les C1-DBTs (bleu) : Famille regroupant le benzothiophène et ses dérivés monosubstitués. $15,5 < t_{RET}$ (min) < 17,6.
- Les 4/6-alkylDBTs (orange) : Famille regroupant les composés dibenzothiophéniques substitués en position 4 ou 6, ou ayant des comportements cinétiques similaires.
- Les 4,6-alkylDBTs (rouge) : Famille regroupant les dibenzothiophéniques substitués en positions 4 et 6 ou ayant des comportements cinétiques similaires.
- Les C2-DBTs (violet) : Famille regroupant les dibenzothiophènes disubstitués non identifiables individuellement. t_{RET} (min) > 17,6.

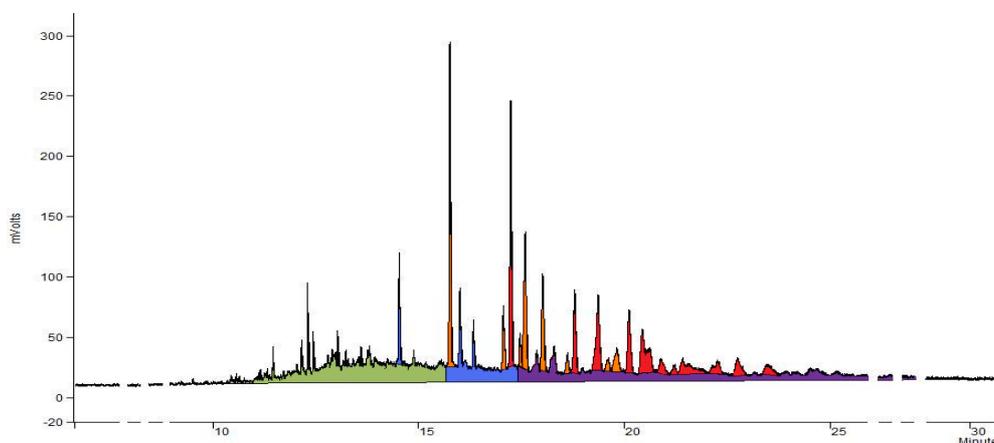


Figure III-10: Chromatogramme de CPG-SCD d'un échantillon de gazole désulfuré : représentation des 5 pseudo familles de soufrés.

III.5.2.3.3 Méthode générale de quantification des espèces soufrées et pseudo familles soufrées

La quantification des espèces et pseudo familles soufrées est réalisée au moyen d'un étalonnage interne par la teneur globale en soufre déterminée en Sulf UV. La teneur globale en

soufre est attribuée à l'aire totale du chromatogramme obtenue en CPG-SCD. Les aires de chaque espèce ou pseudo famille sont alors normalisées par rapport à l'air totale pour obtenir leurs concentrations en ppm pds. La méthode détaillée de quantification des espèces sulfurées et pseudo familles sulfurées est donnée en annexe IV.

III.5.2.3.4 Répétabilité de la méthode d'intégration

La répétabilité de la mesure SCD a été évaluée à partir de 4 échantillons moyennement et fortement désulfurés provenant de tests effectués sur SRGO 1% et SRGO/LCO 1%. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III-11.

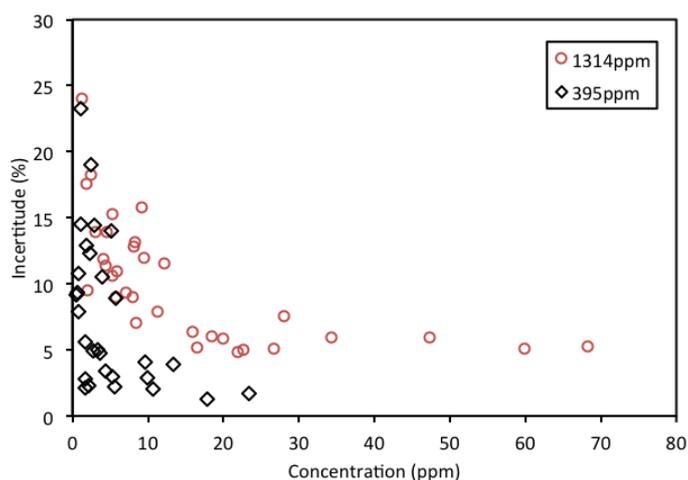


Figure III-11 : Déviation standard de la mesure SCD en fonction de la concentration pour les 33 espèces sulfurées intégrées (teneur globale en soufre de 1314ppm en rouge et 395ppm en noir).

Ainsi, La méthode d'intégration mise au point permet d'obtenir une incertitude sur la mesure inférieure à 10% pour des concentrations supérieures à 10ppm. De façon générale, 90% des espèces intégrées présentent une incertitude inférieure à 15%.

III.5.2.4 Détermination de la concentration des familles d'azotés-CPG-NCD

III.5.2.4.1 Mise au point de la méthode

L'appareil de chromatographie utilisé est une CPG Agilent 7890 A dotée d'un analyseur 255 NCD (détecteur NCD spécifique à l'azote). Les principaux réglages et les caractéristiques techniques du matériel sont donnés dans l'annexe I.

La mise au point de la méthode analytique CPG-NCD s'est inspirée des travaux de Revellin et al. [93]. Un important réajustement des paramètres par rapport à ceux des travaux cités a été nécessaire en raison d'un effet de bleeding très marqué. La méthode que nous avons développée nous permet de suivre la quantité globale d'azote ainsi que celle de quatre pseudo familles azotées. L'explication détaillée de la mise au point de la méthode CPG-NCD est présentée en annexe V.

III.5.2.4.2 Identification des pseudo familles azotées

La création de 4 pseudo-familles a été réalisée dans le but de distinguer le comportement des espèces azotées basiques et non basiques. En l'absence de véritable technique d'identification de ces deux types de composés azotés, il a quand même été possible d'établir des regroupements constitués de mélanges d'espèces pouvant être basiques et non basiques (ex : Anilines + Indoles) ou bien majoritairement basiques (ex : Benzacridines). 7 échantillons de composés azotés purs ont permis de déterminer les bornes des regroupements (Voir Tableau III-4 et Tableau III-5).

Tableau III-4 : Temps de rétention des composés azotés purs.

Espèce	t_{RET} (min)
Aniline	3,14
Indole	5,97
7-Méthylindole	6,62
2,3-Diméthylindole	7,63
2,6-Diméthylquinoléine	7,09
9-Ethylcarbazole	10,44
Acridine	10,05

A partir des données concernant les temps de rétention de chacun des composés purs, les limites d'intégration de chaque famille ont été établies de la façon suivante :

Tableau III-5 : Domaines d'intégration des 4 pseudo-familles d'azotés.

Regroupement	Anilines + Indoles	Quinoléines +indoles	Acridines + Carbazoles	Benzacridines
Intégration	$t_{RET}(\text{min}) < 7,0$	$7,0 < t_{RET}(\text{min}) < 10,0$	$10,0 < t_{RET}(\text{min}) < 12,9$	$t_{RET}(\text{min}) > 12,9$

Ainsi, sur le chromatogramme ci-dessous sont représentés les 4 regroupements de composés azotés (cf. Figure III-12) :

- Anilines + Indoles (vert) : Regroupement composé d'un mélange de dérivés de l'indole et de l'aniline (basiques et non basiques).
- Quinoléines + Indoles (bleu) : Regroupement composé majoritairement d'un mélange de dérivés de l'indole et de la quinoléine (basiques et non basiques).
- Acridines + Carbazoles (rouge) : Regroupement composé d'un mélange de dérivés de l'acridine et du carbazole (basiques et non basiques).
- Benzacridines (violet) : Regroupement composé majoritairement de benzacridines (basiques)

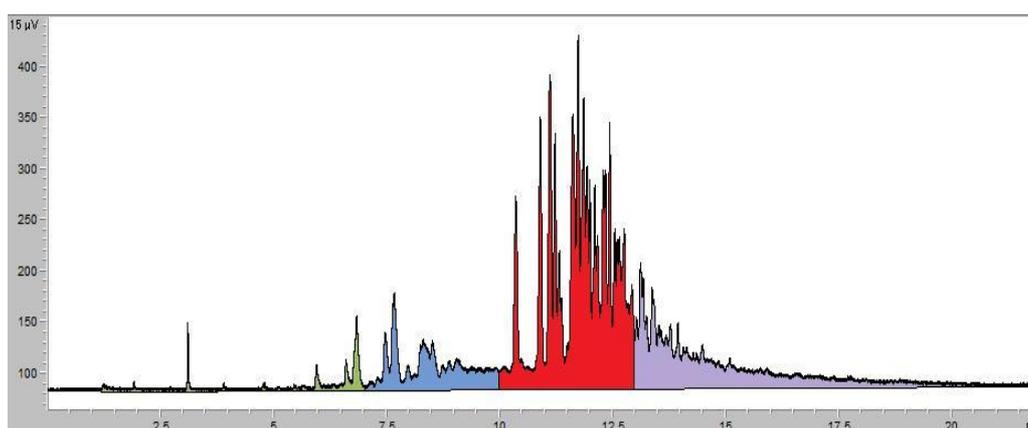


Figure III-12 : Représentation des 4 regroupements d'azotés pour un échantillon de gazole (SRGO/LCO 1%).

III.5.2.4.3 Quantification de l'azote total et des pseudo familles azotées

La relative instabilité du détecteur NCD sur le long terme a rendu l'utilisation d'une méthode d'étalonnage externe au moyen de solutions étalons inadaptée à notre étude. Compte tenu de la difficulté voire l'impossibilité d'utiliser un étalonnage interne, l'étalonnage externe par un gazole de référence s'est révélé être une solution alternative satisfaisante. Un contrôle continu, tous les 8 échantillons, a permis d'assurer la reproductibilité de la méthode d'analyse.

Deux types d'intégrations ont alors été élaborés : une intégration de la teneur totale en azote et un fractionnement en 4 pseudo-familles d'azotés.

La teneur globale en azote est attribuée à l'aire totale du chromatogramme de l'échantillon analysé. La correspondance en ppm pds d'azote est réalisée en comparant l'aire obtenue à celle du chromatogramme du gazole de référence. Concernant les pseudo familles d'azotées, la quantification a été réalisée, comme pour la CPG-SCD, en utilisant le rapport des aires des pseudo familles et de l'aire totale. Nous avons réalisé une évaluation de la répétabilité de la mesure NCD sur 5 analyses NCD de la charge SRGO 1% (cf. Figure III-13).

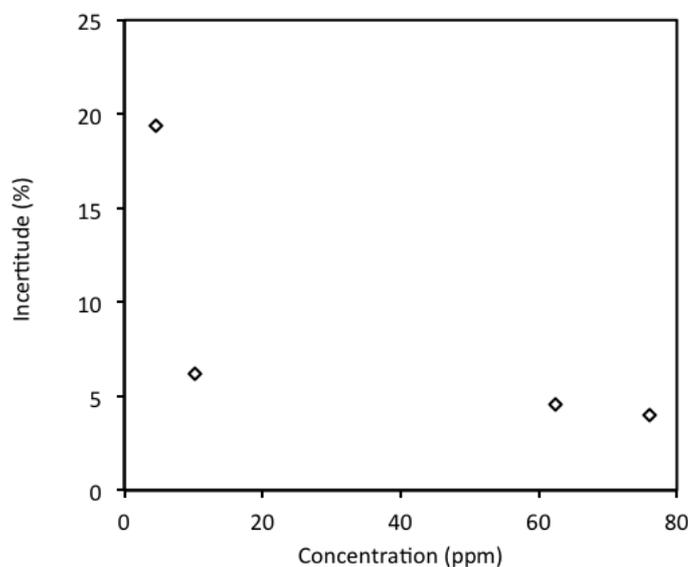


Figure III-13 : Déviation standard de la mesure NCD en fonction de la concentration pour les 4 pseudo-familles azotées intégrées.

On obtient pour 3 des 4 pseudo-familles azotées une déviation standard sur la mesure de l'ordre de 5%. Une importante incertitude (environ 20%) est observée pour la mesure des indoles+anilines.

III.6 Propriétés et composition des charges initiales

Pour réaliser notre étude cinétique, nous avons utilisé 7 charges provenant de 3 gazoles de nature et composition initiale différentes. Ces charges sont basées sur un gazole de distillation atmosphérique de 1 % en soufre total (SRGO 1%) qui a été mélangé avec un gazole LCO et un gazole VBGO. Certaines charges ont été également désulfurées partiellement à 500 et 50 ppm en unité pilote afin de pouvoir faire varier la teneur initiale. Ces charges nous ont été fournies par le Centre de Recherche de Total à Féluy (CReF). Elles ont été analysées par l'ensemble de nos techniques analytiques (Sulf UV, CPG-SCD, CPG-NCD, HPLC). Les teneurs globales en azotés, aromatiques et soufrés sont données dans le Tableau III-6.

Tableau III-6 : Données analytiques générales concernant les charges de l'étude.

	S (ppm)	N (ppm)	Mono (%)	Di (%)	Tri (%)
SRGO 1%	12365	155	16,6	8,6	2,2
SRGO 500ppm	477	90	23,5	3,1	0,9
SRGO 50ppm	46	49	22,7	5,1	1,0
SRGO/LCO 1%	11761	298	20,9	15,4	2,7
SRGO/LCO 500ppm	467	112	29,4	5,2	1,0
SRGO/LCO 50ppm	43	99	25,5	8,0	1,5
SRGO/VBGO 70/30	10810	253	17,9	9,5	2,4

Les charges SRGO et SRGO/LCO ont des compositions en aromatiques et en azotés très différentes. Nous avons reporté dans le Tableau III-7 la composition détaillée en espèces soufrées individuelles des charges initiales. Lorsqu'une identification n'a pas été possible, le nom de composé est établi en fonction de son élution et de son appartenance (BT ou DBT).

Les concentrations en benzothiophéniques dans le SRGO/VBGO 70/30 1% sont 30% inférieures en moyenne à celle du SRGO 1% et du SRGO/LCO 80/20 1%. Les concentrations des espèces dibenzothiophéniques monosubstituées sont proches entre les charges avec une distinction pour le 4-MDBT et 3/2-MDBT moins concentrés dans le SRGO/VBGO 70/30 1% (de 10% et 20% respectivement). Pour les espèces réfractaires à l'HDS (4,6-DMDBT, 4E6M-DBT, DBT2-DBT16), on observe des concentrations équivalentes entre les charges SRGO/LCO 80/20 1% et SRGO/VBGO 70/30 1%. Elles sont globalement plus concentrées de 10 à 20% dans le SRGO1% avec des exceptions pour DBT9, DBT12, DBT13 et DBT14 où la tendance est inversée. Les

données analytiques (ASTM D86, ρ , v , etc.) fournies par le CReF concernant les charges sont présentées dans l'annexe IX.

Tableau III-7 : Composition détaillée en espèces soufrées dans les 8 charges de l'étude.

Composés	SRGO			SRGO/LCO 80/20			SRGO/VBGO 70/30
	1%	500ppm	50ppm	1%	500ppm	50ppm	1%
BT1	126,0	0,0	0,0	129,3	0,0	0,0	94,8
BT2	170,4	0,0	0,0	172,2	0,0	0,0	139,4
BT3	203,8	0,0	0,0	142,3	0,0	0,0	130,6
BT4	209,1	0,0	0,0	190,0	0,0	0,0	153,1
BT5	322,5	0,0	0,0	251,2	0,0	0,0	213,6
BT6	36,9	0,0	0,0	25,5	0,0	0,0	25,2
BT7	66,4	0,0	0,0	54,5	0,0	0,0	45,3
BT8	73,3	0,0	0,0	51,3	0,0	0,0	58,3
BT9	73,8	0,0	0,0	96,9	0,0	0,0	57,0
DBT	205,6	0,0	0,0	217,8	0,0	0,0	156,7
DBT1	45,2	0,0	0,0	33,9	0,0	0,0	37,1
4-MDBT	235,8	5,0	0,2	227,5	12,5	0,2	194,5
3/2-MDBT	181,3	0,7	0,0	191,8	0,7	0,0	142,0
1-MDBT	101,9	0,7	0,0	98,3	0,7	0,0	103,2
4-EDBT	53,8	2,8	0,0	46,7	4,5	0,1	51,6
4,6-DMDBT	126,3	44,1	8,1	101,1	37,1	11,7	105,3
2,4-DMDBT	62,6	0,9	0,0	69,5	1,6	0,0	54,1
2,6/3,6-DMDBT	228,3	4,5	0,2	197,0	9,3	0,3	175,6
DBT2	105,1	0,0	0,0	90,2	0,0	0,0	93,1
DBT3	146,9	2,8	0,0	122,3	6,6	0,0	119,6
DBT4	136,4	0,0	0,0	108,1	1,1	0,0	118,4
DBT5	40,2	1,2	0,0	37,1	1,5	0,0	36,8
4E6M-DBT	47,9	19,5	5,3	40,0	15,5	6,9	48,8
DBT7	97,4	14,2	2,1	84,2	19,1	3,0	81,2
DBT8	22,6	1,9	0,0	20,6	1,9	0,0	14,6
DBT9	45,3	3,5	0,4	50,5	3,9	0,6	47,7
DBT10	39,3	16,8	4,0	37,2	13,8	4,2	45,3
DBT11	121,0	20,7	3,1	85,3	16,5	5,8	88,5
DBT12	39,1	1,2	0,0	57,6	2,1	0,0	58,3
DBT13	62,1	13,3	3,2	83,8	12,5	3,8	75,5
DBT14	19,5	9,3	2,0	24,7	7,9	2,8	22,1
DBT15	27,7	10,0	1,7	22,9	8,4	2,6	30,1
DBT16	33,4	7,5	1,0	33,9	6,0	2,1	27,7

III.7 Choix du catalyseur de l'étude

Le catalyseur utilisé pour notre étude est un catalyseur commercial CoMo/Al₂O₃ (référence KF757). Ce catalyseur est destiné à un usage industriel en vue de la réalisation d'une HDS ultra profonde. La société Albemarle indique que les sites actifs du catalyseur sont majoritairement de type II (sites τ) (Brochure KF757 Albemarle). Le lot qui nous a été fourni a été régénéré via un mode opératoire confidentiel. Provenant d'un réacteur industriel, le catalyseur régénéré présente une apparente hétérogénéité de taille, de formes (majoritairement cylindrique, trilobe, quadrilobe) et de couleurs. On retrouve aussi quelques morceaux de carborendum parmi les extrudés qui seront triés au préalable. Les tests concluants de répétabilité et reproductibilité de l'activation du catalyseur sur différents échantillons pris de notre lot ont permis de vérifier l'homogénéité du lot en terme d'activité catalytique (cf. chapitre suivant).

III.8 Calcul des équilibres liquide-vapeur

La détermination de la composition de la phase liquide est nécessaire pour le modèle cinétique développé dans ces travaux. L'intérêt d'employer comme référence la concentration en phase liquide est de pouvoir tenir compte d'un gradient de concentration entre phases dans le simulateur de réacteur industriel d'hydrotraitement qui peuvent être limité par le transfert externe. Cela implique néanmoins de choisir un modèle d'équilibre liquide-vapeur qui va être lié a posteriori au modèle cinétique puisqu'il dépendra des concentrations en H₂ et H₂S calculées par le modèle thermodynamique. Ces calculs ont été effectués sous Hysys en assimilant notre réacteur à un séparateur gaz-liquide avec des entrées et sorties gaz/liquide La composition et le débit de ces flux sont déterminés expérimentalement.

Pour le calcul d'équilibre des phases, on considère le gazole comme un mélange de pseudo-constituants dont la répartition et les propriétés physico-chimiques sont estimées sous HYSYS à partir de la courbe de distillation ASTM D86. Le Tableau III-8 montre la répartition obtenue pour le SRGO 1 % ainsi que certaines propriétés (masse molaire, masse volumique et température d'ébullition). Les répartitions pour les autres charges initiales sont données en annexe VII.

Tableau III-8: Propriétés des pseudos constituants modélisés par HYSYS pour le gazole SRGO 1%.

Nom	T _{eb} (°C)	M (g.mol ⁻¹)	d (kg.m ⁻³)	x _i
NBP[0]184*	183,7	146,2	788,3	0,015
NBP[0]199*	198,7	154,5	795,2	0,019
NBP[0]214*	214,2	168,1	805,8	0,031
NBP[0]228*	227,8	179,4	813,8	0,042
NBP[0]243*	243,1	192,6	822,6	0,056
NBP[0]258*	258,3	205,1	830,2	0,094
NBP[0]272*	271,8	217,4	837,3	0,096
NBP[0]287*	287,0	232,3	845,3	0,108
NBP[0]301*	301,4	246,4	852,4	0,105
NBP[0]316*	316,1	261,6	859,7	0,100
NBP[0]330*	330,3	276,8	866,7	0,090
NBP[0]345*	344,8	289,5	872,4	0,038
NBP[0]361*	360,5	305,1	879,3	0,030
NBP[0]376*	376,3	322,1	886,8	0,035
NBP[0]391*	390,7	339,8	894,8	0,074
NBP[0]402*	401,9	353,9	899,9	0,047
NBP[0]418*	418,4	371,5	905,5	0,014
NBP[0]432*	432,2	386,8	910,3	0,007

x_i : Fraction molaire liquide

Les calculs d'équilibre liquide-vapeur sont réalisés en considérant le gazole, l'H₂ et l'H₂S. Le modèle thermodynamique sélectionné est celui de Grayson-Steed basé sur l'approche des solutions régulières. La phase gaz est décrite par défaut dans Hysys par une équation d'état cubique du type Redlich-Kong. Ce modèle est recommandé pour les systèmes gazole-H₂ [95]. Pour un calcul d'équilibre, Hysys fournit la fraction molaire en H₂ et H₂S, et le volume molaire globale de la phase liquide. On peut ainsi calculer la concentration en gaz dissous par la relation suivante :

$$C_i^L = x_i \times C_{\text{tot}}^L$$

Avec C_i^L la concentration liquide de l'espèce i, x_i la fraction molaire liquide de l'espèce i et C_{tot}^L la concentration molaire liquide totale.

III.9 Vérification du régime chimique

Il est indispensable de mesurer la cinétique de l'HDT des gazoles en régime chimique afin d'accéder à la cinétique intrinsèque. Les réactions peuvent être limitées par le transfert externe de

matière (gaz-liquide et dans une moindre mesure liquide-solide) et intragranulaire. Nous avons donc mis en œuvre des vérifications du régime du réacteur en conditions de réaction par des mesures et des calculs de critères classiques de génie chimique.

III.9.1 Estimation de la vitesse de consommation maximale d'H₂ sans gradient de concentration gaz-liquide

Grâce aux mesures des $k_L a$ et à la détermination des concentrations en H₂ par calcul d'équilibre liquide-vapeur, nous avons été en mesure d'estimer le débit de matière maximal transférable (D_{GL}^{\max}) par l'interface gaz-liquide dans les conditions opératoires de réaction. En effet, celui-ci est égal à :

$$D_{GL}^{\max} = k_L a \times C_{H_2}^{L, \text{éq}} \times V_L$$

avec $C_{H_2}^{L, \text{éq}}$ la concentration liquide d'H₂ à l'équilibre thermodynamique et V_L le volume de liquide dans le réacteur.

Le débit maximal transférable à l'interface GL permet de déduire la valeur maximale de la consommation d'H₂ pour laquelle le gradient de concentration dans le film côté liquide est négligeable (< 5 %) : le débit de consommation maximal d'hydrogène est alors estimé par la relation suivante :

$$\bar{R}_{H_2}^{\max} = \varepsilon \times D_{GL}^{\max} \text{ (mol.s}^{-1}\text{)} \text{ ou } \bar{R}_{H_2}^{\max} = \varepsilon \times k_L a \times C_{H_2}^{L, \text{éq}} \text{ (mol.m}^3\text{.s}^{-1}\text{)}$$

La Figure III-14 donne l'évolution de la vitesse de consommation de H₂ théorique pour laquelle le gradient de concentration à l'interface GL côté liquide serait inférieur à 5 %. L'ordre de grandeur obtenu pour cette consommation limite est environ d'un facteur 10 fois plus important que la consommation apparente de H₂ pour les conditions opératoires employées. Ces calculs

permettront d'évaluer si le gradient externe GL sera toujours négligeable avec un catalyseur plus hydrogénant tel qu'un NiMo supporté.

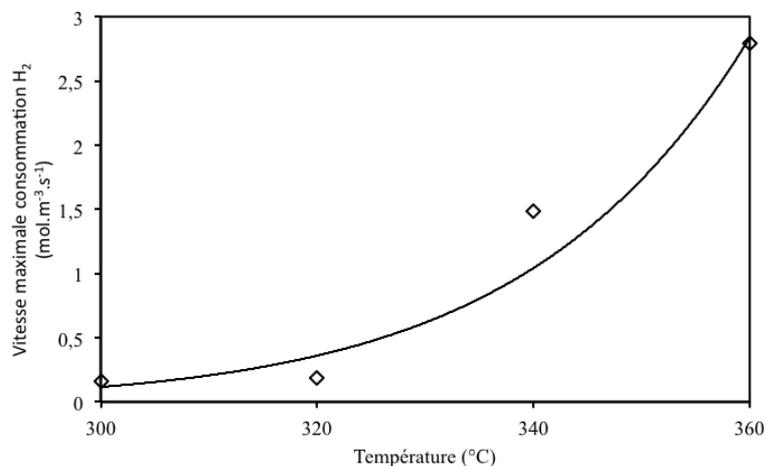


Figure III-14 : Estimation du débit maximal de consommation de H₂ en fonction de la température à 45bar afin que le gradient de concentration à l'interface gaz-liquide soit inférieur à 5 %.

III.9.2 Facteur d'accélération modifié E'

Afin de compléter l'estimation de la consommation d'hydrogène maximale pour garantir l'absence de gradient externe GL de concentration, nous avons estimé le gradient de concentration à l'interface gaz-liquide sur les mesures cinétiques. L'ampleur du gradient est exprimée à l'aide du calcul du facteur d'accélération modifié E' qui est le rapport entre la vitesse apparente de consommation de H₂ par le débit maximal d'H₂ transférable de la phase gaz à la phase liquide :

$$E' = \frac{R_{H_2}}{k_L a \times C_{H_2}^L}$$

On peut conclure à l'absence de limitations diffusionnelles externes GL quand le facteur E' est faible (en supposant que le transfert liquide-solide et intra-granulaire ne soient pas limitants). Le Tableau III-9 reporte les valeurs du facteur E' obtenues pour différentes conditions opératoires à 45 bar et 340 °C sur le gazole SRGO à 1 % (pds) où la conversion totale en HDS a varié de 77 à 95 %.

Tableau III-9: Récapitulatif des résultats de calcul de facteur E' ($k_{La} = 0,12 \text{ s}^{-1}$, $T = 340 \text{ °C}$, $P = 45 \text{ bars}$).

$Q_{GO} \text{ (mL.min}^{-1}\text{)}$	$Q_{H_2} \text{ (mL.min}^{-1}\text{)}$	$C_{H_2}^L \text{ (mol.m}^{-3}\text{)}$	$R_{H_2} \text{ (mol.s}^{-1}\text{.m}^{-3}\text{)}$	E'
0,75	75	219,7	0,0997	0,0038
1,50	150	226,0	0,1743	0,0064
1,00	100	221,0	0,1267	0,0048
0,40	40	218,0	0,0618	0,0024
1,25	125	213,8	0,1493	0,0058
1,00	200	229,0	0,1318	0,0048
0,40	80	227,2	0,0768	0,0028
0,85	170	228,3	0,1365	0,0050
0,75	150	228,7	0,1060	0,0039

On constate que E' varie entre 0,0024 et 0,0064 ce qui est très inférieur à 0,05. On peut conclure que dans les conditions utilisées la réaction n'est probablement pas limitée par le transfert de matière gaz-liquide.

III.9.3 Influence de la vitesse d'agitation

En complément, une étude sur l'influence de la vitesse d'agitation sur la vitesse apparente d'HDS des molécules soufrées a été menée. Cette étude permet de déterminer des limitations diffusionnelles externe gaz-liquide et liquide-solide. Nous avons fait des mesures à deux températures (307 °C et 380 °C) correspondant à des conversions respectivement de 68 et 90 %.

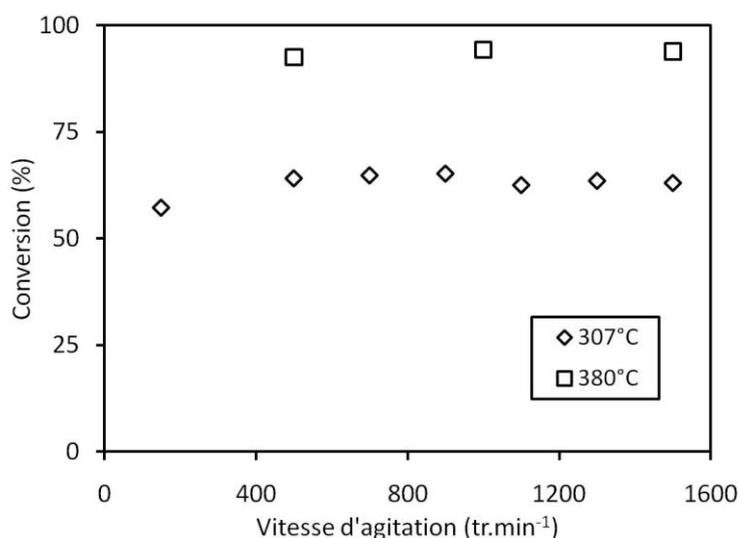


Figure III-15: Influence de l'agitation sur la conversion en soufre total à 307 °C et 380 °C, P=45 bar, $Q_{GO}=1 \text{ mL.min}^{-1}$ et $Q_{H_2}= 200 \text{ NmL.min}^{-1}$.

La Figure III-15 montre qu'un plateau de conversion se forme aux alentours de 500 tr.min⁻¹. La conversion en soufre total ne varie plus en fonction de la vitesse d'agitation au-delà de cette limite pour les deux conditions. Ces derniers tests permettent de conclure définitivement à l'absence de limitations diffusionnelles externes (gaz-liquide et liquide-solide) pour le soufre total.

III.9.4 Evaluation de la limitation intra-granulaire

En raison de la taille millimétrique du catalyseur, il est toujours possible que la diffusion des réactifs à l'intérieur des pores du catalyseur limite les réactions. Une approche expérimentale consisterait à broyer le catalyseur, puis vérifier que la vitesse apparente de réaction soit bien indépendante du diamètre du grain. Dans le cas contraire, une limitation diffusionnelle interne et/ou externe (liquide-solide) serait mise en évidence. Ce test n'a pas pu être mis en œuvre en raison de la taille des mailles du panier d'environ 0,8 mm très proche du diamètre des extrudés cylindriques. L'absence de limitations diffusionnelles intragranulaires a été quand même vérifiée à l'aide du calcul du module de Weisz basé sur la vitesse apparente. Pour une réaction assimilée à une réaction unique et un réactif limitant A, on a la relation suivante :

$$\varphi' = \frac{R_{app} \times L^2}{D'_{eA} \times C_A}$$

Avec φ' module de Weisz, R_{app} vitesse apparente par unité de volume de catalyseur, L longueur caractéristique du grain de catalyseur, D'_{eA} coefficient de diffusion effectif de A et C_A concentration de A.

A partir de la valeur du module de Weisz, on peut distinguer 3 cas :

- $\varphi' \ll 1$, le régime chimique est établi.
- $0,3 < \varphi' < 1$, la réaction est en partie limitée par la diffusion interne.
- $\varphi' \gg 1$, la réaction est fortement limitée par la diffusion interne.

Pour cette étude, nous avons assimilé la réactivité de l'ensemble des composés soufrés à celle du DBT. Le coefficient de diffusion effectif est calculé à partir de la relation suivante :

$$D_{eDBT} = \frac{\beta_p}{\tau_p} D_{mDBT}$$

où D_{mDBT} est le coefficient de diffusivité moyen du DBT dans le gazole (calculé à partir de la corrélation de Wilke and Chang), β_p la porosité intragranulaire (égale à 0,5) et τ_p la tortuosité (égale à 3). Les grains de catalyseur sont assimilés à des extrudés cylindriques de longueur 3 mm et diamètre 1 mm. La longueur caractéristique L du catalyseur est égale à $d_p/6$ ($2,5 \cdot 10^{-4}$ m pour un extrudé cylindrique de 1 mm de diamètre et 3 mm de long). Le Tableau III-10 montre des valeurs du module de Weisz calculées pour différentes conditions opératoires (340 °C, 45 bar, GOSR 1 %).

Tableau III-10: Récapitulatif des résultats de calcul de modules de Weisz (340 °C, 45 bar, GOSR 1 %).

Essai	SRGO004.12	SRGO004.13	SRGO004.14	SRGO004.15
Q_{GO} (mL.min ⁻¹)	1,50	1,00	0,40	1,25
C_{DBT} (mol.m ⁻³)	1,18	0,74	0,27	0,97
Conversion (%)	79,4	87,0	95,3	83,0
R_{app} (mol.s ⁻¹ .m ⁻³ _{cat})	0,0054	0,0039	0,0017	0,0047
ϕ'	0,09	0,10	0,12	0,09

On constate que les modules de Weisz obtenus sont compris entre 0,09 et 0,12. Nous sommes donc bien dans le domaine où le transfert de matière n'est pas limitant. De plus, en traçant l'évolution du module de Weisz en fonction de la conversion du DBT, on constate que l'ensemble de la gamme de conversion se trouve en régime chimique (cf. Figure III-16).

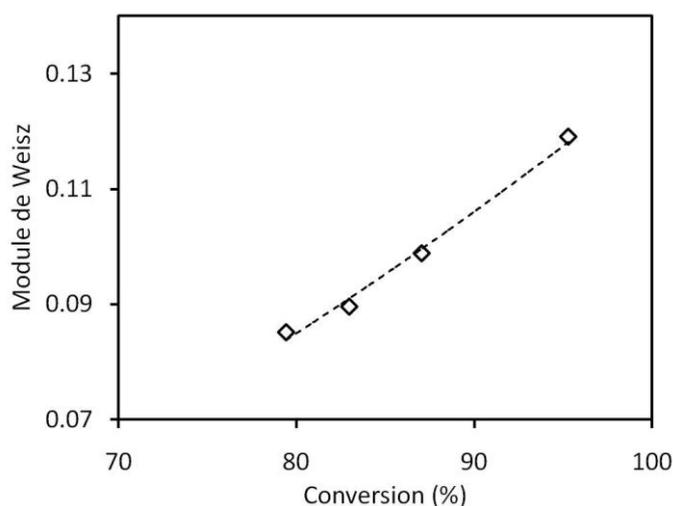


Figure III-16: Evolution du module de Weisz en fonction de la conversion, T= 340 °C, P= 45 bar et N= 1100 tr.min⁻¹.

III.10 Conclusion

Pour conclure ce chapitre, nous avons démontré que l'étude cinétique des réactions d'hydrotraitements sur un catalyseur commercial pouvait être réalisée dans des conditions satisfaisantes. Différentes validations ont pu ainsi être obtenues concernant des éléments du dispositif expérimental comme le réacteur Mahoney-Robinson ou des techniques analytiques pour l'analyse détaillée et par familles des différents effluents. Ainsi, nous pouvons garantir que l'étude cinétique a été réalisée en régime chimique et que l'incertitude analytique a été évaluée pour toutes les techniques.

Chapitre IV:
Etude cinétique des réactions
d'hydrotraitement

Chapitre IV : Etude cinétique des réactions d'hydrotraitement

IV.1 Introduction

A partir du dispositif expérimental présenté et validé dans le chapitre III, l'étude cinétique des réactions d'hydrotraitement (HDS, HDN, HDA) a été mise en œuvre dans le but de déterminer la relation entre les vitesses de réactions R_i et l'évolution de la composition :

$$R_i = f(C_i, C_{H_2}, C_{H_2S}, C_S, C_{ArO}, C_N, T)$$

Dans un premier temps, la validation de la méthodologie de cette étude cinétique a été effectuée. En effet, un des défis de cette étude réside dans l'utilisation de charges de différentes teneurs initiales en soufre pour couvrir une gamme de concentration allant de 1% à moins de 10 ppm. Ensuite, des bilans matières satisfaisants, des tests de reproductibilité où l'écart sur la teneur en soufre final est inférieur à 3 % et un suivi des points retours vérifiant l'absence de désactivation donne une grande confiance dans les résultats cinétiques.

En vue d'établir la relation entre vitesse et composition, nous avons fait varier différents paramètres opératoires comme la température, le temps de séjour (t), le rapport H_2/HC , la teneur en soufre initial de la charge ou la nature de la charge. Nous avons également dilué en entrée l' H_2 dans de l'azote ou encore réalisé des ajouts de molécules azotés pour étudier l'effet de ces composés sur les différentes réactions d'hydrotraitements. L'objectif est de faire varier de manière non corrélée les différentes concentrations afin de découpler au mieux les effets de compétition des réactifs et des produits de réactions.

En raison du très grand nombre de paramètres, il est impossible de découpler indépendamment chaque paramètre car il s'avère souvent impossible de maintenir simultanément constantes les autres concentrations. L'analyse des résultats cinétiques sous le seul angle de l'effet d'une variation d'une des conditions opératoires ne peut pas permettre de conclure sur les effets de compétitions en charge réelle. Elle permet néanmoins de donner des pistes pour la construction du modèle cinétique.

Par ailleurs, on peut dégager plusieurs problématiques liées à l'étude cinétique des réactions d'hydrotraitement :

- La confirmation en charge réelle de la contribution des deux voies d'HDS dans les cinétiques individuelles.
- L'étude détaillée de la cinétique des espèces très réfractaires (4,6-DMDBT) de l'HDS pour améliorer la description de l'HDS ultime.
- La comparaison de l'activité en HDN des molécules azotées à caractères basiques et acides.
- Déterminer les espèces les plus inhibitrices.

Enfin, au travers de cette étude nous montrerons la nécessité d'établir des modèles cinétiques pour comprendre les interactions complexes ayant cours au sein de l'hydrotraitement des gazoles.

IV.2 Reproductibilité des tests catalytiques

Pour réaliser l'étude cinétique des réactions d'hydrotraitement, il est nécessaire de contrôler la désactivation du catalyseur et la reproductibilité du test catalytique. Après chaque sulfuration d'un nouveau catalyseur, un test de référence à 340°C, $Q_{H_2}=1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $Q_{H_2}=200\text{NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ avec la charge SRGO 1% est lancé pour vérifier la reproductibilité de l'activation du catalyseur. Par ailleurs, au cours d'une campagne de test, un point retour est effectué environ tous les 4 à 5 jours permettant de contrôler l'activité du catalyseur. La Figure IV-1 montre un exemple de suivi de la conversion globale des points retours (conditions de référence) sur 3 campagnes consécutives (a, b et c) couvrant une durée totale de 2 mois. Notons qu'un total de 42 points de mesure cinétique est réalisé durant cette période. On définit la conversion en soufre total de la façon suivante :

$$\text{conversion (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

C_i : Concentration initiale en soufre total

C_f : Concentration finale en soufre total

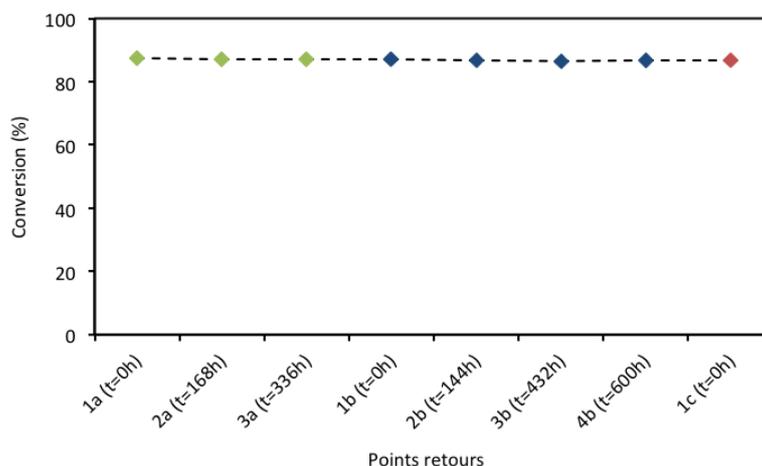


Figure IV-1: Evolution de la conversion de soufre total en fonction de la désactivation du catalyseur. Etude portée sur 3 chargements de catalyseur (vert, bleu, rouge) à 340°C, 45 bar, $H_2/HC=200$ et $\tau_c=0,32h$.

On observe une bonne reproductibilité de la conversion totale présentant une déviation standard de 0,33%.

Nous avons approfondi l'étude de la reproductibilité de nos tests catalytiques au travers d'analyses en CPG-SCD. Nous avons comparé l'incertitude liée à la mesure à celle liée à l'activité du catalyseur. La Figure IV-2 montre que la répartition des incertitudes en fonction de la concentration est du même type pour les tests de reproductibilité et de répétabilité de l'analyse. Nous en concluons donc que les tests catalytiques que nous avons menés offrent une reproductibilité satisfaisante pour réaliser une étude cinétique.

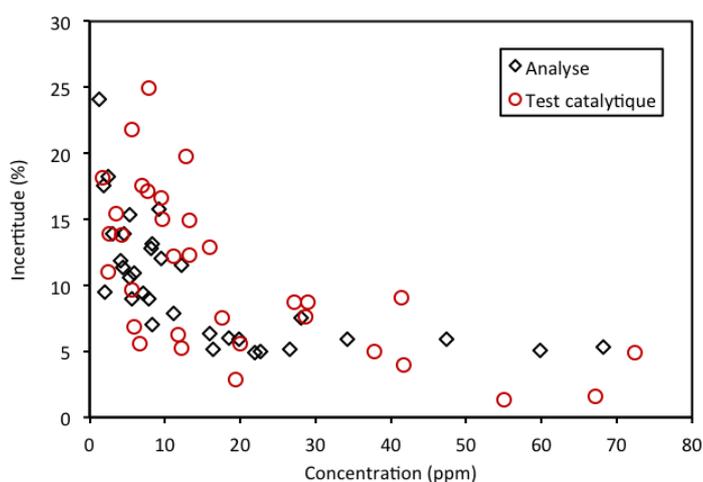


Figure IV-2 : Comparaison entre la déviation standard attribuée aux mesures analytiques (répétabilité sur 4 mesures d'un même échantillon) et la déviation standard liée au test catalytique dans son ensemble (répétabilité à partir des points retours dans la condition de référence).

IV.3 Etude de l'influence des conditions opératoires sur la cinétique des réactions d'HDT

Dans cette partie, nous allons étudier l'impact de la modification des conditions opératoires sur la cinétique des réactions d'HDT. Pour faire varier les concentrations liquides en gaz, nous avons réalisé des essais à différents ratios H_2/HC pour l' H_2S et des dilutions dans l'azote pour l' H_2 .

IV.3.1 Etude de l'influence de la température

IV.3.1.1 Evolution des concentrations en H_2 et H_2S

Plusieurs tests catalytiques ont été effectués afin d'étudier l'influence de la température sur les vitesses d'hydrotraitement. Les conditions opératoires qui furent utilisées sont les suivantes :

Tableau IV-1: Conditions opératoires des essais catalytiques pour étudier l'influence de la température sur la charge SRGO 1%.

H_2/HC	100
P (bar)	45
N ($tr.min^{-1}$)	1100
N_2/H_2	0
τ_c (h)	[0,22 : 0,81]
T ($^{\circ}C$)	[320; 340; 360; 380]

La modification de la température entraîne aussi la modification des autres paramètres opératoires tels que la concentration liquide en H_2 et H_2S (cf. Tableau IV-2). On peut noter une forte variation de la teneur en H_2S avec un écart d'un facteur 2 au maximum (34,6 et 88,9). On constate une augmentation de la concentration liquide en H_2S lorsque la température croît avec un maximum à $360^{\circ}C$, celle-ci étant plus faible à $380^{\circ}C$. Ceci est le résultat de la combinaison de plusieurs effets antagonistes : une activité en HDS qui croît avec la température (conversion plus élevée entraînant un flux sortant d' H_2S plus important), une diminution de la solubilité de H_2S et de la masse volumique du gazole avec la température. En revanche, la concentration en H_2 varie peu

avec la température, avec près de 10% de fluctuation maximale (augmentation de la solubilité de H₂ et diminution de la masse volumique du gazole). Une plus forte consommation d'H₂ à haute température peut également l'expliquer car les réactions d'hydrotraitement sont globalement favorisées par une hausse de la température [17,65]. Rappelons néanmoins que les réactions d'HDA sont limitées à très haute température l'HDA [26].

Tableau IV-2 : Evolution des concentrations liquides en H₂ et H₂S en fonction de la température et du temps de séjour pour la charge SRGO à 1 % de soufre initial (45 bar, H₂/HC = 100).

T (°C)	C_{H2} (mol.m⁻³)	C_{H2S} (mol.m⁻³)
320	234,5	34,6
	231,1	48,5
	229,2	56,1
340	227,9	48,8
	227,4	50,7
	226,5	54,0
	225,6	57,3
	223,4	65,1
360	221,8	49,3
	216,0	67,6
	214,1	73,4
	209,2	88,9
380	210,2	54,7
	208,4	59,8
	208,1	60,7
	206,3	65,4

IV.3.1.2 Vitesse globale de réaction d'HDS

Les vitesses de réaction d'hydrotraitement pour l'HDS du soufre total peuvent être décrites simplement par une loi puissance d'ordre n. L'expression de cette loi puissance est la suivante :

$$R_i = kC_i^n$$

Les résultats cinétiques obtenus pour les vitesses d'hydrodésulfuration globales sont représentés sur la Figure IV-3 et le Tableau IV-3.

Tableau IV-3: Données cinétiques de L'HDS globale pour T (°C) = [320; 340; 360; 380] (45 bar, H₂/HC = 100).

T (°C)	320	340	360	380
Ordre n	1,39	1,04	0,94	1,00
k _n (mol ¹⁻ⁿ .m ³ⁿ .h ⁻¹ .kg _{cata} ⁻¹)	0,0011	0,0119	0,0392	0,0553

L'énergie d'activation apparente est estimée pour l'HDS du soufre total à 128,5 kJ.mol⁻¹ dans l'ordre de grandeur de la littérature avec ce type d'approche globale. La Figure IV-3 et le Tableau IV-3 montrent que la cinétique globale d'hydrodésulfuration suit un ordre global proche du premier ordre excepté à 320 °C où la puissance n est trouvée égale à 1,4. Cet ordre global est la résultante de toutes les cinétiques individuelles et qui dépend de nombreux paramètres comme le réacteur. En effet, on rapporte pour les réacteurs trickle-bed un ordre global compris entre 1,5 et 1,7 pour l'HDS des gazoles SRGO et jusqu'à 2,2 pour les charges plus lourdes. Fongarland (2003) [23] avait constaté une diminution de cet ordre apparent en étudiant l'HDS d'un gazole SRGO dans un autre type de réacteur Mahoney-Robinson avec un ordre qui tend vers 1 aux plus hautes températures.

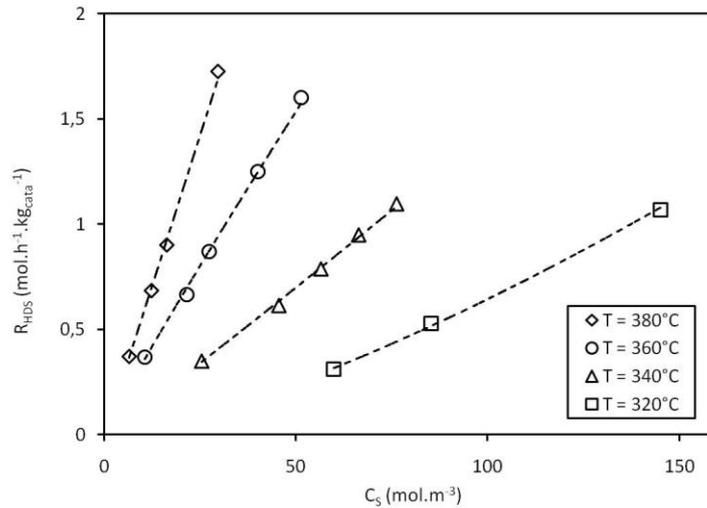


Figure IV-3: Influence de la température sur la vitesse d'HDS globale. (P = 45 bar, H₂/HC = 100, SRGO 1 %).

IV.3.1.3 Vitesse d'HDS des composés soufrés individuels

L'étude approfondie de l'influence de la température sur la cinétique de l'HDS a été menée sur les espèces typiques que sont le DBT, le 4-MDBT et le 4,6-DMDBT (cf. Figure IV-4, Figure IV-5 et Figure IV-6). L'augmentation de la température de réaction accroît l'activité catalytique en hydrodésulfuration de l'ensemble des espèces.

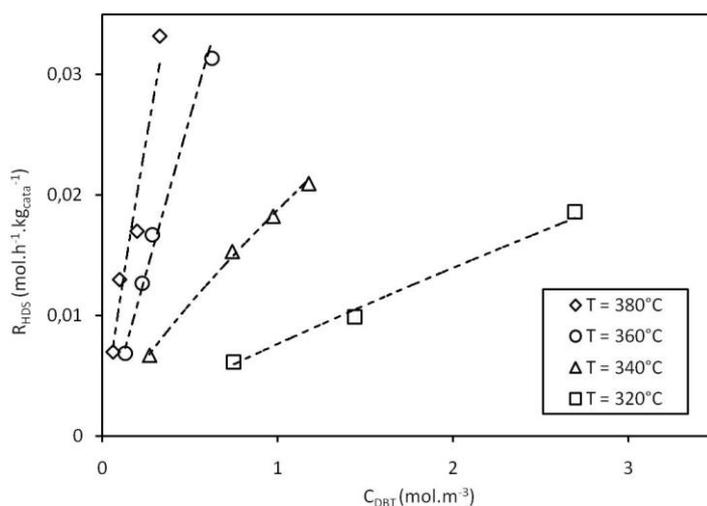


Figure IV-4: Influence de la température sur la vitesse d'HDS du DBT (P = 45 bars H₂/HC = 100, SRGO 1 %).

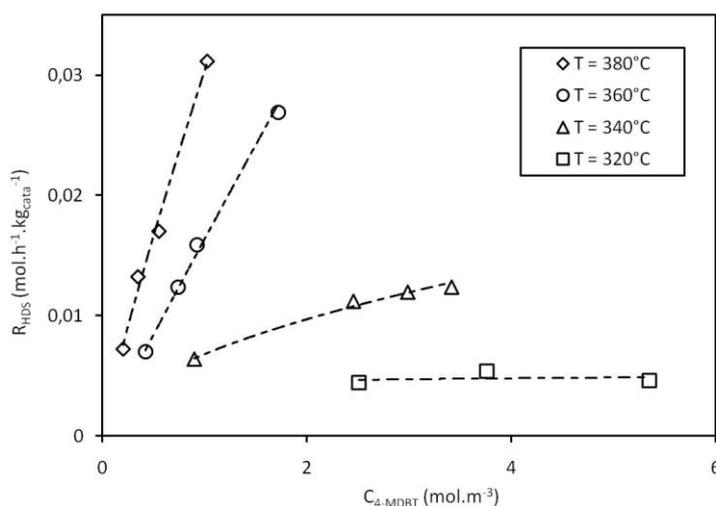


Figure IV-5: Influence de la température sur la vitesse d'HDS du 4-MDBT (P = 45 bar, H₂/HC = 100, SRGO 1 %).

La vitesse de désulfuration 4,6-DMDBT devient plus importante à haute température et l'ordre apparent de la réaction tend vers 1 à mesure que la température croît (voir Figure IV-6). On observe pour le 4-MDBT et le 4,6-DMDBT un ordre apparent proche de 0 à 320°C. Ce constat indique que l'hydrodésulfuration de ces espèces est totalement inhibée à faible température par celle des autres espèces soufrées plus actives.

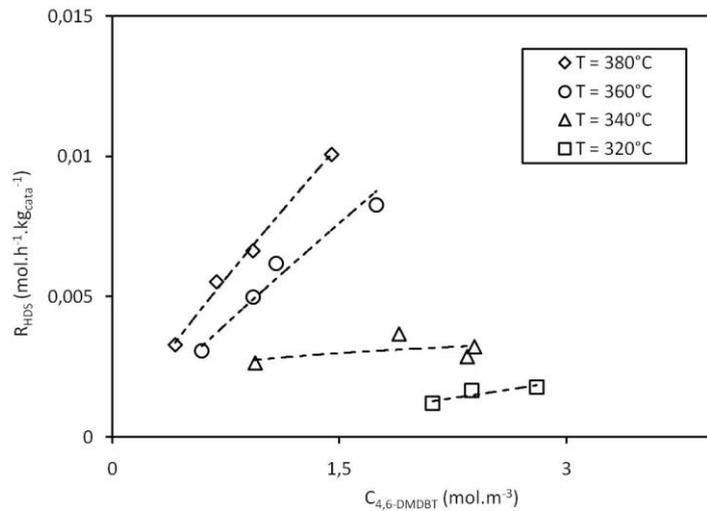


Figure IV-6: Influence de la température sur la vitesse d'HDS du 4,6-DMDBT (P = 45 bar, H₂/HC = 100, SRGO 1 %).

Tableau IV-4: Constantes de pseudo premier ordre à haute température et énergies d'activation de l'HDS des espèces DBT, 4-MDBT et 4,6DMDBT obtenus dans le SRGO1% à 45bar et H₂/HC=100.

T (°C)	k (m ³ .h ⁻¹ .kg _{cata} ⁻¹)		Ea (kJ.mol ⁻¹)
	360	380	
DBT	0,0518	0,0993	137,3
4-MDBT	0,0161	0,0313	184,3
4,6-DMDBT	0,0051	0,0072	144,6

On obtient l'ordre de réactivité classique de l'HDS avec :

$$DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT \text{ (cf. Tableau IV-4)}$$

On retrouve des énergies d'activation dans la gamme des valeurs reportées dans la littérature.

IV.3.1.4 Vitesse d'HDN de l'azote total

Nous avons étudié l'influence de la température sur l'HDN globale. La Figure IV-7 présente les résultats de l'HDN globale pour 3 températures. Une augmentation de la température entraîne une augmentation de l'activité catalytique de l'HDN globale [82] (cf. Figure IV-7).

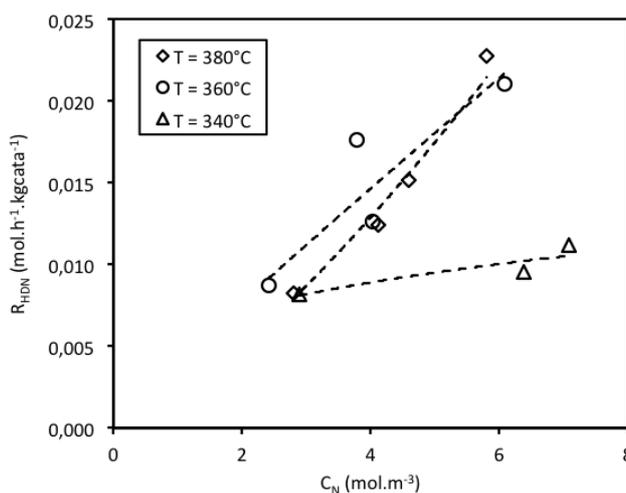


Figure IV-7: Influence de la température sur la vitesse d'HDN de l'azote total ($P = 45$ bar, $H_2/HC = 100$, SRGO 1 %).

Les ordres apparents obtenus sont compris entre 0,3 et 1,4 (cf. Tableau IV-5). L'évolution des ordres apparents avec la température montre un changement important des effets de compétition sur l'HDN qui sera confirmée par l'évolution de la vitesse de réaction des familles d'azotés.

Tableau IV-5: Données cinétiques de L'HDN globale pour T (°C) = [340; 360; 380] (45 bar, $H_2/HC = 100$).

T (°C)	340	360	380
Ordre n	0,29	0,93	1,37
k_n (mol ¹⁻ⁿ .m ³ⁿ .h ⁻¹ .kg _{cata} ⁻¹)	0,0059	0,0040	0,0019

IV.3.1.5 Vitesse d'HDN des pseudo-familles d'azotés

L'étude de l'influence de la température sur l'HDN a été étendue aux pseudo-familles d'azotés. Le but est de comparer l'impact de la température sur l'HDN de molécules azotées suivant si celles-ci sont plus ou moins réfractaires. Les quinoléines et les acridines + carbazoles suivent la

même tendance en HDN que celle observée pour la teneur globale en azote (cf. Figure IV-8 et Figure IV-9).

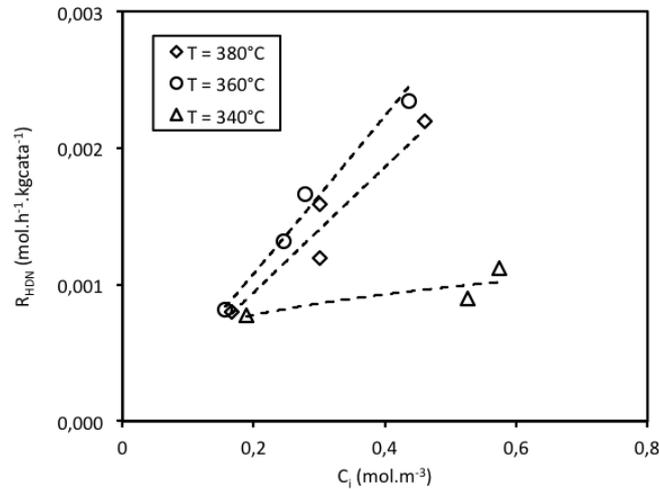


Figure IV-8: Influence de la température sur l'HDN des quinoléines ($P = 45$ bar, $H_2/HC = 100$, SRGO 1 %).

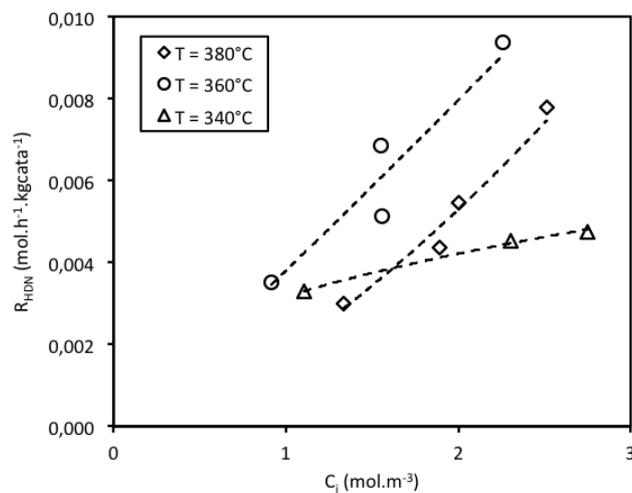


Figure IV-9: Influence de la température sur l'HDN des acridines+carbazoles ($P = 45$ bar, $H_2/HC = 100$, SRGO 1 %).

En effet, des maxima d'activité en HDN sont présents autour de 360°C. En revanche, l'activité en HDN des benzacridines continue de croître à mesure que la température augmente (cf. Figure IV-10).

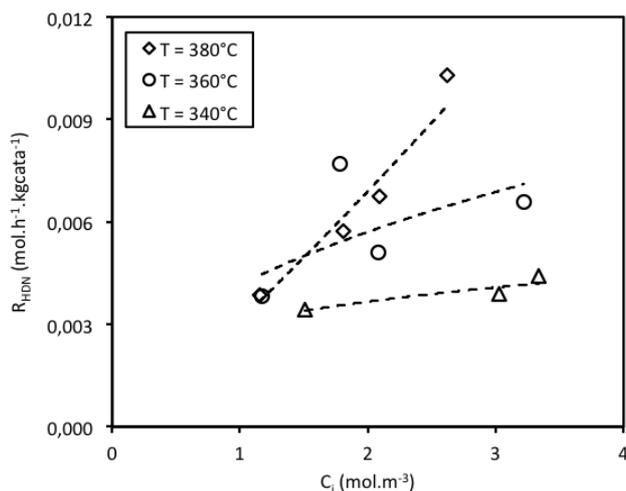


Figure IV-10: Influence de la température sur l'HDN des benzacridines (P = 45 bar, H₂/HC = 100, SRGO 1 %).

Ainsi, suivant la température on a deux ordres de réactivités des pseudo-familles azotées (cf. Tableau IV-6) :

A 360°C on a Quinoléines > Acridines+Carbazoles > Benzacridines

A 380°C on a Quinoléines > Benzacridines > Acridines+Carbazoles

De nombreux auteurs ont montré que l'H₂S jouait un rôle important en temps que réactif dans les mécanismes de l'HDN. Or à 380°C, la concentration en H₂S étant moins élevée qu'à 360°C, la présence de maxima d'activité en HDN pour certaines pseudo-familles azotées peut être attribuée à un déficit d'H₂S.

Tableau IV-6: Constantes de pseudo premier ordre à haute température et énergies d'activation de l'HDN des espèces Quinoléines, Acridines+Carbazoles et Benzacridines obtenus dans le SRGO1% à 45bar et H₂/HC=100.

T (°C)	k (m ³ .h ⁻¹ .kgcat ⁻¹)	
	360	380
Quinoléines	0,0055	0,0047
Acridines+Carbazoles	0,0040	0,0027
Benzacridines	0,0026	0,0035

IV.3.1.6 Vitesse d'HDA des familles d'aromatiques

Les réactions d'hydrogénation des aromatiques sont équilibrées et potentiellement limitées thermodynamiquement. En faisant varier la température entre 320°C et 380°C, nous avons voulu atteindre l'équilibre thermodynamique afin d'en rendre compte dans l'élaboration du modèle cinétique. Les résultats de l'étude de l'impact de la température sur la conversion nette (cf. Annexe X) des aromatiques sont présentés pour les 3 familles d'aromatiques (cf. Figure IV-11, Figure IV-12, Figure IV-13).

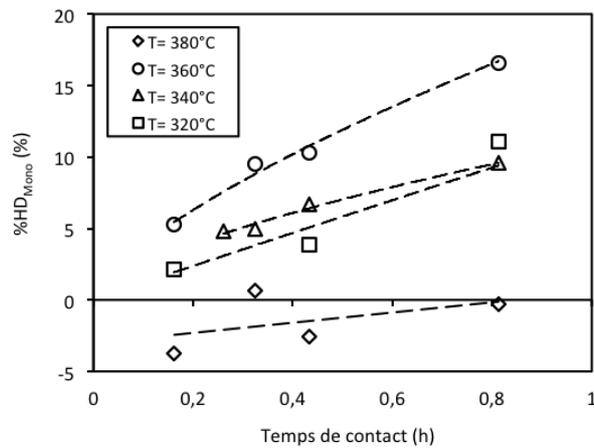


Figure IV-11: Influence de la température sur la conversion nette des monoaromatiques (P = 45 bar, H₂/HC = 100, SRGO 1 %).

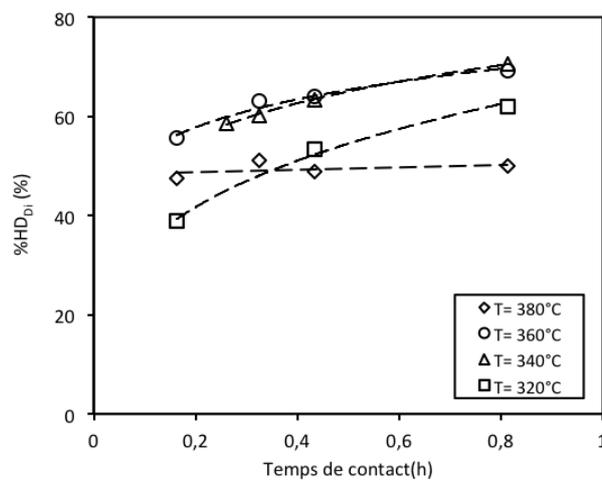


Figure IV-12: Influence de la température sur la conversion nette des diaromatiques (P = 45 bar, H₂/HC = 100, SRGO 1 %).

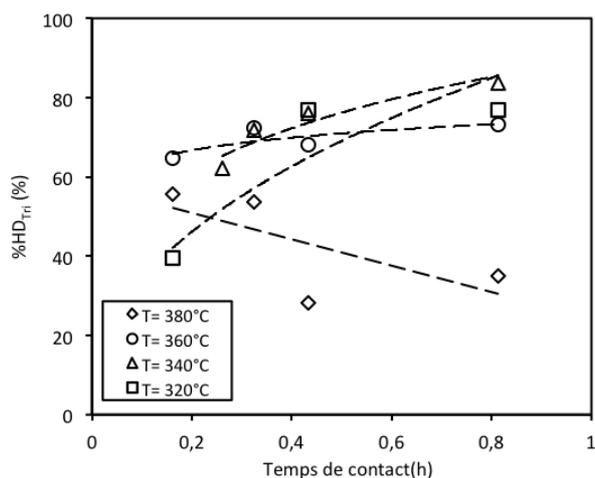


Figure IV-13: Influence de la température sur la conversion nette des triaromatiques (P = 45 bar, H₂/HC = 100, SRGO 1 %).

On observe deux phénomènes sur les Figure IV-11, Figure IV-12 et Figure IV-13:

- La présence d'un maximum de conversion des aromatiques entre 340°C et 380°C
- L'indépendance de la conversion en diaromatiques à 380°C et des triaromatiques à 360°C vis-à-vis du temps de contact

Ces observations caractérisent d'une part que sur la plage de température comprise entre 340°C et 380°C, la thermodynamique devient défavorable à l'hydrogénation des aromatiques et d'autre part, que la réaction d'HDA des triaromatiques est à l'équilibre thermodynamique à 360°C et celle des diaromatiques à 380°C.

IV.3.2 Etude de l'influence des concentrations de H₂ et H₂S

IV.3.2.1 Méthodes de modification des concentrations liquides en gaz

Afin de faire varier la concentration liquide en H₂ et H₂S, des essais catalytiques à différents ratios de débit d'hydrogène sur hydrocarbure (H₂/HC) ont été menés ainsi que des dilutions en entrée de l'H₂ par du N₂. Les tests pour étudier l'impact de la variation du rapport H₂/HC et les études de dilutions H₂ avec N₂ ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

Tableau IV-7: Conditions opératoires des essais catalytiques pour étudier l'influence des rapports H₂/HC et N₂/H₂ sur la charge SRGO 1%.

	Etude du rapport H ₂ /HC	Etude de la dilution de H ₂ dans N ₂
H ₂ /HC	[100 ; 150 ; 200]	100
P (bar)	45	45
N (tr.min ⁻¹)	1100	1100
N ₂ /H ₂	0	[0 ; 1/3 ; 1]
τ _c (h)	[0,16 ; 0,81]	[0,16 ; 0,81]
T (°C)	340	340

L'évolution de la concentration en sortie de réacteur en H₂ et H₂S dissous dans le gazole est représentée sur la Figure IV-14 et la Figure IV-15. Il apparaît que la concentration liquide en H₂ dissous n'est que très faiblement influencée par le rapport H₂/HC (moins de 5 % de variation). En revanche, la concentration liquide en H₂S dissous varie de 50% ce qui permet, à iso température, d'obtenir une sensibilité suffisante pour étudier son influence sur la cinétique d'hydrodésulfuration. Pour étudier l'influence de l'H₂ sur les cinétiques, nous avons donc complété notre campagne avec des dilutions du débit entrant d'hydrogène par l'azote. Il a été ainsi possible d'obtenir une variation de plus de 50% de la concentration liquide en H₂ dissous comme l'indique la Figure IV-14. Par contre, comme la teneur d'H₂S dépend directement de la conversion totale en HDS, la concentration en H₂S varie également.

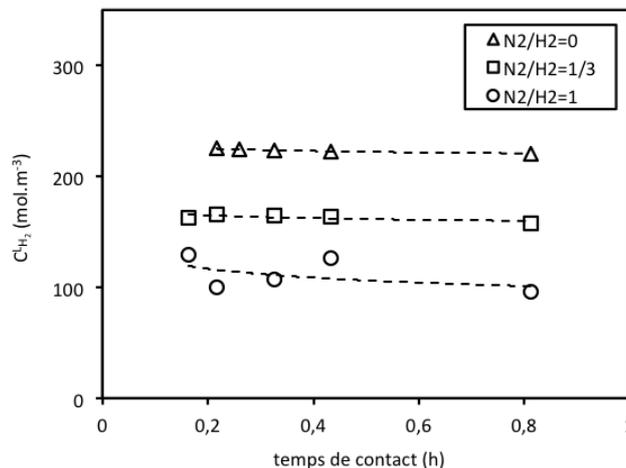


Figure IV-14: Influence du rapport N₂/H₂ sur la concentration liquide en H₂ dissous (340 °C, 45 bar, SRGO 1%, H₂/HC=100).

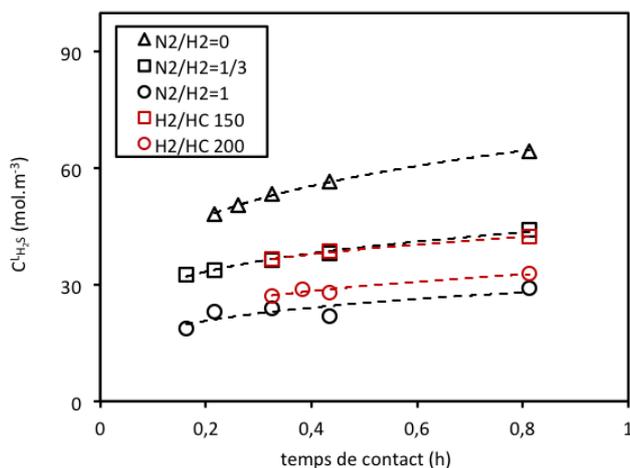


Figure IV-15 : Evolution de la concentration liquide en H_2S pour différents ratios H_2/HC et N_2/H_2 (340 °C, 45 bar, SRGO 1%).

IV.3.2.2 Etude de l'influence de la concentration en H_2S

En faisant varier le ratio H_2/HC , il a été possible de modifier la teneur en H_2S tout en maintenant constante la concentration en H_2 . L'étude a porté sur les 3 rapports de débit d'hydrogène sur hydrocarbure différents présentés dans cette partie.

IV.3.2.2.1 Influence de la concentration en H_2S sur la vitesse d'HDS du soufre total

La Figure IV-16 montre que l'on a une diminution de l'activité catalytique en HDS globale avec la baisse du rapport H_2/HC . Cette diminution d'activité catalytique correspond à une augmentation de la quantité d' H_2S dissous (cf. Figure IV-15). Il est communément admis que l'adsorption compétitive de l' H_2S sur les sites catalytiques entraîne une perte d'activité réversible du catalyseur [125]. En diminuant la teneur en H_2S , l'activité catalytique initiale est intégralement récupérée. Les modalités de cette inhibition sur les différents types de sites actifs en HDS (σ et τ) ont longtemps été discutées. En raisonnant sur l'hydrodésaromatisation des diaromatiques, nous pouvons étudier l'adsorption de l' H_2S sur les seuls sites τ du catalyseur (cf. Figure IV-17).

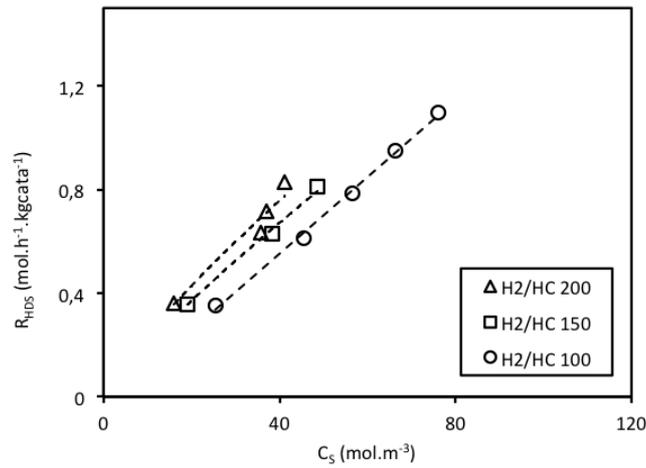


Figure IV-16: Influence du rapport H_2/HC sur la vitesse d'HDS globale (340 °C, 45 bar, SRGO 1%).

IV.3.2.2.2 Influence sur l'HDA des aromatiques

La Figure IV-17 montre un impact très faible du rapport H_2/HC sur la conversion nette en diaromatiques. Nous avons observé les mêmes phénomènes pour les mono- et tri- aromatiques. Ainsi, l'augmentation de la concentration liquide en H_2S n'induit qu'une très faible inhibition de l'HDA des diaromatiques. Les sites σ n'intervenant pas dans la réaction d'hydrodésaromatisation, seule l'adsorption de l' H_2S sur les sites τ peut conduire à une inhibition de l'HDA par l' H_2S . Ainsi, on peut en déduire que l' H_2S ne s'adsorbe que très peu sur les sites hydrogénant du catalyseur ce qui est en accord avec les résultats de Sapre et al. [98].

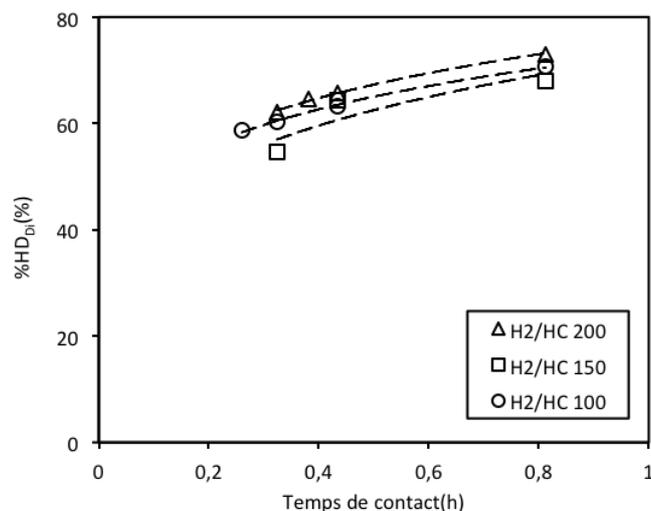


Figure IV-17: Influence du rapport H_2/HC sur la conversion nette des diaromatiques (340 °C, 45 bar, SRGO 1%).

IV.3.2.2.3 Influence sur l'HDS des composés individuels

Nous proposons de nous intéresser à l'influence de l'H₂S sur la cinétique des espèces typiques de la réactivité de l'HDS (DBT, 4-MDBT et 4,6-DMDBT). Les figures ci-dessous présentent les résultats de l'étude l'impact de l'H₂S sur la vitesse d'HDS de ces trois molécules sulfurées de référence.

Les Figure IV-18 et Figure IV-19 montrent que les réactions d'hydrodésulfuration du DBT et 4-MDBT sont inhibées par l'H₂S. Ce qui indique une contribution de la voie de désulfuration directe (DDS) pour l'HDS de ces deux espèces. En outre, on observe un maximum d'activité en HDS pour un rapport hydrogène sur hydrocarbure proche de 150 qui n'était pas présent en HDS globale. La cinétique globale de l'HDS ne peut rendre compte en détails des dépendances à l'H₂S. En effet, il est admis qu'une concentration minimale en H₂S dans le réacteur permet d'entretenir le niveau optimal d'activité du catalyseur [65].

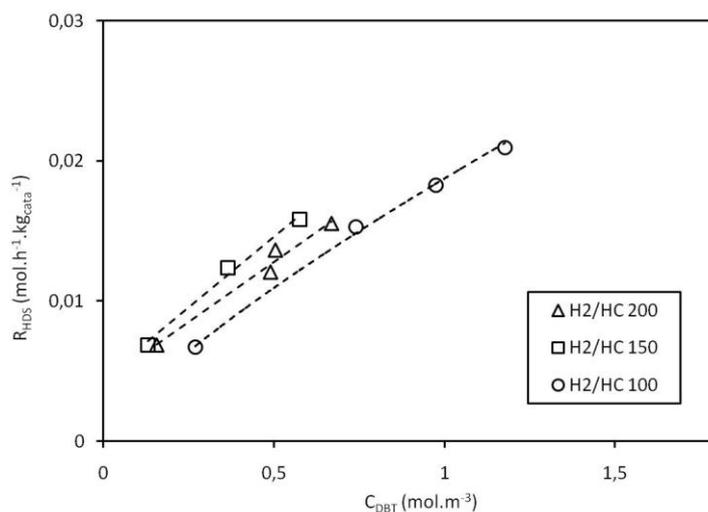


Figure IV-18: Influence du rapport H₂/HC sur la vitesse d'HDS du DBT (340 °C, 45 bar, SRGO 1%).

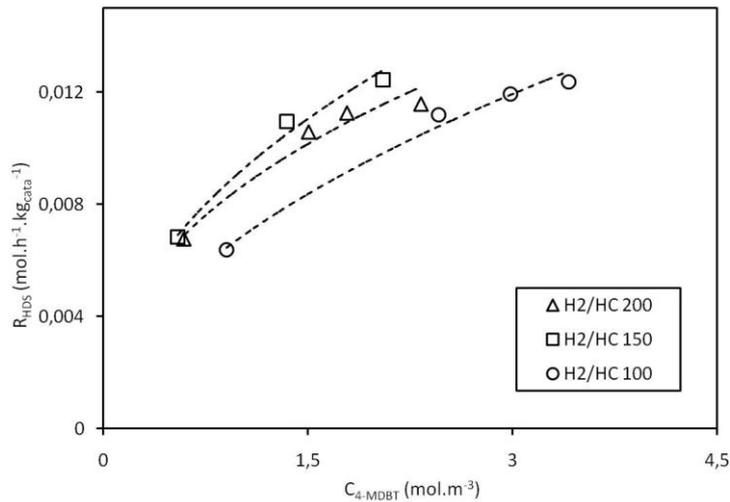


Figure IV-19: Influence du rapport H₂/HC sur la vitesse d'HDS du 4-MDBT (340 °C, 45 bar, SRGO 1%).

On constate que l'H₂S n'inhibe quasiment pas l'hydrodésulfuration du 4,6-DMDBT pour cette gamme de concentrations (voir Figure IV-20). En s'appuyant sur les résultats de l'HDA des diaromatiques, on peut déduire que l'HDS du 4,6-DMDBT se réalise essentiellement via la voie HYD de l'HDS. En effet, Egorova et Prins [19] ont montré sur molécule modèle que l'hydrodésulfuration du 4,6-DMDBT est réalisée principalement par la voie hydrogénante (HYD) en raison de la gêne stérique des méthyls en position beta du soufre. Ainsi, nous confirmons en charge réelle que l'H₂S n'inhibe pas de la même manière les deux voies de l'HDS.

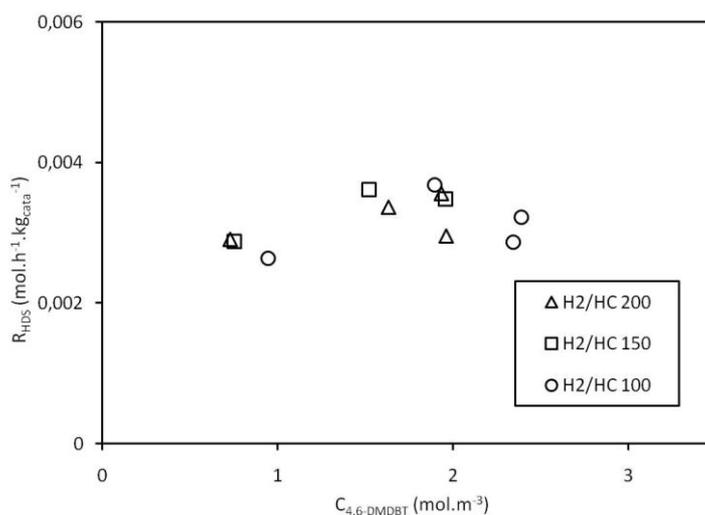


Figure IV-20: Influence du rapport H₂/HC sur la vitesse d'HDS du 4,6-DMDBT (340 °C, 45 bar, SRGO 1%).

IV.3.2.2.4 Influence de la concentration en H₂S sur l'HDN de l'azote total

Nous avons aussi étudié l'impact d'une modification de la teneur en H₂S sur l'HDN. En effet, il a été reporté dans la littérature par certains auteurs un comportement particulier de la cinétique d'HDN vis-à-vis de l'H₂S.

La Figure IV-21 montre un maximum d'activité de l'HDN globale pour un ratio H₂/HC voisin de 150. Ce ratio H₂/HC correspond à une pression partielle de sulfure d'hydrogène de 2,5bar. Diverses études cinétiques rapportent l'effet promoteur de l'H₂S sur l'HDN sous certaines conditions [38,43,115]. Certains auteurs ont constaté des maxima d'activité d'HDN pour des pressions partielles d'H₂S de 1bar et une pression totale de 35bar [32,122]. De la même façon que pour la température, la teneur en H₂S n'entraîne pas de modification de l'activité en HDN à basse concentration. Par ailleurs, nous avons observé les mêmes tendances vis-à-vis de l'H₂S pour l'HDN des pseudo-familles azotées que pour l'azote global.

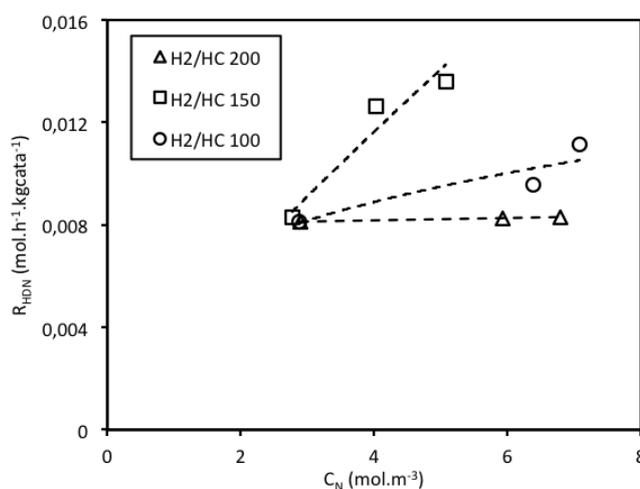


Figure IV-21: Influence du ratio H₂/HC sur la vitesse d'HDN globale (340 °C, 45 bar, SRGO 1%).

IV.3.2.3 Etude de l'influence de la concentration en H₂

Nous avons étudié l'impact de la modification de la concentration liquide en H₂ sur la cinétique des réactions d'hydrotraitement. Cette étude a été rendue possible par les essais de dilutions dans l'azote entraînant conjointement une diminution de la teneur en H₂ et H₂S quand le rapport N₂/H₂ augmente.

IV.3.2.3.1 Influence sur la vitesse d'HDS globale

On constate une faible diminution de l'activité catalytique pour l'hydrodésulfuration avec l'augmentation du ratio N_2/H_2 correspondant à une diminution de la concentration liquide en H_2 et H_2S (cf. Figure IV-22). Si la diminution de la concentration en H_2S est favorable à l'HDS pour certains composés soufrés (voie de désulfuration directe) vu dans la partie IV.3.2.2, nous observons ici plus l'effet de la diminution de la concentration en H_2 qui favorise les réactions d'hydrotraitements en général. Dans le but de mieux distinguer les deux voies de l'HDS, nous avons étudié plus en détail les effets de la couverture en H_2 sur les cinétiques individuelles. En effet, la voie HYD passant par des intermédiaires partiellement hydrogénées nécessite un plus grand apport en H_2 que la voie DDS.

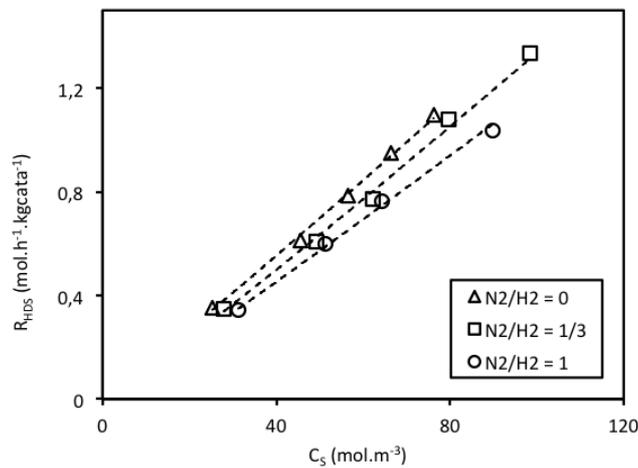


Figure IV-22: Influence du rapport N_2/H_2 sur la vitesse d'HDS globale fonction de la concentration en soufre total (340 °C, 45 bar, SRGO 1 %, $H_2/HC=100$).

IV.3.2.3.2 Influence sur la vitesse d'HDS des composés soufrés individuels

La Figure IV-23 montre que pour les conditions opératoires utilisées, la vitesse d'hydrodésulfuration du DBT est indépendante de la concentration en H_2 dissous. On rappelle que cette concentration varie d'un facteur 2 entre $N_2/H_2=0$ et $N_2/H_2=1$. Cela indique que l'on a une pression partielle P_{H_2} de 20 bar. Au niveau cinétique, on peut interpréter cette non-dépendance comme un ordre global apparent proche de 0 par rapport à l' H_2 pour la voie de désulfuration directe (principale contribution à l'HDS du DBT).

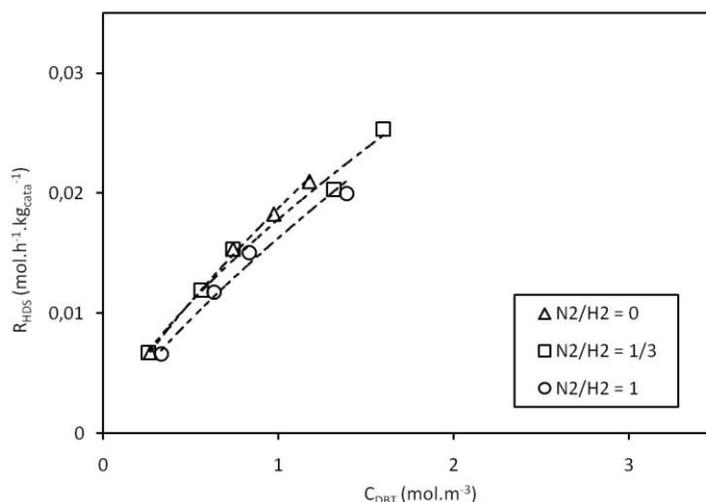


Figure IV-23: Influence du rapport N_2/H_2 sur la vitesse d'HDS du DBT (340 °C, 45 bar, SRGO 1 %, $H_2/HC=100$).

La Figure IV-24 montre une légère influence de la concentration en H_2 dissous sur la vitesse d'hydrodésulfuration du 4-MDBT. En ce qui concerne le 4,6-DMDBT, la Figure IV-25 met en avant une influence plus marquée. La vitesse d'hydrodésulfuration du 4,6-DMDBT se retrouve divisée par deux lorsque la concentration en H_2 dissous est divisée par deux. Or, nous avons mis en évidence que le 4,6-DMDBT était principalement désulfurée par la voie HYD. Cela indique qu'il y a un ordre apparent par rapport à l' H_2 positif non nul pour la voie hydrogénante.

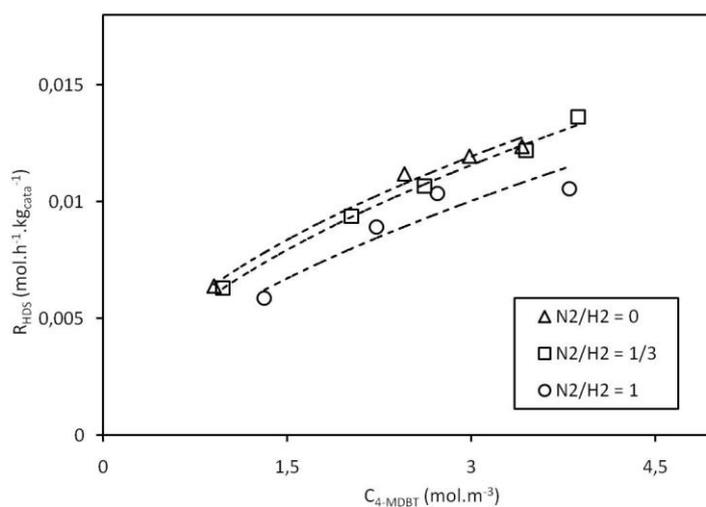


Figure IV-24: Influence du rapport N_2/H_2 sur la vitesse d'HDS du 4-MDBT (340 °C, 45 bar, SRGO 1 %, $H_2/HC=100$).

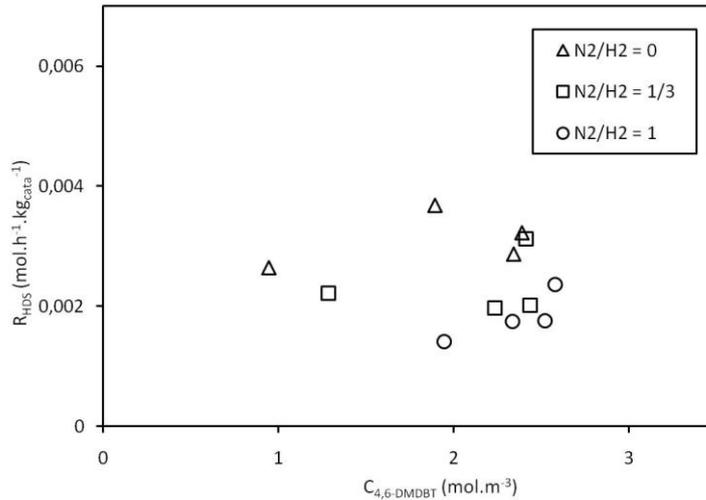


Figure IV-25: Influence du rapport N₂/H₂ sur la vitesse d'HDS du 4,6-DMDBT (340 °C, 45 bar, SRGO 1 %, H₂/HC=100).

En complément, de l'étude de l'impact de l'H₂ sur les pseudo familles soufrées, on a obtenu que les BTs ne dépendent aucunement de la concentration en H₂ (cf. Figure IV-26).

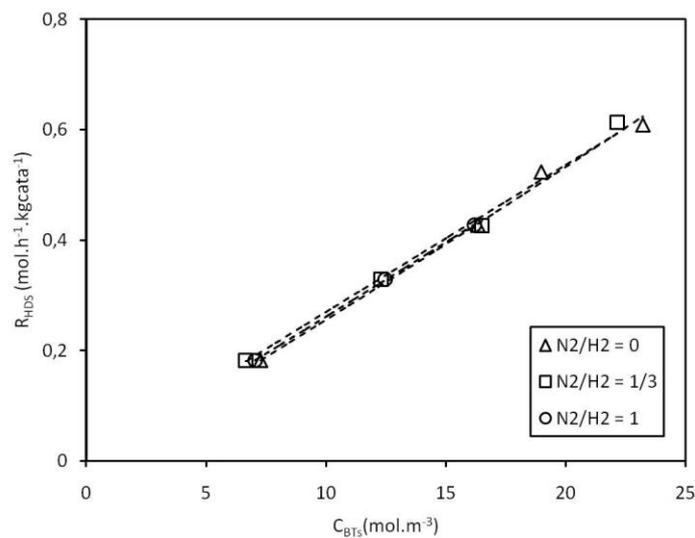


Figure IV-26: Influence du rapport N₂/H₂ sur la vitesse d'HDS des BTs (340 °C, 45 bar, SRGO 1 %, H₂/HC=100).

La famille des BTs est reconnue comme étant essentiellement désulfurée par la voie DDS. Ainsi, on confirme que l'on aurait un ordre apparent proche de 0 par rapport à l'H₂ pour la voie DDS.

IV.3.2.3.3 Influence sur la vitesse d'HDA des aromatiques

Les composés aromatiques sont hydrodésaromatisés pour conduire à des composés partiellement voire totalement hydrogénés. La stœchiométrie des réactions d'HDA vis-à-vis de l' H_2 varie entre 2 et 3. Nous avons donc étudié l'impact de la concentration en H_2 sur la cinétique de l'HDA des 3 familles d'aromatiques.

La conversion nette des monoaromatiques est peu affectée par la diminution de la concentration en H_2 voire indépendante pour les faibles temps de contact (cf. Figure IV-27). Ce constat s'explique par la plus faible réactivité des monoaromatiques vis-à-vis des autres familles d'aromatiques.

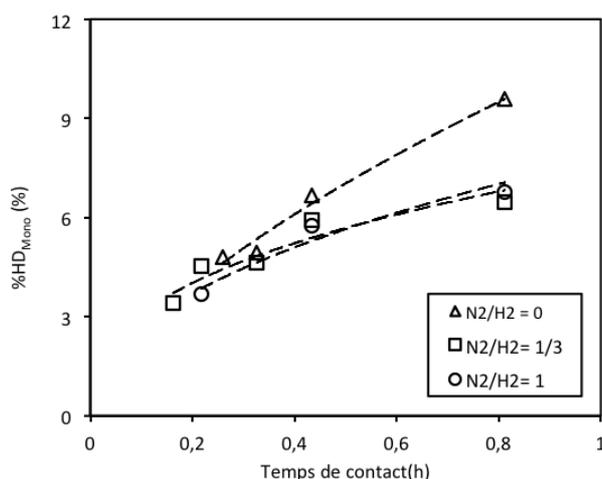


Figure IV-27: Influence du rapport N_2/H_2 sur la conversion nette des monoaromatiques (340 °C, 45 bar, SRGO 1 %, $H_2/HC=100$).

La conversion nette des diaromatiques et des triaromatiques décroît fortement lorsque le rapport N_2/H_2 croît (cf. Figure IV-28 et Figure IV-29). Or, l'augmentation du rapport N_2/H_2 se traduit par une diminution de la concentration en H_2 dissous et H_2S dissous (cf. Figure IV-14 et Figure IV-15). Par ailleurs, il a été établi dans la partie IV.3.2.2 que la réaction de l'HDA n'était pas inhibée par l' H_2S . Ainsi, la variation du rapport N_2/H_2 dans le cas de l'HDA ne traduit que l'influence de la modification de la concentration en H_2 . Il n'est donc pas étonnant que la cinétique d'HDA soit dépendante de la concentration en H_2 avec un ordre global positif par rapport à l' H_2 .

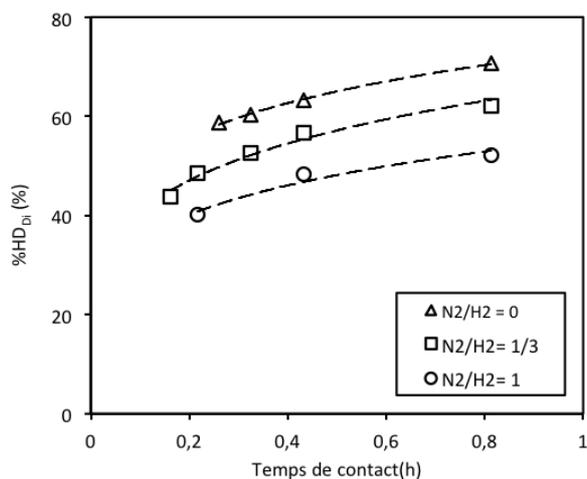


Figure IV-28: Influence du rapport N_2/H_2 sur la conversion nette des diaromatiques (340 °C, 45 bar, SRGO 1 %, $H_2/HC=100$).

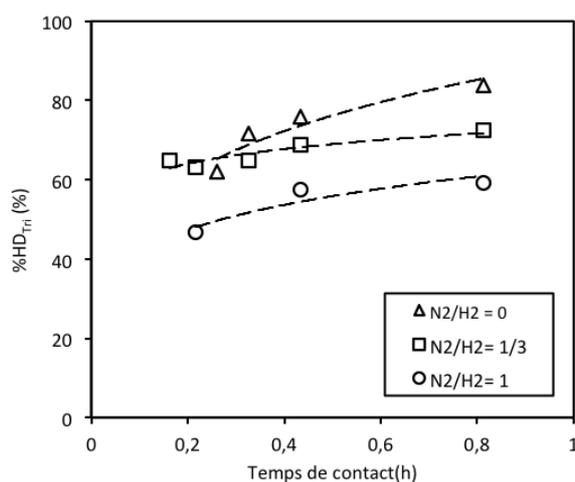


Figure IV-29: Influence du rapport N_2/H_2 sur la conversion nette des triaromatiques (340 °C, 45 bar, SRGO 1 %, $H_2/HC=100$).

IV.3.2.3.4 Influence sur la vitesse d'HDN de l'azote total

Il est établi que l'HDN des composés azotés nécessite une première hydrogénation des noyaux aromatiques pour permettre la rupture de la liaison C-N. Nous avons donc étudié la dépendance de la cinétique de l'HDN globale vis-à-vis de l' H_2 (cf. Figure IV-30).

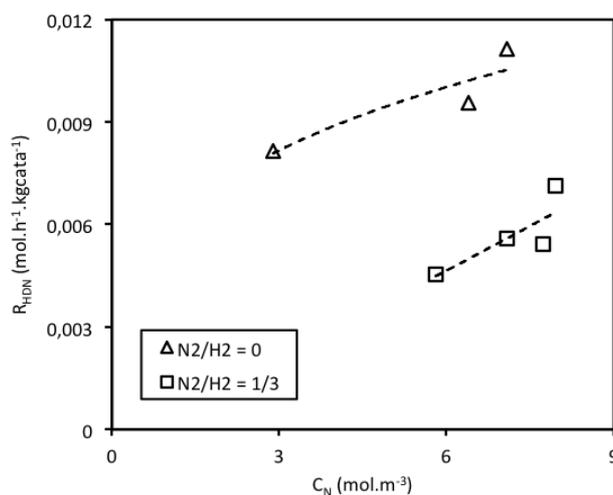
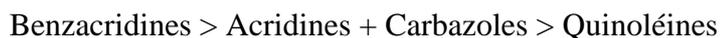


Figure IV-30: Influence du ratio N_2/H_2 sur la vitesse d'HDN globale (340 °C, 45 bar, SRGO 1 %, $H_2/HC=100$).

On remarque une très forte dépendance de la vitesse d'HDN globale à la concentration d' H_2 . En effet, les vitesses d'HDN globale sont divisées par 2 pour des concentrations en H_2 diminuées de 25%. Cet écart plus important que pour les diaromatiques peut s'expliquer par des effets de compétition important de l'HDA sur l'HDN. En effet, selon Marcilly (2003) [65] l'hydrogénation des aromatiques azotés serait moins favorisée que celle des aromatiques.

IV.3.2.3.5 Influence sur les vitesses d'HDN des pseudo-familles d'azotés

L'activité en HDN des 3 pseudo familles dépend grandement de la concentration liquide en hydrogène (cf. Figure IV-31, Figure IV-32 et Figure IV-33). L'influence de l' H_2 sur l'activité en HDN dépend de la nature des molécules azotées [63]. Un classement de l'amplitude de cette dépendance peut être établi de la façon suivante :



Le nombre de cycles aromatiques constituant les molécules azotées influent sur la dépendance de l'activité en HDN vis-à-vis de la concentration liquide en H_2 .

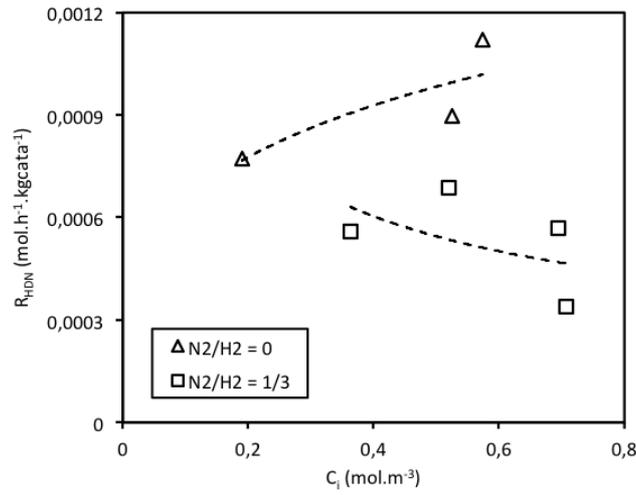


Figure IV-31: Influence du rapport N_2/H_2 sur l'HDN des Quinoléines (340 °C, 45 bar, SRGO 1 %, $H_2/HC=100$).

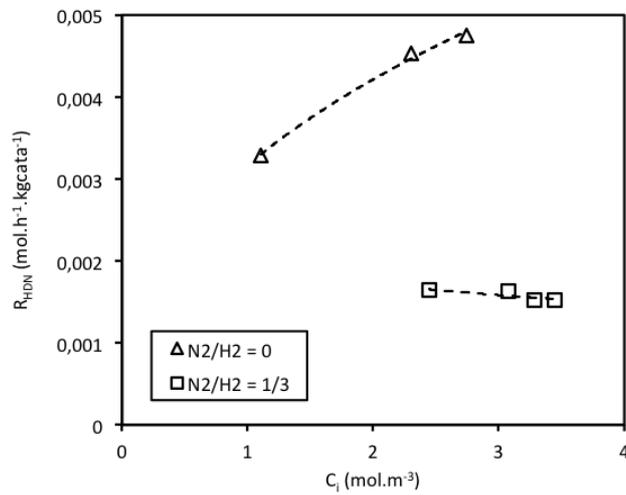


Figure IV-32: Influence du rapport N_2/H_2 sur l'HDN des Acridines + Carbazoles (340 °C, 45 bar, SRGO 1 %, $H_2/HC=100$).

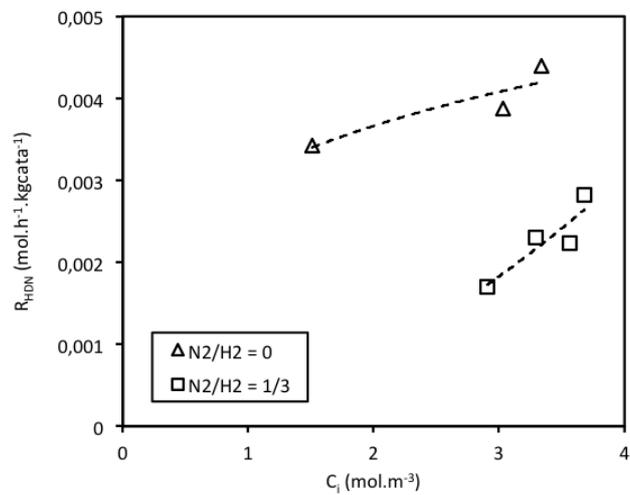


Figure IV-33: Influence du rapport N_2/H_2 sur l'HDN des Benzacridines (340 °C, 45 bar, SRGO 1 %, $H_2/HC=100$).

IV.4 Etude de l'effet de charge sur les réactions d'HDT

L'objectif de notre étude est l'élaboration d'un modèle cinétique couvrant une gamme de teneur globale en soufre allant de 1% à moins de 10ppm. En effet, les plus faibles performances du réacteur Mahoney-Robinson par rapport à celles du « trickle-bed » couplées aux limitations techniques (gamme de débit des pompes HPLC et des débits-mètres gaz) afin d'assurer une couverture d'hydrogène suffisante a induit une stratégie de « segmentation » de la cinétique. Nous avons essayé de regarder dans un premier temps si la cinétique d'HDS présentait une forme de « continuité » en fonction de la concentration initiale en soufre total. Rappelons que les charges SRGO et SRGO/LCO à 500 et 50 ppm de soufre initial ont été obtenues par désulfuration en pilote respectivement des charges SRGO et SRGO/LCO à 1 %. L'influence de la nature de la charge entre SRGO, LCO et VBGO est ensuite présentée.

IV.4.1 Effet de la teneur initiale en soufre total

Les figures suivantes représentent la vitesse d'hydrodésulfuration de l'ensemble des composés soufrés en fonction de la concentration en soufre total. Les conditions expérimentales utilisées sont les suivantes :

Tableau IV-8: Conditions opératoires des essais catalytiques pour étudier l'influence de la teneur initiale en soufre total.

	SRGO	SRGO/LCO 80/20
S	1%, 500ppm, 50ppm	1%, 500ppm, 50ppm
H₂/HC	100	200
P (bar)	45	45
N (tr.min⁻¹)	1100	1100
τ_c (h)	[0,16 : 0,81]	[0,32 : 0,81]
T (°C)	340	340

IV.4.1.1 Effet sur la vitesse d'HDS du soufre total

Les figures ci-dessous (Figure IV-34 et Figure IV-35) montrent une continuité des cinétiques entre les charges de même nature présentant des concentrations initiales en soufre global

différentes. Ainsi, les essais catalytiques sur l'ensemble des charges (SRGO 1%, 500ppm, 50ppm et SRGO/LCO 1%, 500ppm, 50ppm) permettent d'établir une cinétique de l'hydrodésulfuration à partir de concentrations initiales supérieures à 1% jusqu'à des concentrations finales inférieures à 10ppm. On peut en déduire que l'effet de changement de charge n'est pas très important sur l'HDS du soufre total de même que pour l'HDS individuelle.

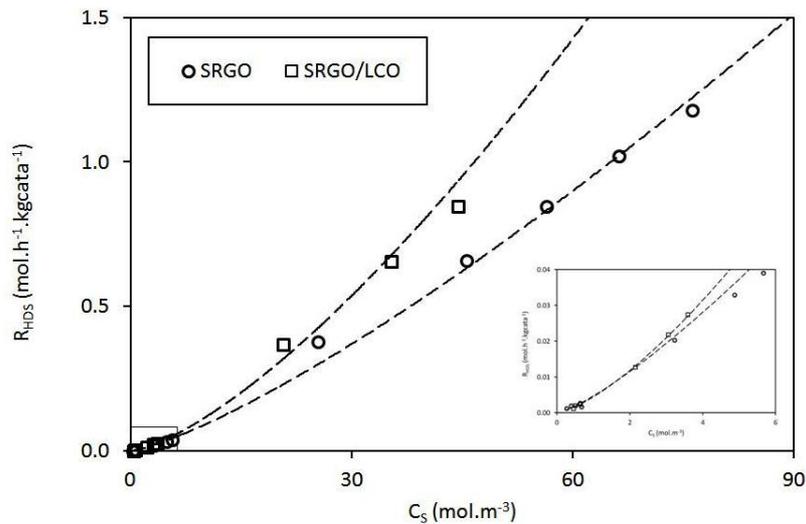


Figure IV-34: Vitesse d'HDS globale en fonction de la concentration totale en espèces sulfurées sur les charges (SRGO et SRGO/LCO 1%, 500ppm et 50ppm) à 340 °C, 45 bar, H₂/HC=100 pour SRGO et 200 pour SRGO/LCO.

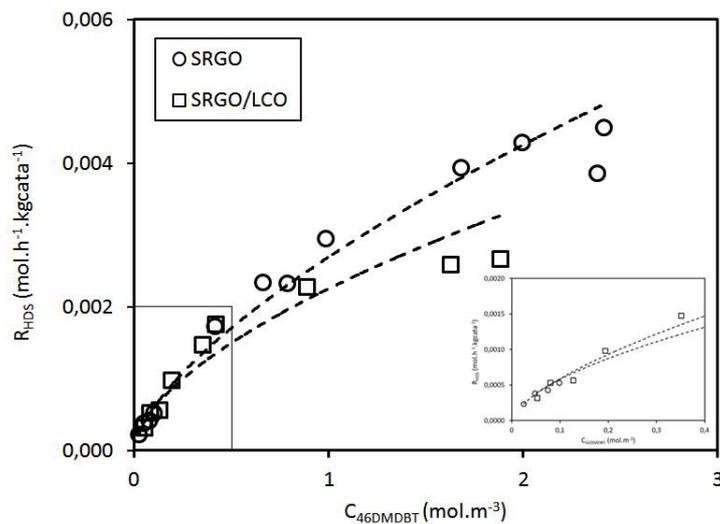


Figure IV-35: Vitesse d'HDS du 4,6-DMDBT en fonction de la concentration en 4,6-DMDBT sur les charges (SRGO et SRGO/LCO 1%, 500ppm et 50ppm) à 340 °C, 45 bar, H₂/HC=100 pour SRGO et 200 pour SRGO/LCO.

IV.4.1.2 Influence sur la vitesse d'HDN de l'azote total

Nous avons aussi étudié l'influence de la composition initiale des charges partiellement désulfurées sur la cinétique des réactions d'HDN. Les résultats cette étude sont présentés par la Figure IV-30 et la Figure IV-12. La Figure IV-36 montre une continuité dans l'activité en HDN globale pour le SRGO sur l'ensemble de la gamme étudiée.

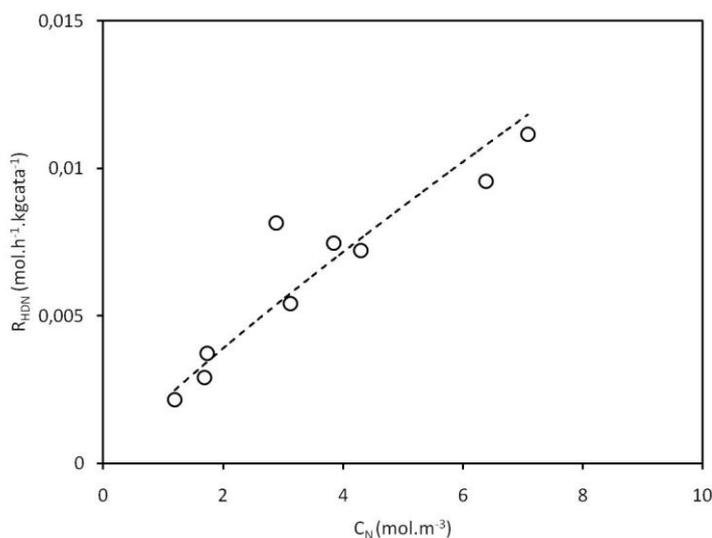


Figure IV-36: Activité catalytique en HDN globale pour le SRGO 1%, 500ppm et 50ppm (340 °C, 45 bar, H₂/HC=100).

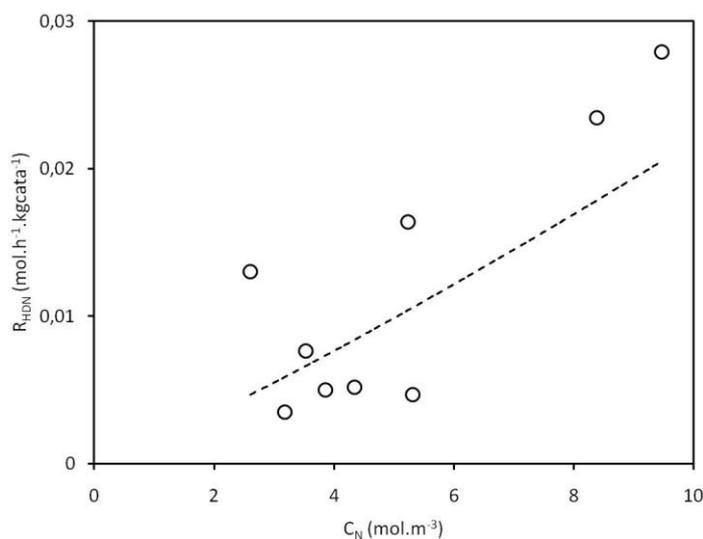


Figure IV-37: Activité catalytique en HDN globale pour le SRGO/LCO 1%, 500ppm et 50ppm (340 °C, 45 bar, H₂/HC=200).

En revanche, l'activité catalytique en HDN globale pour le SRGO/LCO présente une discontinuité marquée (cf. Figure IV-37). Cette différence provient très probablement de l'impact

des conditions opératoires sur la composition des charges initiales désulfurées. Cela indique un effet de charge important sur l'HDN que la modélisation permettra de mieux comprendre.

IV.4.1.3 Influence sur la vitesse d'HDA des aromatiques

Comme pour l'HDN, on observe un effet important sur la cinétique d'HDA entre les charges de différentes teneurs initiales en soufre mais de même nature (cf. Figure IV-38).

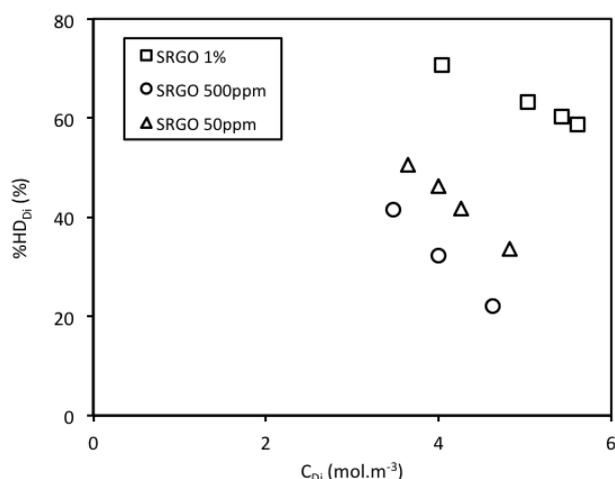


Figure IV-38: Activité catalytique en HDA des diaromatiques pour le SRGO 1%, 500ppm et 50ppm (340 °C, 45 bar, H₂/HC=100).

La différence la plus importante de composition initiale entre ces charges est, avec la teneur en soufre, la composition en aromatiques (cf. Tableau IV-9). Ceci implique qu'il faudra pour la modélisation cinétique des réactions d'HDN et d'HDA, intégrer les effets d'inhibition des espèces aromatiques, azotés et soufrés.

Tableau IV-9: Evolution de la composition de la charge SRGO en fonction de la teneur initiale en soufre.

	S (ppm)	N (ppm)	Mono (%)	Di (%)	Tri (%)
SRGO 1%	12365	155	16,6	8,6	2,2
SRGO 500ppm	477	90	23,5	3,1	0,9
SRGO 50ppm	46	49	22,7	5,1	1,0

IV.4.2 Etude de l'influence de la nature de la charge

L'étude de la compétition entre réactions d'hydrotraitement a été réalisée au moyen de 3 charges de nature différente et de concentration initiale en soufre proche. Les gazoles utilisés pour ces tests sont le SRGO1%, le SRGO/LCO 80/20 1% et le SRGO/VBGO 70/30 1%. La composition soufre, azote et aromatiques de ces charges initiales est rappelée par le Tableau IV-10.

Tableau IV-10 : Données analytiques des gazoles utilisés pour l'étude de l'effet de charge.

	S (ppm)	N (ppm)	Mono (%)	Di (%)	Tri (%)
SRGO 1%	12365	155	16.6	8.6	2.2
SRGO/LCO 80/20 1%	11761	298	20.9	15.4	2.7
SRGO/VBGO 70/30	10810	253	17.9	9.5	2.4

Les données analytiques montrent que la charge SRGO/LCO présente une concentration globale en azote deux fois plus importante que celle du SRGO. De plus, la concentration massique en diaromatiques est elle aussi deux fois supérieure dans le SRGO/LCO par rapport au SRGO. Par ailleurs, concernant la charge SRGO/VBGO, la principale différence avec le SRGO consiste en une concentration globale d'azote plus élevée, 253ppm contre 155ppm.

Pour réaliser cette étude, nous avons employé les conditions opératoires suivantes :

Tableau IV-11: Conditions opératoires des essais catalytiques pour étudier l'influence de l'effet de charge.

	SRGO	SRGO/LCO 80/20	SRGO/VBGO 70/30
S	1%	1%	1%
H₂/HC	100	200	200
P (bar)	45	45	45
N (tr.min⁻¹)	1100	1100	1100
τ_c (h)	[0,16 : 0,81]	[0,32 : 0,81]	[0,32 : 0,81]
T (°C)	340	340	340

Dans cette partie, nous avons voulu présenter les principales tendances des effets de compétition entre réactions d'hydrotraitement. En effet, en raison de la complexité des interactions, il n'est pas envisageable d'analyser ces effets indépendamment les uns des autres.

IV.4.2.1 Influence sur la vitesse d'HDS du soufre total

L'activité en HDS globale pour les charges SRGO/VBGO et SRGO/LCO est plus faible que celle pour le SRGO (cf. Figure IV-39). Ces différences d'activité caractérisent l'inhibition de l'HDS globale par des espèces azotées et/ou aromatiques. En se référant aux compositions des charges SRGO et SRGO/VBGO (cf. Tableau IV-10), nous pouvons supposer que la plus faible activité catalytique observée en HDS pour le SRGO/VBGO est due à la présence d'espèces azotées. De plus, la composition détaillée en espèces soufrées ne montre pas de différences significatives justifiant cet écart d'activité catalytique en HDS. Il n'est pas possible en l'état de discriminer l'influence par les aromatiques et les azotés présents dans le SRGO/LCO sur l'HDS globale.

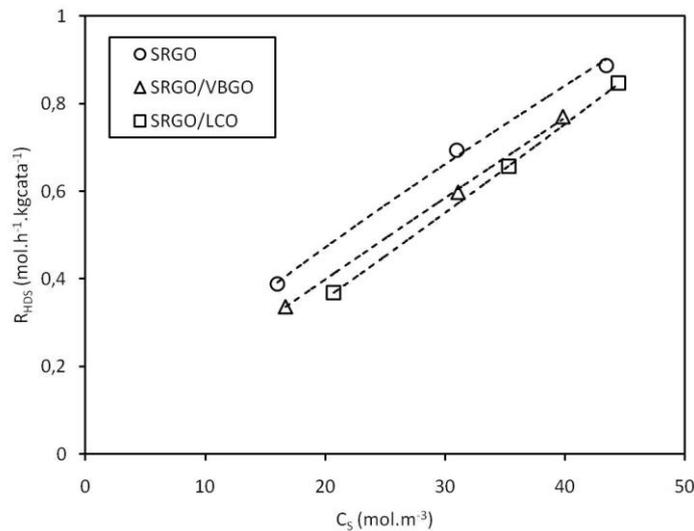


Figure IV-39 : Influence de la composition sur l'activité catalytique de l'HDS globale (340 °C, 45 bar, H₂/HC=100 pour SRGO ; 200 pour SRGO/LCO et SRGO/VBGO).

IV.4.2.2 Influence sur les vitesses d'HDS des composés soufres individuels

Nous avons par la suite étudié l'influence de la composition des gazoles pour l'HDS des 3 espèces typiques.

On constate le même effet inhibiteur par les espèces azotées pour l'HDS des composés soufrés que pour l'HDS globale (cf. Figure IV-40, Figure IV-41 et Figure IV-42). On remarque cependant une différence quant à l'importance de cette inhibition suivant les espèces.

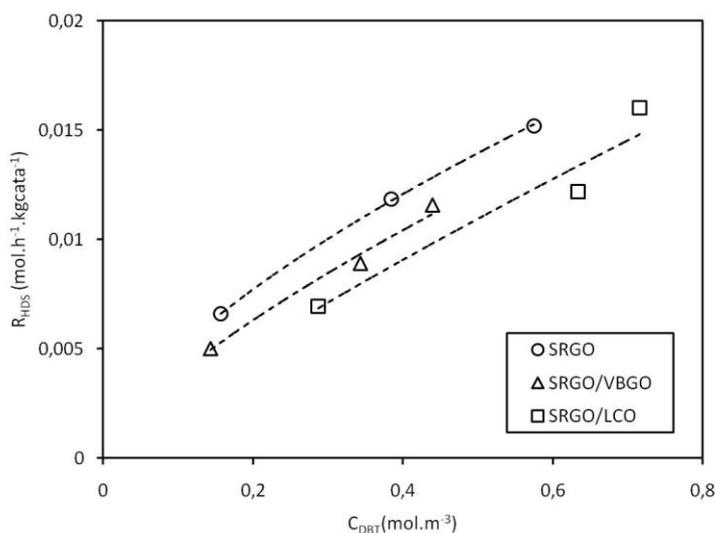


Figure IV-40 : Influence de la composition sur l'activité catalytique de l'HDS du DBT (340 °C, 45 bar, H₂/HC=100 pour SRGO ; 200 pour SRGO/LCO et SRGO/VBGO).

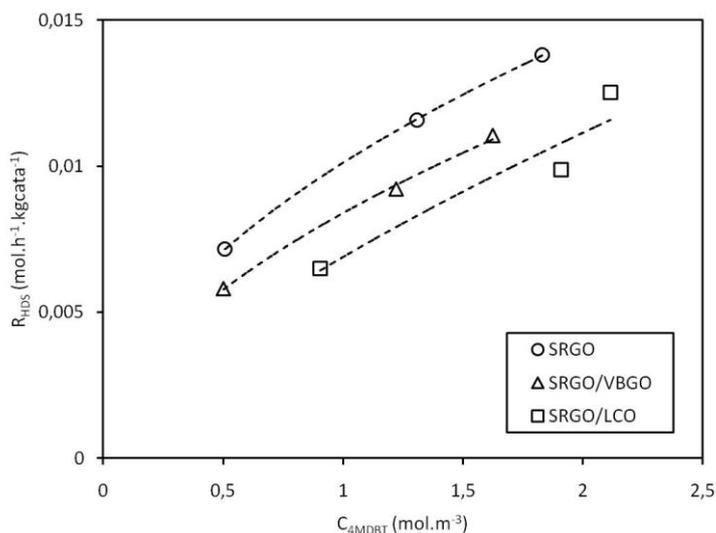


Figure IV-41 : Influence de la composition sur l'activité catalytique de l'HDS du 4MDBT (340 °C, 45 bar, H₂/HC=100 pour SRGO ; 200 pour SRGO/LCO et SRGO/VBGO).

Ainsi, la Figure IV-42 montre que l'HDS du 4,6-DMDBT est plus inhibée par les espèces azotées que celle du DBT et du 4-MDBT. De nombreux auteurs [33,44,124] tels que Ho ont observé que les espèces azotées affectaient principalement les sites τ responsables de l'HYD, qui est la voie prépondérante de l'HDS du 4,6-DMDBT.

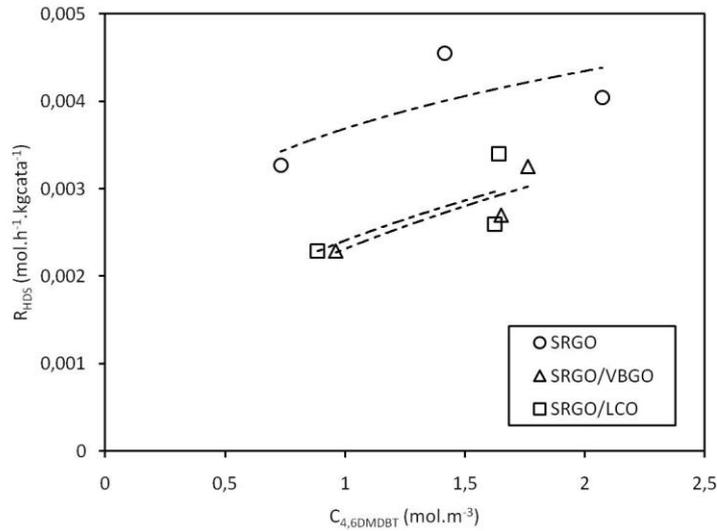


Figure IV-42 : Influence de la composition sur l'activité catalytique de l'HDS du 4,6DMDBT (340 °C, 45 bar, H₂/HC=100 pour SRGO ; 200 pour SRGO/LCO et SRGO/VBGO).

De plus, la famille des BTs ne semble pas être influencée par la modification de la composition de la charge utilisée (cf. Figure IV-43) confirmant que les espèces azotées n'inhibent pas ou peu la voie DDS de l'HDS. Par ailleurs, l'étude sur charge SRGO/VBGO révèle des effets d'inhibition identiques à ceux obtenus avec la charge SRGO/LCO pour le 4,6-DMDBT tandis que l'impact sur l'activité en HDS du DBT et 4-MDBT est différent pour les 3 charges. Ces observations soulèvent la question d'éventuels effets antagonistes (promoteur/inhibiteur) par des espèces azotées et aromatiques sur l'HDS individuelle.

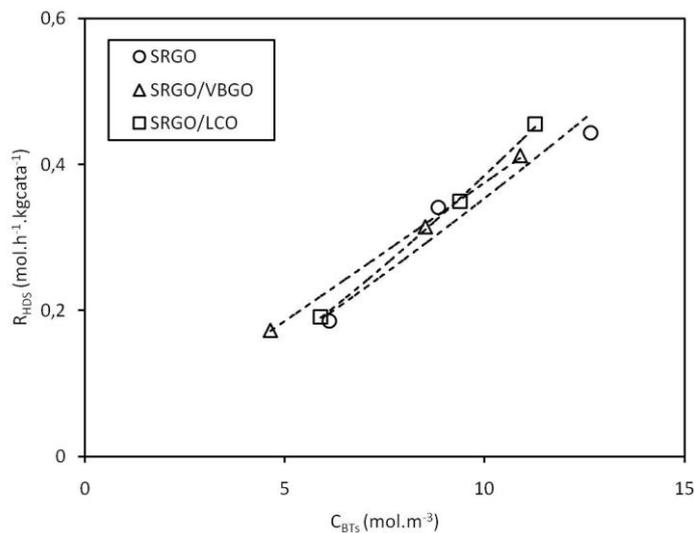


Figure IV-43 : Influence de la composition sur l'activité catalytique de l'HDS des BTs (340 °C, 45 bar, H₂/HC=100 pour SRGO ; 200 pour SRGO/LCO et SRGO/VBGO).

IV.4.2.3 Influence sur la vitesse d'HDN

IV.4.2.3.1 Azote total

L'étude de l'effet de charge sur la cinétique de l'HDN donne des indications sur les phénomènes observés en HDS.

Les espèces azotées présentes dans la charge SRGO/LCO sont beaucoup plus actives en HDN que celles présentes dans les charge SRGO/VBGO et SRGO (cf. Figure IV-44). Or plus les composés azotés sont actifs en HDN moins leurs effets inhibiteurs sur les réactions d'HDS sont importants. On peut donc estimer que la baisse d'activité constatée entre le SRGO et le SRGO/LCO est due à l'effet conjoint des aromatiques et azotés.

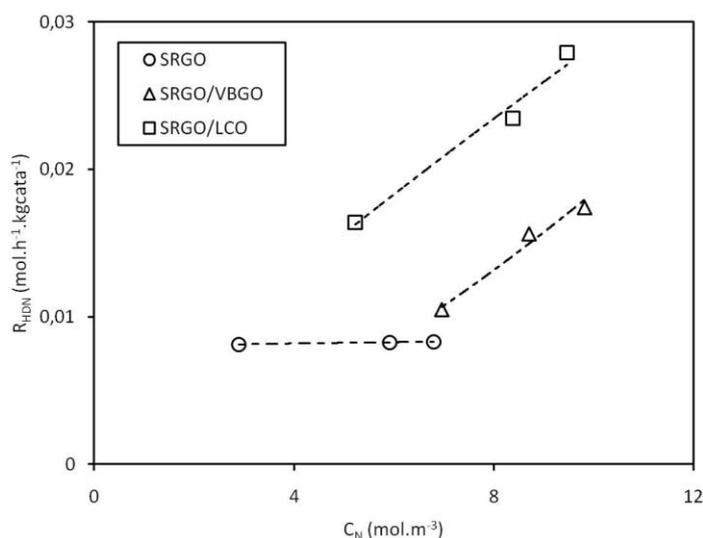


Figure IV-44 : Influence de la composition sur l'activité catalytique de l'HDN globale (340 °C, 45 bar, $H_2/HC=100$ pour SRGO ; 200 pour SRGO/LCO et SRGO/VBGO).

IV.4.2.3.2 Familles de composés azotés

Nous avons étudié plus en détails l'HDN et notamment celle des pseudo-familles d'espèces azotées pour affiner les contributions de celles-ci. On constate que l'activité en HDN des quinoléines ont des comportements similaires pour les charge SRGO/VBGO et SRGO/LCO (cf. Figure IV-45).

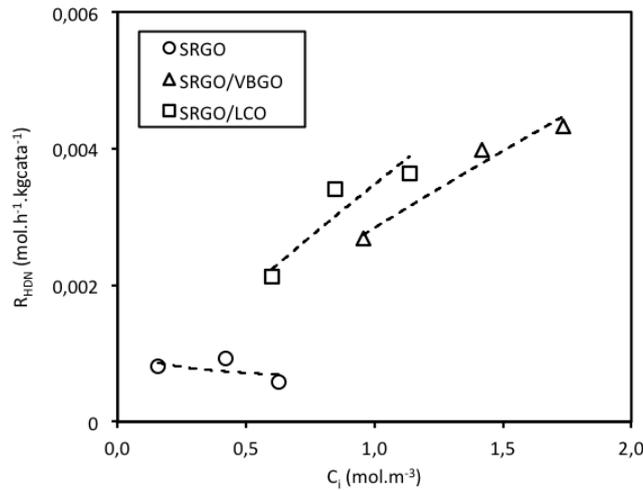


Figure IV-45 : Influence de la composition sur l'activité catalytique de l'HDN des quinoléines (340 °C, 45 bar, H₂/HC=100 pour SRGO ; 200 pour SRGO/LCO et SRGO/VBGO).

En revanche, la Figure IV-46 et la Figure IV-47 montrent que les carbazoles, acridines et benzacridines présents dans le SRGO/LCO sont plus actifs que ceux présents dans le SRGO/VBGO. Or selon Koltai et al. [44], les carbazoles et acridines sont des poisons des sites catalytiques τ . Ainsi, les espèces azotées présentes dans le SRGO/LCO sont moins inhibitrices de l'HDS que celles présentes dans le SRGO/VBGO.

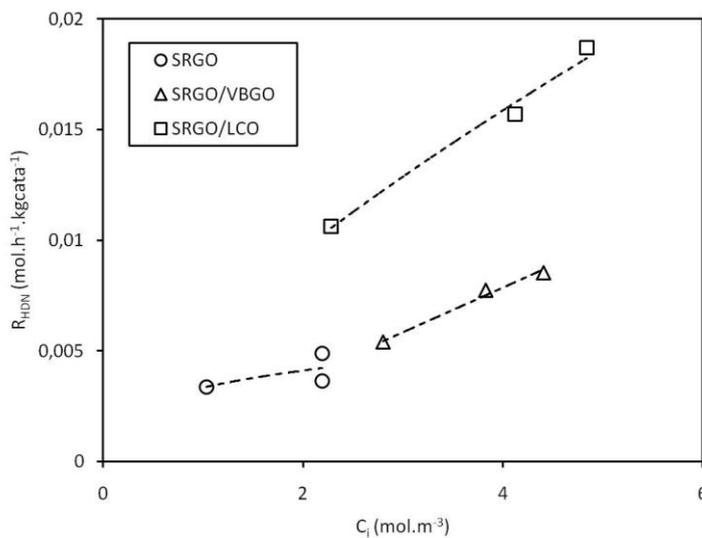


Figure IV-46 : Influence de la composition sur l'activité catalytique de l'HDN des acridines et carbazoles (340 °C, 45 bar, H₂/HC=100 pour SRGO ; 200 pour SRGO/LCO et SRGO/VBGO).

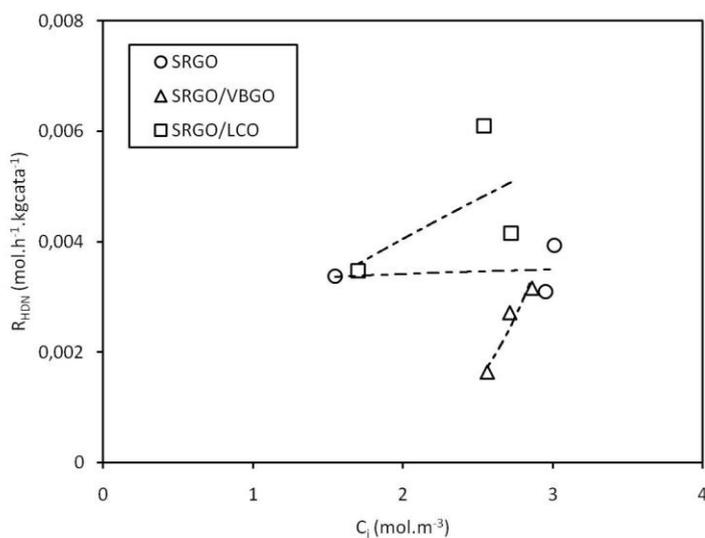


Figure IV-47 : Influence de la composition sur l'activité catalytique de l'HDN des benzacridines (340 °C, 45 bar, $H_2/HC=100$ pour SRGO ; 200 pour SRGO/LCO et SRGO/VBGO).

IV.4.2.4 Influence sur la vitesse d'HDA des aromatiques

Les monoaromatiques présentent des conversions négatives dans le SRGO/LCO et SRGO/VBGO, ce qui peut résulter soit de la somme des incertitudes sur les mesures soit de la déshydrogénation de saturés (cf. Figure IV-48).

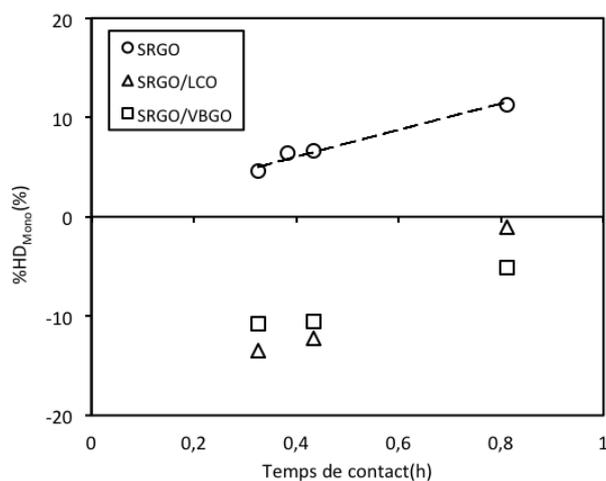


Figure IV-48: Influence de la composition sur la conversion nette des monoaromatiques (340 °C, 45 bar, $H_2/HC=100$ pour SRGO; 200 pour SRGO/LCO et SRGO/VBGO).

On observe que la conversion nette des diaromatiques est plus forte dans la charge SRGO que pour les charges mixtes SRGO/LCO et SRGO/VBGO (cf. Figure IV-49). Les triaromatiques ne sont pas affectés par l'effet de charge en raison de leur importante réactivité en HDA (cf. Figure IV-50). En effet, de nombreux auteurs [28,51,127] ont observé que les espèces azotées inhibaient essentiellement les sites hydrogénant des catalyseurs d'hydrotraitement.

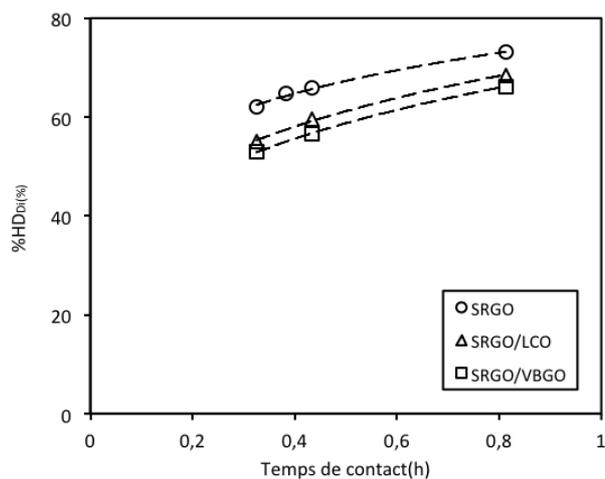


Figure IV-49 : Influence de la composition sur la conversion nette des diaromatiques (340 °C, 45 bar, H₂/HC=100 pour SRGO; 200 pour SRGO/LCO et SRGO/VBGO).

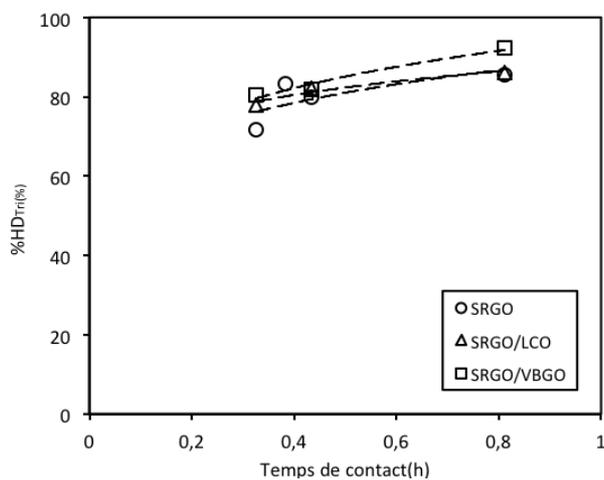


Figure IV-50: Influence de la composition sur la conversion nette des triaromatiques (340 °C, 45 bar, H₂/HC=100 pour SRGO; 200 pour SRGO/LCO et SRGO/VBGO).

IV.5 Etude de l'hydrodésulfuration profonde et ultra-profonde

Dans le contexte d'une désulfuration jusqu'à des niveaux inférieurs à 10ppm, il est important de mieux comprendre la cinétique de l'HDS des espèces les plus réfractaires. Nous avons pour cela étudié la cinétique de l'HDS des charges de faibles teneurs initiales en soufre (500 et 50 ppm) pour le SRGO et le SRGO/LCO.

IV.5.1 Vitesse d'HDS du soufre total

L'effet de la température sur l'activité en HDS globale dans les charges SRGO 500ppm et 50ppm pour 3 températures est reporté dans la Figure IV-51.

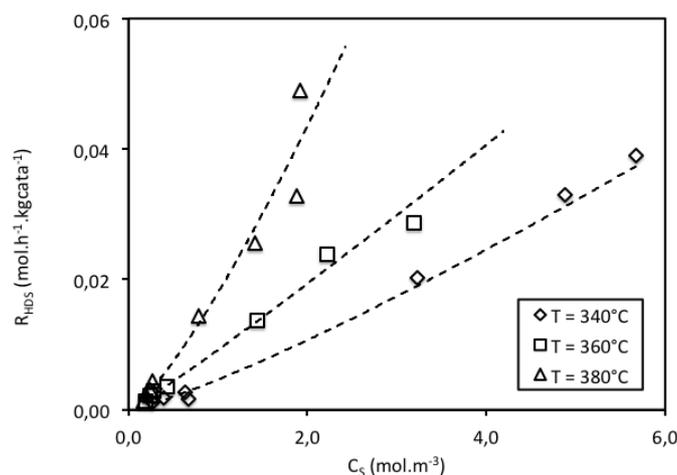


Figure IV-51 : Influence de la température en HDS profonde globale (45 bar, H₂/HC=100, SRGO 500ppm et 50ppm).

Les paramètres cinétiques d'une loi cinétique type puissance pour le soufre total sont donnés dans le Tableau IV-12.

Tableau IV-12 : Paramètres cinétiques en condition d'HDS profonde pour le soufre total avec une loi type puissance.

T (°C)	340	360	380
Ordre n	1,19	1,07	1,28
k_n (mol ¹⁻ⁿ .m ³ⁿ .h ⁻¹ .kgcata ⁻¹)	0,0047	0,0092	0,0180

Les valeurs d'ordres apparents sur le soufre total issus d'une loi puissance sont légèrement plus élevées qu'en HDS du SRGO 1%, avec par exemple 1,19 contre 1,04 à 340°C. En HDS profonde, la cinétique observée correspond au regroupement des espèces réfractaires. L'ordre apparent du soufre total est toujours supérieur aux ordres apparents des composés soufrés individuels quand ils possèdent une gamme de réactivité proche.

Tableau IV-13: Paramètres cinétiques pour la pseudo-famille des 4,6alkylDBTs avec une loi type puissance (45 bar, H₂/HC=100, SRGO 1%).

T (°C)	340	360	380
Ordre n	0,38	0,88	1,02
k _n (mol ¹⁻ⁿ .m ³ⁿ .h ⁻¹ .kg _{cata} ⁻¹)	0,0069	0,0067	0,0074

La diminution des ordres apparents de l'HDS pour la famille des 4,6alkylDBTs dans le SRGO 1% (cf. Tableau IV-13) par rapport à ceux de l'HDS profonde pour le soufre total (cf. Figure IV-12) montrent que l'HDS des réfractaires est plus inhibée dans les conditions de l'HDS classique.

IV.5.2 Vitesses d'HDS des composés soufrés réfractaires

L'étude de la cinétique de l'HDS du 4,6-DMDBT dans les charges SRGO 500 et 50 ppm nous donne plus de précisions sur l'HDS profonde des gazoles (cf. Figure IV-53).

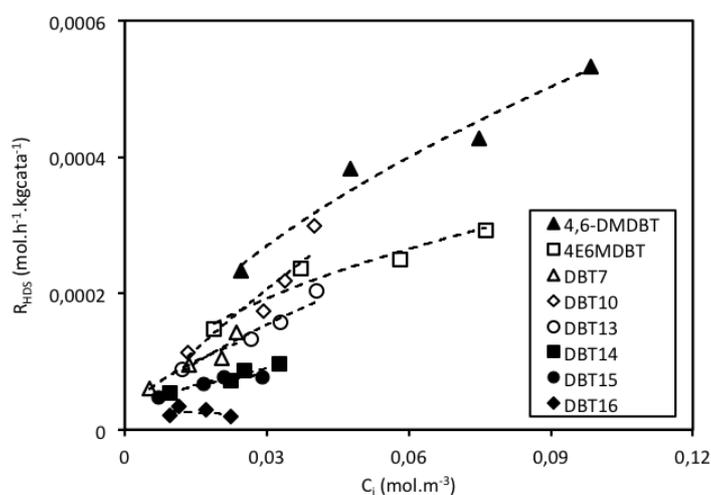


Figure IV-52 : Activité catalytique en HDS des composés réfractaires dans le SRGO 50ppm à 340°C et H₂/HC=100.

On observe des ordres apparents inférieurs à 1 compris entre 0,70 et 0,91 pour l'HDS du 4,6-DMDBT indiquant des effets d'inhibition significatifs. Cet ordre apparent est néanmoins plus élevé à basse température par rapport au gazole SRGO à 1 % de soufre initial. Les autres espèces soufrées analysées individuellement ont une évolution de leur vitesse d'HDS avec la concentration comparable confirmant que la gamme de réactivité des espèces les plus réfractaires en HDS profonde est très proche (cf. Figure IV-52).

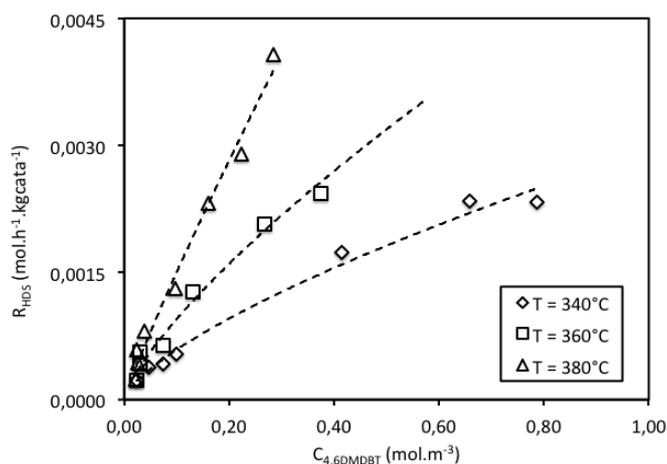


Figure IV-53 : Influence de la température sur la cinétique du 4,6-DMDBT en HDS profonde (45 bar, H₂/HC=100, SRGO 500ppm et 50ppm).

La Figure IV-54 montre que l'HDS du 4,6-DMDBT n'est pas inhibée par la plus forte concentration d'aromatiques et d'azotés présents dans les charges SRGO/LCO. Ainsi, on confirme que la principale contribution à l'inhibition de l'HDS du 4,6-DMDBT en HDS profonde est le fait de la compétition entre espèces soufrées.

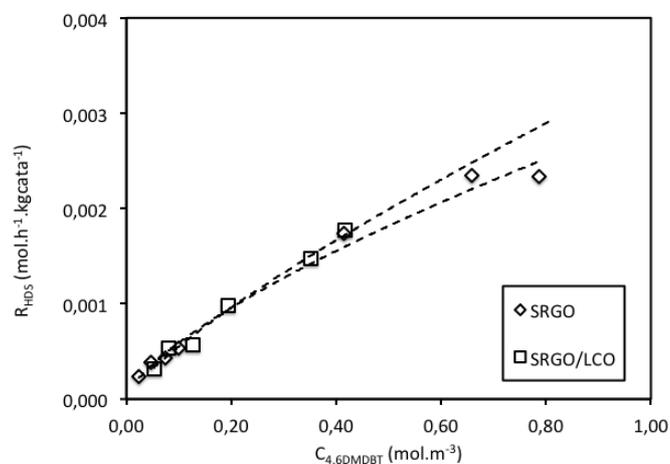


Figure IV-54 : Influence de l'effet de charge sur la cinétique du 4,6-DMDBT en HDS profonde (340°C, 45 bar, H₂/HC=100, SRGO 500ppm et 50ppm).

IV.6 Etude approfondie de l'effet de charge par ajouts de composés azotés purs

L'étude des effets de charge a soulevé des interrogations quant au comportement des azotés en HDN mais aussi concernant leurs caractères inhibiteurs des autres réactions d'hydrotraitement. Pour affiner notre étude cinétique, nous avons réalisé des ajouts de composés azotés purs afin d'étudier l'inhibition en fonction de la nature du composé azoté. En effet, les charges à disposition ne permettent pas, compte tenu de leur variation de composition, d'avoir une grande sensibilité vis-à-vis de l'azote. Pour réaliser ces ajouts, nous avons utilisé deux molécules azotées : le 9-Ethylcarbazole (CARB) et la 2,6-Diméthylquinoléine (QUINO), disponibles commercialement, La concentration des ajouts correspond à 25 % de l'azote total déjà présent dans les charges.

Les conditions opératoires des essais réalisés pour cette étude sont les suivantes :

Tableau IV-14: Conditions opératoires des essais catalytiques pour étudier l'influence des effets d'ajouts de composés azotés purs.

	SRGO	SRGO+QUINO	SRGO+QUINO
S	1%	1%	1%
Composé azoté pur	-	2,6-diméthylquinoléine	9-éthylcarbazole
H₂/HC	200	200	200
P (bar)	45	45	45
N (tr.min⁻¹)	1100	1100	1100
τ_c (h)	[0,32 : 0,81]	[0,32 : 0,81]	[0,32 : 0,81]
T (°C)	340	340	340

IV.6.1 Influence sur la réaction d'HDN

IV.6.1.1 Azote total

L'étude de l'HDN globale permet de comprendre l'impact des molécules azotées ajoutées sur la compétition entre espèces azotées et sur les autres réactions comme l'HDS et l'HDA. La Figure IV-55 montre que les vitesses d'HDN globale des essais avec ajouts sont plus élevées que celles des essais sur SRGO. Les molécules choisies sont donc plus faciles à désazoter que celles présentes dans le SRGO. L'ordre d'activité en HDN globale pour la charge avec ajout de 9-Ethylcarbazole est

du même ordre que celle observée pour la charge SRGO/LCO. On remarque aussi que l'activité catalytique en HDN globale de la charge SRGO+CARB est plus faible que celle de la charge SRGO+QUINO. En effet, les molécules de la famille des carbazoles de caractère acide sont le plus souvent moins actives en HDN que les molécules de type quinoléine de caractère basique. On observe la même augmentation de l'activité en HDN pour la famille des benzacridines (cf. Figure IV-56). Il y aurait donc un effet promoteur de ces ajouts sur l'activité catalytique en HDN des composés azotés présents dans le SRGO.

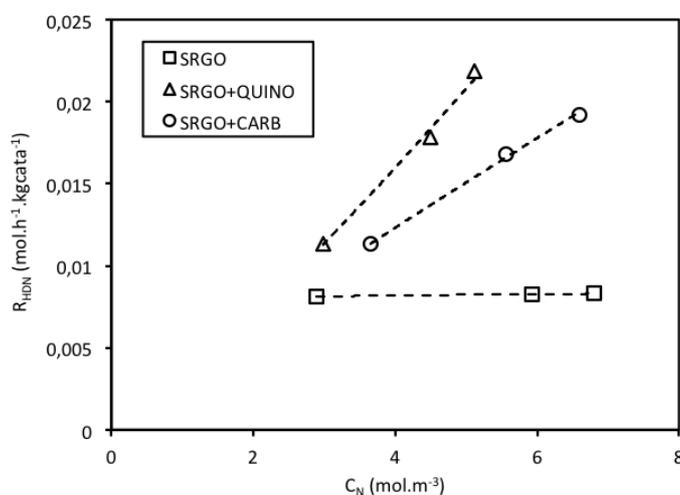


Figure IV-55 : Influence d'ajouts de molécules azotées sur l'activité catalytique de l'HDN globale (340°C, 45 bar, $H_2/HC=200$).

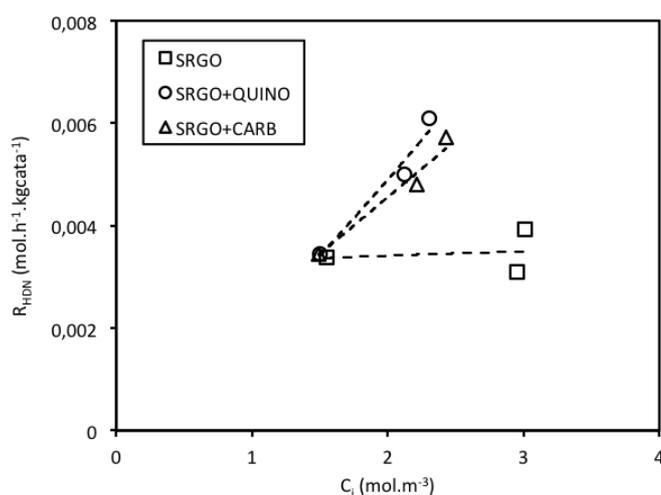


Figure IV-56: Influence d'ajouts de molécules azotées sur l'activité catalytique de l'HDN des benzacridines (340°C, 45 bar, $H_2/HC=200$).

IV.6.2 Influence sur la réaction d'HDA

L'ajout d'espèces azotées n'a aucune influence sur l'activité catalytique de l'HDA des diaromatiques comme le montre la Figure IV-57 qui reporte la conversion nette des diaromatiques en fonction du temps de contact et des charges avec ou sans ajouts de composés azotés. Il est fort probable que l'ajout de 50 ppm ne soit pas suffisant pour voir une inhibition des diaromatiques dont la concentration est de plusieurs facteurs plus forte que les azotés (10 % pour les diaromatiques contre 0,01 % pour les azotés).

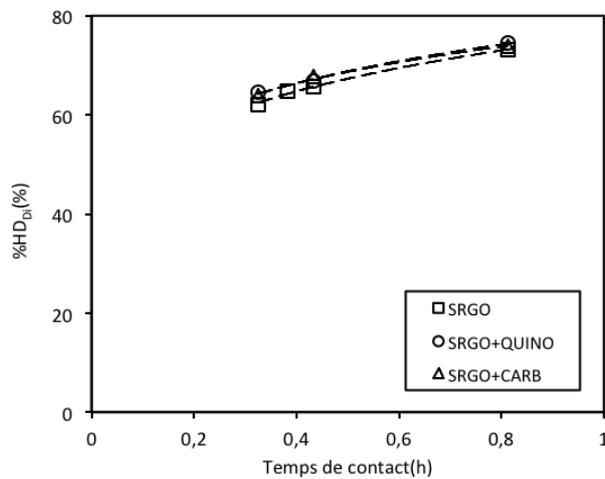


Figure IV-57 : Influence d'ajouts de molécules azotées sur la conversion nette des diaromatiques (340°C, 45 bar, H₂/HC=200).

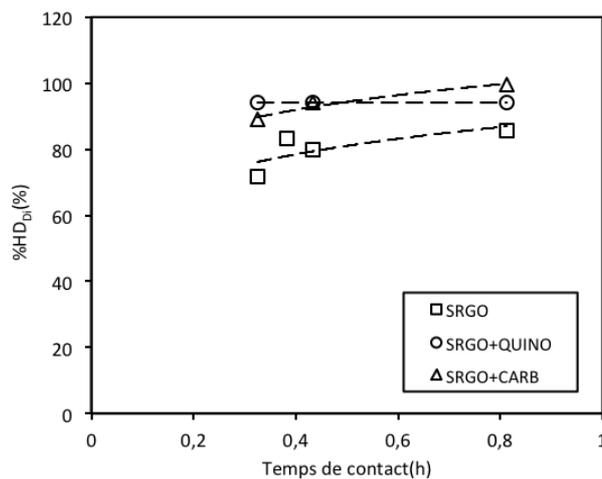


Figure IV-58: Influence d'ajouts de molécules azotées sur la conversion nette des triaromatiques (340°C, 45 bar, H₂/HC=200).

D'autre part, nous n'avons pu tester que deux types de molécules alors qu'il est possible que d'autres familles d'espèces azotées soient plus inhibitrices que le carbazole et la quinoléine. Enfin, nous n'avons pas pu non plus évaluer l'effet de l'ammoniac qui est produit par la réaction d'HDN et qui peut également inhiber les autres réactions d'hydrotraitement.

IV.6.3 Influence sur la vitesse d'HDS

IV.6.3.1 Soufre total

Nous avons étudié l'influence des ajouts d'azotés sur l'HDS globale ainsi que sur l'HDS des espèces typiques et des familles soufrées.

L'ajout de 2,6-diméthylquinoléine n'induit que peu de changement d'activité en HDS globale. En revanche, l'ajout de 9-Ethylcarbazole promeut légèrement l'HDS globale (cf. Figure IV-59). Des effets de promotions par des espèces azotées ont été reportés par Egorova et Prins [21]. Cependant, il est généralement observé une forte inhibition par les espèces acridiniques [44]. Par l'intermédiaire de l'étude sur espèces et familles soufrées, nous avons cherché à approfondir l'origine de cet effet promoteur.

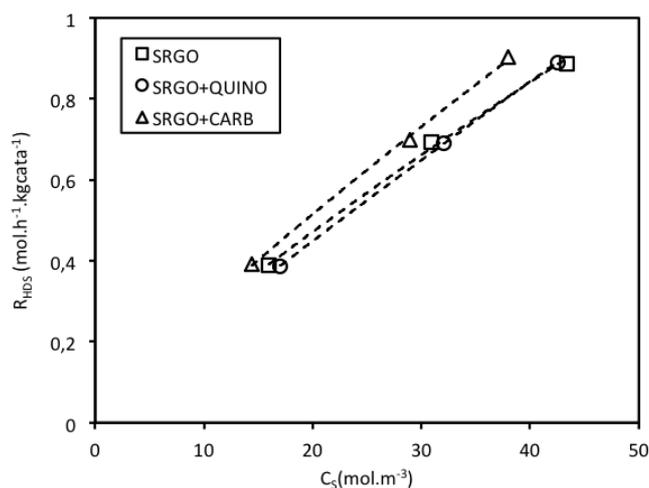


Figure IV-59 : Influence d'ajouts de molécules azotées sur l'activité catalytique de l'HDS globale (340°C, 45 bar, $H_2/HC=200$).

IV.6.3.2 Composés soufrés individuels

La Figure IV-60, la Figure IV-61 et la Figure IV-62 montrent que l'ajout de 2,6-diméthylquinoléine ne modifie pas l'évolution de la vitesse d'HDS de composés soufrés de référence (DBT, 4-MDBT, 4,-6-DMDBT). Cette absence d'inhibition sur l'HDS de ces composés est également observée pour l'ajout de 9-éthylcarbazole pour lequel on observe un effet de promotion.

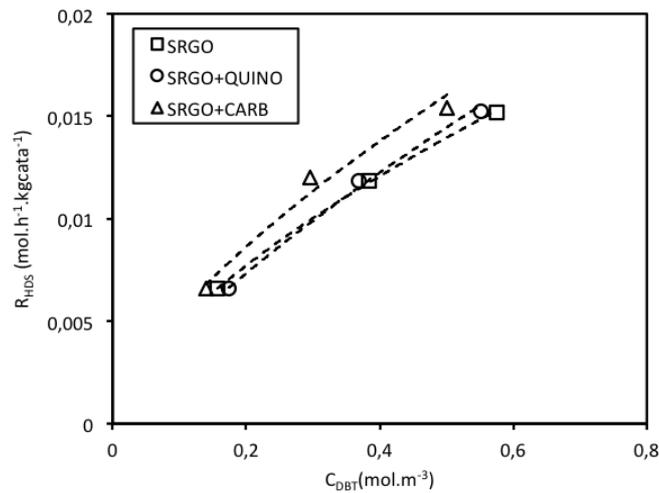


Figure IV-60 : Influence d'ajouts de molécules azotées sur l'activité catalytique de l'HDS du DBT (340°C, 45 bar, H₂/HC=200).

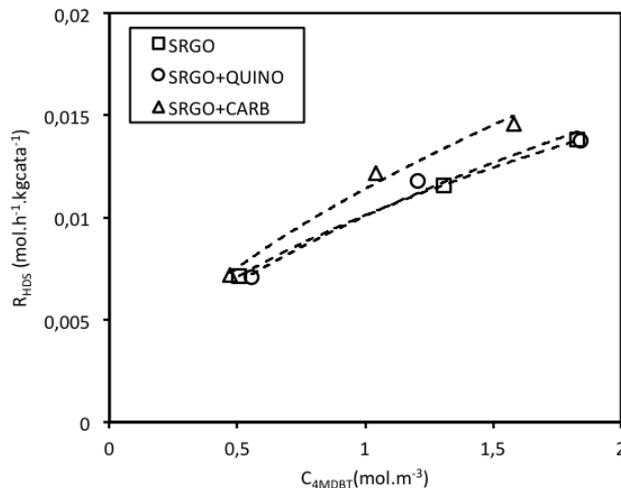


Figure IV-61 : Influence d'ajouts de molécules azotées sur l'activité catalytique de l'HDS du 4MDBT (340°C, 45 bar, H₂/HC=200).

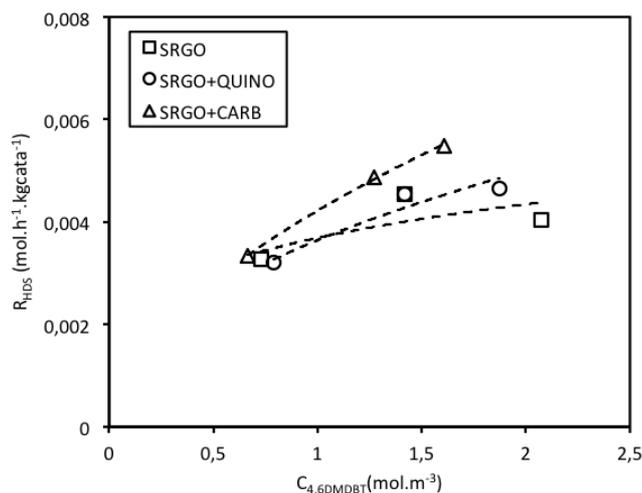


Figure IV-62 : Influence d'ajouts de molécules azotées sur l'activité catalytique de l'HDS du 4,6DMDBT (340°C, 45 bar, $H_2/HC=200$).

Plus les espèces sont réfractaires à l'HDS plus la promotion de l'HDS est importante. Cette observation peut indiquer que le 9-Ethylcarbazole affecte uniquement la voie HYD de l'HDS. Cela peut correspondre à une hypothèse avancée par certains auteurs indiquant une modification de la nature des sites actifs en présence de composés azotés [21]. Le rôle de NH_3 n'est pas évident non plus. Cet effet de promotion va être difficile à intégrer dans la modélisation semi-empirique de ces travaux comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

IV.7 Cinétique de regroupement de composés soufrés

Nous avons réalisé une étude comparative de la cinétique d'HDS des pseudo-familles soufrées et des espèces individuelles qui les composent. Ce travail vise à étudier la pertinence de nos regroupements en vue de la modélisation cinétique de l'HDS. Il permet de répondre à deux objectifs :

- Simplifier le terme du dénominateur des équations cinétiques d'inspiration Langmuir-Hinshelwood et limiter le nombre de paramètres cinétiques pour le modèle d'HDS des composés individuels.
- Permettre de proposer un modèle simplifié par famille avec regroupement par type de réactivité des espèces soufrées.

Les Figures ci-dessous montrent les vitesses d'HDS en fonction de leur concentration individuelle pour chaque composé soufré appartenant à une famille donnée.

Dans l'ensemble, on constate que les espèces qui composent chacune des familles ont des vitesses proches et que la réactivité suit l'ordre bien connu de la littérature [60]. Cependant, la Figure IV-63 et la Figure IV-64 montrent que certaines espèces supposées être benzothiophéniques (BT6 et BT9) présentent des activités proches de la famille des alkyldibenzothiophènes. Cette observation révèle les limites du regroupement des espèces par famille.

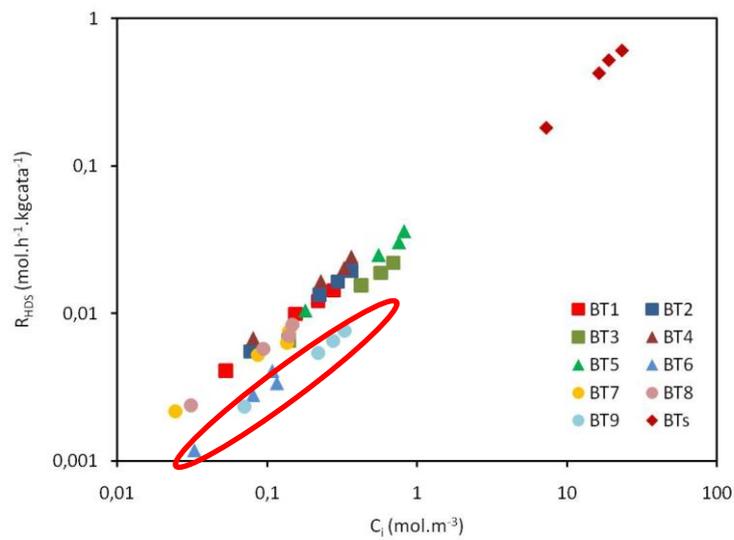


Figure IV-63: Activité en HDS des espèces benzothiophéniques (340°C, 45 bar, H₂/HC=100, SRGO 1%).

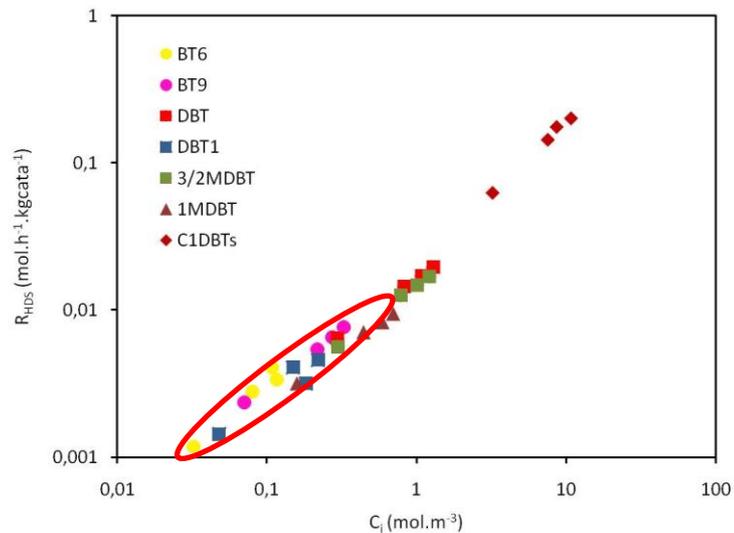


Figure IV-64: Activité en HDS des espèces alkyldibenzothiophéniques (340°C, 45 bar, H₂/HC=100, SRGO 1%).

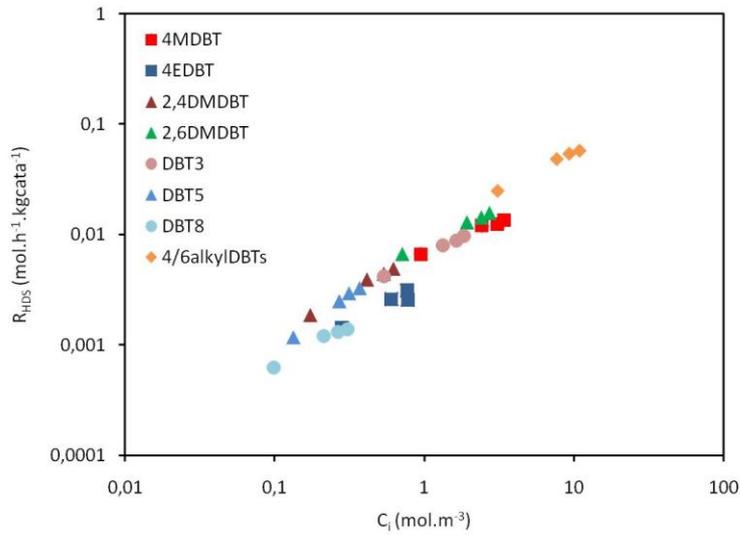


Figure IV-65: Activité en HDS des espèces 4/6alkyldibenzothiophéniques (340°C, 45 bar, H₂/HC=100, SRGO 1%).

De plus, on a remarqué que certaines espèces réfractaires à l'HDS telles que le DBT10 et le DBT14 ont des activités encore plus faibles que la famille des dibenzothiophènes substitués en position 4 et 6 (cf. Figure IV-66).

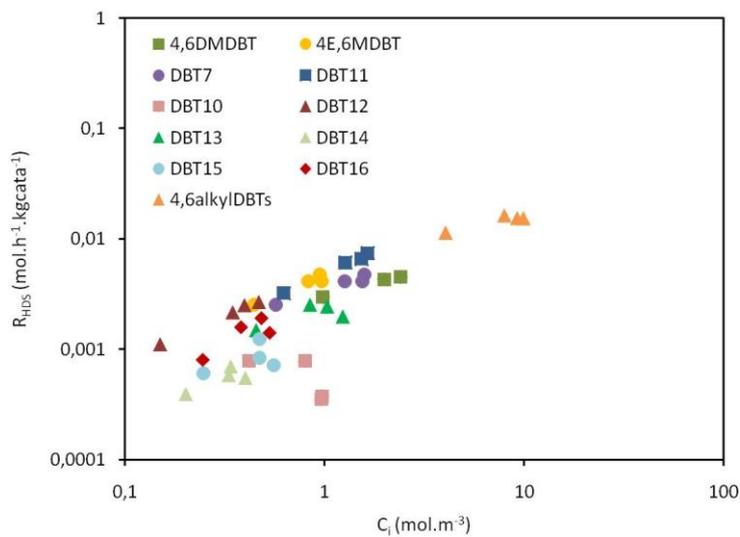


Figure IV-66: Activité en HDS des espèces 4,6dialkyldibenzothiophéniques (340°C, 45 bar, H₂/HC=100, SRGO 1%).

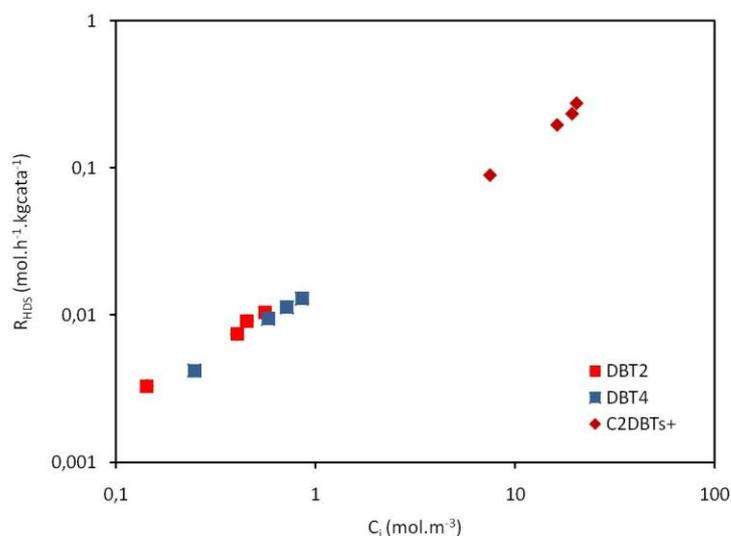


Figure IV-67: Activité en HDS des espèces polyalkyldibenzothiophéniques (340°C, 45 bar, H₂/HC=100, SRGO 1%).

IV.8 Conclusion

A travers cette étude cinétique, nous avons confirmé la grande complexité des interactions entre espèces réactives pour les réactions d'hydrotraitement. Il est impossible d'étudier un effet particulier de manière isolée comme nous pourrions le faire sur molécule modèle. De plus, l'analyse individualisée des produits de réactions est particulièrement difficile voir impossible à réaliser avec les moyens de cette étude.

Néanmoins, nous avons pu mettre en œuvre un nombre important de point de mesures cinétiques validées au niveau analytique et du pilote avec une incertitude expérimentale quantifiée et maîtrisée. La méthodologie adoptée pour faire varier les concentrations en réactifs et produits susceptibles d'influencer les cinétiques des réactions d'hydrotraitements a permis de couvrir l'effet de H₂ et H₂S des différentes familles d'aromatiques, d'azotés et de soufrés avec l'utilisation de différentes charges de teneur en soufre initial et de nature différentes, et enfin d'approfondir les effets de compétition avec les ajouts de deux molécules azotés. Rappelons également qu'une large plage de température a été étudiée de 320 à 380 °C sur une gamme de soufre final compris entre 0,8 % et 3 ppm de soufre total.

Nous pouvons dégager les conclusions suivantes concernant les mesures cinétiques:

- Les composés soufrés se désulfurent selon deux voies identifiées dans la littérature par voie de désulfuration directe et voie d'hydrogénation pour lesquelles un site spécifique est supposé.
- Confirmation sur charges réelles que les BT passent par la voie DDS, que les DBT et les 4-MDBT ont une réactivité mixte selon les deux voies, et que les composés réfractaires type 4,6-DMDBT passent uniquement par la voie hydrogénante.
- La voie de désulfuration directe est inhibée par H_2S alors que la voie d'hydrogénation ne l'est pas comme le montre l'absence d'inhibition de l' H_2S sur la vitesse d'HDS du 4,6-DMDBT.
- La voie d'hydrogénation dépend de la concentration en H_2 alors que la voie DDS est indépendante comme le montre la forte dépendance des vitesses d'HDA des diaromatiques et des vitesses d'HDS des 4,6-DMDBT.
- L'étude cinétique de l'HDA a mis en évidence sur la plage de température étudiée la présence d'équilibres thermodynamiques pour les tri- et di- aromatiques.
- La cinétique d'HDN de familles azotées présente un grand nombre de comportements mal connus :
 - dépendance en H_2S complexe avec la présence d'une concentration optimale en H_2S
 - promotion de la vitesse d'HDN en présence d'ajouts de molécules azotés (carbazole et quinoléine). On retrouve cet effet de promotion pour l'HDS qui reste difficile à expliquer. Cela confirme néanmoins le rôle important des espèces azotées sur toutes les cinétiques d'HDT bien que l'impact sur l'HDA soit négligeable en raison de la trop grande différence de concentration de ces espèces.
- L'effet de la nature de la charge est significatif sur les vitesses d'HDS et l'est encore plus sur les vitesses d'HDN.

L'ensemble de ces résultats nous permet d'envisager un modèle qui doit essayer de tenir compte des effets que nous avons décrits. La présence de composés inhibiteurs oriente le choix d'équations inspirées par les mécanismes de type Langmuir-Hinshelwood pour lesquelles le dénominateur contient ces effets d'inhibition. On envisagera aussi la présence de deux voies distinctes avec des sites associés auxquelles correspondra une expression cinétique indépendante. Le chapitre suivant décrit les modèles choisis ainsi que les paramètres cinétiques obtenus.

Chapitre V:

Modélisation cinétique

Chapitre V : Modélisation cinétique

V.1 Introduction

L'objectif de la modélisation cinétique des réactions d'hydrotraitements est double :

- Mieux comprendre les diverses contributions à la cinétique des réactions d'hydrotraitements (HDS, HDN et HDA).
- Proposer des modèles cinétiques pouvant être inclus dans un simulateur d'un réacteur industriel en vue de prédire sa performance en fonction des conditions opératoires et de la charge.

Ce chapitre est dédié à la présentation des modèles cinétiques testés et validés pour l'HDS des composés soufrés individuels et par famille de regroupements, pour l'HDN des pseudo-familles de composés azotés issus et pour l'HDA des familles d'aromatiques analysées par HPLC.

V.2 Méthodologie

L'ajustement des paramètres des modèles cinétiques a été réalisé à partir de la méthode des moindres carrés avec l'algorithme des gradients conjugués. Ces ajustements ont été réalisés avec le solveur du logiciel d'Excel. Le choix de cet outil a été imposé pour des contraintes de temps et de simplicité d'utilisation par rapport à la quantité de données volumineuses à manipuler (89 expériences contenant la concentration et la vitesse de réaction d'un total de 48 composés et familles). Bien que cette méthode numérique ne soit pas la plus performante, elle reste adaptée pour les ajustements multiparamétriques. Un inconvénient important réside dans l'absence d'information sur l'évolution de la matrice Jacobienne des paramètres qui permettrait de remonter à l'estimation de l'incertitude sur les paramètres et à leur inter-corrélation (comme peut le faire la méthode Levenberg-Marquardt). De plus, aucune étude de sensibilité n'a pu être réalisée, ce qu'il faudra intégrer dans les perspectives de ce travail.

En revanche, nous avons utilisé une partie des points expérimentaux en vue de la validation de la modélisation. Par exemple, 90 % des points de mesures ont été utilisés pour l'ajustement du

modèle cinétique en HDS et 10 % des autres points ont été employés pour vérifier la qualité de prédiction du modèle.

L'ajustement paramétrique est obtenu à partir de la minimisation d'une fonction objectif Φ avec des contraintes sur les paramètres. La fonction objectif Φ est définie comme étant la somme des écarts au carré entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques du modèle testé des vitesses de réaction :

$$\Phi = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (R_{\text{exp}}^{ij} - R_{\text{calc}}^{ij})^2$$

où :

Φ : fonction objectif.

n : nombre d'expériences.

m : nombre d'espèces.

R_{exp}^{ij} : vitesse de réaction expérimentale mesurée.

R_{calc}^{ij} : vitesse de réaction calculée.

Enfin, les paramètres cinétiques ont été exprimés pour les ajustements en fonction de la température à l'aide d'un changement de variable afin de limiter les problèmes de divergence de la régression :

$$\frac{1}{T'} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}$$

avec T_0 une température de référence prise égale à 673K .

V.3 Réaction d'hydrodésulfuration

Pour la modélisation cinétique de l'hydrodésulfuration, nous proposons 4 modèles cinétiques dont l'un est dédié à la cinétique individuelle des 33 espèces soufrées analysées et 3 autres destinés

aux 5 familles soufrées. Pour ces derniers, l'objectif est d'évaluer la possibilité de dégénérer les équations cinétiques des cinétiques individuelles en des modèles simplifiés avec un nombre minimum de paramètres.

V.3.1 Modélisation cinétique individuelle des composés soufrés

V.3.1.1 Présentation du modèle cinétique

A partir de la littérature et des résultats expérimentaux obtenus dans ce travail, nous proposons un modèle cinétique semi empirique inspiré par des équations de type Langmuir-Hinshelwood afin de prendre en compte les effets de compétition. Les vitesses individuelles d'hydrodésulfuration sont exprimées comme la somme des vitesses des deux voies DDS et HYD siégeant respectivement sur les sites catalytiques σ et τ . Ces sites sont supposés ne pas pouvoir être inter-convertis et ne pas dépendre de l'évolution de la composition. La concentration en sites est incluse dans chaque constante de vitesse des deux voies. L'expression de la vitesse des espèces soufrées i est la suivante :

$$R_{HDS}^i = R_{DDS}^i + R_{HYD}^i$$

où:

R_{DDS}^i : vitesse d'hydrodésulfuration de l'espèce i par la voie DDS.

R_{HYD}^i : vitesse d'hydrodésulfuration de l'espèce i par la voie HYD.

$$R_{DDS}^i = \frac{k_i^\sigma K_i^\sigma C_i K_{H_2}^\sigma C_{H_2}}{1 + \sum_j K_j^\sigma C_j} \text{ et } R_{HYD}^i = \frac{k_i^\tau K_i^\tau C_i K_{H_2}^\tau C_{H_2}}{1 + \sum_j K_j^\tau C_j}$$

j : H_2 ; H_2S ; BTs; C1DBTs; 4/6alkylDBTs; 4,6alkylDBTs; C2DBTs+; Mono; Di; Tri; Indoles + Anilines; Quinoléines; Acridines + Carbazoles; Benzacridines.

l : BTs; C1DBTs; 4/6alkylDBTs; 4,6alkylDBTs; C2DBTs+.

Les constantes de vitesse individuelle de chaque voie suivent la loi d'Arrhenius :

$$k_i = k_{i,0} e^{\frac{-Ea_i}{RT}}$$

Et les constantes d'adsorption la loi de van't Hoff :

$$K_j = K_{j,0} e^{\frac{-\Delta H_j}{RT}}$$

où:

k_i : constante cinétique de l'espèce i ($\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}_{\text{cata}}^{-1}$).

$k_{i,0}$: facteur pré exponentiel de la constante cinétique k_i ($\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}_{\text{cata}}^{-1}$).

Ea_i : énergie d'activation de l'espèce i ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

K_j : constante d'adsorption de l'espèce j ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$).

$K_{j,0}$: facteur pré exponentiel de la constante d'adsorption K_j ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$).

ΔH_j : enthalpie d'adsorption de l'espèce j ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

R : constante des gaz parfaits ($\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

T : température (K).

La constante d'adsorption de chaque espèce et sur chaque voie K_j est supposée identique pour tout composé d'un même regroupement. En effet, conserver deux constantes individualisées d'adsorption entraîne un trop grand nombre de paramètres pour l'ajustement. Ce choix permet de diminuer de 66 à 10 constantes d'adsorption. Au total, le modèle cinétique pour l'HDS des composés soufrés individuels totalise 188 paramètres.

V.3.2 Estimation des paramètres cinétiques du modèle

Pour différencier les deux voies de l'hydrodésulfuration, nous avons imposé une contrainte sur la voie DDS en fixant une valeur nulle pour les constantes d'adsorption. Des valeurs initiales standard ont été fixées pour chaque paramètre (cf. Tableau V-1). Ces valeurs sont bornées par des

limites inférieures et supérieures pour conserver des grandeurs physiquement cohérentes (cf. Tableau V-1). L'ajustement s'est fait en deux temps, d'abord en appliquant ces contraintes puis sans les appliquer pour obtenir les valeurs optimales.

Tableau V-1 : Contraintes initiales appliquées aux paramètres du modèle détaillé de l'HDS.

Paramètre	Valeur initiale	Limite inférieure	Limite supérieure
$k_{i,0}$ (mol.h ⁻¹ .kgcata ⁻¹)	1,00E+10	0,00E+00	1,00E+17
Ea_i (J.mol ⁻¹)	1,00E+05	5,00E+02	1,70E+05
$K_{j,0}$ (m ³ .mol ⁻¹)	1,00E-10	0,00E+00	1,00E+00
ΔH_j (J.mol ⁻¹)	-1,00E+05	-1,70E+05	-5,00E+02

V.3.3 Résultats de la modélisation cinétique

V.3.3.1 Diagramme de parité

Le meilleur ajustement des paramètres de notre modèle est obtenu pour une valeur de la fonction objectif égale à 0,0023. Un diagramme de parité permet de représenter l'accord entre vitesses individuelles calculées par le modèle et les vitesses expérimentales des 33 espèces individuelles pour 81 tests catalytiques réalisés (cf. Figure V-1). Un autre diagramme de parité présente les résultats pour 8 tests catalytiques non utilisés dans l'ajustement des paramètres du modèle (cf. Figure V-2). Ce dernier nous renseigne sur la robustesse de notre modèle en validant l'estimation des paramètres. Le premier diagramme de parité montre un bon accord des vitesses individuelles de l'hydrodésulfuration pour lesquelles la déviation est inférieure en moyenne à 20 % et le coefficient de corrélation (R^2) égal à 0,987. On observe une sous estimation de certaines valeurs pour de faibles vitesses inférieures à 0,015 mol.h⁻¹.kgcata⁻¹. Le diagramme de parité obtenu pour les données de validation confirme que nos paramètres sont optimisés de manière satisfaisante (cf. Figure V-2). Rappelons néanmoins qu'aucune indication sur la significativité statistique des paramètres n'a pu être obtenue.

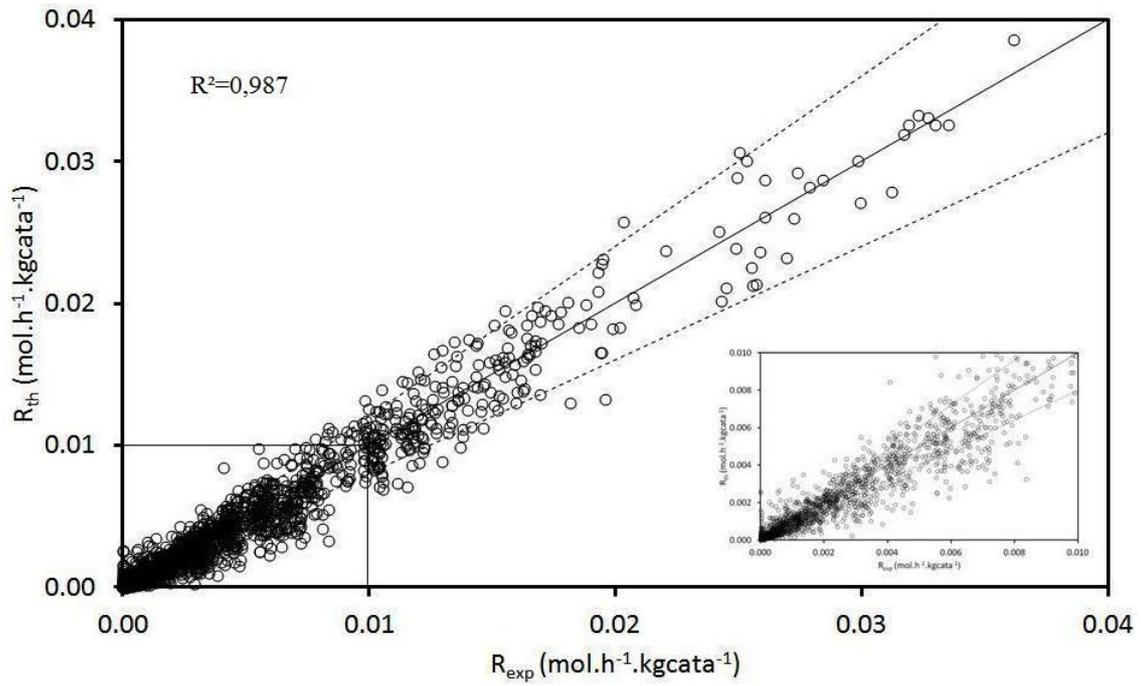


Figure V-1 : Diagramme de parité des 33 espèces sulfurées pour 81 tests catalytiques. Droite pleine (bissectrice) et droites en pointillées (erreur relative +/-20%).

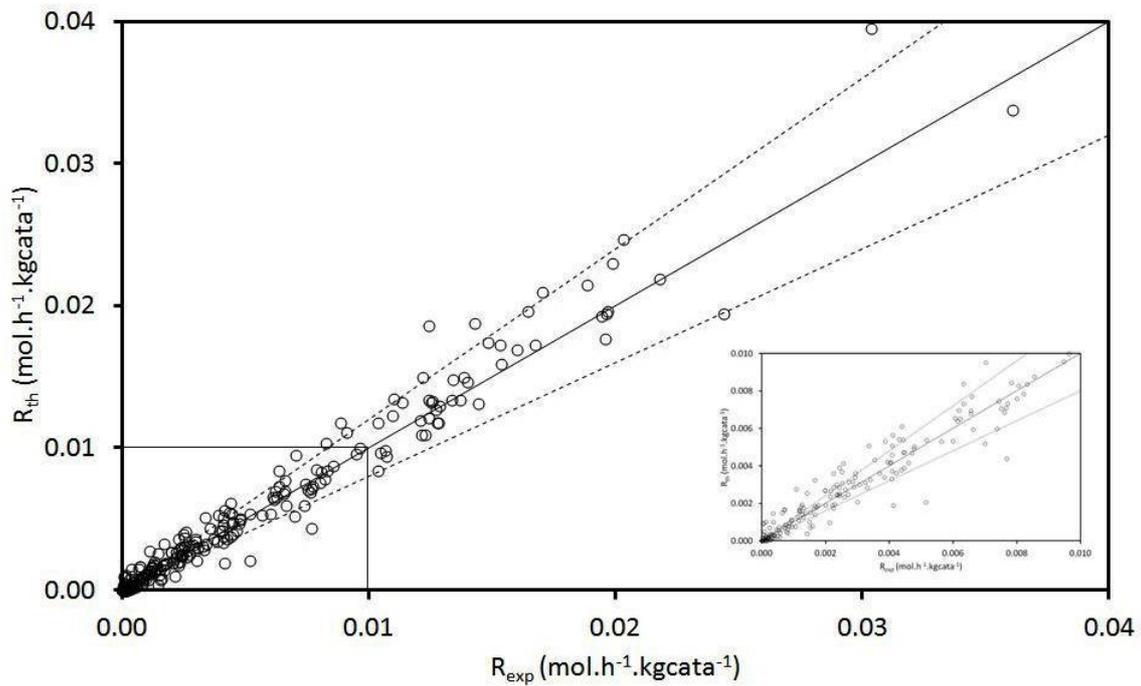


Figure V-2 : Diagramme de parité des 33 espèces sulfurées pour les 8 tests catalytiques de validation. Droite pleine (bissectrice) et droites en pointillées (erreur relative +/-20%).

En faisant la somme des vitesses individuelles dans les charges SRGO 50ppm et SRGO/LCO 50ppm, nous avons recalculé les vitesses d'HDS du soufre total en HDS profonde. La confrontation des valeurs théoriques et expérimentales est donnée dans la Figure V-3. La Figure V-3 montre que notre modèle détaillé de l'HDS des espèces individuelles représente correctement la vitesse d'HDS du soufre total et reste en moyenne avec un écart inférieur à 20 %.

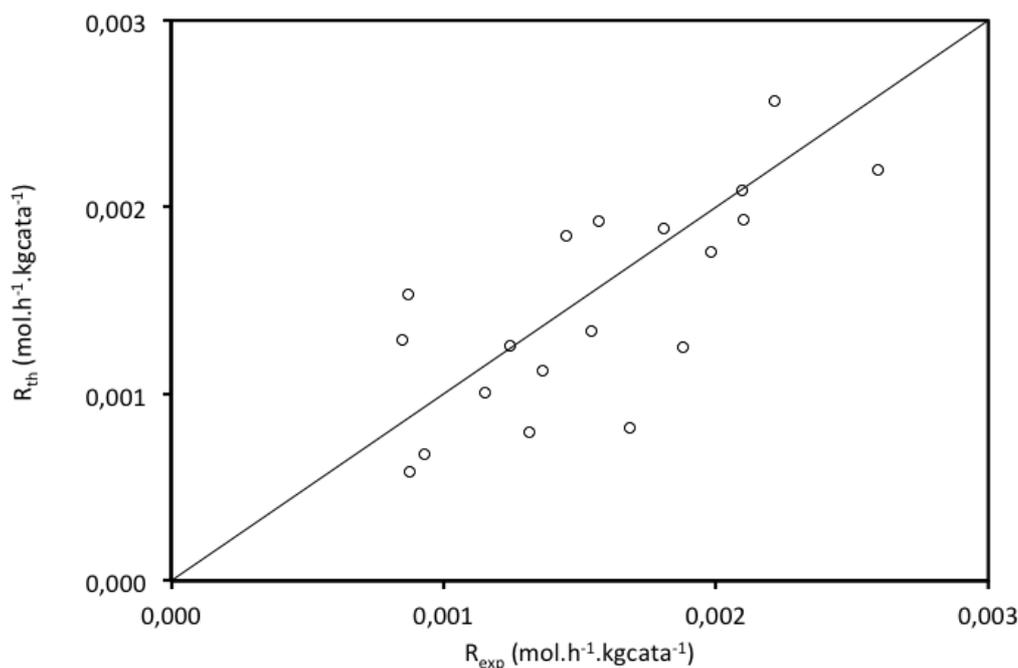


Figure V-3 : Diagramme de parité de l'HDS globale en HDS profonde.

V.3.3.2 Valeur des paramètres cinétiques

Les valeurs des paramètres cinétiques du modèle détaillé de l'hydrodésulfuration sont données dans le Tableau V-2 et le Tableau V-3.

Le Tableau V-2 montre que les énergies d'activation du modèle sont de l'ordre de grandeur de la littérature à savoir entre 50 et 260 kJ.mol⁻¹. Certains composés (BT4 à BT6) présentent néanmoins des valeurs très faibles probablement dues à l'incertitude analytique (co-élution possible par exemple). Rappelons également que ce sont les énergies d'activation de la constante individuelle de vitesse et non l'énergie d'activation apparente du composé qui résulte de la combinaison de tous les termes dépendants en température.

Tableau V-2 : Paramètres du modèle de cinétique de l'HDS des espèces individuelles soufrées (constantes cinétiques et énergies d'activation).

Espèce	$k_{i,0}$ (mol.h ⁻¹ .kgcata ⁻¹)		Ea_i (J.mol ⁻¹)	
	DDS	HYD	DDS	HYD
BT1	3,11E+11	2,38E+15	1,69E+04	5,82E+04
BT2	2,72E+11	7,04E+17	1,49E+04	9,61E+04
BT3	1,27E+10	4,86E+21	3,37E+03	1,36E+05
BT4	1,35E+10	2,84E+19	4,10E+00	1,07E+05
BT5	8,74E+09	1,20E+21	0,00E+00	1,27E+05
BT6	1,96E+10	3,14E+18	3,64E+03	1,06E+05
BT7	1,36E+11	5,29E+16	1,47E+04	7,21E+04
BT8	1,07E+11	5,87E+15	1,27E+04	6,07E+04
BT9	1,52E+12	1,34E+17	2,85E+04	1,02E+05
DBT	5,95E+15	2,47E+16	6,29E+04	8,02E+04
DBT1	1,61E+13	3,08E+14	3,04E+04	5,59E+04
4-MDBT	2,91E+13	5,66E+21	4,24E+04	1,57E+05
3/2-MDBT	1,12E+16	3,41E+14	6,63E+04	6,27E+04
1-MDBT	1,73E+16	4,25E+12	6,86E+04	3,83E+04
4-EDBT	9,77E+16	3,42E+19	9,45E+04	1,30E+05
4,6-DMDBT	7,51E+16	6,27E+17	1,00E+05	1,10E+05
2,4-DMDBT	1,65E+13	1,28E+19	4,28E+04	1,21E+05
2,6/3,6-DMDBT	2,64E+13	1,42E+21	3,97E+04	1,49E+05
DBT2	1,30E+15	7,44E+18	4,98E+04	1,15E+05
DBT3	1,32E+13	1,53E+22	3,54E+04	1,63E+05
DBT4	2,94E+15	4,37E+19	5,58E+04	1,25E+05
DBT5	6,65E+13	2,69E+18	4,77E+04	1,13E+05
4E6M-DBT	9,25E+21	1,11E+17	1,62E+05	1,02E+05
DBT7	1,67E+16	1,34E+18	8,95E+04	1,12E+05
DBT8	4,60E+19	6,11E+18	1,27E+05	1,20E+05
DBT9	1,40E+17	4,17E+18	9,58E+04	1,19E+05
DBT10	2,26E+22	4,41E+17	1,70E+05	1,11E+05
DBT11	1,33E+16	1,77E+17	8,84E+04	9,98E+04
DBT12	3,70E+14	2,22E+18	6,95E+04	1,10E+05
DBT13	9,67E+13	2,98E+16	6,32E+04	9,21E+04
DBT14	5,37E+17	1,50E+16	1,13E+05	9,17E+04
DBT15	1,41E+17	2,76E+16	1,02E+05	9,29E+04
DBT16	1,31E+18	2,80E+16	1,15E+05	9,06E+04

On constate que le modèle arrive bien à décrire la différence de réactivité habituellement reportée pour les espèces soufrées à savoir des espèces réfractaires qui passent préférentiellement par la voie HYD et les autres par la voie DDS. L'analyse des réactivités selon les voies sera développée dans la partie V.3.3.3 à l'aide des rapports des vitesses de chaque voie. En effet, les constantes k_i ne sont qu'une indication sur la constante de vitesse individuelle d'une étape limitante hypothétique et ne permettent pas de conclure à la réactivité qui dépend du produit $k_i K_j K_H / DEN$. De manière analogue, les enthalpies d'adsorption ont des valeurs très variables allant jusqu'à 170 kJ.mol⁻¹.

Tableau V-3 : Paramètres du modèle de cinétique de l'HDS des espèces individuelles soufrées (constantes d'adsorption et enthalpies d'adsorption).

	$K_{j,0} (m^3 \cdot mol^{-1})$		$-\Delta H_j (J \cdot mol^{-1})$	
	DDS	HYD	DDS	HYD
H₂	6,84E-13	7,84E-12	5,72E+03	4,06E+03
H₂S	5,17E-14	3,73E-04	1,42E+05	5,01E+02
Anilines+Indoles	1,86E-03	2,04E-03	9,74E+02	5,78E+02
Quinoléines	4,11E-13	3,95E-07	1,45E+05	6,08E+04
Acridines+Carbazoles	1,36E-09	2,81E-08	8,07E+04	6,12E+04
nBenzAcridines	6,90E-07	4,26E-07	4,26E+04	4,59E+04
Mono Aromatique	0,00E+00	3,72E-06	0,00E+00	1,19E+04
Di Aromatique	0,00E+00	7,02E-03	0,00E+00	9,25E+02
Tri Aromatique	0,00E+00	1,91E-16	0,00E+00	1,70E+05
BTs	4,79E-02	8,15E-04	7,56E+02	5,02E+02
C1-DBTs	7,41E-03	4,08E-04	5,02E+02	4,15E+03
4/6-alkylDBTs	1,16E-03	1,57E-02	6,46E+03	1,07E+03
46-alkylDBTs	2,76E-04	9,89E-03	6,61E+02	4,29E+02
C2-DBTs	5,54E-04	3,90E-05	8,85E+03	2,58E+04

Les constantes d'adsorption ont été calculées à 340 °C (cf. Tableau V-4) à partir des données reportées dans le tableau I-3.

Tableau V-4 : Constantes d'adsorption des familles et espèces j pour le modèle cinétique de l'HDS des espèces individuelles à 340°C.

	$K_j (m^3 \cdot mol^{-1})$ à 340°C	
	DDS	HYD
H₂	2,10E-12	1,74E-11
H₂S	6,52E-02	4,12E-04
Anilines+Indoles	2,25E-03	2,28E-03
Quinoléines	9,33E-01	5,99E-02
Acridines+Carbazoles	1,02E-02	4,61E-03
nBenzAcridines	2,94E-03	3,47E-03
Mono Aromatique	0,00E+00	3,84E-05
Di Aromatique	0,00E+00	8,42E-03
Tri Aromatique	0,00E+00	5,85E-02
BTs	5,56E-02	8,99E-04
C1-DBTs	8,18E-03	9,21E-04
4/6-alkylDBTs	4,12E-03	1,94E-02
46-alkylDBTs	3,14E-04	1,08E-02
C2-DBTs	3,15E-03	6,16E-03

Différentes constatations peuvent être faites selon notre modèle :

- L'adsorption de l'H₂ est quasi-nulle pour les deux sites et n'est pas inhibitrice de l'HDS.
- L'H₂S s'adsorbe préférentiellement sur les sites σ et inhibe la voie DDS. L'adsorption est plus faible sur les sites τ mais reste du même ordre de grandeur que les composés soufrés.
- L'adsorption des composés azotés est plus forte sur les sites σ avec les quinoléines possédant la plus forte constante d'adsorption. On a les classements suivants pour chacune des deux voies :

Quinoléines >> Acridines+Carbazoles >> Anilines + indoles, benzacridines (DDS)

Quinoléines > autres composés azotés (HYD)

- La constante d'adsorption de la voie HYD pour les aromatiques suit le classement suivant :

Tri-aromatiques >> Di-Aromatiques >> Mono-Aromatiques

On retrouve ici un résultat déjà reporté dans la littérature sur les molécules modèles.

- Les composés soufrés non-réfractaires (BTs, C1-DBTs) s'adsorbent préférentiellement sur les sites de la voie DDS tandis que les composés réfractaires (4/6-alkylDBTs et 4,6-alkylDBTs) s'adsorbent préférentiellement sur les sites de la voie HYD. Ces derniers ont d'ailleurs les constantes d'adsorption les plus élevées pour la voie HYD.

V.3.3.3 Rapports des vitesses des voies d'hydrogénation et de désulfuration directe

Un des intérêts du modèle cinétique pour l'HDS des composés soufrés individuels est de pouvoir quantifier la contribution de chaque voie réactionnelle HYD et DDS. La Figure V-4 montre l'évolution de la proportion des deux voies sur la vitesse d'HDS en fonction de la nature du composé soufré. Nous confirmons qu'en HDS classique, plus le caractère réfractaire à l'HDS d'une molécule soufrée est prononcé, plus celle-ci est désulfurée via la voie HYD (cf. Figure V-4). Ainsi, la désulfuration du BT2 et DBT s'effectue majoritairement par la voie DDS tandis que celle du 4,6-

DMDBT est presque exclusivement réalisée par la voie HYD. On remarque qu'en HDS profonde, le 4-MDBT tend à être plus désulfuré via la voie directe et cela a priori en raison d'une plus forte disponibilité des sites catalytiques σ .

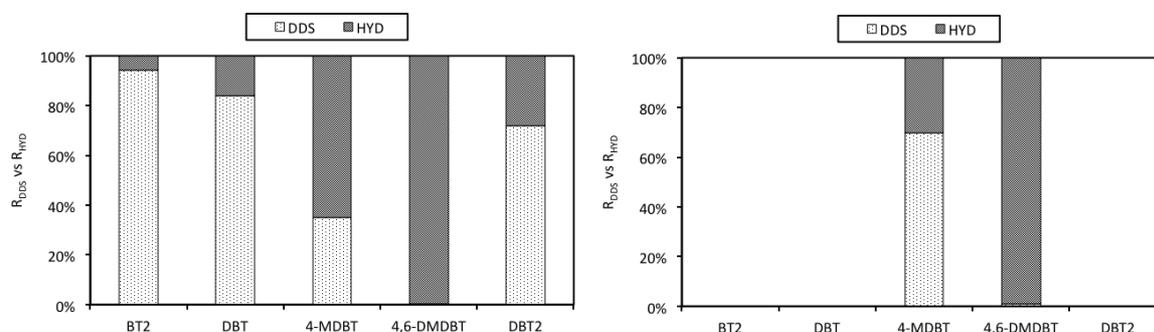


Figure V-4 : Rapports de vitesses DDS/HYD pour 5 espèces soufrées (BT2, DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT et DBT2) dans le SRGO 1% (à gauche) et le SRGO 50ppm (à droite) à 340°C et $\tau_c = 0,32h$.

La Figure V-5 montre que l'accroissement de la température tend à augmenter la contribution de la voie HYD des espèces moyennement actives en HDS tels que le 4-MDBT et le DBT2.

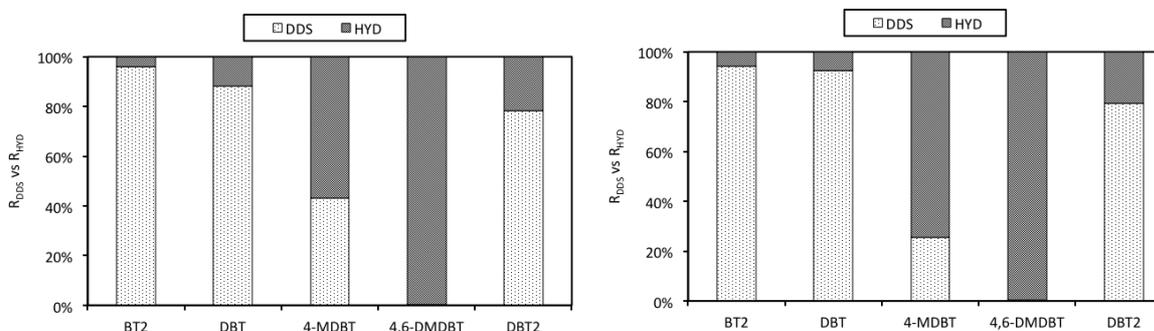


Figure V-5 : Rapports de vitesses DDS/HYD pour 5 espèces soufrées (BT2, DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT et DBT2) dans la charge SRGO1% à 340°C (à gauche) et 380°C (à droite) et $\tau_c = 0,32h$.

On note un net recul de la contribution générale de l'hydrogénation dans la désulfuration de la charge SRGO/LCO par rapport à celle du SRGO (cf. Figure V-6). Ceci peut s'expliquer par une plus faible disponibilité des sites τ pour les réactions d'HDS. En effet, la charge SRGO/LCO est plus concentrée en aromatiques et azotés qui sont en compétition avec les espèces soufrées pour l'adsorption sur les sites τ . Concernant la charge SRGO/VBGO, une très faible diminution de la

contribution de la voie HYD est observée qui est attribuable aux espèces azotées présentes en plus forte concentration.

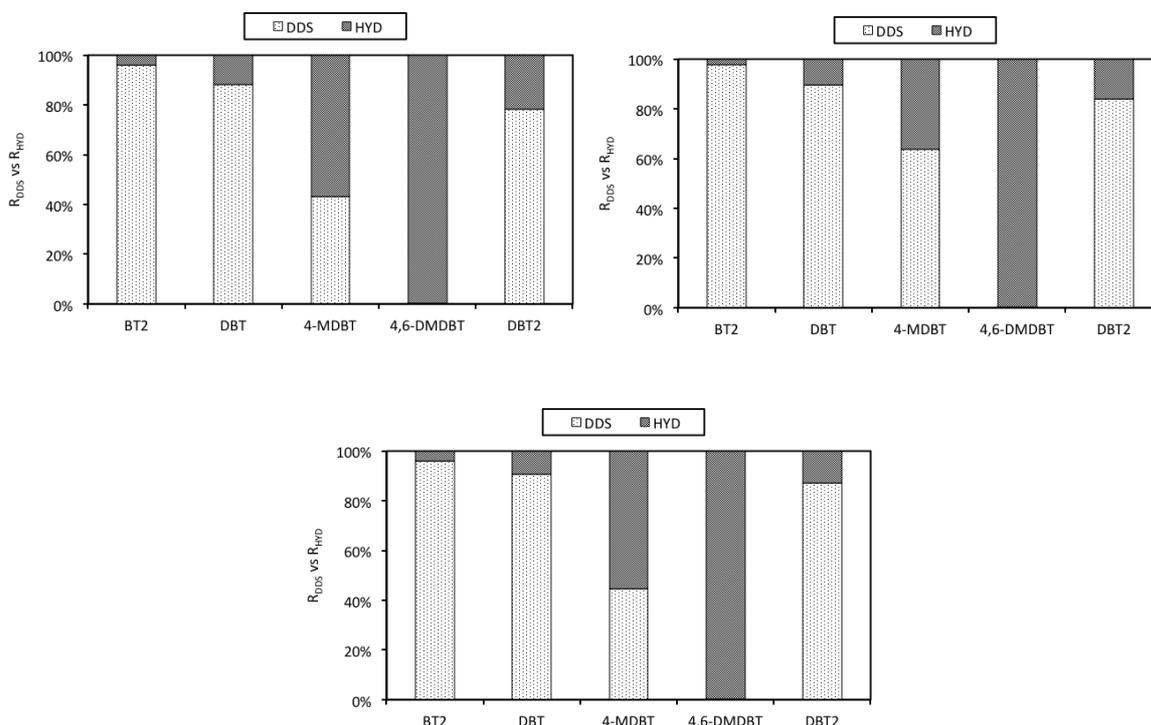


Figure V-6 : Rapports de vitesses DDS/HYD pour 5 espèces sulfurées (BT2, DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT et DBT2) dans le SRGO 1% (à gauche), le SRGO/LCO 1% (à droite) et le SRGO/VBGO 1% (en bas) à 340°C et $\tau_c=0,32h$.

La Figure V-7 montre que l'ajout de 2,6-diméthylquinoléine accroît la contribution de la voie HYD tandis que l'ajout de 9-éthylcarbazole la diminue. Ainsi, la 2,6-diméthylquinoléine inhiberait l'adsorption des espèces sulfurées sur les sites σ du catalyseur. En revanche, nous avons montré dans le chapitre précédent que le 9-éthylcarbazole augmentait l'activité en HDS des espèces fortement et moyennement actives et diminuait celle des réfractaires. Or, l'évolution de la contribution des deux voies conduit à penser, comme Egorova et Prins (2004c), que soit le 9-éthylcarbazole induit une transformation de sites τ en sites σ , soit il facilite la désulfuration de certaines espèces en réagissant avec celles ci.

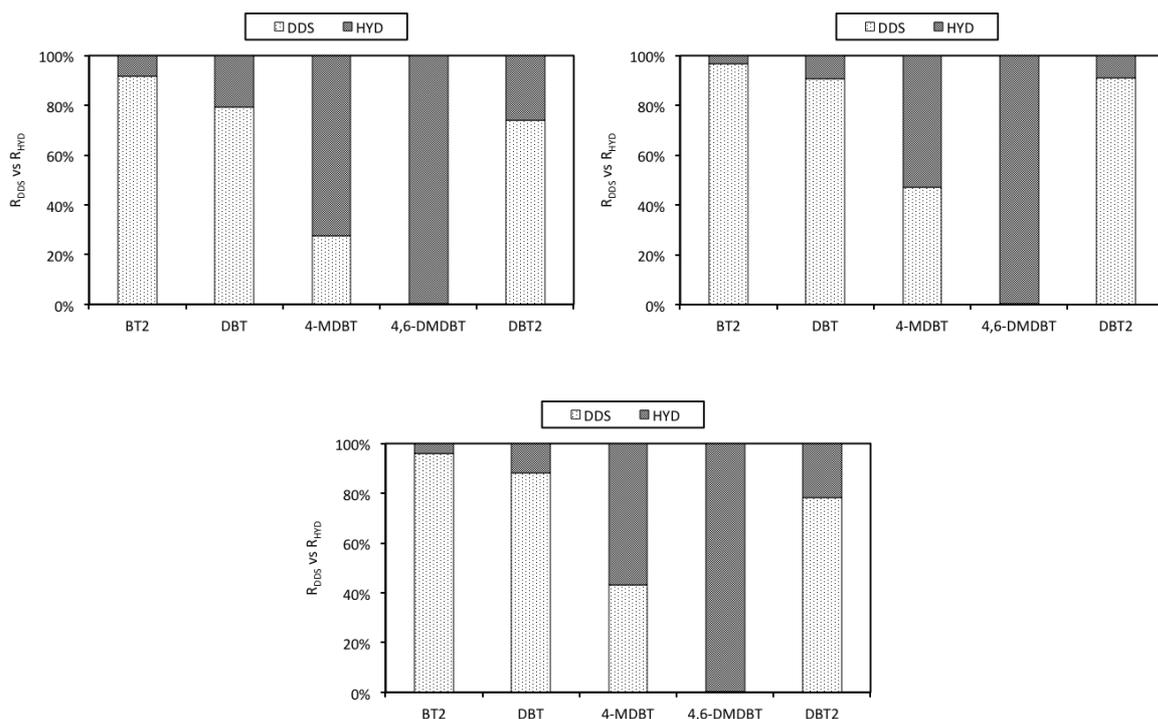


Figure V-7 : Rapports de vitesses DDS/HYD pour 5 espèces soufrées (BT2, DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT et DBT2) dans la charge SRGO+QUINO (à gauche), SRGO+CARB (à droite) et SRGO 1% (en bas) à 340°C et $\tau_c = 0,32h$.

V.3.3.4 Evolution des termes $K_j C_j$ aux dénominateurs

Nous avons étudié l'évolution des dénominateurs (DEN) des vitesses de réaction pour évaluer la contribution des principales inhibitions et la façon dont elles affectent chacune des voies de l'HDS. Rappelons que les fonctions DEN_σ et DEN_τ sont de la forme suivante:

$$DEN_\sigma = 1 + \sum_j K_j^\sigma C_j \text{ et } DEN_\tau = 1 + \sum_j K_j^\tau C_j$$

Chaque terme $K_j C_j$ exprime la contribution d'une espèce ou famille j à l'effet d'inhibition.

La Figure V-8 montre que le passage de l'HDS classique à l'HDS profonde n'affecte pas de la même manière les deux voies de l'HDS. Ainsi, la voie DDS est beaucoup plus affectée que la voie HYD avec une diminution très marquée de la valeur du dénominateur en HDS profonde. On

constate par ailleurs qu'entre le SRGO et le SRGO/LCO, l'évolution du dénominateur n'est pas la même, une diminution plus importante est observée dans le cas du SRGO/LCO surtout pour la voie HYD. L'étude détaillée des contributions du dénominateur permet d'expliquer ces différences (cf. Figure V-9 et Figure V-10).

Concernant la voie DDS, l'H₂S représente la principale contribution inhibitrice en HDS classique. Or on constate qu'en HDS profonde celui ci ne joue plus aucun rôle. De plus, les BTs ont un impact non négligeable sur la cinétique par la voie DDS des autres composés dans les charges initiales en raison de leur adsorption préférentielle sur les sites σ et de leur forte réactivité.

Pour la voie HYD, les di- et tri- aromatiques sont prépondérants dans le dénominateur. Bien que la composition en aromatiques varie beaucoup plus dans le SRGO/LCO que dans le SRGO/LCO, les dénominateurs de la voie HYD sont affectés de manières similaires par le passage de charge de teneur initiale 1% à 50 ppm.

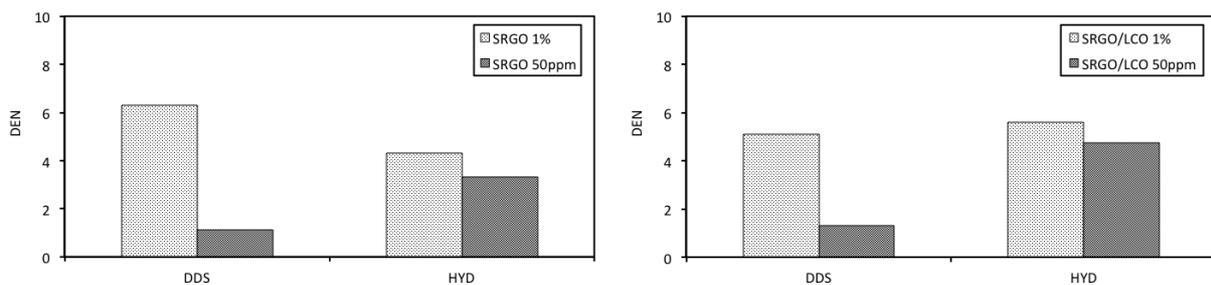


Figure V-8 : Comparaison du dénominateur en HDS classique et profonde pour les 2 voies de l'HDS dans la charge SRGO (à gauche) et la charge SRGO/LCO (à droite) à 340°C et $\tau_c = 0,32h$.

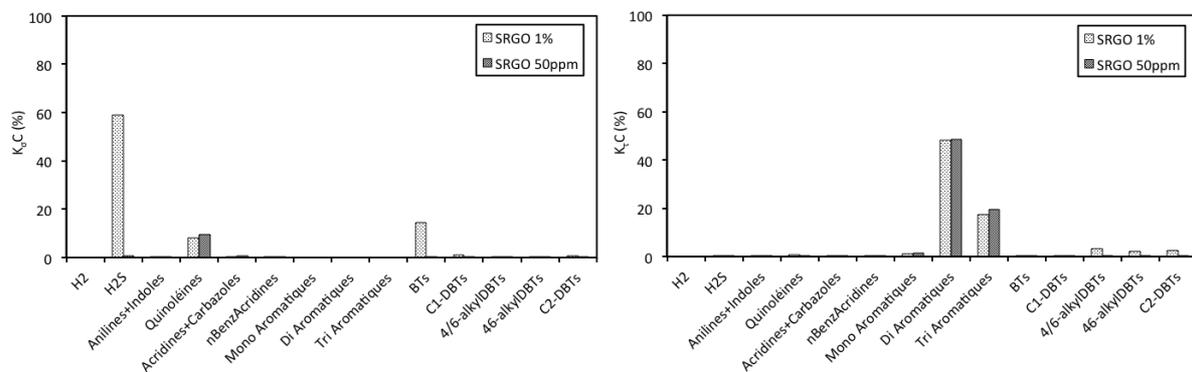


Figure V-9 : Evolution des contributions $K_j C_j$ dans le dénominateur en HDS classique et profonde dans la charge SRGO pour la voie DDS (à gauche) et la voie HYD (à droite) à 340°C et $\tau_c = 0,32h$.

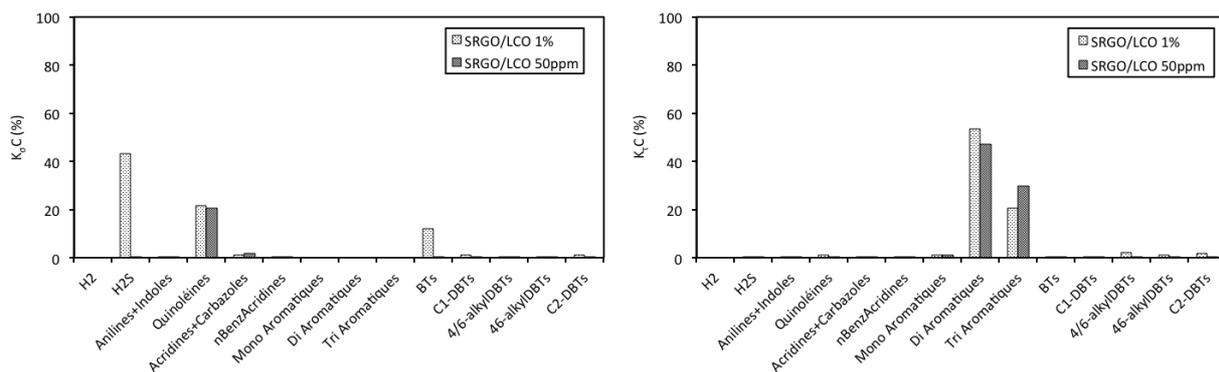


Figure V-10 : Evolution des contributions $K_j C_j$ dans le dénominateur en HDS classique et profonde dans la charge SRGO/LCO pour la voie DDS (à gauche) et la voie HYD (à droite) à 340°C et $\tau_c = 0,32h$.

La Figure V-11 montre que le dénominateur de la voie DDS diminue lorsque la température augmente tandis que celui de la voie HYD reste constant. En effet, on observe une diminution de toutes les contributions $K_j C_j$ dans le dénominateur pour la voie DDS, tandis que pour la voie HYD, on a un effet compensatoire entre la diminution de la contribution des triaromatiques et l'augmentation de celle des diaromatiques (cf. Figure V-12).

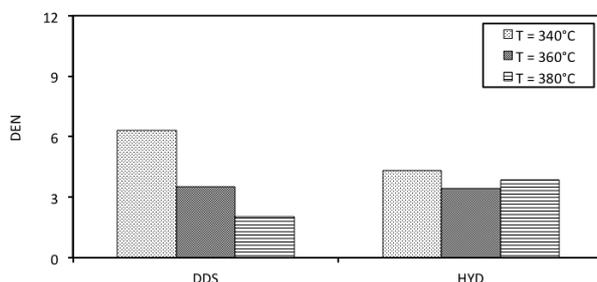


Figure V-11 : Evolution du dénominateur DEN pour les 2 voies de l'HDS dans la charge SRGO en fonction de la température à $\tau_c = 0,32h$.

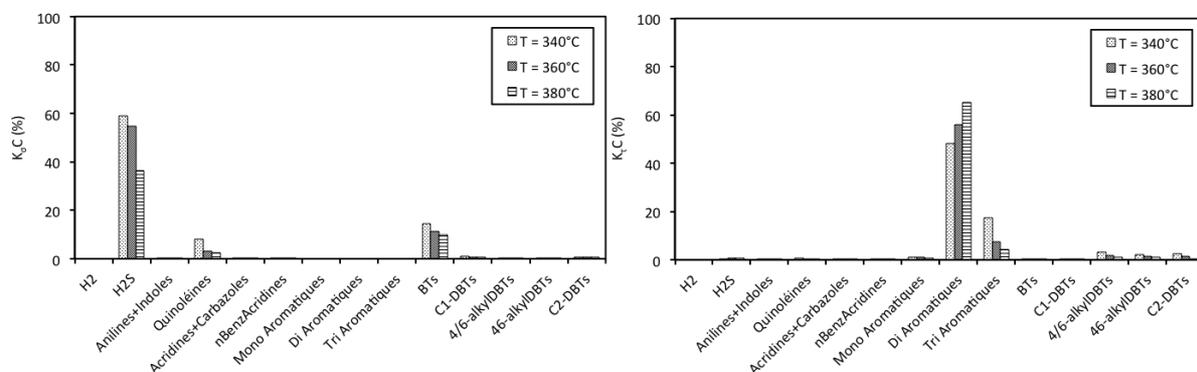


Figure V-12 : Evolution des contributions inhibitrices $K_j C_j$ dans le dénominateur pour la voie DDS (à gauche) et la voie HYD (à droite) en fonction de la température dans la charge SRGO à $\tau_c = 0,32h$.

La Figure V-13 présente un dénominateur environ 20% supérieur pour le SRGO/LCO par rapport aux autres charges pour la voie HYD. On remarque aussi que le dénominateur de la voie DDS pour le SRGO/VBGO est légèrement supérieur à celui pour le SRGO et du SRGO/LCO. En effet, pour la voie DDS dans le SRGO, les quinoléines pèsent moins fortement sur le dénominateur et, pour la voie HYD dans le SRGO/LCO, on a des triaromatiques plus présents (cf. Figure V-14).

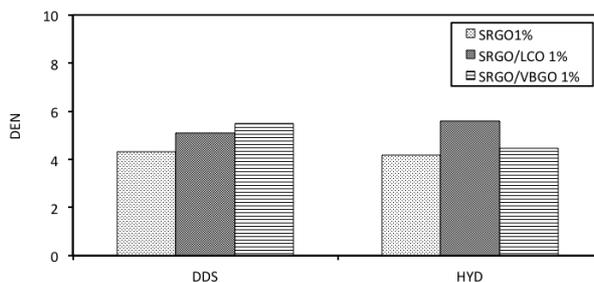


Figure V-13 : Comparaison du dénominateur DEN entre le SRGO, SRGO/LCO et SRGO/VBGO à 340°C, $\tau_c = 0,32h$.

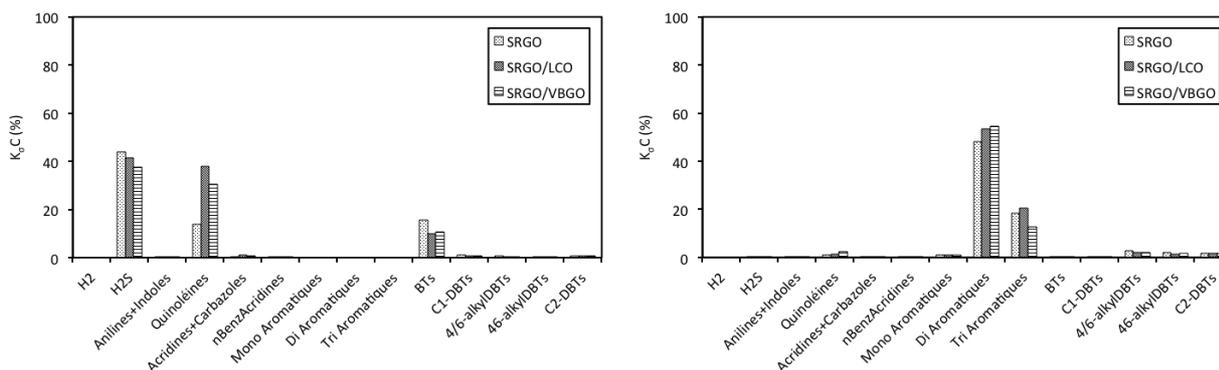


Figure V-14 : Evolution des contributions inhibitrices $K_p C_j$ dans le dénominateur pour la charge SRGO, SRGO/LCO et SRGO/VBGO de la voie DDS (à gauche) et de la voie HYD (à droite) à 340°C et $\tau_c = 0,32h$.

V.3.4 Modélisation cinétique de l'HDS des regroupements

V.3.4.1 Modélisation bi-sites

V.3.4.1.1 Présentation du modèle cinétique

Pour le modèle cinétique des pseudo-familles soufrées, la forme utilisée est identique au modèle de la cinétique individuelle des composés soufrés. L'expression de la vitesse est la suivante :

$$R_{HDS}^i = R_{DDS}^i + R_{HYD}^i$$

où:

R_{DDS}^i : vitesse d'hydrodésulfuration de la famille i par la voie DDS.

R_{HYD}^i : vitesse d'hydrodésulfuration de la famille i par la voie HYD.

$$R_{DDS}^i = \frac{k_i^\sigma K_i^\sigma C_i K_{H_2}^\sigma C_{H_2}}{1 + \sum_j K_j^\sigma C_j} \text{ et } R_{HYD}^i = \frac{k_i^\tau K_i^\tau C_i K_{H_2}^\tau C_{H_2}}{1 + \sum_j K_j^\tau C_j}$$

i: BTs; C1DBTs; 4/6alkylDBTs; 4,6alkylDBTs; C2DBTs+.

j : H₂; H₂S; BTs; C1DBTs; 4/6alkylDBTs; 4,6alkylDBTs; C2DBTs+; Mono; Di; Tri; Indoles + Anilines; Quinoléines; Acridines + Carbazoles; Benzacridines.

Le modèle cinétique bi-sites ainsi réalisé comporte 76 paramètres.

V.3.4.1.2 Estimation des paramètres cinétiques du modèle

La méthodologie employée pour l'ajustement des paramètres du modèle de l'HDS des pseudo familles soufrées est la même que pour ceux du modèle cinétique des espèces individuelles. Les valeurs des paramètres cinétiques du modèle de la cinétique individuelle ont servi de valeurs initiales aux paramètres de ce modèle. Pour les constantes cinétiques et les énergies d'activation, les valeurs initiales utilisées sont celles d'une espèce individuelle représentative de chacun des regroupements (cf. Tableau V-5).

Tableau V-5 : Espèces individuelles représentatives des pseudo familles soufrées pour la détermination des valeurs initiales des paramètres cinétiques.

Pseudo famille soufrée	Espèce individuelle
BTs	BT2
C1-DBTs	DBT
4/6-alkylDBTs	4-MDBT
4,6-alkylDBTs	4,6-DMDBT
C2-DBTs+	DBT2

V.3.4.1.3 Résultats du modèle cinétique

Le meilleur ajustement des paramètres de notre modèle est obtenu pour une valeur de la fonction objectif égale à 0,22. Comme pour le modèle de la cinétique individuelle, deux diagrammes de parité présentent la précision et la validité de notre modèle de la cinétique par regroupement (cf. Figure V-15 et Figure V-16).

La Figure V-15 montre une bonne corrélation ($R^2=0,984$) des vitesses théoriques avec les vitesses expérimentales. On remarque, de manière analogue à la modélisation cinétique individuelle, une sous-estimation des valeurs pour les faibles vitesses. Par ailleurs, les faibles vitesses d'HDS des BTs ne sont pas bien estimées par le modèle probablement en raison de fortes incertitudes analytiques.

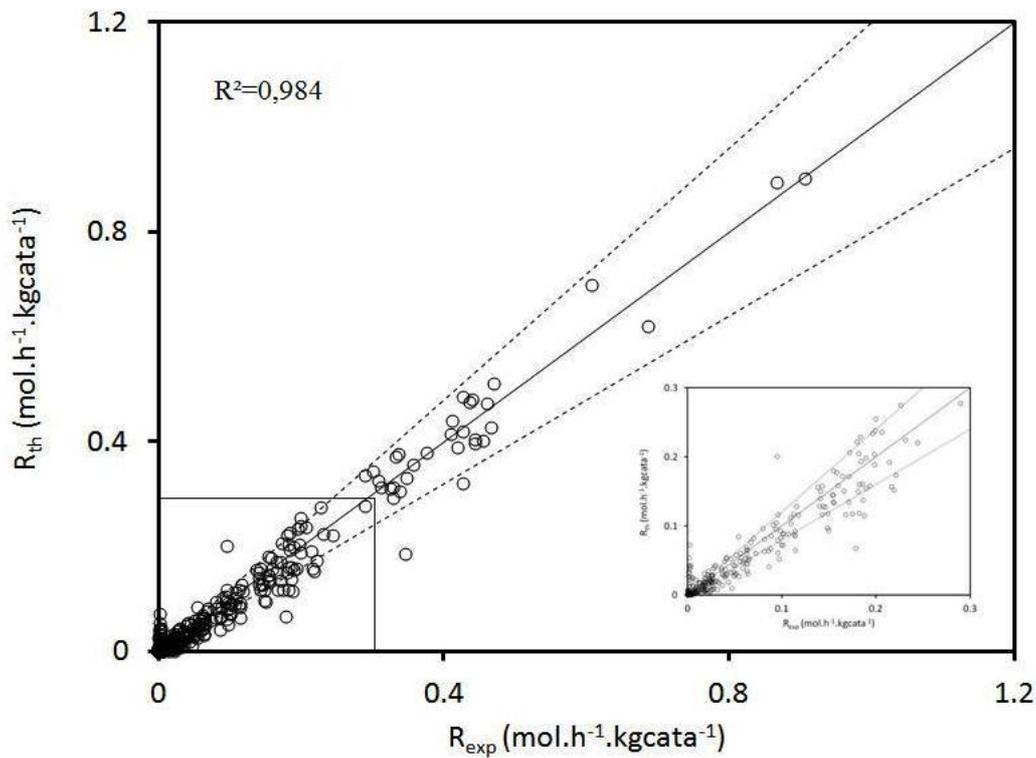


Figure V-15 : Diagramme de parité des 5 pseudo familles soufrées pour 81 tests catalytiques (modèle bi-sites). Droite pleine (bissectrice) et droites en pointillées (erreur relative +/-20%).

Le diagramme de parité pour la validation du modèle sur les tests catalytiques non utilisés pour l'ajustement paramétrique confirme que les paramètres sont optimisés de manière satisfaisante (cf. Figure V-16).

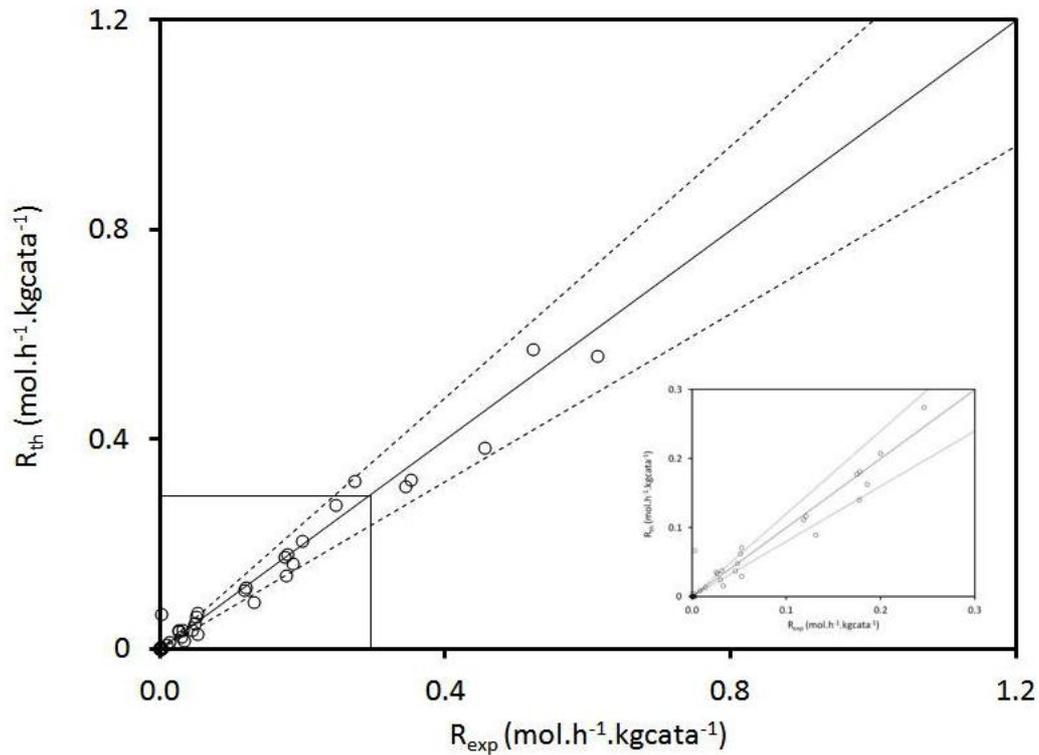


Figure V-16 : Diagramme de parité des 5 pseudo familles soufrées pour les 8 tests catalytiques de validation non utilisés pour l'ajustement paramétrique (modèle bi-sites). Droite pleine (bissectrice) et droites en pointillées (erreur relative +/- 20%).

Les valeurs des paramètres du modèle bi-sites de l'hydrodésulfuration de la cinétique des regroupements sont données dans le Tableau V-6 et le Tableau V-7.

Tableau V-6 : Paramètres du modèle bi-sites de l'HDS des pseudo familles soufrées (constantes cinétiques et énergies d'activation).

Famille	$k_{i,0}$ ($\text{mol.h}^{-1}.\text{kgcata}^{-1}$)		Ea_i (J.mol^{-1})	
	DDS	HYD	DDS	HYD
BTs	6,29E+21	1,26E+12	1,38E+05	3,41E+02
C1-DBTs	4,34E+09	7,58E+13	0,00E+00	1,32E+04
4/6-alkylDBTs	1,16E+15	3,55E+16	9,05E+04	2,96E+04
4,6-alkylDBTs	1,48E+15	1,52E+17	9,20E+04	3,38E+04
C2-DBTs	2,01E+12	2,40E+12	5,27E+04	0,00E+00

Tableau V-7 : Paramètres du modèle bi-sites de l'HDS des pseudo familles soufrées (constantes d'adsorption et enthalpies d'adsorption).

	$K_{j,0}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)		$-\Delta H_j$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	
	DDS	HYD	DDS	HYD
H₂	5,34E-14	5,84E-15	2,00E+04	4,44E+04
H₂S	1,70E-02	4,08E-04	6,24E-04	5,01E+02
Anilines+Indoles	1,65E-03	3,32E-03	9,20E+02	5,66E+02
Quinoléines	3,71E-04	0,00E+00	0,00E+00	1,56E+05
Acridines+Carbazoles	3,06E-06	6,38E-14	2,35E+04	1,70E+05
nBenzAcridines	1,48E-05	0,00E+00	2,27E+04	1,59E+04
Mono Aromatique	0,00E+00	2,89E-06	0,00E+00	1,17E+04
Di Aromatique	0,00E+00	4,96E-03	0,00E+00	8,15E+02
Tri Aromatique	0,00E+00	1,23E-07	0,00E+00	5,50E+04
BTs	9,61E-03	4,59E-05	1,50E+02	5,01E+02
C1-DBTs	3,29E-04	1,39E-03	4,90E+02	2,30E+03
4/6-alkylDBTs	4,23E-04	2,77E-05	4,67E+03	1,61E+03
4,6-alkylDBTs	2,51E-04	1,34E-08	6,72E+02	3,36E+04
C2-DBTs	1,04E-04	3,36E-03	5,59E+03	7,44E-13

Nous avons étudié l'évolution des rapports de vitesses DDS/HYD des 5 pseudo-familles soufrées en fonction de l'avancement de la réaction, la température, la nature de la charge et la présence d'espèces azotées. On constate que le modèle par famille prévoit que les BTs sont exclusivement désulfurés via la voie DDS tandis que les autres pseudo familles le sont par la voie HYD. La Figure V-17 montre qu'en HDS profonde (SRGO 50ppm) la voie DDS participe plus à l'HDS des C1-DBTs qu'en HDS classique (SRGO 1%). Le même résultat a été obtenu pour les différentes conditions employées (température, charge, ajout etc.). On voit ici la limite de l'approche par regroupement qui ne permet plus d'interpréter de manière pertinente les paramètres cinétiques. Cela confirme que seule la modélisation cinétique individuelle permet de mieux comprendre les effets de compétition entre espèces réactives.

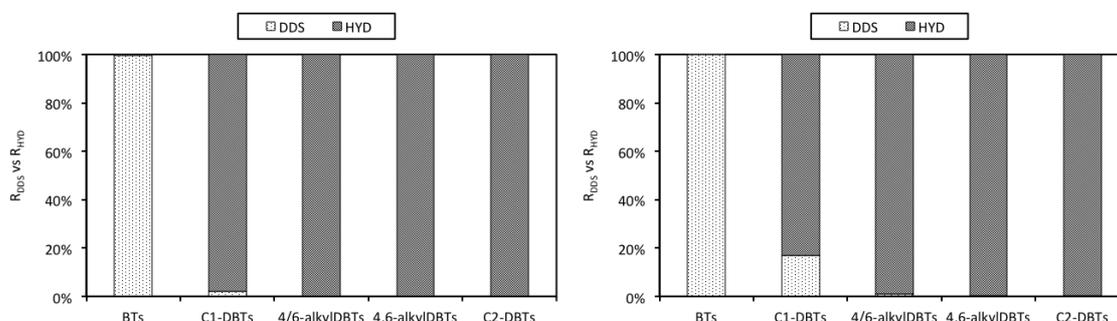


Figure V-17 : Rapports de vitesses DDS/HYD pour les 5 pseudo familles soufrées dans le SRGO 1% (à gauche) et le SRGO 50ppm (à droite) à 340°C et $\tau_c = 0,32\text{h}$.

L'étude des dénominateurs révèle un écart important entre les deux voies en HDS classique qui est considérablement réduit en HDS profonde (cf. Figure V-18). Cette grande différence de valeur en HDS classique peut justifier le passage à un modèle cinétique à une seule équation. En effet, la quasi exclusive dépendance à la voie HYD de l'HDS de 4 des 5 pseudo familles pourrait facilement être représentée par une voie unique.

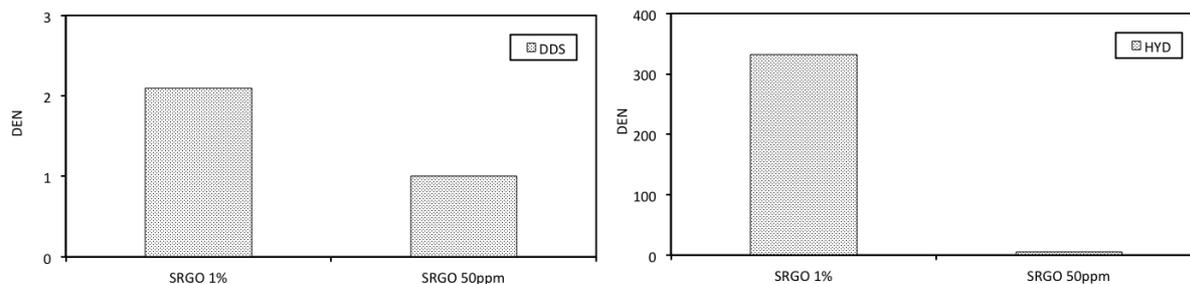


Figure V-18 : Comparaison du dénominateur DEN en HDS classique et profonde dans la charge SRGO 1% pour la voie DDS (à gauche) et pour la voie HYD (à droite) à 340°C et $\tau_c=0,32h$.

De plus, la voie HYD ainsi modélisée n'est inhibée que par les Acridines+Carbazoles (cf. Figure V-19). Ce constat peut indiquer une difficulté pour les modèles cinétiques à distinguer la contribution des aromatiques et des azotés. Dans le chapitre IV, nous avons été confrontés à ce même problème en raison du manque de sensibilité sur l'influence des azotés.

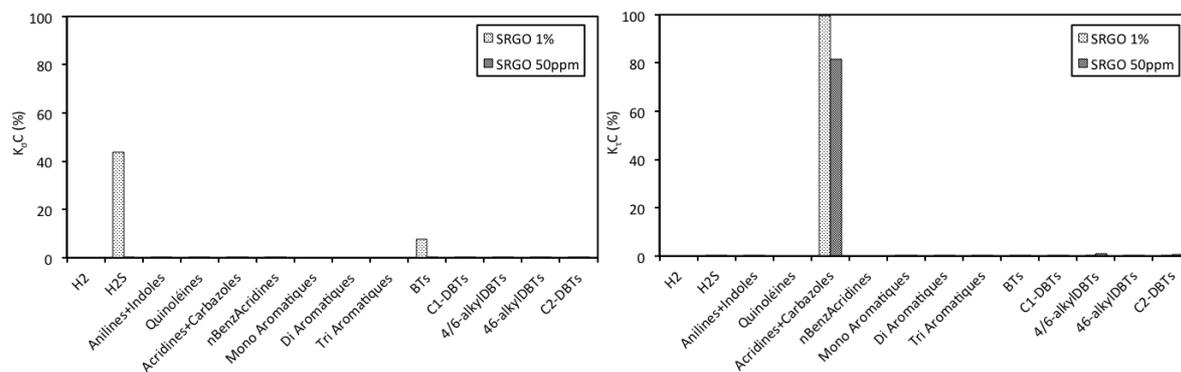


Figure V-19 : Evolution des contributions inhibitrices $K_c C_j$ dans le dénominateur en HDS classique et profonde dans le SRGO pour la voie DDS (à gauche) et la voie HYD (à droite) à 340°C et $\tau_c=0,32h$.

A partir de ces résultats, nous avons testé un modèle de l'HDS des pseudo-familles soufrées basé sur une équation cinétique unique ne distinguant plus les deux voies réactionnelles.

V.3.4.2 Modélisation avec équation unique

V.3.4.2.1 Présentation du modèle cinétique

Le modèle cinétique simple voie que nous avons élaboré reprend la forme Langmuir-Hinshelwood du modèle à deux voies présenté précédemment :

$$R_{\text{HDS}}^i = \frac{k_i K_i C_i K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2}}{1 + \sum_j K_j C_j}$$

i: BTs; C1DBTs; 4/6alkylDBTs; 4,6alkylDBTs; C2DBTs+.

j : H₂; H₂S; BTs; C1DBTs; 4/6alkylDBTs; 4,6alkylDBTs; C2DBTs+; Mono; Di; Tri; Indoles + Anilines; Quinoléines; Acridines + Carbazoles; Benzacridines.

Le modèle cinétique à équation unique comporte 38 paramètres.

V.3.4.2.2 Estimation des paramètres cinétiques du modèle

Les valeurs des paramètres de la voie HYD du modèle bi-sites ont servi dans un premier temps de valeurs initiales. L'optimisation des paramètres ne convergeant pas, nous avons repris pour un deuxième ajustement une combinaison des valeurs des paramètres de la voie DDS et HYD du modèle de cinétique individuelle. Ce choix a été motivé par la nécessité de reporter les contributions des deux voies dans ce nouveau modèle.

V.3.4.2.3 Résultats du modèle cinétique

Le meilleur ajustement a été obtenu pour une valeur de la fonction objectif de 0,19 soit 15% inférieure à celle obtenue avec le modèle bi-sites. Les diagrammes de parité montrent la précision du modèle mono-site dans l'estimation des vitesses d'HDS et la validité de ce dernier. Le premier diagramme de parité montre une meilleure estimation des vitesses de l'HDS des pseudos familles soufrées ($R^2=0,985$), la sous estimation pour les faibles valeurs persiste mais est moins marquée que

dans le modèle bi-sites (cf. Figure V-20). Le diagramme de parité pour la validation du modèle confirme que les paramètres sont bien optimisés (cf. Figure V-21).

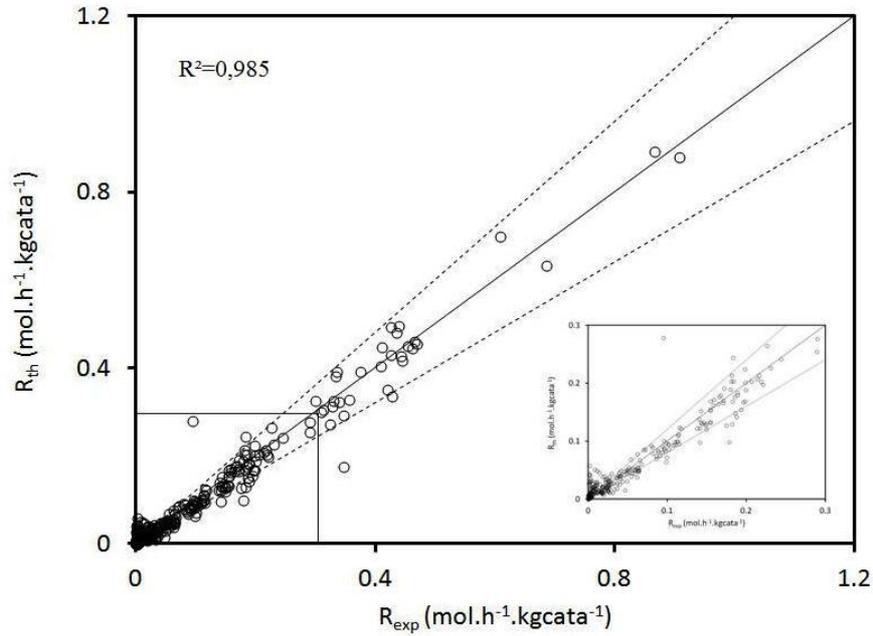


Figure V-20 : Diagramme de parité des 5 pseudo familles sulfurées pour 81 tests catalytiques (modèle mono-site). Droite pleine (bissectrice) et droites en pointillées (erreur relative +/-20%).

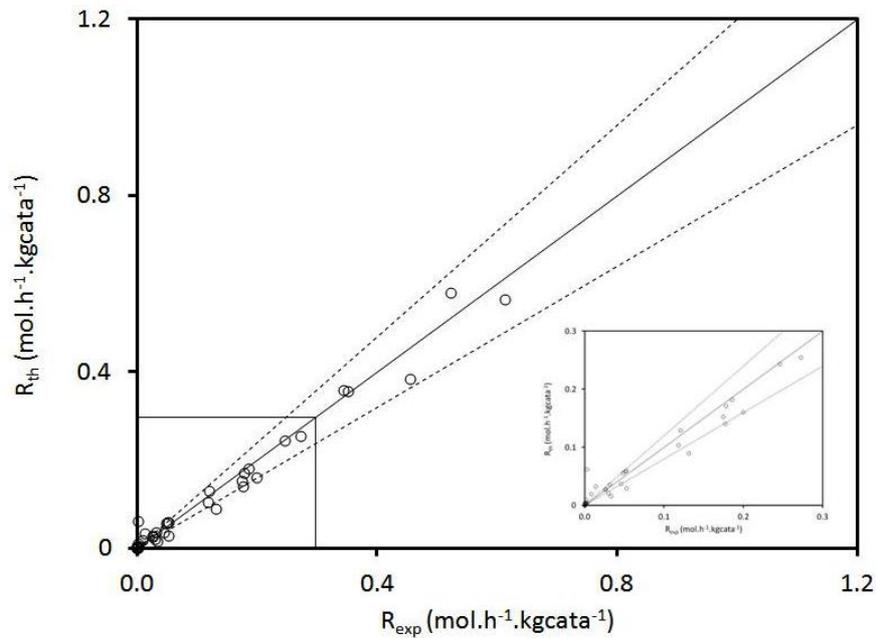


Figure V-21 : Diagramme de parité des 5 pseudo familles sulfurées pour les 8 tests catalytiques de validation (modèle mono-site). Droite pleine (bissectrice) et droites en pointillées (erreur relative +/-20%).

Les valeurs des paramètres du modèle mono-site de l'hydrodésulfuration de la cinétique des regroupements sont données dans le Tableau V-8 et Tableau V-9.

Tableau V-8 : Paramètres du modèle mono-site de l'HDS des pseudo familles soufrées (constantes cinétiques et énergies d'activation).

Famille	$k_{i,0}$ (mol.h ⁻¹ .kgcata ⁻¹)	E_{a_i} (J.mol ⁻¹)
BTs	2,91E+14	5,10E+04
C1-DBTs	1,66E+15	6,67E+04
4/6-alkylDBTs	1,29E+22	1,17E+05
4,6-alkylDBTs	8,04E+18	8,69E+04
C2-DBTs	1,22E+20	9,37E+04

Tableau V-9 : Paramètres du modèle mono-site de l'HDS des pseudo familles soufrées (constantes d'adsorption et enthalpies d'adsorption).

	$K_{i,0}$ (m ³ .mol ⁻¹)	$-\Delta H_i$ (J.mol ⁻¹)
H₂	1,81E-13	1,32E+04
H₂S	1,02E-13	1,44E+05
Anilines+Indoles	3,34E-04	9,72E+03
Quinoléines	1,27E-04	1,06E+04
Acridines+Carbazoles	2,06E-05	1,38E+04
nBenzAcridines	3,77E-07	4,03E+04
Mono Aromatique	7,94E-08	5,83E+04
Di Aromatique	0,00E+00	1,36E+05
Tri Aromatique	0,00E+00	5,01E+04
BTs	9,45E-02	0,00E+00
C1-DBTs	2,21E-01	0,00E+00
4/6-alkylDBTs	1,78E-07	3,58E+04
4,6-alkylDBTs	1,23E-07	4,08E+04
C2-DBTs	2,26E-07	3,80E+04

La Figure V-22 montre qu'en HDS profonde les termes d'inhibition sont plus faibles qu'en HDS classique. On remarque aussi que l'écart entre le dénominateur de l'HDS classique et celui de l'HDS profonde est plus important pour la charge SRGO/LCO que pour la charge SRGO. L'H₂S, les monoaromatiques, les BTs et C1DBTs représentent les principales contributions du dénominateur en HDS classique (cf. Figure V-23). Or, la plus importante concentration en monoaromatiques dans la charge SRGO/LCO qui en HDS profonde correspond à la principale contribution implique une variation plus importante du dénominateur entre l'HDS classique et profonde.

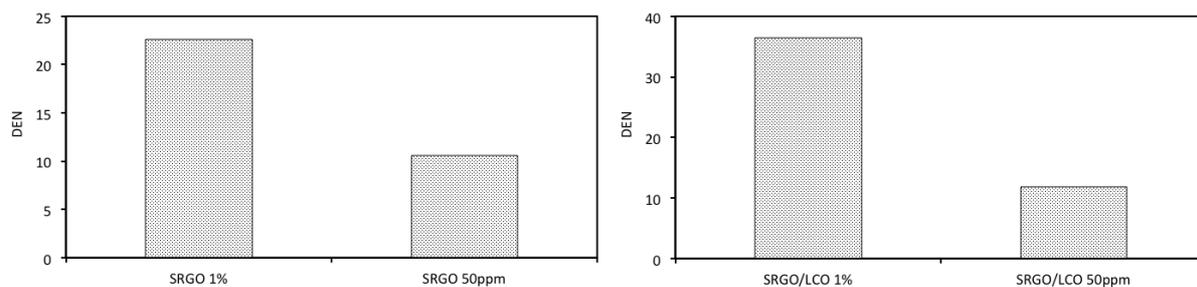


Figure V-22 : Comparaison du dénominateur DEN en HDS classique et profonde dans la charge SRGO 1% (à gauche) et le SRGO/LCO 1% (à droite) à 340°C et $\tau_c=0,32h$.

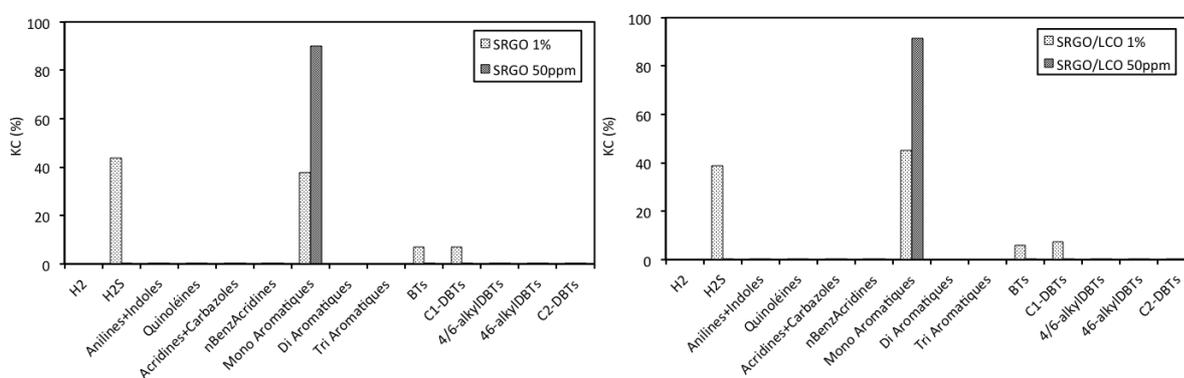


Figure V-23 : Evolution des contributions inhibitrices K_jC_j dans le dénominateur en HDS classique et profonde dans le SRGO (à gauche) et le SRGO/LCO (à droite) à 340°C et $\tau_c=0,32h$.

L'évolution du dénominateur en fonction de la température est fortement marquée (cf. Figure V-24). Au niveau des contributions, en augmentant la température on constate une progression de la part liée aux monoaromatiques (cf. Figure V-25).

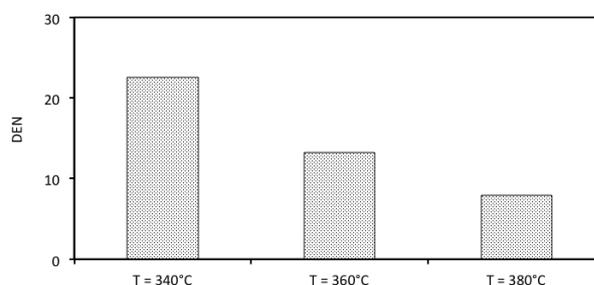


Figure V-24 : Evolution du dénominateur DEN de l'HDS dans la charge SRGO en fonction de la température à $\tau_c=0,32h$.

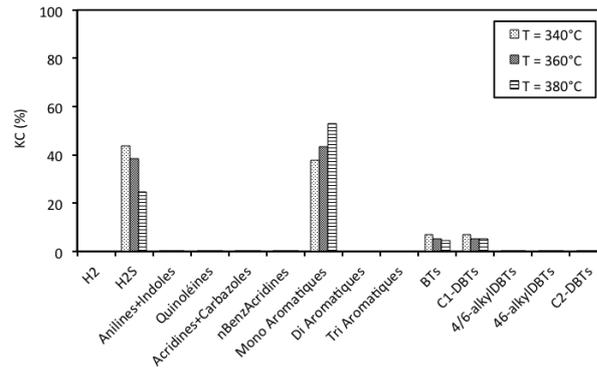


Figure V-25 : Evolution des contributions inhibitrices $K_j C_j$ du dénominateur dans la charge SRGO en fonction de la température à 340°C et $\tau_c = 0,32h$.

Compte tenu des très faibles contributions des diaromatiques, triaromatiques et des espèces azotées, nous avons simplifié le modèle précédent à équation unique en supprimant ces contributions dans le dénominateur du modèle mono-site.

V.3.4.3 Modèle à équation unique simplifiée

V.3.4.3.1 Présentation du modèle cinétique

Le modèle cinétique à équation unique simplifié reprend la forme Langmuir-Hinshelwood du modèle à équation unique présenté précédemment :

$$R_{HDS}^i = \frac{k_i K_i C_i K_{H_2} C_{H_2}}{1 + \sum_j K_j C_j}$$

i: BTs; C1DBTs; 4/6alkylDBTs; 4,6alkylDBTs; C2DBTs+.

j : H₂; H₂S; BTs; C1DBTs; 4/6alkylDBTs; 4,6alkylDBTs; C2DBTs+; Mono.

Le modèle cinétique mono-site ainsi réalisé comporte 26 paramètres.

V.3.4.3.2 Estimation des paramètres cinétiques du modèle

Nous avons repris les valeurs des paramètres optimisés pour le modèle mono-site comme valeurs initiales de notre modèle mono-site simplifié. L'ajustement paramétrique a été réalisé sans contraintes.

V.3.4.3.3 Résultats du modèle cinétique

On obtient une valeur de la fonction objectif de 0,19 identique à celle obtenue pour l'ajustement du modèle à équation unique. Le diagramme de parité obtenu pour les 81 tests catalytiques utilisés pour l'ajustement montre que la précision de l'estimation des vitesses de l'HDS par le modèle mono-site simplifié est aussi bonne que celle du modèle mono-site ($R^2=0,985$) (cf. Figure V-26).

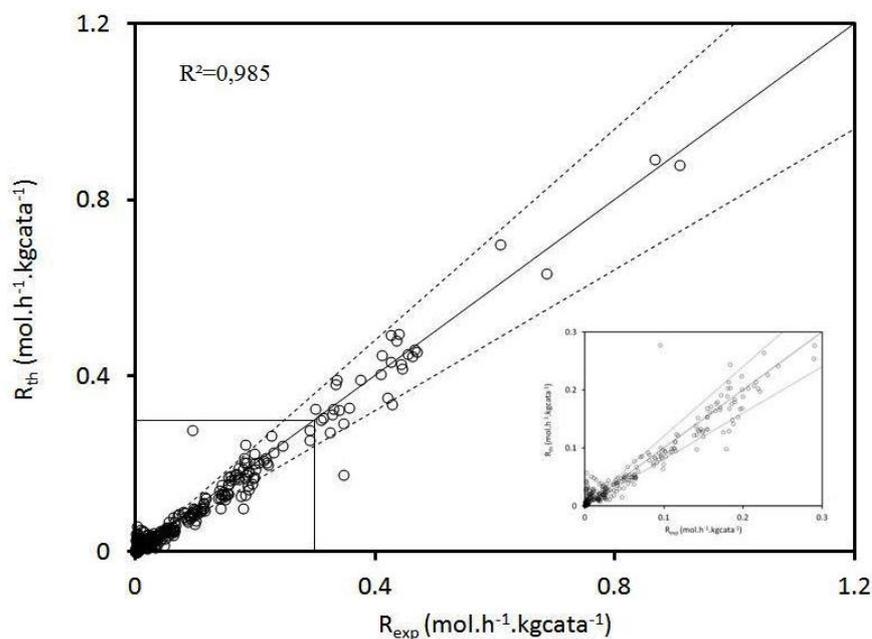


Figure V-26 : Diagramme de parité des 5 pseudo familles soufrées pour 81 tests catalytiques (modèle mono-site simplifié). Droite pleine (bissectrice) et droites en pointillées (erreur relative $\pm 20\%$).

Les valeurs des paramètres du modèle mono-site simplifié de l'hydrodésulfuration de la cinétique des regroupements sont données dans le Tableau V-10 et Tableau V-11.

Tableau V-10 : Paramètres du modèle mono-site simplifié de l'HDS des pseudo familles soufrées (constantes cinétiques et énergies d'activation).

Famille	$k_{i,0}$ (mol.h ⁻¹ .kgcata ⁻¹)	Ea_i (J.mol ⁻¹)
BTs	2,83E+14	5,06E+04
C1-DBTs	1,48E+15	6,63E+04
4/6-alkylDBTs	5,05E+21	1,11E+05
4,6-alkylDBTs	3,12E+18	8,10E+04
C2-DBTs	6,12E+19	8,87E+04

Tableau V-11 : Paramètres du modèle mono-site simplifié de l'HDS des pseudo familles soufrées (constantes d'adsorption et enthalpies d'adsorption).

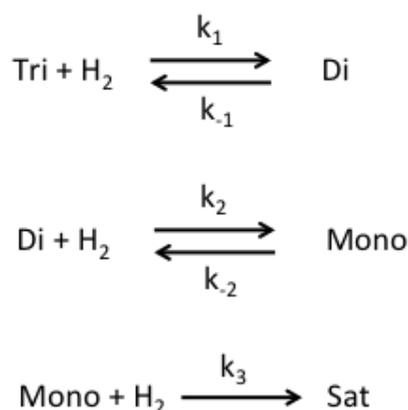
	$K_{i,0}$ (m ³ .mol ⁻¹)	$-\Delta H_i$ (J.mol ⁻¹)
H₂	1,77E-13	1,33E+04
H₂S	1,01E-13	1,44E+05
Mono Aromatique	8,92E-08	5,82E+04
BTs	9,93E-02	0,00E+00
C1-DBTs	2,49E-01	0,00E+00
4/6-alkylDBTs	4,69E-07	3,01E+04
4,6-alkylDBTs	3,25E-07	3,52E+04
C2-DBTs	4,58E-07	3,34E+04

Nous avons obtenu un modèle capable de prédire de manière satisfaisante les vitesses d'hydrodésulfuration des 5 pseudo familles soufrées. En revanche, l'absence de sensibilité vis-à-vis des azotés représente un frein à la transposition de notre modèle pour des charges plus concentrées en azotés. Il semble que le modèle ne peut découpler les effets des aromatiques de ceux des azotés et donc tend à sacrifier une des dépendances au détriment de l'autre.

V.4 Réaction d'hydrodésaromatisation

V.4.1 Présentation du modèle cinétique

La modélisation de la réaction d'HDA concerne les 3 familles analysées par HPLC : les mono-, di- et tri- aromatiques. Le schéma réactionnel simplifié de l'HDA des aromatiques est décrit ci-dessous :



Avec k_i les constantes cinétiques d'hydrogénation et k_{-i} les constantes cinétiques de déshydrogénation. Nous avons considéré que la déshydrogénation des saturés pour les conditions opératoires utilisées n'avait pas lieu conformément à la littérature. De plus, l'HDA des aromatiques est supposée avoir lieu uniquement sur les sites τ du catalyseur. La forme du modèle est inspirée d'un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood incluant les réactions inverses. La stoechiométrie retenue pour l'hydrogène est égale à 1 ce qui est compatible avec les bilans matière d'hydrogène.

A partir de ce schéma réactionnel, nous avons défini les vitesses de réaction d'HDA de chaque famille d'aromatiques pour notre modèle de la façon suivante :

$$R_{\text{HD}_{\text{Tri}}} = \frac{k_1 K_{\text{Tri}} K_{\text{H}_2} C_{\text{Tri}} C_{\text{H}_2} - k_{-1} K_{\text{Di}} C_{\text{Di}}}{1 + \sum_i K_i C_i}$$

$$R_{\text{HD}_{\text{Di}}} = \frac{k_{-1} K_{\text{Di}} C_{\text{Di}} - k_1 K_{\text{Tri}} K_{\text{H}_2} C_{\text{Tri}} C_{\text{H}_2} + k_2 K_{\text{Di}} K_{\text{H}_2} C_{\text{Di}} C_{\text{H}_2} - k_{-2} K_{\text{Mono}} C_{\text{Mono}}}{1 + \sum_i K_i C_i}$$

$$R_{\text{HD}_{\text{Mono}}} = \frac{k_{-2} K_{\text{Mono}} C_{\text{Mono}} - k_2 K_{\text{Di}} K_{\text{H}_2} C_{\text{Di}} C_{\text{H}_2} + k_3 K_{\text{Mono}} K_{\text{H}_2} C_{\text{Mono}} C_{\text{H}_2}}{1 + \sum_i K_i C_i}$$

i : H_2 ; H_2S ; BTs; S; Mono; Di; Tri; N.

avec:

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \text{ et } K_i = K_{i,0} e^{\frac{-\Delta H_i}{RT}}$$

où:

k : constante cinétique ($\text{mol.h}^{-1}.\text{kg}_{\text{cata}}^{-1}$).

k_0 : facteur pré exponentiel de la constante cinétique k ($\text{mol.h}^{-1}.\text{kg}_{\text{cata}}^{-1}$).

E_a : énergie d'activation de correspondant à la constante k (J.mol^{-1}).

K_i : constante d'adsorption de l'espèce i ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$).

$K_{i,0}$: facteur pré exponentiel de la constante d'adsorption K_i ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$).

ΔH_j : enthalpie d'adsorption de l'espèce i (J.mol^{-1}).

R : constante des gaz parfaits ($\text{mol.J}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

T : température (K).

Le modèle de l'HDA que nous avons élaboré comporte 22 paramètres cinétiques.

V.4.2 Estimation des paramètres cinétiques du modèle

L'ajustement des paramètres du modèle de l'HDA a été effectué par la minimisation de la fonction objectif définie comme pour l'HDS. Les valeurs initiales des paramètres du dénominateur ont été fixées en reprenant les valeurs des paramètres du dénominateur de la voie HYD du modèle cinétique détaillée de l'HDS. Les valeurs initiales des constantes cinétiques ont été établies arbitrairement de façon à permettre au modèle de converger (cf. Tableau V-12).

Tableau V-12 : Valeurs initiales des constantes cinétiques du modèle d'HDA pour l'ajustement paramétrique

Réaction	k_0 ($\text{mol.h}^{-1}.\text{kg}_{\text{cata}}^{-1}$)	E_a (J.mol^{-1})
1	6,00E+07	1,00E+05
2	2,00E+08	1,20E+05
3	1,00E+03	1,30E+05
-1	1,00E+14	1,70E+05
-2	2,00E+13	1,70E+05

V.4.3 Résultats du modèle cinétique

Le meilleur ajustement a été obtenu pour une valeur de la fonction objectif de 11,8. La précision et la validité du modèle de l'HDA sont données par les diagrammes de parité (cf. Figure V-27 et Figure V-28). Le diagramme de parité pour les 81 tests catalytiques montre une assez bonne corrélation des vitesses estimées par le modèle avec les vitesses mesurées (cf. Figure V-27). En effet, au regard de la précision des mesures en HPLC comprise entre 10 et 30 % pour les mono- et di- aromatiques, l'estimation des vitesses d'HDA obtenue par notre modèle est largement satisfaisante. De plus, l'écart de plus de 50 % sur la mesure des triaromatiques conduit à une très faible corrélation entre les valeurs de vitesses calculées et mesurées.

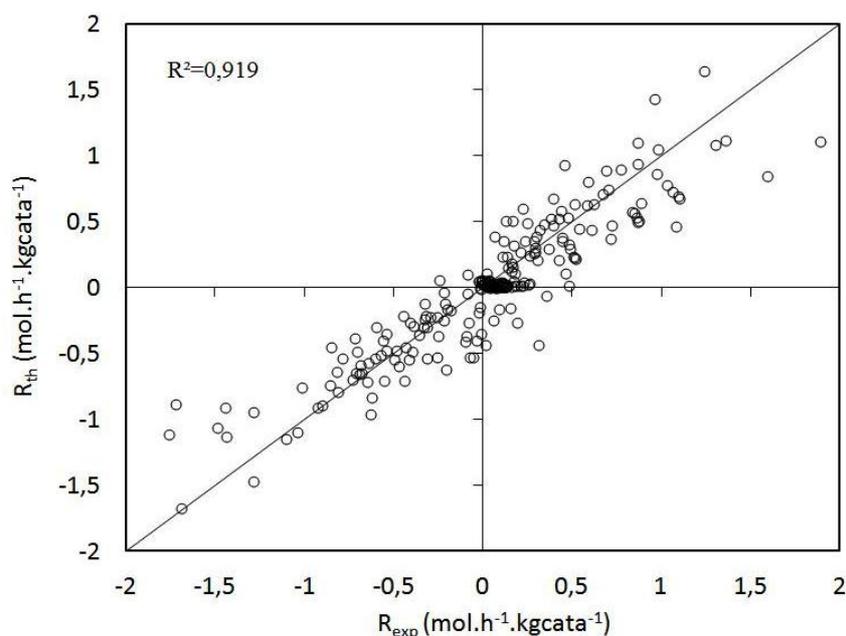


Figure V-27 : Diagramme de parité des 3 familles d'aromatiques pour 81 tests catalytiques.

Les vitesses des essais de validation sont bien estimées à l'exception de deux points dont l'écart peut être attribué à des problèmes analytiques (cf. Figure V-28).

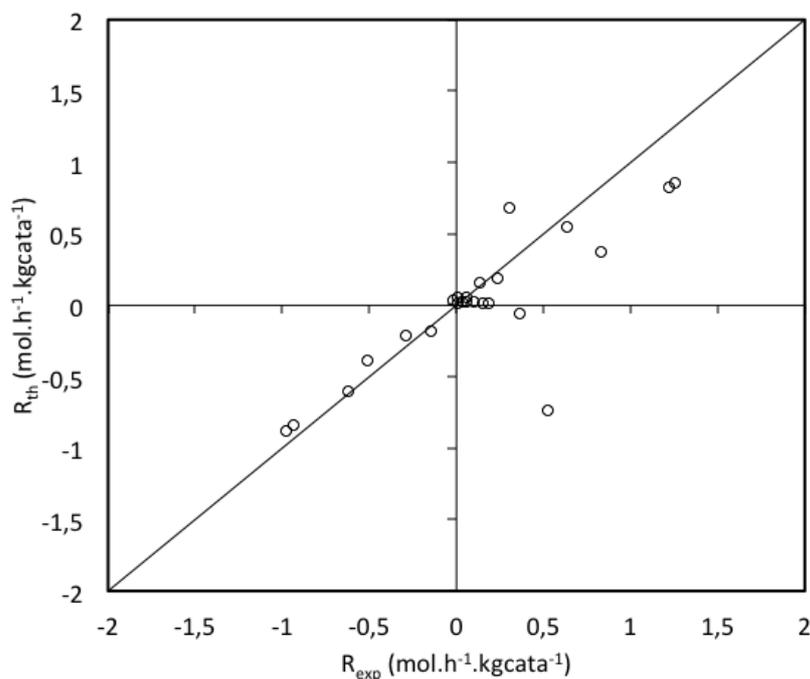


Figure V-28 : Diagramme de parité des 3 familles d'aromatiques pour les 8 tests catalytiques de validation.

Les valeurs des paramètres du modèle cinétique de l'HDA sont données dans le Tableau V-13 et le Tableau V-14. Les énergies d'activation des réactions d'hydrogénation sont plus faibles que celles des réactions de déshydrogénation (cf. Tableau V-13). On retrouve au niveau des énergies d'activation des réactions d'hydrogénation l'ordre de réactivité connu des familles d'aromatiques avec les triaromatiques très largement plus actifs que les di- et mono- aromatiques (cf. Tableau V-13).

Tableau V-13 : Paramètres du modèle de l'HDA des familles d'aromatiques (constantes cinétiques et énergies d'activation).

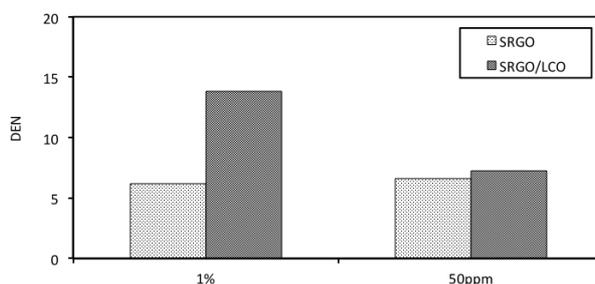
Réaction	k_0 (mol.h ⁻¹ .kgcata ⁻¹)	E_a (J.mol ⁻¹)
1	4,38E+04	1,54E-08
2	4,57E+12	3,77E+04
3	1,00E+03	1,04E+05
-1	9,75E+13	3,00E+05
-2	1,00E+17	1,97E+05

Le Tableau V-14 montre que les triaromatiques ont l'adsorption la plus élevée des familles d'aromatiques et que celle des diaromatiques est plus faible que celle des triaromatiques.

Tableau V-14 : Paramètres du modèle de l'HDA des familles d'aromatiques (constantes d'adsorption et enthalpies d'adsorption) et constantes d'adsorption des familles et espèces i à 340°C.

	$K_{i,0}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$-\Delta H_i$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	K_i ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) à 340°C
H₂	5,68E-03	4,09E-04	5,68E-03
N	9,44E-03	9,77E-04	9,44E-03
Mono Aromatique	1,00E-13	1,24E+05	3,69E-03
Di Aromatique	1,00E-12	1,29E+04	1,26E-11
Tri Aromatique	1,00E-07	3,47E+02	1,07E-07
S	0,00E+00	6,12E+03	0,00E+00

Les monoaromatiques représentent la principale contribution inhibitrice $K_j C_j$ dans le dénominateur avec 60 à 80 % de sa valeur (cf. Figure V-30). En effet, il est généralement reconnu que les produits partiellement hydrogénés sont d'importants inhibiteurs des réactions d'HDA. Par ailleurs, l' H_2 constitue 10 à 20% de la valeur du dénominateur (cf. Figure V-30). Ce terme traduit la favorisation de l'hydrogénation par rapport à la déshydrogénation due à une augmentation de concentration en H_2 . On constate que les contributions n'évoluent presque pas dans le SRGO suivant la teneur en soufre tandis que l'on a une diminution de la part des monoaromatiques conjointement à une augmentation de la part de l' H_2 pour le SRGO/LCO. En effet, la variation prononcée de la composition en aromatiques dans les charges SRGO/LCO de différentes teneurs initiales en soufre entraîne une modification importante de l'activité en HDA dans cette charge (cf. Figure V-29).

Figure V-29 : Evolution du dénominateur DEN en fonction de la teneur en soufre de la charge et de sa nature à 340°C et $\tau_c = 0,32\text{h}$.

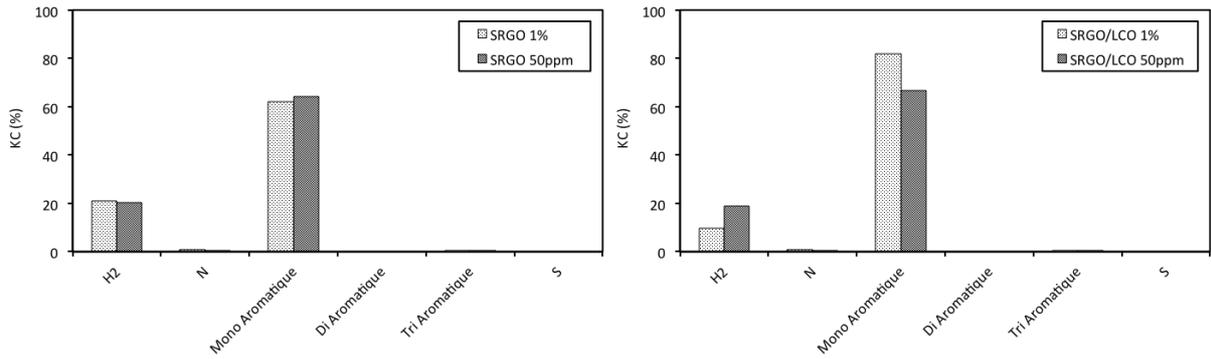


Figure V-30 : Evolution des contributions inhibitrices $K_j C_j$ dans le dénominateur en fonction de la teneur en soufre pour le SRGO (à gauche) et le SRGO/LCO (à droite) à 340°C et $\tau_c = 0,32h$.

L'augmentation de température entraîne une diminution de la contribution des monoaromatiques (cf. Figure V-32). De plus, le dénominateur diminue également lorsque la température croît (cf. Figure V-31).

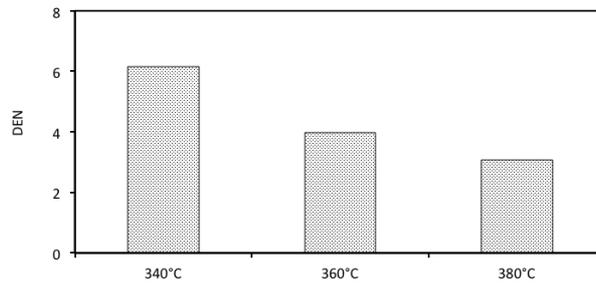


Figure V-31 : Evolution du dénominateur en fonction de la température dans le SRGO 1% à $\tau_c = 0,32h$.

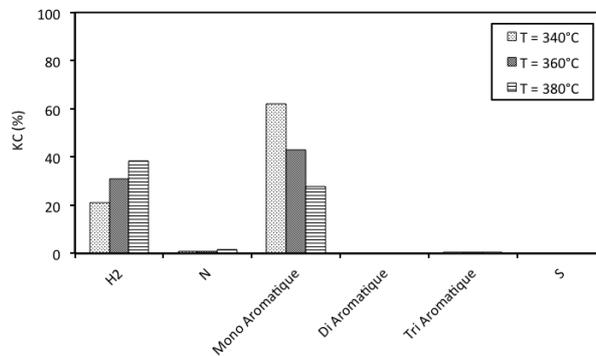


Figure V-32 : Evolution des contributions dans le dénominateur en fonction de la température dans le SRGO 1% à $\tau_c = 0,32h$.

Nous avons comparé les vitesses des réactions d'hydrogénation et déshydrogénation des tri- et di- aromatiques dans le Tableau V-15.

Tableau V-15 : Rapports des vitesses d'hydrogénation sur déshydrogénation des aromatiques en fonction de la température et $\tau_c=0,32h$.

T(°C)	r_1/r_{-1}	r_2/r_{-2}
340	9,39E+18	1,75E+00
360	1,58E+18	1,20E+00
380	3,67E+17	1,11E+00

Alors que l'équilibre thermodynamique reste favorable à l'hydrogénation des triaromatiques à haute température, on confirme que pour les diaromatiques à 380°C nous sommes très proches de l'équilibre thermodynamique.

V.5 Réaction d'hydrodésazotation

La modélisation cinétique de l'HDN a concerné les 4 pseudo-familles d'azotées déterminées en CPG-NCD. Cette modélisation comporte deux verrous majeurs, la sensibilité tant les concentrations en azote total sont faibles dans les charges initiales et la précision compte tenu de l'impossibilité de séparer les azotés basiques des acides. Or, les composés azotés basiques et acides ne suivent pas les mêmes mécanismes réactionnels de l'HDN.

V.5.1 Présentation du modèle cinétique

Nous avons élaboré un modèle bi-sites pour l'hydrodésazotation des pseudo familles azotés pour représenter les deux schémas réactionnels CNH (hydrogénolyse) et HYD (hydrogénation). La forme du modèle est d'inspiration Langmuir-Hinshelwood pour tenir compte des effets de compétition :

$$R_{HDN}^i = R_{CNH}^i + R_{HYD}^i$$

où:

R_{CNH}^i : vitesse d'hydrodésulfuration de la famille i par la voie CNH.

R_{HYD}^i : vitesse d'hydrodésulfuration de la famille i par la voie HYD.

$$R_{\text{CNH}}^i = \frac{k_i^\sigma K_i^\sigma C_i K_H^\sigma C_{\text{H}_2} K_{\text{H}_2\text{S}}^\sigma C_{\text{H}_2\text{S}}}{1 + \sum_j K_j^\sigma C_j} \quad \text{et} \quad R_{\text{HYD}}^i = \frac{k_i^\tau K_i^\tau C_i K_H^\tau C_{\text{H}_2}}{1 + \sum_j K_j^\tau C_j}$$

i: Indoles + Anilines; Quinoléines; Acridines + Carbazoles; Benzacridines.

j : H₂; H₂S; BTs; C1DBTs; 4/6alkylDBTs; 4,6alkylDBTs; C2DBTs+; Mono; Di; Tri; Indoles + Anilines; Quinoléines; Acridines + Carbazoles; Benzacridines.

L'expression des vitesses de la voie CNH comporte un terme en H₂S au numérateur pour refléter l'effet promoteur de ce dernier. Le modèle d'HDN ainsi réalisé comporte 72 paramètres cinétiques.

V.5.2 Estimation des paramètres cinétiques du modèle

L'ajustement des paramètres du modèle de l'HDN a été effectué par la minimisation de la fonction objectif. Les valeurs initiales des paramètres du dénominateur ont été fixées en reprenant les valeurs des paramètres du dénominateur des voies DDS et HYD du modèle de cinétique individuelle de l'HDS. Des valeurs initiales standard ont été fixées pour les constantes cinétiques lesquelles ont été bornées par des limites inférieures et supérieures (cf. Tableau V-16).

Tableau V-16 : Valeurs initiales et contraintes attribuées aux paramètres du modèle d'HDN.

Paramètre	Valeur initiale	Limite inférieure	Limite supérieure
$k_{i,0}$ (mol.h ⁻¹ .kgcata ⁻¹)	1,00E+10	0,00E+00	1,00E+17
E_{a_i} (J.mol ⁻¹)	1,00E+05	0,00E+00	1,70E+05
$K_{i,0}$ (m ³ .mol ⁻¹)	-	0,00E+00	1,00E+00
ΔH_i (J.mol ⁻¹)	-	-1,70E+05	0,00E+00

V.5.3 Résultats du modèle cinétique

Le meilleur ajustement a été obtenu pour une valeur de la fonction objectif de 0,0009 sur 81 tests catalytiques. Le diagramme de parité (cf. Figure V-33) pour les 81 tests catalytiques montre qu'une part importante des vitesses estimées se situe dans la zone des +/- 20% d'erreur. Cependant,

on note tout de même une importante disparité autant pour les vitesses faibles comme élevées ($R^2 = 0,845$).

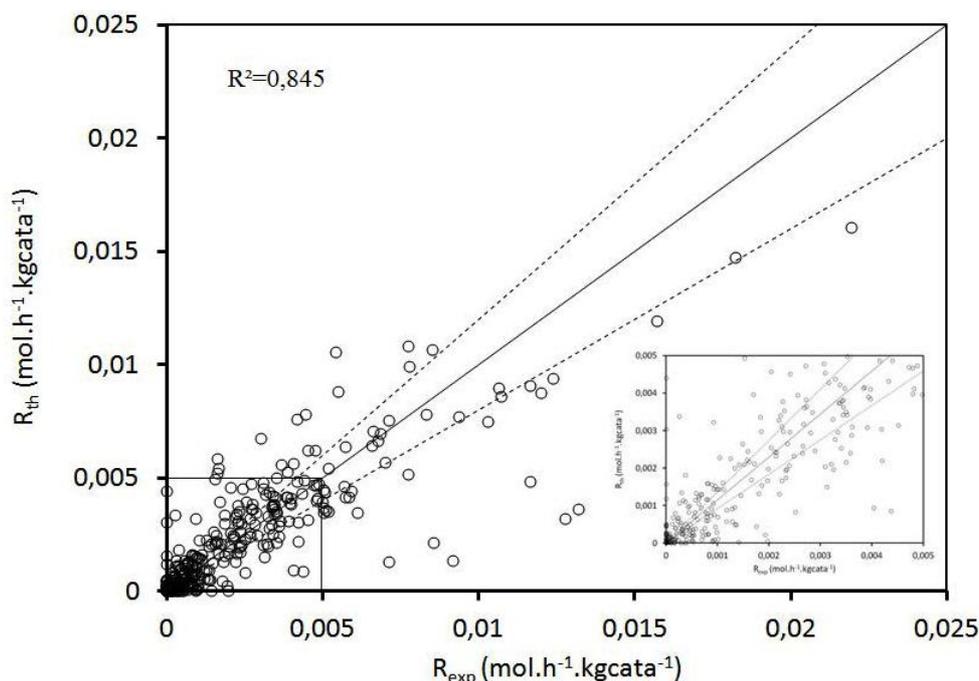


Figure V-33 : Diagramme de parité des 4 pseudo-familles azotées pour 81 tests catalytiques (modèle mono-site simplifié). Droite pleine (bissectrice) et droites en pointillées (erreur relative +/-20%).

Les valeurs des paramètres du modèle cinétique de l'HDN sont données dans le Tableau V-17 et le Tableau V-18.

Tableau V-17 : Paramètres du modèle de l'HDN des pseudo familles azotées (constantes cinétiques et énergies d'activation).

	$k_{i,0}$ (mol.h ⁻¹ .kgcata ⁻¹)		Ea_i (J.mol ⁻¹)	
	CNH	HYD	CNH	HYD
Anilines+Indoles	1,18E+16	1,36E+12	3,35E+03	2,30E+05
Quinoléines	9,84E+12	5,99E+08	1,24E+05	9,70E+04
Acridines+Carbazoles	1,36E+12	6,41E+10	1,76E+04	2,61E+04
nBenzAcridines	3,13E+10	1,08E+11	6,40E+04	1,26E+05

Le Tableau V-17 montre que les énergies d'activation des 4pseudo-familles sont plus élevées pour la voie HYD que pour la voie CNH.

Tableau V-18 : Paramètres du modèle mono-site simplifié de l'HDN des pseudo familles azotées (constantes d'adsorption et enthalpies d'adsorption).

	$K_{j,0}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)		$-\Delta H_j$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	
	CNH	HYD	CNH	HYD
H₂	3,23E-12	3,38E-12	9,92E+02	7,33E+02
H₂S	8,00E-02	0,00E+00	2,05E-01	2,05E-01
Anilines+Indoles	1,24E-04	1,11E-05	4,71E+02	6,66E+02
Quinoléines	6,30E-02	2,14E-03	1,95E-10	1,95E-10
Acridines+Carbazoles	1,74E-05	4,61E-10	5,75E+03	5,97E+04
nBenzAcridines	1,98E-04	1,37E-04	0,00E+00	0,00E+00
Mono Aromatique	0,00E+00	0,00E+00	7,22E+03	7,95E+03
Di Aromatique	0,00E+00	3,39E-29	1,10E+05	3,00E+05
Tri Aromatique	0,00E+00	0,00E+00	1,50E+04	1,44E+04
BTs	1,61E-04	0,00E+00	7,24E+03	7,33E+03
C1-DBTs	0,00E+00	0,00E+00	4,96E+02	4,96E+02
4/6-alkylDBTs	0,00E+00	0,00E+00	1,36E-05	1,37E-05
4,6-alkylDBTs	2,10E-01	0,00E+00	5,07E+03	1,38E+04
C2-DBTs	0,00E+00	8,01E-27	2,55E+04	3,00E+05

Tableau V-19 : Constantes d'adsorption des familles et espèces j pour le modèle cinétique de l'HDN des pseudo-familles azotées à 340°C.

	K_j ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) à 340°C	
	CNH	HYD
H₂	3,92E-12	3,91E-12
H₂S	8,00E-02	0,00E+00
Anilines+Indoles	1,36E-04	1,27E-05
Quinoléines	6,30E-02	2,14E-03
Acridines+Carbazoles	5,36E-05	5,64E-05
nBenzAcridines	1,98E-04	1,37E-04
Mono Aromatique	0,00E+00	0,00E+00
Di Aromatique	0,00E+00	1,24E-03
Tri Aromatique	0,00E+00	0,00E+00
BTs	6,65E-04	0,00E+00
C1-DBTs	0,00E+00	0,00E+00
4/6-alkylDBTs	0,00E+00	0,00E+00
4,6-alkylDBTs	5,70E-01	0,00E+00
C2-DBTs	0,00E+00	2,94E-01

Différentes constatations peuvent être faites à partir des données à 340°C de notre modèle de l'HDN (cf. Tableau V-19) :

- Les constantes d'adsorption de l'H₂ sont très faibles pour les deux voies et celui-ci n'est pas inhibiteur de l'HDN.
- L'H₂S s'adsorbe uniquement sur les sites σ ce qui correspondrait à la promotion de la voie CNH par l'H₂S.

- Les anilines+indoles et quinoléines s'adsorbent préférentiellement sur les sites σ et les benzacridines sur les sites τ .
- Les 4,6alkylDBTs s'adsorbent fortement sur les sites σ et sont des inhibiteurs de la voie CNH.
- Les C2-DBTs s'adsorbent fortement sur les sites τ et sont des inhibiteurs de la voie HYD. De même, les diaromatiques possèdent la deuxième plus grande constante d'adsorption sur les sites τ .

La Figure V-34 montre que l'ensemble des pseudo familles azotées réagit majoritairement via la voie CNH dans le SRGO1% alors que la tendance est complètement inversée dans le SRGO 50ppm. En effet, la plus forte concentration d'H₂S en HDS classique par rapport à l'HDS profonde explique cette importante promotion de la voie CNH face à la voie HYD dans le SRGO 1% et inversement le changement de tendance dans le SRGO 50ppm. On observe un effet de charge avec la diminution de la contribution générale de la voie HYD dans l'HDN pour la charge SRGO/LCO par rapport à la charge SRGO (cf. Figure V-35). L'étude des contributions du dénominateur devrait apporter des éléments de réponse.

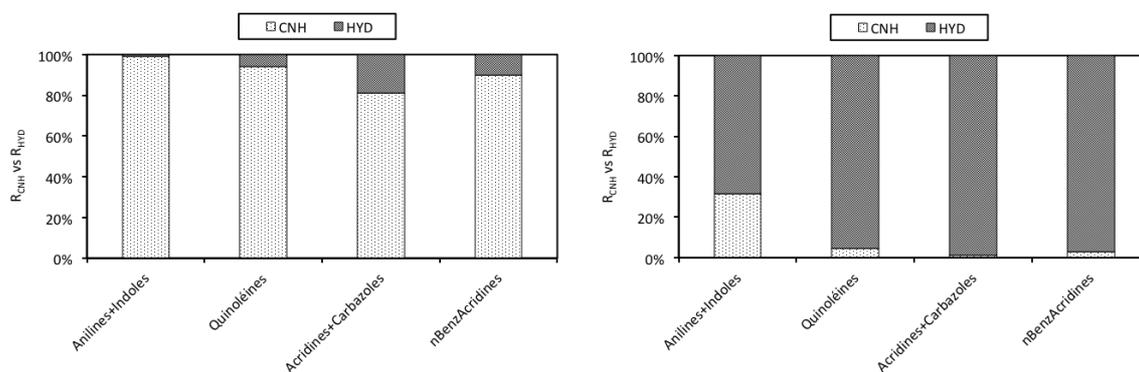


Figure V-34 : Rapports de vitesses CNH/HYD pour les 4 pseudo-familles azotées dans le SRGO 1% (à gauche) et le SRGO 50ppm (à droite) à 340°C et $\tau_c = 0,32h$.

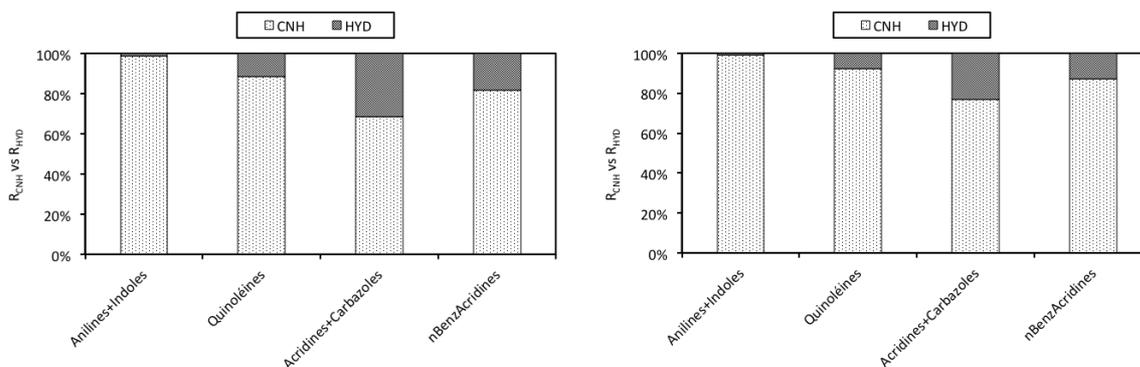


Figure V-35 : Rapports de vitesses CNH/HYD pour les 4 pseudo-familles azotées dans le SRGO 1% (à gauche) et le SRGO/LCO 1% (à droite) à 340°C et $\tau_c = 0,32h$.

La Figure V-36 montre une diminution très importante des dénominateurs des voies de l'HDN avec une diminution de la teneur initiale en soufre autant dans la charge SRGO que SRGO/LCO. En effet, l'H₂S principale contribution dans le dénominateur de la voie CNH et les C2-DBTs pour la voie HYD dans les charges SRGO 1% et SRGO/LCO 1%, deviennent minoritaires dans les charges de teneur initiale 50ppm (cf. Figure V-37 et Figure V-38). On a un dénominateur de la voie HYD plus grand pour la charge SRGO/LCO 1% que pour la charge SRGO 1%. En effet, la charge SRGO/LCO est plus concentrée en aromatiques que la charge SRGO qui est une des principales contributions inhibitrices K_jC_j du dénominateur de la voie HYD.

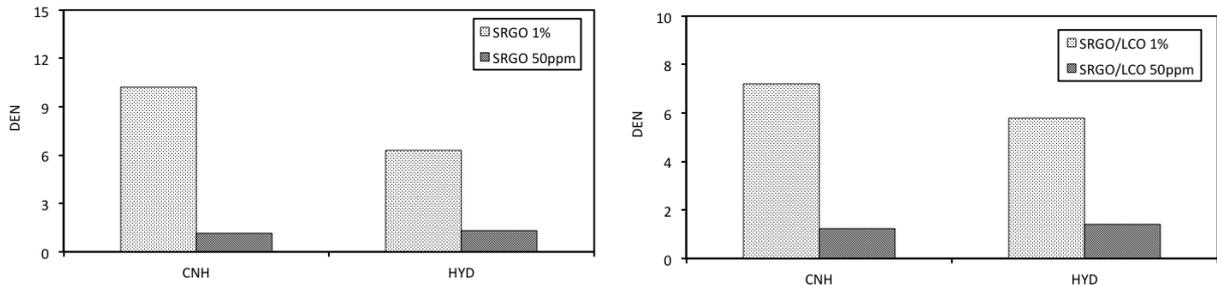


Figure V-36 : Evolution du dénominateur DEN en fonction de la teneur initiale en soufre pour les 2 voies de l'HDN dans la charge SRGO (à gauche) et la charge SRGO/LCO (à droite) à 340°C et $\tau_c= 0,32h$.

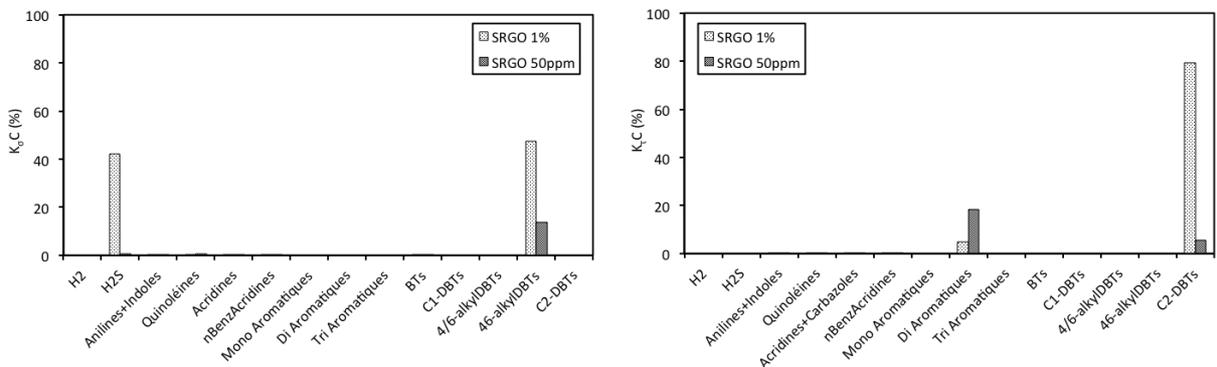


Figure V-37 : Evolution des contributions inhibitrices K_jC_j dans le dénominateur en fonction de la teneur initiale en soufre dans la charge SRGO pour la voie CNH (à gauche) et la voie HYD (à droite) à 340°C et $\tau_c= 0,32h$.

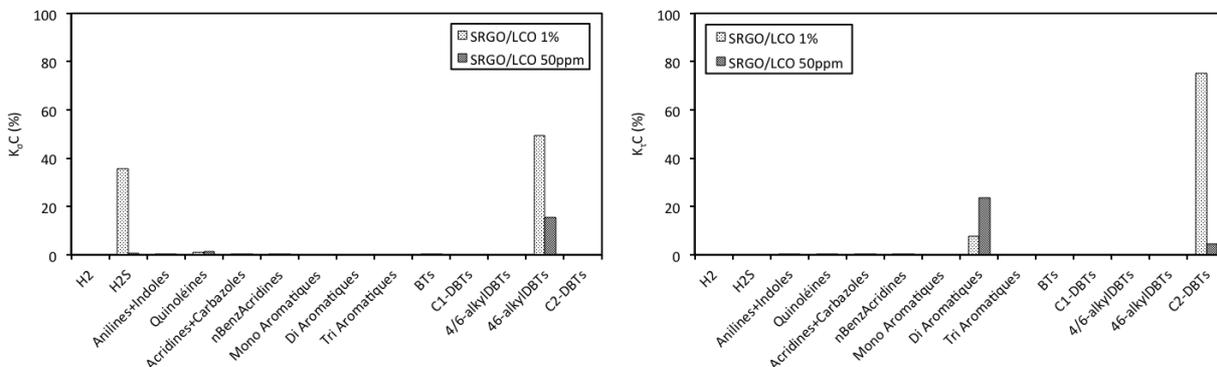


Figure V-38 : Evolution des contributions inhibitrices K_jC_j dans le dénominateur en fonction de la teneur initiale en soufre dans la charge SRGO/LCO pour la voie CNH (à gauche) et la voie HYD (à droite) à 340°C et $\tau_c= 0,32h$.

L'augmentation de la température entraîne une diminution des dénominateurs des voies CNH et HYD avec une diminution plus marquée pour la voie HYD (cf. Figure V-39).

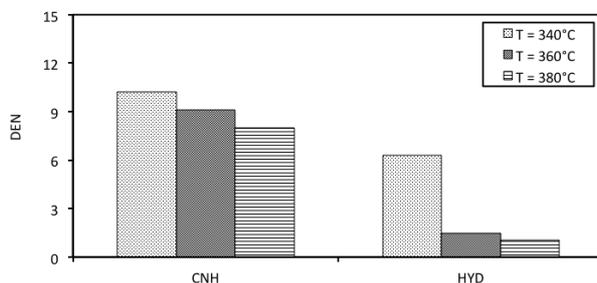


Figure V-39 : Evolution du dénominateur pour les 2 voies de l'HDN dans la charge SRGO en fonction de la température à $\tau_c = 0,32h$.

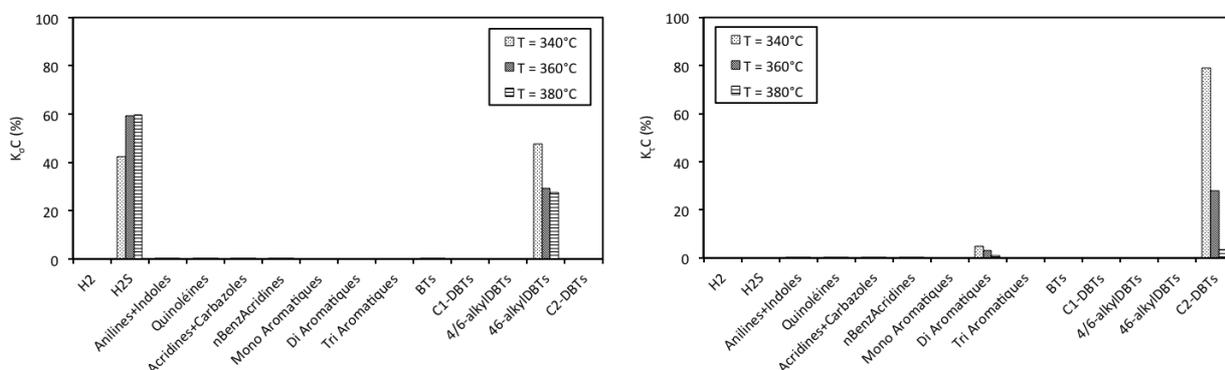


Figure V-40 : Evolution des contributions dans le dénominateur pour la voie CNH (à gauche) et la voie HYD (à droite) en fonction de la température dans la charge SRGO à $\tau_c = 0,32h$.

V.6 Conclusion

A partir d'une approche semi-empirique basée sur des équations de type Langmuir-Hinshelwood, nous pouvons proposer des modèles cinétiques des réactions d'HDS des composés soufrés individuels et des familles de soufrés, d'HDA des familles d'aromatiques et d'HDN des familles de composés azotés. L'ajustement paramétrique a permis d'obtenir une corrélation satisfaisante entre les vitesses de réaction calculées et expérimentales.

La modélisation cinétique de l'HDS des espèces individuelles a confirmé que l'approche à deux voies (DDS et HYD) et deux sites distincts permettait de retrouver les résultats décrits dans la littérature en terme de réactivité des composés soufrés. On retrouve avec le modèle que les dibenzothiophéniques substitués en position 4 et 6 sont les plus réfractaires à l'HDS et se désulfurent selon la voie HYD. Le modèle prévoit que les inhibitions de la voie DDS (quantifiée par

le produit entre la constante d'adsorption et la concentration de l'espèce) sont les plus élevées pour l' H_2S , la famille des quinoléines et des benzothiophènes lorsque l'on part d'une charge à 1 % de soufre total. Les aromatiques (tri et di) constituent la principale contribution à l'inhibition de la voie HYD en raison de leurs fortes concentrations et des adsorptions parmi les plus élevées sur les sites τ . Concernant l'HDS profonde, les effets de compétition sont plus réduits en raison de la disparition des principales espèces inhibitrices. Notons que ce modèle pour les composés individuels ne permet pas de déterminer l'évolution du soufre total de la charge. En effet, ces composés individuels ne représentent qu'une fraction du soufre total (entre 10 et 30 %).

C'est pourquoi des modèles pour les familles de soufrés ont été élaborés et testés afin de prédire la cinétique de l'ensemble du soufre et tenir compte des effets de charge à travers les effets d'inhibition. Différents niveaux de dégénérescence du modèle de cinétique individuelle en cinétique de regroupements permettent de corrélérer de manière correcte les vitesses d'HDS de l'ensemble du soufre. Il en résulte néanmoins une perte d'information sur les effets d'inhibition. Ainsi, l'HDS des regroupements s'avère être modélisable via une unique équation cinétique pour laquelle les paramètres cinétiques n'ont plus de sens « physiques » en comparaison avec le modèle cinétique individuel.

La modélisation de l'HDA a confirmé que les diaromatiques sont proches de l'équilibre thermodynamique à 380°C. L'ordre de réactivité des aromatiques reporté dans la littérature est mis en évidence par le modèle. Le modèle traduit qu'une augmentation de la concentration en H_2 favorise les réactions d'hydrogénation. Les monoaromatiques représentent la principale inhibition de l'hydrodésaromatisation. Le manque de sensibilité de la mesure des concentrations d'aromatiques par la méthode HPLC limite les capacités de notre modèle notamment dans le cas des triaromatiques estimés avec une incertitude de plus de 50%.

Le modèle de l'HDN met en évidence des effets distincts de l' H_2S sur les voies CNH et HYD. L'effet de promotion de l' H_2S sur l'HDN a été intégré dans notre modèle pour la voie CNH. Les familles soufrées des C2DBTs inhibe fortement l'HDN et principalement la voie HYD. On a aussi observé une inhibition de la voie HYD par les diaromatiques. Les faibles teneurs en azote des charges ayant rendu impossible la cinétique individuelle, le modèle réalisé a concerné la cinétique des regroupements d'azotés en pseudo-familles. Dans ce sens, la distinction des azotés acides et basiques semble être primordiale tant ceux ci présentent des réactivités très différentes.

Conclusion générale
et
perspectives

Conclusion générale et perspectives

A. Conclusion générale

Le besoin croissant d'optimiser les unités de purification par hydrotraitement des coupes pétrolières est dû à la sévérité des normes sur les carburants et à la diversification des origines des pétroles bruts qui inclut des matières premières de plus en plus difficiles à traiter. Une des voies d'optimisation du procédé consiste à mettre en œuvre une simulation du réacteur industriel incluant différents modèles pour le transfert de matière et de chaleur, ou encore pour l'hydrodynamique des phases gaz et liquide. La cinétique des réactions d'hydrotraitement doit être également incluse dans la simulation afin de rendre compte l'évolution des vitesses de réactions avec celle de la composition des phases réactionnelles en présence du catalyseur.

Les modèles cinétiques proposés jusqu'à présent dans la littérature pour représenter les réactions d'hydrotraitement sur charges réelles sont soit trop simples ne tenant pas compte des effets de charges ou incapables de décrire ces réactions sur un ensemble étendu de conditions opératoires, soit très détaillés qui, en décrivant moléculairement la charge (de type LCO généralement plus facile à analyser au niveau individuel pour les soufrés), arrive à un nombre de paramètres trop important ou nécessite de connaître la concentration en produits de réactions extrêmement difficile à analyser spécifiquement. De plus, il existe encore un besoin important de mesures cinétiques sur charge réelle dans des conditions où le régime chimique est établi afin de minimiser les effets de réacteurs. Enfin, les effets de compétition entre les centaines de réactifs et produits des réactions d'hydrotraitement des conditions d'HDS classique à ultra-profonde ne sont pas complètement élucidés alors que de très nombreux travaux ont été réalisés en molécule modèle.

Dans ce contexte, nous avons mené une étude cinétique pour un catalyseur commercial CoMo/Al₂O₃ des réactions d'hydrotraitement (HDA, HDN, HDS) dans une gamme de conditions opératoires très étendu incluant la température (320 à 380 °C), les concentrations en H₂ et H₂S, des teneurs en soufre initial de 1 % à 50 ppm afin d'étudier l'HDS ultra-profonde et des mélanges de charges de nature différente (SRGO, LCO,VBGO) afin de faire varier toutes les concentrations de réactifs des différentes familles (aromatiques, azotés, soufrés). Le but final de ce travail consistait à partir de ces mesures à proposer deux niveaux de modélisation notamment en HDS : l'un reposant sur l'analyse détaillée afin de mieux comprendre les effets de compétition et de charge, et l'autre basé sur le regroupement en familles des espèces réactives afin de simplifier au mieux la cinétique et pouvoir couvrir la totalité du soufre, de l'azote et des aromatiques.

La mise en œuvre et la validation de méthodes analytiques telles que la CPG-SCD, CPG-NCD, Sulf UV et HPLC ont permis d'avoir accès aux concentrations molaires du soufre total, de 33 composés soufrés individuels, de pseudo-familles de soufrés, de l'azote total, des pseudo-familles d'azotés et des familles d'aromatiques. En combinant la mesure des débits de gaz entrant et sortant, avec la composition des effluents gazeux déterminée via la micro GC et le calcul d'équilibres liquide-vapeur a permis d'accéder aux concentrations molaires de l' H_2 et l' H_2S dissous. L'ensemble du dispositif expérimental a pu être validé : évaluation de l'incertitude analytique et sur les mesures cinétiques, caractérisation du transfert de matière du réacteur Mahoney-Robinson et vérification du régime chimique.

Concernant la réaction d'HDS sur nos charges réelles, nous avons confirmé un certain nombre d'observations habituellement reportées pour les molécules modèles à savoir que les composés soufrés des gazoles se désulfurent selon deux voies réactionnelles qui ne sont pas inhibées par les mêmes espèces. Par exemple, les dibenzothiophéniques substitués en position 4 et 6 (4,6-dibenzothiophène) sont les espèces les plus réfractaires à l'HDS et réagissent préférentiellement par la voie dite d'hydrogénation. Ce sont les espèces les plus inhibées notamment à basse température (340 °C) en HDS classique à partir des charges à 1 %. Nous avons observé que ces espèces réfractaires semblaient moins inhibées sur les charges pré-désulfurées à 500 et 50 ppm. Les composés soufrés plus réactifs comme les benzothiophéniques ou les dibenzothiophéniques sans substitution en position 4 ou 6 réagissent préférentiellement selon la voie de désulfuration directe. L' H_2S inhibe la voie de désulfuration directe et ne semble pas affecter la voie d'hydrogénation comme l'a montré l'étude de l'HDA des aromatiques. A l'inverse, seule la voie d'hydrogénation a été trouvée dépendante à la variation de la concentration d' H_2 tandis que cette dernière n'affecte pas la voie de désulfuration directe. Des effets plus complexes de l' H_2S sur les réactions d'HDN ont été observés avec un double rôle promoteur-inhibiteur. Ces mêmes effets de promotion-inhibition ont été obtenus lors d'ajouts de deux molécules azotés (carbazole et quinoléine) dans les charges sur l'HDS, l'HDN et l'HDA. Une explication possible d'interaction entre les molécules azotés, soufrés et l' H_2S est avancée. L'effet de la nature de la charge a été mise en évidence sur la réaction d'HDS et la réaction d'HDN, la réaction d'HDA semblant moins affectée. Néanmoins, la seule analyse qualitative des données ne permet pas de conclure sur l'effet de compétition entre espèces réactives ni d'identifier les espèces les plus inhibitrices. C'est pourquoi nous avons tenté d'établir un modèle cinétique le plus détaillé possible (au moins pour l'HDS) afin de mieux interpréter ces résultats parfois surprenants et contradictoires.

La réaction d'HDS des 33 composés soufrés analysés est modélisée à l'aide d'un modèle semi-empirique inspiré d'équations issues de mécanismes Langmuir-Hinshelwood avec notamment deux sites distincts pour chaque voie réactionnelle. Une approche mécanistique est impossible en

raison de l'impossibilité d'accéder à toutes les concentrations des espèces et du nombre trop important de paramètres que génère ce type de modèle. Néanmoins, le modèle proposé est capable de rendre compte des effets inhibiteurs de l'H₂S, des composés soufrés regroupés en familles, des pseudo-familles d'azotés et des familles d'aromatiques, ainsi que de l'effet de promotion de l'H₂.

A l'aide d'une régression multi-paramétrique non-isotherme, nous avons pu obtenir un jeu de 188 paramètres décrivant de manière correcte la cinétique d'HDS. Le modèle prévoit que les inhibitions de la voie DDS sont les plus élevées pour l'H₂S, la famille des quinoléines et des benzothiophènes pour les charges à 1 % de soufre total. Les aromatiques (tri et di) constituent la principale contribution à l'inhibition de la voie HYD en raison de leurs fortes concentrations et des adsorptions parmi les plus élevées sur les sites τ . Concernant l'HDS profonde, les effets de compétition sont plus réduits en raison de la disparition des principales espèces inhibitrices. Notons que ce modèle pour les composés individuels ne permet pas de déterminer l'évolution du soufre total de la charge. En effet, ces composés individuels ne représentent qu'une fraction du soufre total (entre 10 et 30 %). C'est pour cette raison que nous avons dérivé plusieurs modèles de la réaction d'HDS pour les familles de soufrés à partir du modèle cinétique pour les espèces individuelles. Bien qu'ayant obtenu une bonne corrélation entre vitesses expérimentales et vitesses calculées, le passage au regroupement fait perdre de la significativité physique aux paramètres et nous a conduit à constater qu'il n'était plus nécessaire alors de conserver une approche à deux sites distincts. Un modèle simplifié a pu ainsi être obtenu avec 26 paramètres pour les 5 pseudo-familles couvrant la totalité du soufre. L'HDS ultra-profonde semble être représentée de manière satisfaisante à l'aide de ces modèles.

Un modèle cinétique pour l'HDN et l'HDA des familles étudiées a été également proposé à partir d'une méthodologie (modèle d'inspiration mécanistique) avec une corrélation correcte entre mesures et valeurs calculées. L'effet promoteur de l'H₂S a été incorporé pour le modèle d'HDN ainsi que deux voies réactionnelles avec sites distincts. Les réactions de déshydrogénations ont été incluses pour le modèle d'HDA en considérant un seul site. Le modèle cinétique pour l'HDA des dia-aromatiques semble indiquer que les monoaromatiques constituent la famille la plus inhibitrice de cette réaction. Nous devons néanmoins rester prudents pour conclure définitivement sur ces effets à la lumière des résultats que nous avons obtenus en HDS. Pour l'HDN, certains soufrés réfractaires semblent être les composés inhibant majoritairement la réaction d'HDN par la voie d'hydrogénation tandis que l'H₂S aurait un effet promoteur lors de l'HDN des charges à 1 % sur la voie d'hydrogénolyse. La contribution inhibitrice de la famille des 4,6alkylDBTs sur la voie d'hydrogénolyse est difficilement explicable et confirme la prudence avec laquelle il faut analyser ces calculs. Enfin, les diaromatiques inhiberaient uniquement la voie d'hydrogénation.

Pour conclure, nous avons réussi à aboutir à la modélisation en charge réelle de réactions d'hydrotraitements pour un catalyseur commercial CoMo/Al₂O₃. Il reste encore une étape de validation à réaliser en comparant les performances d'un réacteur simulé grâce aux modèles cinétiques de ce travail et de les confronter à des mesures.

B. Perspectives

Ces travaux ouvrent différentes perspectives que nous allons décrire dans ce dernier paragraphe.

Concernant l'étude cinétique, une amélioration de l'analyse détaillée pour toutes les familles (soufrés et surtout azotés voir les aromatiques en général) permettrait de proposer un modèle détaillé pour l'HDN et l'HDA. En parallèle, un meilleur regroupement des familles azotés et aromatiques devrait améliorer la précision des modèles cinétiques proposés. Par exemple, nous n'avons pas pu pour les composés azotés séparer les espèces basiques et non basiques qui ont des mécanismes réactionnels très différents. Une technique comme la CPG 2D serait probablement la plus adaptée à la condition qu'elle soit équipée de détecteurs spécifiques comme le SCD et le NCD afin de garantir une bonne quantification.

Concernant la modélisation cinétique, il nous semble nécessaire que les intervalles de confiance et la significativité des paramètres cinétiques soient évalués. Les effets complexes de l'H₂S sur l'HDN et des composés azotes de manière plus générale sur les autres réactions devraient être approfondis. Des ajouts de composés azotes plus réfractaires donneraient probablement plus d'informations. De même, l'utilisation de charges encore plus différentes, ou encore ayant subi un pré-traitement sélectif afin d'éliminer des espèces inhibitrices, va en toute probabilité améliorer la description des effets de charges. De plus, il serait intéressant de modéliser la consommation de H₂ et d'établir une équation cinétique. Il est en effet très difficile d'estimer la stoechiométrie moyenne de chaque réaction sur chaque famille en raison de la trop grande différence de nature des espèces.

Enfin, il reste à établir ces modèles sur un catalyseur type NiMo qui est dédié à l'hydrogénation des molécules polyaromatiques avec ou sans hétéroatomes.

Comme nous le disions précédemment, une ultime validation en réacteur trickle-bed des modèles cinétiques permettra d'évaluer concrètement l'intérêt des modèles que nous avons développés au cours de cette thèse.

Bibliographie

Index bibliographique

1. **Comissariat général au développement durable**, "Chiffres clés de l'énergie Edition 2010", (2010).
2. **Direction Générale de l'Energie et du Climat - Direction de l'Energie**, "Rapport sur l'industrie pétrolière et gazière en 2009 Edition 2010", (2010).
3. **Adamski G., Dyrek K., Kotarba A., Sojka Z., Sayag C. and Djéga-Mariadassou G.**, "Kinetic model of indole HDN over molybdenum carbide: Influence of potassium on early and late denitrogenation pathways", *Catalysis Today*, 90 (1-2), 115-119, (2004).
4. **Ahuja S. P., Derrien M. L. and Le Page J. F.**, "Activity and Selectivity of Hydrotreating Catalysts", *Product R&D*, 9 (3), 272-281, (1970).
5. **Ancheyta J., Angeles M. J., Macías M. J., Marroquín G. and Morales R.**, "Changes in apparent reaction order and activation energy in the hydrodesulfurization of real feedstocks", *Energy and Fuels*, 16 (1), 189-193, (2002).
6. **Angelici R. J.**, "An overview of modeling studies in HDS, HDN and HDO catalysis", *Polyhedron*, 16 (18), 3073-3088, (1997).
7. **Aubert C., Durand R., Geneste P. and Moreau C.**, "Factors affecting the hydrogenation of substituted benzenes and phenols over a sulfided NiOMoO₃ γ -Al₂O₃ catalyst", *Journal of Catalysis*, 112 (1), 12-20, (1988).
8. **Bataille F., Lemberton J. L., Michaud P., Pérot G., Vrinat M., Lemaire M., Schulz E., Breyse M. and Kasztelan S.**, "Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism", *Journal of Catalysis*, 191 (2), 409-422, (2000).
9. **Bej S. K., Dalai A. K. and Adjaye J.**, "Comparison of hydrodenitrogenation of basic and nonbasic nitrogen compounds present in oil sands derived heavy gas oil", *Energy and Fuels*, 15 (2), 377-383, (2001).
10. **Beltramone A. R., Crossley S., Resasco D. E., Alvarez W. E. and Choudhary T. V.**, "Inhibition of the hydrogenation and hydrodesulfurization reactions by nitrogen compounds over NiMo/Al₂O₃", *Catalysis Letters*, 123 (3-4), 181-185, (2008).
11. **Beltramone A. R., Resasco D. E., Alvarez W. E. and Choudhary T. V.**, "Simultaneous hydrogenation of multiring aromatic compounds over NiMo catalyst", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47 (19), 7161-7166, (2008).
12. **Bouchy M., Peureux-Denys S., Dufresne P. and Kasztelan S.**, "Hydrogenation and hydrocracking of a model light cycle oil feed. 2. Properties of a sulfided NiMo hydrocracking catalyst", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32 (8), 1592-1602, (1993).
13. **Broderick D. H. and Gates B. C.**, "HYDROGENOLYSIS AND HYDROGENATION OF DIBENZOTHIOPHENE CATALYZED BY SULFIDED CoO-MoO₃/ γ -Al₂O₃: THE REACTION KINETICS", *AIChE Journal*, 27 (4), 663-673, (1981).
14. **Brown F. R., Makovsky L. E. and Rhee K. H.**, "Raman spectra of supported molybdena catalysts : II. Sulfided, used, and regenerated catalysts", *Journal of Catalysis*, 50 (3), 385-389, (1977).
15. **Chianelli R. R., Daage M. and Ledoux M. J.**, "Fundamental Studies of Transition-Metal Sulfide Catalytic Materials", *Advances in Catalysis*, Volume 40, 177-232, (1994).
16. **Clausen B., S., Mørup S., Topsøe H. and Candia R.**, "MÖSSBAUER STUDIES OF THE ACTIVATED STATE OF Co-Mo HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS", *J. Phys. Colloques*, 37 (C6), C6-249-C6-252, (1976).
17. **Cocchetto J. F. and Satterfield C. N.**, "Thermodynamic equilibria of selected heterocyclic nitrogen compounds with their hydrogenated derivatives", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 15 (2), 272-277, (1976).

18. **Cortés Romero C. M.**, "Kinetics of Naphtalene Hydrogenation over a Sulfided NiMo/Alumina Catalyst", *Universiteit Gent*, 210, (2006).
19. **Egorova M. and Prins R.**, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts", *Journal of Catalysis*, 225 (2), 417-427, (2004).
20. **Egorova M. and Prins R.**, "Mutual influence of the HDS of dibenzothiophene and HDN of 2-methylpyridine", *Journal of Catalysis*, 221 (1), 11-19, (2004).
21. **Egorova M. and Prins R.**, "Promotion effect of 2-methylpiperidine on the direct desulfurization of dibenzothiophene over NiMo/ γ -Al₂O₃", *Catalysis Letters*, 92 (3-4), 87-91, (2004).
22. **Eijsbouts S., Plantenga F., Leliveld B., Inoue Y. and Fujita K.**, "STARS and NEBULA - New Generations of Hydroprocessing Catalysts for the Production of Ultra Low Sulfur Diesel", 494-495, (2003).
23. **Fongarland P.**, "Etude cinétique de l'hydrodésulfuration des composés soufrés de gazoles en réacteur continu parfaitement agité", Université Claude Bernard - Lyon 1, 228, (2003).
24. **Froment G. F.**, "Modeling in the development of hydrotreatment processes", *Catalysis Today*, 98 (1-2 SPEC. ISS.), 43-54, (2004).
25. **Froment G. F., Castaneda-Lopez L. C. and Marin-Rosas C.**, "Kinetic modeling of the hydrotreatment of light cycle oil and heavy gas oil using the structural contributions approach", *Catalysis Today*, 130 (2-4), 446-454, (2008).
26. **Frye C. G. and Weitkamp A. W.**, "Equilibrium hydrogenations of multi-ring aromatics", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 14 (3), 372-376, (1969).
27. **Gioia F. and Lee V.**, "Effect of hydrogen pressure on catalytic hydrodenitrogenation of quinoline", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 25 (4), 918-925, (1986).
28. **Girgis M. J. and Gates B. C.**, "Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30 (9), 2021-2058, (1991).
29. **Guibet J. C.**, "Carburants et moteurs: technologies, énergie, environnement", 1, *Editions TECHNIP*, 830, (1997).
30. **Hadjiloizou G. C., Butt J. B. and Dranoff J. S.**, "Catalysis and mechanism of hydrodenitrogenation: The piperidine hydrogenolysis reaction", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 31 (11), 2503-2516, (1992).
31. **Helveg S., Lauritsen J. V., Lægsgaard E., Stensgaard I., Nørskov J. K., Clausen B. S., Topsøe H. and Besenbacher F.**, "Atomic-Scale Structure of Single-Layer MoS₂ Nanoclusters", *Physical Review Letters*, 84 (5), 951-954, (2000).
32. **Ho T. C.**, "Hydrodenitrogenation Catalysis", *Catalysis Reviews*, 30 (1), 117-160, (1988).
33. **Ho T. C. and Qiao L.**, "Competitive adsorption of nitrogen species in HDS: Kinetic characterization of hydrogenation and hydrogenolysis sites", *Journal of Catalysis*, 269 (2), 291-301, (2010).
34. **Ho T. C. and White B. S.**, "On the continuum approximation of large reaction mixtures", *AIChE Journal*, 56 (7), 1894-1906, (2010).
35. **Houalla M., Nag N. K., Sapre A. V., Broderick D. H. and Gates B. C.**, "HYDRODESULFURIZATION OF DIBENZOTHIOPHENE CATALYZED BY SULFIDED CoO-MoO₃/ γ -Al₂O₃: THE REACTION NETWORK", *AIChE J*, 24 (6), 1015-1021, (1978).
36. **Hynaux A., Sayag C., Suppan S., Trawczynski J., Lewandowski M., Szymanska-Kolasa A. and Djéga-Mariadassou G.**, "Kinetic study of the deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene over molybdenum carbide supported on a carbon black composite: Existence of two types of active sites", *Catalysis Today*, 119 (1-4), 3-6, (2007).

37. **Jian M., Kapteijn F. and Prins R.**, "Kinetics of the hydrodenitrogenation of ortho-propylaniline over NiMo(P)/Al₂O₃ catalysts", *Journal of Catalysis*, 168 (2), 491-500, (1997).
38. **Jian M. and Prins R.**, "Reaction kinetics of the hydrodenitrogenation of decahydroquinoline over NiMo(P)/Al₂O₃ catalysts", 101 A, 87-96, (1996).
39. **Jian M. and Prins R.**, "Mechanism of the hydrodenitrogenation of quinoline over NiMo(P)/Al₂O₃ catalysts", *Journal of Catalysis*, 179 (1), 18-27, (1998).
40. **Kasahara S., Shimizu T. and Yamada M.**, "Inhibiting effects of H₂S on HDS activity of CoMo-, NiMo-, and Mo/Al₂O₃", *Catalysis Today*, 35 (1-2), 59-64, (1997).
41. **Kasztelan S. and Guillaume D.**, "Inhibiting effect of H₂S on toluene hydrogenation over a MoS₂/Al₂O₃ catalyst", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 33 (2), 203-210, (1994).
42. **Kim J. H., Ma X., Song C., Lee Y. K. and Oyama S. T.**, "Kinetics of two pathways for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over NiMo, CoMo sulfide, and nickel phosphide catalysts", *Energy and Fuels*, 19 (2), 353-364, (2005).
43. **Kim S. C. and Massoth F. E.**, "Kinetics of the hydrodenitrogenation of indole", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39 (6), 1705-1712, (2000).
44. **Koltai T., Macaud M., Guevara A., Schulz E., Lemaire M., Bacaud R. and Vrinat M.**, "Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes", *Applied Catalysis A: General*, 231 (1-2), 253-261, (2002).
45. **Korre S. C., Klein M. T. and Quann R. J.**, "Polynuclear aromatic hydrocarbons hydrogenation. 1. Experimental reaction pathways and kinetics", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34 (1), 101-117, (1995).
46. **Laurent E. and Delmon B.**, "Influence of oxygen-, nitrogen-, and sulfur-containing compounds on the hydrodeoxygenation of phenols over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32 (11), 2516-2524, (1993).
47. **Lauritsen J. V., Helveg S., Lægsgaard E., Stensgaard I., Clausen B. S., Topsøe H. and Besenbacher F.**, "Atomic-scale structure of Co-Mo-S nanoclusters in hydrotreating catalysts", *Journal of Catalysis*, 197 (1), 1-5, (2001).
48. **Lauritsen J. V., Kibsgaard J., Olesen G. H., Moses P. G., Hinnemann B., Helveg S., Nørskov J. K., Clausen B. S., Topsøe H., Lægsgaard E. and Besenbacher F.**, "Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts", *Journal of Catalysis*, 249 (2), 220-233, (2007).
49. **Lauritsen J. V., Nyberg M., Nørskov J. K., Clausen B. S., Topsøe H., Lægsgaard E. and Besenbacher F.**, "Hydrodesulfurization reaction pathways on MoS₂ nanoclusters revealed by scanning tunneling microscopy", *Journal of Catalysis*, 224 (1), 94-106, (2004).
50. **Le Page J. F.**, "Catalyse de contact: conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels", *Editions TECHNIP*, 622, (1978).
51. **Lee C. M. and Satterfield C. N.**, "Effect of ammonia on the hydrogenation of phenanthrene during the hydrodenitrogenation of quinoline", *Energy & Fuels*, 7 (6), 978-980, (1993).
52. **Leprince P.**, "Le raffinage du pétrole, procédés de transformations", 3, 562, (1998).
53. **Lesch D. A., Richardson Jr J. W., Jacobson R. A. and Angelici R. J.**, "Reactions of the π -thiophene ligand in (η -C₄H₄S)Mn(CO)₃ +. Mechanistic possibilities for catalytic hydrodesulfurization", *Journal of the American Chemical Society*, 106 (10), 2901-2906, (1984).
54. **Lipsch J. M. J. G. and Schuit G. C. A.**, "The CoO---MoO₃---Al₂O₃ catalyst : III. Catalytic properties", *Journal of Catalysis*, 15 (2), 179-189, (1969).
55. **Liu Z., Zhang Q., Zheng Y. and Chen J.**, "Effects of nitrogen and aromatics on hydrodesulfurization of light cycle oil predicted by a system dynamics model", *Energy and Fuels*, 22 (2), 860-866, (2008).
56. **Lopez Garcia C.**, "Analyse de la réactivité des composés soufrés dans les coupes pétrolières: cinétique et modélisation de l'hydrotraitement", Université Claude Bernard - Lyon 1, 406, (2000).

57. **Louwers S. P. A. and Prins R.**, "An EXAFS Study on the Ni and W Environment in Carbon-Supported, Sulfided W and Ni-W Catalysts", *Journal of Catalysis*, 139 (2), 525-539, (1993).
58. **Lu C. M., Lin Y. M. and Wang I.**, "Naphthalene hydrogenation over Pt/TiO₂ - ZrO₂ and the behavior of strong metal - Support interaction (SMSI)", *Applied Catalysis A: General*, 198 (1-2), 223-234, (2000).
59. **Lylykangas M. S., Rautanen P. A. and Krause A. O. I.**, "Liquid-phase hydrogenation kinetics of multicomponent aromatic mixtures on Ni/Al₂O₃", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41 (23), 5632-5639, (2002).
60. **Ma X., Sakanishi K. and Mochida I.**, "Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 33 (2), 218-222, (1994).
61. **Macaud M., Milenkovic A., Schulz E., Lemaire M. and Vrinat M.**, "Hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes: Evidence of highly unreactive aromatic sulfur compounds", *Journal of Catalysis*, 193 (2), 255-263, (2000).
62. **Macaud M., Sévignon M., Favre-Réguillon A., Lemaire M., Schulz E. and Vrinat M.**, "Novel methodology toward deep desulfurization of diesel feed based on the selective elimination of nitrogen compounds", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43 (24), 7843-7849, (2004).
63. **Machida M., Sakao Y. and Ono S.**, "Influence of hydrogen partial pressure on hydrodenitrogenation of pyridine, aniline and quinoline", *Applied Catalysis A: General*, 187 (1), L73-L78, (1999).
64. **Magnico P. and Fongarland P.**, "CFD simulations of two stirred tank reactors with stationary catalytic basket", *Chemical Engineering Science*, 61 (4), 1217-1236, (2006).
65. **Marcilly C.**, "Catalyse acio-basique: Application au raffinage et à la pétrochimie", 2, *Editions TECHNIP*, (2003).
66. **Marroquín-Sánchez G. and Ancheyta-Juárez J.**, "Catalytic hydrotreating of middle distillates blends in a fixed-bed pilot reactor", *Applied Catalysis A: General*, 207 (1-2), 407-420, (2001).
67. **Marroquín-Sánchez G., Ancheyta-Juárez J., Ramírez-Zúñiga A. and Farfán-Torres E.**, "Effect of crude oil properties on the hydrodesulfurization of middle distillates over NiMo and CoMo catalysts", *Energy and Fuels*, 15 (5), 1213-1219, (2001).
68. **Massoth F. E.**, "Characterization of Molybdena Catalysts", *Advances in Catalysis*, Volume 27, 265-310, (1979).
69. **Mederos F. S., Rodríguez M. A., Ancheyta J. and Arce E.**, "Dynamic modeling and simulation of catalytic hydrotreating reactors", *Energy and Fuels*, 20 (3), 936-945, (2006).
70. **Meille V., Schulz E., Lemaire M. and Vrinat M.**, "Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene: A detailed mechanistic study", *Applied Catalysis A: General*, 187 (2), 179-186, (1999).
71. **Milenkovic A., Schulz E., Meille V., Loffreda D., Forissier M., Vrinat M., Sautet P. and Lemaire M.**, "Selective elimination of alkyldibenzothiophenes from gas oil by formation of insoluble charge-transfer complexes", *Energy and Fuels*, 13 (4), 881-887, (1999).
72. **Miller A. W., Atkinson W., Barber M. and Swift P.**, "The high energy photoelectron spectra of molybdenum in some Mo/Al₂O₃ systems", *Journal of Catalysis*, 22 (1), 140-142, (1971).
73. **Miller J. T. and Hineman M. F.**, "Non-first-order hydrodenitrogenation kinetics of quinoline", *Journal of Catalysis*, 85 (1), 117-126, (1984).
74. **Mitra-Kirtley S., Mullins O. C., Van Elp J., George S. J., Chen J. and Cramer S. P.**, "Determination of the nitrogen chemical structures in petroleum asphaltenes using XANES spectroscopy", *Journal of the American Chemical Society*, 115 (1), 252-258, (1993).
75. **Mitrovic M., Pitault I., Forissier M., Simoens S. and Ronze D.**, "Liquid-solid mass transfer in a three-phase stationary catalytic basket reactor", *AIChE Journal*, 51 (6), 1747-1757, (2005).

76. **Moreau C., Joffre J., Saenz C. and Geneste P.**, "Hydroprocessing of substituted benzenes over a sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃ catalyst", *Journal of Catalysis*, 122 (2), 448-451, (1990).
77. **Nagai M. and Kabe T.**, "Selectivity of molybdenum catalyst in hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, and hydrodeoxygenation: Effect of additives on dibenzothiophene hydrodesulfurization", *Journal of Catalysis*, 81 (2), 440-449, (1983).
78. **Nagai M., Masunaga T. and Hana-Oka N.**, "Hydrodenitrogenation of carbazole on a Mo/Al₂O₃ catalyst. Effects of sulfiding and sulfur compounds", *Energy & Fuels*, 2 (5), 645-651, (1988).
79. **Nagai M., Sato T. and Aiba A.**, "Poisoning effect of nitrogen compounds on dibenzothiophene hydrodesulfurization on sulfided NiMo Al₂O₃ catalysts and relation to gas-phase basicity", *Journal of Catalysis*, 97 (1), 52-58, (1986).
80. **Nelson N. and Levy R. B.**, "The organic chemistry of hydrodenitrogenation", *Journal of Catalysis*, 58 (3), 485-488, (1979).
81. **Okamoto Y., Maezawa A. and Imanaka T.**, "Active sites of molybdenum sulfide catalysts supported on Al₂O₃ and TiO₂ for hydrodesulfurization and hydrogenation", *Journal of Catalysis*, 120 (1), 29-45, (1989).
82. **Ozkan U. S., Zhang L., Ni S. and Moctezuma E.**, "Characterization and activity of unsupported Ni-Mo sulfide catalysts in HDN/HDS reactions", *Energy & Fuels*, 8 (4), 830-838, (1994).
83. **Pérez-Martínez D., Giraldo S. A. and Centeno A.**, "Effects of the H₂S partial pressure on the performance of bimetallic noble-metal molybdenum catalysts in simultaneous hydrogenation and hydrodesulfurization reactions", *Applied Catalysis A: General*, 315, 35-43, (2006).
84. **Pirotte D., Zabala J. M., Grange P. and Delmon B.**, "The Remote Control of the Active Sites of Hydrodesulfurization Catalysts Comparison of Experimental Results with the Model", *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 90 (12), 1239-1248, (1981).
85. **Pitault I., Fongarland P., Koepke D., Mitrovic M., Ronze D. and Forissier M.**, "Gas-liquid and liquid-solid mass transfers in two types of stationary catalytic basket laboratory reactor", *Chemical Engineering Science*, 60 (22), 6240-6253, (2005).
86. **Prins R., De Beer V. H. J. and Somorjai G. A.**, "Structure and function of the catalyst and the promoter in Co - Mo hydrodesulfurization catalysts", *Catalysis Reviews*, 31 (1-2), 1-41, (1989).
87. **Quartararo J., Mignard S. and Kasztelan S.**, "Trends for mono-aromatic compounds hydrogenation over sulfided Ni, Mo and NiMo hydrotreating catalysts", *Catalysis Letters*, 61 (3-4), 167-172, (1999).
88. **Rabarihoela-Rakotovo V., Brunet S., Perot G. and Diehl F.**, "Effect of H₂S partial pressure on the HDS of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMoP/Al₂O₃ and CoMoP/Al₂O₃ catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 306, 34-44, (2006).
89. **Rangwala H. A., Dalla Lana I. G., Otto F. D., Yeniova H. and Al-Nuaimi K.**, "Influence of catalyst properties and operating conditions on hydrodenitrogenation of quinoline", *Energy and Fuels*, 4 (5), 599-604, (1990).
90. **Ratnasamy P., Mehrotra R. P. and Ramaswamy A. V.**, "Interaction between the active components and support in Co---Mo---Al₂O₃ systems", *Journal of Catalysis*, 32 (1), 63-71, (1974).
91. **Rautanen P. A., Lylykangas M. S., Aittamaa J. R. and Krause A. O. I.**, "Liquid-phase hydrogenation of naphthalene and tetralin on Ni/Al₂O₃: Kinetic modeling", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41 (24), 5966-5975, (2002).
92. **Raybaud P.**, "Understanding and predicting improved sulfide catalysts: Insights from first principles modeling", *Applied Catalysis A: General*, 322 (SUPPL.), 76-91, (2007).
93. **Revellin N., Dulot H., López-García C., Baco F. and Jose J.**, "Specific nitrogen boiling point profiles of vacuum gasoils", *Energy and Fuels*, 19 (6), 2438-2444, (2005).

94. **Rodriguez M. A. and Ancheyta J.**, "Modeling of hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN), and the hydrogenation of aromatics (HDA) in a vacuum gas oil hydrotreater", *Energy and Fuels*, 18 (3), 789-794, (2004).
95. **Ronze D., Fongarland P., Pitault I. and Forissier M.**, "Hydrogen solubility in straight run gasoil", *Chemical Engineering Science*, 57 (4), 547-553, (2002).
96. **Rosini G. P. and Jones W. D.**, "First examples of homogeneous hydrogenolysis of thiophene to 1-butanethiolate and ethylthioketene ligands: Synthesis and reactivity of (η^4 -C₄H₅S)ReH₂(PPh₃)₂", *Journal of the American Chemical Society*, 114 (27), 10767-10775, (1992).
97. **Sapre A. V. and Gates B. C.**, "Hydrogenation of aromatic hydrocarbons catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/ γ -Al₂O₃. Reactivities and reaction networks", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 20 (1), 68-73, (1981).
98. **Sapre A. V. and Gates B. C.**, "Hydrogenation of biphenyl catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/ γ -Al₂O₃. The reaction kinetics", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 21 (1), 86-94, (1982).
99. **Satterfield C. N. and Cocchetto J. F.**, "Reaction network and kinetics of the vapor-phase catalytic hydrodenitrogenation of quinoline", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 20 (1), 53-62, (1981).
100. **Satterfield C. N. and Gültekin S.**, "Effect of hydrogen sulfide on the catalytic hydrodenitrogenation of quinoline", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 20 (1), 62-68, (1981).
101. **Schuit G. C. A. and Gates B. C.**, "CHEMISTRY AND ENGINEERING OF CATALYTIC HYDRODESULFURIZATION", *AIChE Journal*, 19 (3), 417-438, (1973).
102. **Schulz H., Schon M. and Rahman N. M.**, "Chapter 6 Hydrogenative Denitrogenation of Model Compounds as Related to the Refining of Liquid Fuels", 27, 201-255, (1986).
103. **Schweiger H., Raybaud P., Kresse G. and Toulhoat H.**, "Shape and edge sites modifications of MoS₂ catalytic nanoparticles induced by working conditions: A theoretical study", *Journal of Catalysis*, 207 (1), 76-87, (2002).
104. **Shih S. S., Katzer J. R., Kwart H. and Stiles A. B.**, "Quinoline hydrodenitrogenation: Reaction network and kinetics", *Division of Petroleum Chemistry, Inc.: American Chemical Society*, 22 (3), 919-940, (1977).
105. **Shin S., Sakanishi K., Mochida I., Grudoski D. A. and Shinn J. H.**, "Identification and reactivity of nitrogen molecular species in gas oils", *Energy and Fuels*, 14 (3), 539-544, (2000).
106. **Singhal G. H., Espino R. L., Sobel J. E. and Huff Jr G. A.**, "Hydrodesulfurization of sulfur heterocyclic compounds. Kinetics of dibenzothiophene", *Journal of Catalysis*, 67 (2), 457-468, (1981).
107. **Song C.**, "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel", *Catalysis Today*, 86 (1-4), 211-263, (2003).
108. **Stanislaus A. and Cooper B. H.**, "Aromatic hydrogenation catalysis: A review", *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 36 (1), 75-123, (1994).
109. **Stern E. W.**, "Reaction networks in catalytic hydrodenitrogenation", *Journal of Catalysis*, 57 (3), 390-396, (1979).
110. **Szymańska-Kolasa A., Lewandowski M., Sayag C., Brodzki D. and Djéga-Mariadassou G.**, "Comparison between tungsten carbide and molybdenum carbide for the hydrodenitrogenation of carbazole", *Catalysis Today*, 119 (1-4), 35-38, (2007).
111. **Tjandra S. and Zaera F.**, "A surface science study of the hydrogenation and dehydrogenation steps in the interconversion of C₆ cyclic hydrocarbons on Ni(100)", *Journal of Catalysis*, 164 (1), 82-93, (1996).
112. **Topsøe H. and Clausen B. S.**, "Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts", *Applied Catalysis*, 25 (1-2), 273-293, (1986).

113. **Topsøe H., Clausen B. S., Candia R., Wivel C. and Mørup S.**, "In situ Mössbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided Co---Mo hydrodesulfurization catalysts: Evidence for and nature of a Co---Mo---S phase", *Journal of Catalysis*, 68 (2), 433-452, (1981).
114. **Topsøe H., Clausen B. S. and Massoth F. E.**, *Hydrotreating Catalysis - Science and Technology*, Anderson, J. R.; Boudart, M. (Eds), Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 11, (1996).
115. **Van Gestel J., Dujardin C., Maugé F. and Duchet J. C.**, "Direct aromatic C-N bond cleavage evidenced in the hydrodenitrogenation of 2,6-dimethylaniline over cobalt-promoted Mo/Al₂O₃ sulfide catalysts: A reactivity and FT-IR study", *Journal of Catalysis*, 202 (1), 78-88, (2001).
116. **Van Looij F., Van Der Laan P., Stork W. H. J., Dicamillo D. J. and Swain J.**, "Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel", *Applied Catalysis A: General*, 170 (1), 1-12, (1998).
117. **Van Parijs I. A., Hosten L. H. and Froment G. F.**, "Kinetics of hydrodesulfurization on a CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst. 2. Kinetics of the hydrogenolysis of benzothiophene", *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 25 (3), 437-443, (1986).
118. **Van Veen J. a. R., Gerkema E., Van Der Kraan A. M., Hendriks P. a. J. M. and Beens H.**, "A 57CO Mössbauer emission spectrometric study of some supported CoMo hydrodesulfurization catalysts", *Journal of Catalysis*, 133 (1), 112-123, (1992).
119. **Vanrysselberghe V. and Froment G. F.**, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on a CoMo/Al₂O₃ catalyst: Reaction network and kinetics", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35 (10), 3311-3318, (1996).
120. **Villiermaux J.**, "Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs", *Technique et documentation-Lavoisier*, 394, (1985).
121. **Vivier L., Dominguez V., Perot G. and Kasztelan S.**, "Mechanism of CN bond scission. Hydrodenitrogenation of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and of 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline", *Journal of Molecular Catalysis*, 67 (2), 267-275, (1991).
122. **Vivier L., Kasztelan S. and Perot G.**, "Kinetic Study of the Decomposition of 2,6-Diethylaniline in the Presence of 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline over a Sulfided NiMo-Al₂O₃ Catalyst. I. Effect of the partial pressure of nitrogen compounds", *Bulletin des Societes Chimiques Belges*, 100 (11-12), 801-805, (1991).
123. **Wambeke A., Toulhoat H., Boutrois J. P., Grimblot J. and Bonnelle J. P.**, "On the Addition of Various Metals as Inorganic Salts or Organometallic Complexes to a MoS₂-[α]-Al₂O₃ Hydroprocessing Catalyst: Preparation, Characterization and Hydrogenation Activity", *Studies in Surface Science and Catalysis*, Volume 31, 581-589, (1987).
124. **Wang H. and Prins R.**, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo/ γ -Al₂O₃", *Journal of Catalysis*, 258 (1), 153-164, (2008).
125. **Whitehurst D. D., Isoda T. and Mochida I.**, "Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds", *Advances in Catalysis*, Volume 42, 345-471, (1998).
126. **Wiser W. H., Singh S., Qader S. A. and Hill G. R.**, "Catalytic hydrogenation of multiring aromatic coal tar constituents", *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 9 (3), 350-357, (1970).
127. **Yang S. H. and Satterfield C. N.**, "Some effects of sulfiding of a NiMo Al₂O₃ catalyst on its activity for hydrodenitrogenation of quinoline", *Journal of Catalysis*, 81 (1), 168-178, (1983).
128. **Zdražil M.**, "Recent advances in catalysis over sulphides", *Catalysis Today*, 3 (4), 269-365, (1988).
129. **Zhao Y. and Prins R.**, "Mechanisms of the hydrodenitrogenation of alkylamines with secondary and tertiary α -carbon atoms on sulfided NiMo/Al₂O₃", *Journal of Catalysis*, 222 (2), 532-544, (2004).

130. **Zhao Y. and Prins R.**, "Mechanisms of hydrodenitrogenation of alkylamines and hydrodesulfurization of alkanethiols on NiMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃, and Mo/Al₂O₃", *Journal of Catalysis*, 229 (1), 213-226, (2005).

Annexe I : Réglages et caractéristiques techniques des méthodes analytiques

C. Méthode HPLC

Tableau A1-1: Réglages et caractéristiques techniques de la méthode HPLC.

Appareillage	Volume injecté	20 μ L
	Pompe	Débits: plusieurs mL/min Pression max: 400 bar
	Détecteur	Réfractomètre (RID) 2 diodes & 1 cellule 2 μ L
Consommables	Eluant	HPLC grade 99%+ Alfa Aesar
	Colonne	K5NH2*-25QS Interchim (250mm x 4mm x 5 μ m)
	Pré-colonne	K5NH2* Interchim (33mm x 4,6mm x 5 μ m)
	Seringue d'injection	100 μ L
Echantillon	Solvant	HPLC grade 99%+ Alfa Aesar
	Dilution	1/10
Paramètres HPLC	T _{colonne}	35°C
	Q _{solvant}	1 mL.min ⁻¹
	Temps d'analyse	20 min

* K5NH2 : Phase silice amino greffée.

La procédure d'analyse d'un échantillon est précédée d'une étape de stabilisation de la réponse du réfractomètre avec mise sous flux d'heptane de la colonne chromatographique avec purge de la cellule pendant 1h à 0,1mL.min⁻¹.

D. Méthode Sulf UV

Tableau A1-2: Réglages et caractéristiques techniques de la méthode Sulf UV.

Injecteur automatique	Plateau	100 emplacements
	Solvant	Dodécane
	Volume injecté	5 μ L
Echantillon	Solvant	White spirit
	Dilution	1/10 – 1/100
Paramètres Sulf UV	T _{four pyrolyse}	1050°C
	Q _{O₂} inlet	25 mL.min ⁻¹
	Q _{O₂} pyrolyse	450 mL.min ⁻¹
	Q _{He}	140 mL.min ⁻¹

E. Méthode CPG-SCD

Tableau A1-3: Réglages et caractéristiques techniques de la méthode CPG-SCD.

Injecteur automatique	Plateau	10 emplacements
	Volume injecté	5 μ L
	Solvant	Dodécane
	T	300°C
	Split ratio	25:1
	Gaz vecteur	He
Echantillon	Dilution	1/10-1/100
	Solvant	White Spirit
Four	T _{initiale}	50°C
	T _{finale}	240°C
	Rampe	15°C.min ⁻¹
	Palier final	20 min
Colonne	Type	CPSILPONA-CB
	Dimensions	50 m x 500 μ m x 210 μ m
	Pression	0,1 psi
Plasma	T	800°C
Ozoneur	Q _{O₂}	6 mL.min ⁻¹
	Q _{H₂}	12 mL.min ⁻¹

F. Méthode CPG-NCD

Tableau A1-4: Réglages et caractéristiques techniques de la méthode CGP-NCD.

Injecteur automatique	Plateau	8 emplacements
	Volume injecté	1 μL
	Solvant	Dodécane
	T	340°C
	Split ratio	10 : 1
	Gaz vecteur	He
Echantillon	Dilution	Aucune
Four	T _{initiale}	60°C
	T _{finale}	240°C
	Rampe	15°C.min ⁻¹
	Palier final	0 min
Colonne	Type	Agilent 19091J-413
	Dimensions	30 m x 320 μm x 0,25 μm
	Pression	2,4 psi
Plasma	T	800°C
Ozoneur	Q _{O₂}	6 mL.min ⁻¹
	Q _{H₂}	12 mL.min ⁻¹

G. Méthode micro GC

Tableau A1-5: Réglages et caractéristiques techniques de la méthode micro GC.

Injection	Durée	20 ms
	T	90°C
	Gaz vecteur	He
Colonne	Type	Plot pack U
	Pression	28 psi
	T	100°C
Paramètres microGC	Temps de backflush	6 s
	Temps d'analyse	300 s

Annexe II : Méthode des ajouts dosés (CPG-SCD)

Un des paramètres clé de notre étude est la précision de la détermination des concentrations des espèces soufrées présentes dans les gazoles. La spéciation des espèces soufrées est effectuée à partir des chromatogrammes obtenus par CPG-SCD. Ces chromatogrammes sont complexes pour les charges initiales et spécifiquement pour les gazoles atmosphériques en raison du nombre important de composés qui peuvent co-éluer. Nous avons voulu affiner l'estimation de la concentration initiale des composés identifiés en utilisant la méthode des ajouts dosés. L'étude des ajouts dosés a été réalisée par la stagiaire de Master 1 Camille Jakel.

A. Principe de la méthode des ajouts dosés

La méthode des ajouts dosés consiste à ajouter une quantité connue d'un composé présent dans un échantillon à analyser. La concentration du composé dans l'échantillon est donnée par la comparaison des aires obtenues avec et sans ajout. Il est nécessaire d'utiliser un composé de référence présent dans l'échantillon pour établir le lien entre les deux analyses.

Par exemple, imaginons que l'on cherche à déterminer la quantité de l'espèce i présente dans une solution. Dans un premier temps, un échantillon sans ajout de cette solution est analysé. L'aire du pic correspondant A_i est mesurée ainsi que celle d'un pic voisin (t) servant de témoin d'aire A_t (cf. Figure A2-1).

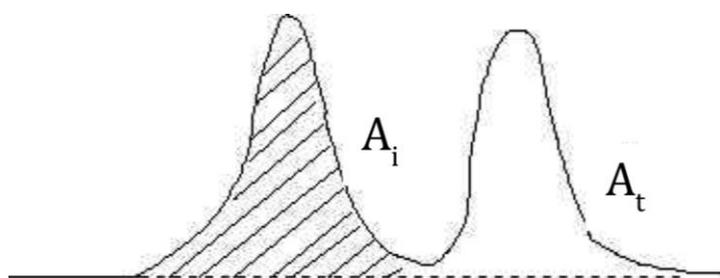


Figure A2-1: Analyse de l'échantillon sans ajout.

On réalise ensuite une autre solution en effectuant l'ajout d'une quantité déterminée du composé pur correspondant au pic témoin. On analyse ensuite un échantillon de cette solution. Les nouvelles aires des pics de l'espèce i et du témoin t respectivement A'_i et A'_t sont mesurées (cf. Figure A2-2).

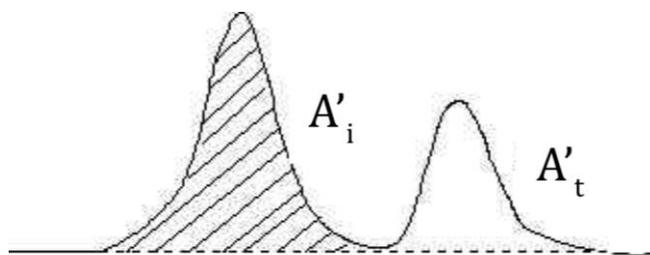


Figure A2-2: Analyse de l'échantillon avec ajout.

Enfin, l'équation suivante permet de déterminer la concentration massique (W_i) du composé à partir des résultats des deux analyses:

$$W_i(\%) = 100 \times \frac{m_i}{M_i + m_i} \times \frac{A_i}{A'_i - \left(\frac{A'_t}{A_t}\right) \times A_i}$$

Avec :

m_i = masse de l'espèce étudiée injectée

M_i = masse totale de l'échantillon injectée

A_i = aire du pic de l'espèce étudiée

A'_i = aire du pic de l'espèce étudiée avec ajout dosé

A_t = aire du pic de l'espèce de référence

A'_t = aire du pic de référence avec ajout dosé

Cette méthode permet de déterminer précisément la concentration des composés étudiés. Cependant, elle présente l'inconvénient majeur de nécessiter d'avoir le composé pur dont on souhaite déterminer la concentration. De plus, cette méthode est soumise aux limites de l'appareillage utilisé en l'occurrence à la CPG-SCD.

B. Mise au point de la méthode

Pour mettre en œuvre la méthode des ajouts dosés, nous avons préparé des échantillons en ajoutant une masse connue des composés à analyser. Pour réaliser les ajouts dosés, une solution mère contenant trois composés soufrés (DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) dilués dans du white spirit a été préparée puisque les échantillons de gazole doivent être dilués d'un facteur 10 pour être analysés en CPG-SCD. La composition de cette solution mère servant à la préparation des échantillons est donnée dans le Tableau A2-1.

Tableau A2-1: Composition de la solution mère.

Espèces	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
Concentration	5ppm	5ppm	5ppm

Les échantillons désulfurés ont été dilués au dixième dans la solution mère.

C. Résultats

La méthode des ajouts dosés a été testée sur un large panel d'échantillons désulfurés. Les résultats obtenus par cette méthode ont été comparés aux résultats observés avec la méthode basée sur la teneur en soufre total.

Tableau A2-2: Comparaison des résultats analytiques obtenus avec la méthode des ajouts dosés et avec la méthode basée sur la teneur en soufre total.

Echantillon	DBT		4-MDBT		4,6-DMDBT	
	Méthode de base (ppm)	Ajout dosé (ppm)	Méthode de base (ppm)	Ajout dosé (ppm)	Méthode de base (ppm)	Ajout dosé (ppm)
SRGO004,2	25,0	26,8	86,8	87,7	72,2	75,1
SRGO004,3	5,9	6,1	22,1	22,0	27,3	28,9
SRGO004,4	9,7	9,6	49,7	52,1	53,0	52,7
SRGO004,5	18,3	19,1	56,2	59,1	60,9	64,0
SRGO004,12	43,9	44,5	127,3	134,6	89,2	92,2
SRGO004,15	36,3	37,8	111,4	113,7	87,5	86,6
SRGO004,17	21,5	22,1	76,5	76,1	73,0	77,8
SRGO004,18	13,6	13,3	50,2	53,4	56,8	60,7
SRGO004,20	31,1	33,0	101,7	104,6	94,0	94,2
SRGO005,2	31,9	32,3	90,1	90,2	84,1	85,9
SRGO005,3	13,1	14,8	41,1	43,9	48,2	53,6
SRGO005,4	19,2	22,2	58,7	58,2	64,9	62,7
SRGO005,5	8,4	7,3	27,3	26,4	32,7	32,8
SRGO005,6	17,7	17,2	66,5	68,9	73,9	75,9
SRGO005,9	27,0	28,2	83,1	85,8	90,8	90,7
SRGO005,10	11,1	11,8	47,6	52,4	67,8	68,7
SRGO005,11	61,8	67,1	168,9	166,7	108,6	108,8
SRGO005,14	19,5	23,4	98,8	100,6	76,6	81,8

Les valeurs de la méthode des ajouts dosés sont très proches de celles déterminées par la méthode analytique basée sur la teneur en soufre total. Ces résultats valident le choix de la teneur en soufre comme étalon interne pour notre méthode analytique CPG-SCD. Cependant, l'intégration des pics est réalisée de la même façon dans les deux méthodes (intégration vallée à vallée), ceci ne permet donc pas de conclure sur la validité du choix de l'intégration vallée à vallée.

Annexe III : Mise au point et validation de la méthode HPLC

A. Mise au point de la méthode HPLC

La chaîne chromatographique est calibrée grâce à une solution étalon de composition suivante :

- cyclohexane (1,0g)
- o-xylène (0,50g)
- dibenzothiophène (0,050g)
- 9-méthylanthracène (0,051g)

Cette solution est diluée dans de l'heptane (fiolle jaugée 100mL). Elle permet de vérifier la bonne résolution des pics et a aussi servi à vérifier la répétabilité de l'injection. Elle est aussi nécessaire pour l'établissement du temps de backflush pour la résolution des triaromatiques. Bien que notre installation ne dispose pas de vanne backflush, la détermination de ce temps de backflush a été utile à la séparation des diaromatiques et triaromatiques. La Figure A3-1 ci-dessous représente un des chromatogrammes obtenus en utilisant la méthode « CALIBRATION ». Cette méthode ainsi que toutes les méthodes utilisées en HPLC fonctionnent à un débit de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'heptane et une température de colonne de 35°C . Seuls diffèrent les intervalles d'intégration des pics déterminés en fonction de la composition des solutions analysées.

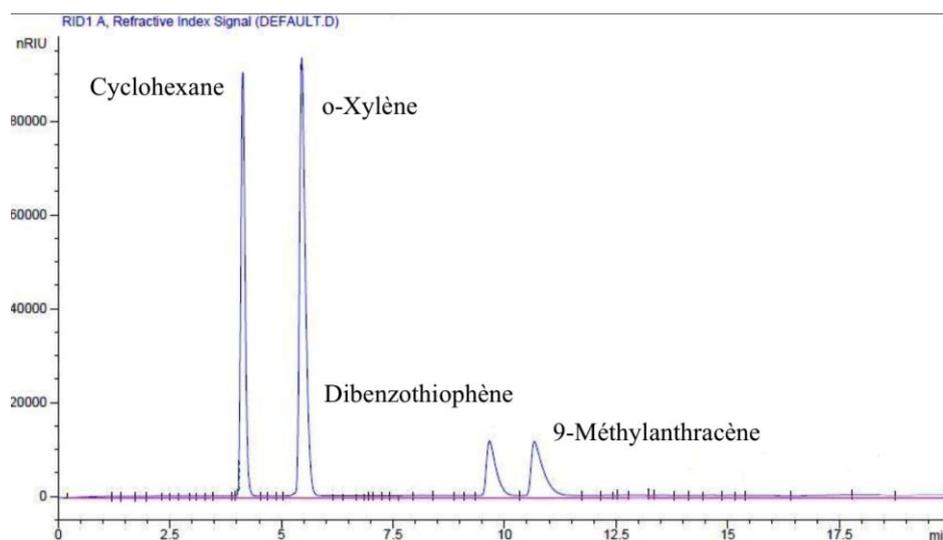


Figure A3-1: Chromatogramme de la solution d'étalonnage du système.

Dans la Figure A3-1, on constate la bonne séparation des différents pics. Le facteur de résolution entre le cyclohexane et l'o-Xylène est de 7,8, valeur légèrement supérieure à 5,0 (valeur minimale requise par la norme AFNOR). Trois essais de calibration ont été menés afin de vérifier la répétabilité, les résultats sont reportés dans le Tableau A3-1.

Tableau A3-1: Evaluation de la répétabilité des aires des différentes pics en HPLC pour 3 injections consécutives

	Cyclohexane	o-Xylène	Dibenzothiophène	9-Méthylanthracène
Calibration 1	6,18E+05	8,93E+05	1,99E+05	2,50E+05
Calibration 2	6,13E+05	8,76E+05	1,89E+05	2,27E+05
Calibration 3	6,03E+05	8,85E+05	1,84E+05	2,34E+05
Moyenne	6,11E+05	8,85E+05	1,91E+05	2,37E+05
StDev Moy	5,87E+03	5,84E+03	5,27E+03	8,86E+03
StDev Moy %	0,96	0,66	2,76	3,73

*Les valeurs sont données nRIU*s (unité d'aire)

Il apparaît que la déviation standard moyenne se situe entre 0,66 et 3,73%, ce qui est satisfaisant en termes de répétabilité pour des études quantitatives.

Des solutions étalons sont élaborées dans de l'heptane afin de réaliser de l'étalonnage de notre méthode analytique. Rappelons que cette méthode ne permet de déterminer la composition en aromatiques par famille (mono, di et poly-aromatiques) dont chaque étalon est sensé représenté. La méthode n'est pas quantitative pour les espèces non aromatiques cependant les étalons sont préparés avec du cyclohexane.

La composition des solutions préparées pour l'étalonnage de la méthode HPLC est reportée dans le Tableau A3-2.

Tableau A3-2: Concentrations des composants des solutions d'étalonnage.

Solution d'étalonnage	Cyclohexane (g/100mL)	o-Xylène (g/100mL)	1-Méthylnaphtalène (g/100mL)	Phénanthrène (g/100mL)
A	5,0087	4,0289	4,0066	0,4010
B	2,0245	1,0541	1,0108	0,2030
C	0,5420	0,2564	0,2516	0,0513
D	0,1000	0,0560	0,0220	0,0103

Une fois préparées les solutions d'étalonnage sont analysées par la méthode HPLC « ETALONNAGE ». Un exemple de chromatogramme obtenu pour l'étalonnage est représentée par la Figure A3-2.

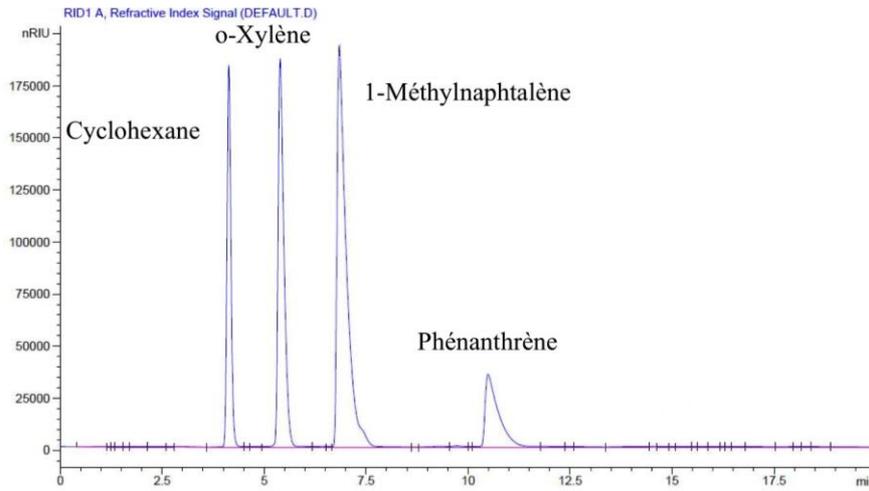


Figure A3-2: Exemple de chromatogramme de solution étalon.

A partir des données du Tableau A3-2 et celles obtenues via les injections des solutions d'étalonnage en HPLC (Tableau A3-3), des droites d'étalonnage ont pu être établies (Figure A3-3). Ces courbes d'étalonnage des différents composés se font par les aires des pics en fonction des concentrations. On obtient ainsi des facteurs de réponse pour chaque composé.

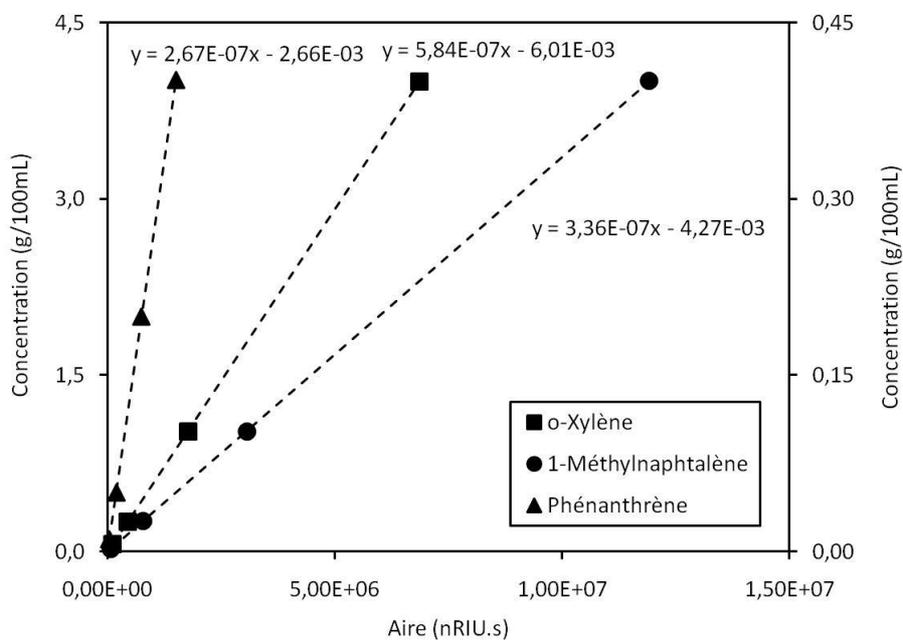


Figure A3-3: Exemple de courbes d'étalonnage pour l'HPLC.

Tableau A3-3: Aire des pics des composants des solutions étalon.

Solution d'étalonnage	Cyclohexane (nRIU*s)	o-Xylène (nRIU*s)	1-Méthylnaphtalène (nRIU*s)	Phénanthrène (nRIU*s)
A	9,14E+05	2,08E+06	3,56E+06	4,67E+05
B	3,84E+05	5,72E+05	9,39E+05	2,40E+05
C	1,12E+05	1,39E+05	2,38E+05	6,42E+04
D	2,46E+04	2,98E+04	2,08E+04	1,18E+04

Nous avons obtenus de très bons coefficients de corrélation ($R^2 > 0,999$) pour l'ensemble des droites d'étalonnage. De plus, la norme préconise une ordonnée à l'origine ne dépassant pas 0,1 g/100mL ce qui est largement atteint dans le cas présenté.

B. Validation de la méthode HPLC

Pour valider la méthode analytique, les données obtenues pour les 8 charges initiales ont été comparées à celles obtenues par le CReF.

Tableau A3-4: Comparatif des résultats d'analyse aromatique par HPLC des gazoles entre l'UCCS et le CReF

Gazole	Monoaromatiques (%pds)		Diaromatiques (%pds)		Triaromatiques (%pds)	
	UCCS	CReF	UCCS	CReF	UCCS	CReF
ope 4605	18,6	16,6	12,8	8,6	1,4	2,2
ope 4874	25,1	23,5	5,5	3,1	0,4	0,9
ope 4875	23,5	22,7	6,9	5,1	0,7	1,0
ope 4650	18,8	20,9	16,9	15,4	2,6	2,7
ope 4872	29,7	29,4	7,0	5,2	0,8	1,0
ope 4873	26,5	25,5	10,0	8,0	1,4	1,5
ope 4914	18,0	17,3	12,3	10,0	1,1	1,9
ope 5106	18,5	17,9	12,5	9,5	1,2	2,4

D'après le Tableau A3-4, on remarque que les concentrations mesurées en monoaromatiques et diaromatiques sont légèrement supérieures à celles mesurées au CReF. En revanche, les concentrations mesurées en triaromatiques sont plus faibles que celles mesurées au CReF et cela parfois de façon significative. Ces écarts avaient été attribués à l'erreur de mesure induite par l'absence de backflush. Or, on remarque que l'écart relatif pour les concentrations en diaromatiques

est bien supérieur à celui des concentrations en monoaromatiques. On peut dès lors présumer que les forts écarts observés au niveau des triaromatiques sont le fait d'incertitudes de mesure du temps de backflush. Malgré tout, les valeurs obtenues des écarts rapportées dans le Tableau A3-5, sont comprises dans le domaine de confiance établi par la norme (valeur maximale dans la colonne « Reproductibilité »). Notre méthode est donc validée.

Tableau A3-5: Validation de la reproductibilité des résultats

Gazole	Mono Aromatique (%)		Di Aromatique (%)		Tri Aromatique (%)	
	Ecart	Reproductibilité	Ecart	Reproductibilité	Ecart	Reproductibilité
ope 4605	2,0	2,2	4,2	4,0	0,8	1,3
ope 4874	1,6	2,6	2,4	2,0	0,5	0,6
ope 4875	0,8	2,5	1,8	2,5	0,3	0,7
ope 4650	2,1	2,3	1,5	5,7	0,1	1,9
ope 4872	0,3	3,0	1,8	2,5	0,2	0,8
ope 4873	1,0	2,7	2,0	3,5	0,1	1,1
ope 4914	0,7	2,2	2,3	4,1	0,8	1,2
ope 5106	0,6	2,2	3,0	4,1	1,2	1,3

Annexe IV : Quantification des espèces et pseudo familles soufrées

Nous avons mis en place une méthode qui nous permet de quantifier les espèces soufrées et les familles de composés soufrés à partir d'un chromatogramme issu de la CPG-SCD. Pour cela nous avons utilisé trois types d'intégration :

- Base à base sur l'ensemble du chromatogramme notée BB (cf. Figure A4-1)
- Base à base avec découpage par tranches notée LL (cf. Figure A4-3)
- Vallée à vallée notée VV (cf. Figure A4-2)

On attribue la quantité de soufre total déterminée au moyen du Sulf UV à l'aire totale présente dans l'intégration BB.

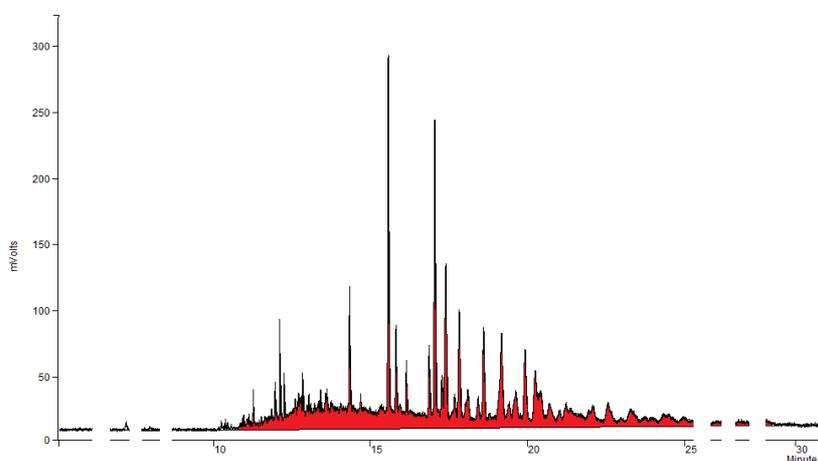


Figure A4-1: Chromatogramme de CPG-SCD d'un échantillon de gazole désulfuré : intégration totale base à base (BB).

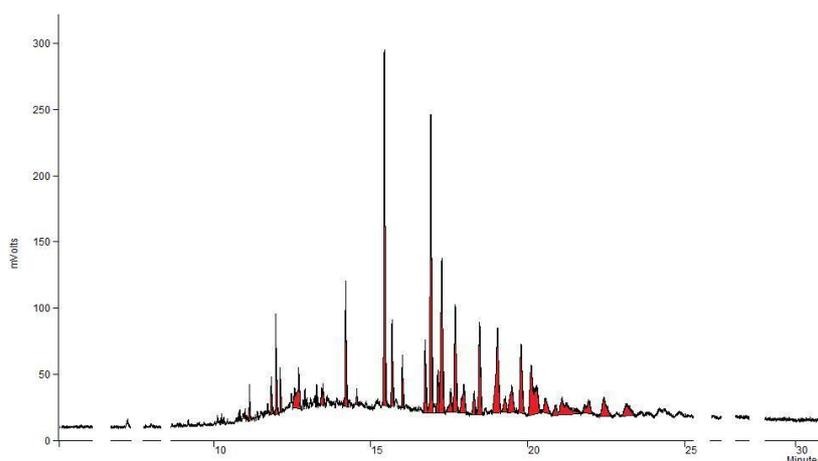


Figure A4-2: Chromatogramme de CPG-SCD d'un échantillon de gazole désulfuré : intégration de 33 espèces individuelles vallée à vallée (VV).

Pour déterminer les concentrations de chaque composé soufré individuel, on prend l'aire du pic correspondant dans l'intégration (VV) que l'on normalise par l'aire totale (BB). Pour les concentrations des pseudo familles soufrées, un fractionnement en 3 parties (LL) de l'intégration BB est réalisé. En combinant les données d'intégration VV et LL, on obtient les aires des 5 pseudo familles soufrées.

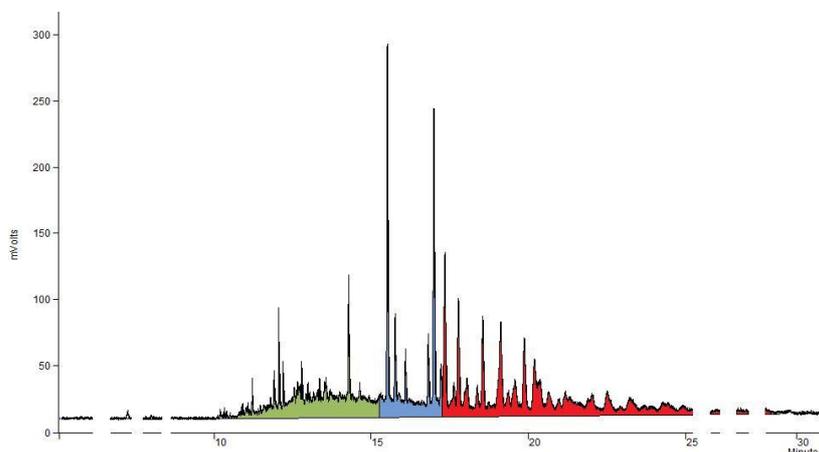


Figure A4-3: Chromatogramme de CPG-SCD d'un échantillon de gazole désulfuré : intégration fractionnée base à base (LL).

La méthode d'intégration basée sur l'étalonnage interne par la teneur globale en soufre a été validée au travers d'une étude d'ajouts dosés de DBT, 4-MDBT et 4,6-DMDBT.

Annexe V : Mise au point de la méthode CPG-NCD

Un important travail d'optimisation de la résolution des chromatogrammes de CPG-NCD a été réalisé en collaboration avec la stagiaire C. Jakel. Les travaux de Revellin (2005) ont servi de point de départ aux réglages de notre matériel :

- Volume injecté : 1 μL
- T injecteur : 340°C
- Q_{He} : 19,5 mL.min⁻¹
- T plasma : 1000°C
- T four : 60 à 340 °C (5°C.min⁻¹)

Le chromatogramme obtenu avec cette méthode pour l'analyse d'un échantillon de SRGO 1% est le suivant :

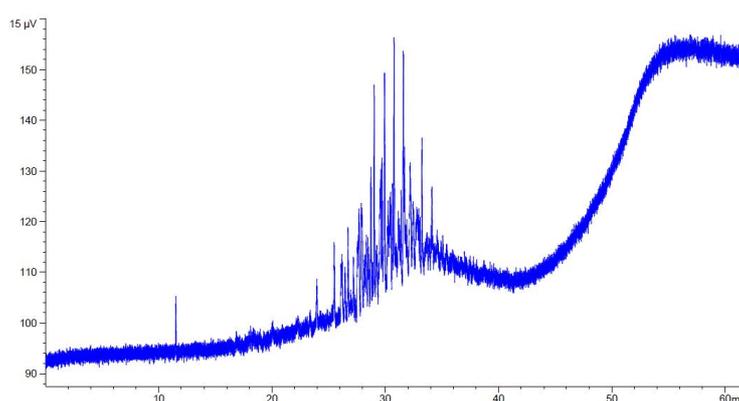


Figure A5-1: Chromatogramme NCD du SRGO 1% avec la première méthode.

La Figure A5-1 révèle un fort effet de bleeding (relargage partiel du garnissage de la colonne chromatographique) provenant de la température trop importante du four en fin d'analyse. On peut aussi constater que la rampe employée ne permet pas une élution très efficace des molécules azotées. Dès lors, des améliorations ont été apportées concernant la température finale du four ainsi que l'utilisation de paliers intermédiaires et de rampes de température plus modérées. Dans un premier temps, la température finale du four a été diminuée consécutivement de 20 en 20 °C pour atteindre 200°C sachant qu'à partir de 240°C l'effet bleeding avait disparu (voir Figure A5-2).

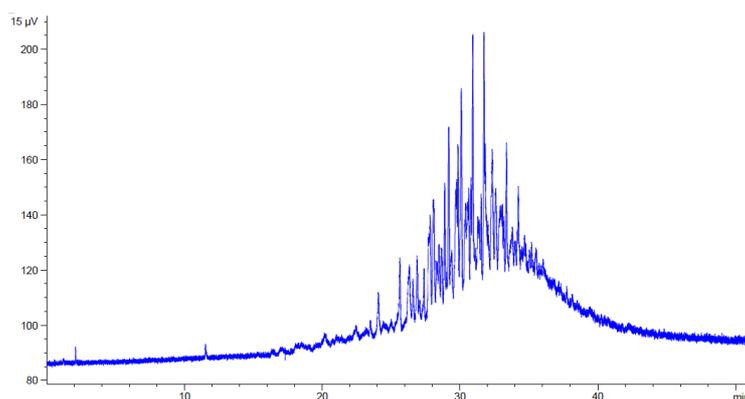


Figure A5-2: Chromatogramme NCD du SRGO 1% avec $T_{\text{finale}} = 240^{\circ}\text{C}$.

Ensuite, pour séparer au mieux les espèces azotées sans pour autant trop augmenter le temps de run, des paliers ont été mis en place dans la méthode. En étudiant les chromatogrammes des 3 charges (cf. Figure A5-2, Figure A5-3 et Figure A5-4), il a été possible de couvrir l'ensemble des espèces azotées à éluer et donc de définir les zones nécessitant d'être définies plus finement.

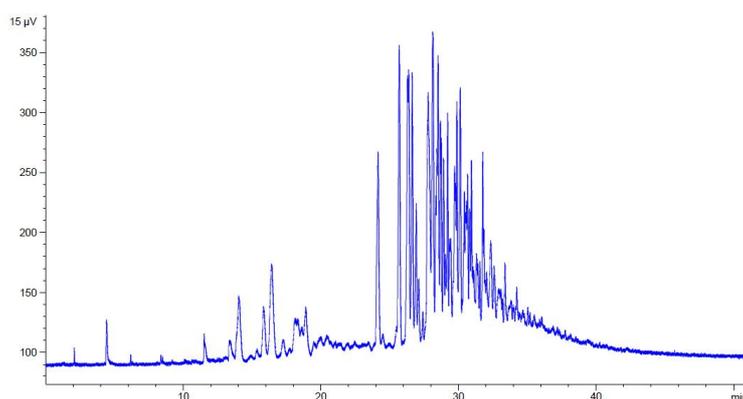


Figure A5-3: Chromatogramme NCD du SRGO/LCO 1% avec $T_{\text{finale}} = 240^{\circ}\text{C}$.

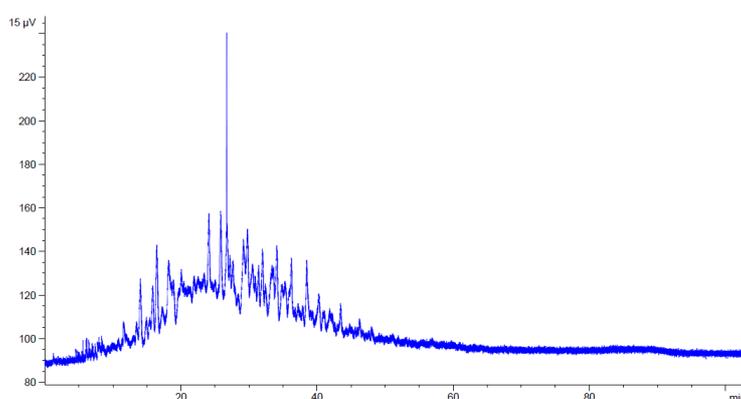


Figure A5-4: Chromatogramme NCD du SRGO/VBGO (70/30) 1% avec $T_{\text{finale}} = 240^{\circ}\text{C}$.

L'étude de ces chromatogrammes indique que les 20 premières minutes des analyses ne contiennent que très peu d'espèces en présence voire quasiment aucune pour le cas du SRGO. En revanche, on observe après 20 minutes d'élution une quantité importante d'espèces avec des temps de rétention trop proches pour permettre en l'état de les séparer. Ainsi, le profil de température optimal établi pour le four est décrit dans la figure ci-dessous :

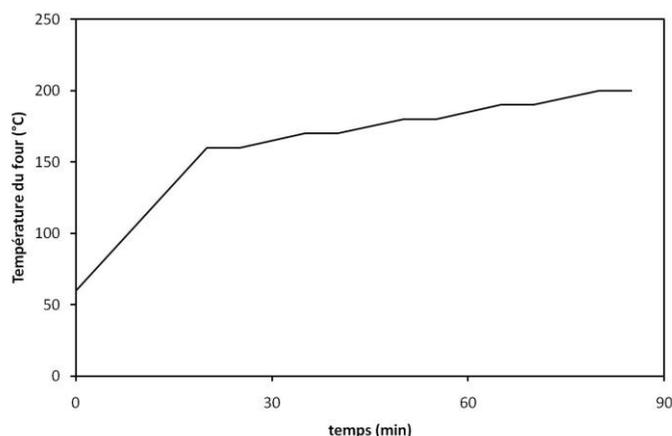


Figure A5-5: Profil de température du four de la CPG-NCD.

De plus, par sécurité il a été décidé d'abaisser la température du plasma à 800°C pour préserver la céramique. Cette diminution de la température n'a entraîné aucune variation significative du signal.

Cette méthode permet d'éluer de façon satisfaisante les espèces azotées présentes dans la charge SRGO/LCO (cf. Figure A5-6).

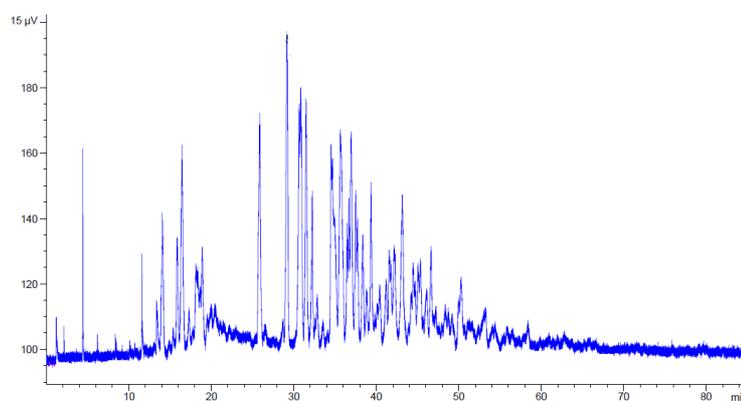


Figure A5-6: Chromatogramme NCD du SRGO/LCO 1% avec méthode finale.

En revanche, les chromatogrammes obtenus pour les charges SRGO 1% et SRGO/VBGO (70/30) 1% ne sont pas satisfaisants pour une quantification (cf. Figure A5-7 et Figure A5-8).

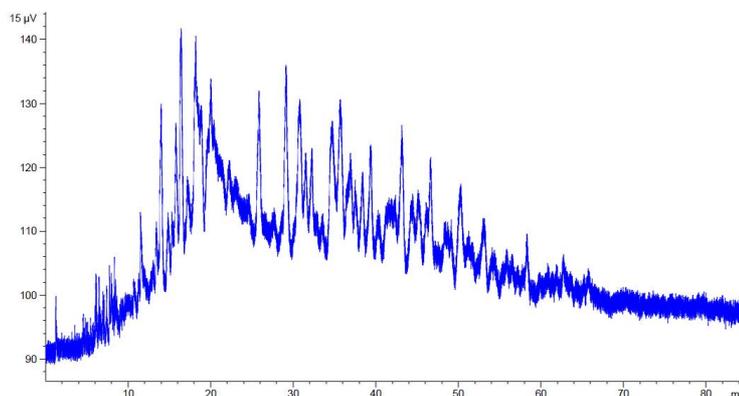


Figure A5-7: Chromatogramme NCD du SRGO/VBGO (70/30) 1% avec méthode finale.

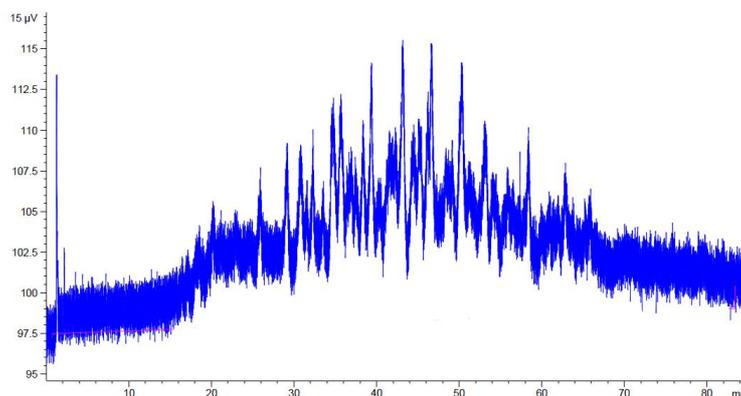


Figure A5-8: Chromatogramme NCD du SRGO 1% avec méthode finale.

Cette très nette différence au niveau de l'élution s'explique par les teneurs très faibles en azotés des charges SRGO et SRGO/VBGO mais aussi par leur composition plus complexe. Malgré de multiples tentatives, ne pouvant pas résoudre convenablement les chromatogrammes NCD des charges SRGO pour un suivi individuel, il a été décidé de ne réaliser qu'un suivi de la teneur globale en azotés et regroupements d'azotés. Dans ce sens, la recherche d'une forte coélution, augmentant le ratio aire des pics sur bruit, a été la stratégie retenue pour optimiser la précision de l'intégration. Les réglages optimaux pour notre étude ont été obtenus pour une rampe de température de 60°C à 240°C avec une vitesse de chauffe de 15°C.min⁻¹.

Deux méthodes de quantification ont été utilisées pour déterminer les teneurs en azotés : l'étalonnage externe par des composés purs et par un gazole de référence. Dans un premier temps, l'étalonnage externe a été effectué au moyen de 3 solutions d'étalonnage composées de 3 composés azotés purs : l'aniline, l'indole et la quinoléine (cf. Tableau A5-1). Le choix des composés pour la calibration s'est appuyé sur de précédents travaux (Adam 2009 et Revellin 2005).

Tableau A5-1: Composition des 3 solutions d'étalonnage (A, B et C) pour la CPG-NCD.

C (ppmN)	Aniline	Indole	Quinoléine
Etalon A	100	70	10
Etalon B	70	100	20
Etalon C	20	10	70

Bien qu'offrant une bonne précision pour la quantification de l'azote total, l'étalonnage externe par des solutions étalon s'est avéré inutilisable en raison de l'instabilité de la réponse du détecteur NCD dans le temps. L'étalonnage externe par un gazole de référence a constitué une solution tout aussi précise et plus pratique pour notre étude.

Annexe VI : Détermination du coefficient de transfert gaz-liquide

k_La

Nous avons utilisé la méthode par absorption physique en réacteur fermé pour le système H₂-gazole. On utilise un capteur de pression pour enregistrer en temps réel l'évolution de la pression dans le réacteur. Pour des simplifications expérimentales, l'arrivée de gaz s'est fait par le haut du réacteur. Une déverse située à environ 3cm du haut du réacteur permet de fixer le volume de gazole quelque soit les conditions opératoires à 240mL. Cette déverse a joué un rôle important dans la régulation du volume car, dans des conditions opératoires données, le dégazage du réacteur provoquait parfois une vidange partielle de ce dernier.

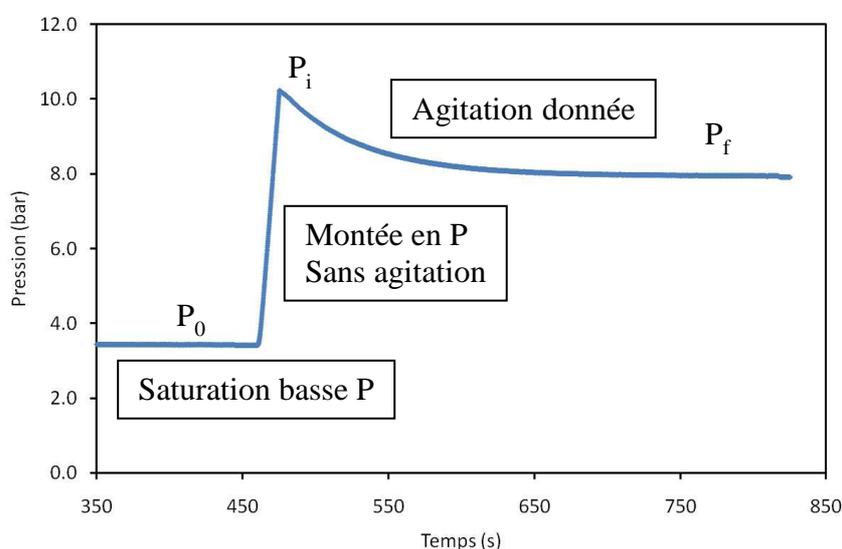


Figure A6-1: Méthodologie de la mesure du coefficient k_La .

La méthodologie (cf. Figure A6-1) pour réaliser les mesures de k_La sont les suivantes :

- Chauffage du réacteur jusqu'à la température de test.
- Fermeture des sorties du réacteur et montée en pression jusqu'à 5 bar puis fermeture de l'entrée gaz.
- Mise sous agitation 1000tr/min jusqu'à apparition d'un palier de pression correspondant à la première saturation.
- Montée en pression jusqu'à la pression cible (par exemple : 10 bar) puis fermeture de l'entrée gaz.

- Mise sous agitation fixée.

L'estimation de l'incertitude expérimentale des $k_L a$ est assurée par la répétition d'une même mesure trois fois, avec un calcul de la déviation standard. En appliquant le bilan matière sur l'espèce gazeuse en système fermé, on trouve la relation suivante exprimant la variation de la pression avec le temps (modèle du double-film avec hypothèse du gaz peu soluble):

$$P(t) = (P_i - P_f) \times \exp\left(-\left(1 + \frac{1}{k}\right) \times k_L a \times t\right) + P_f \quad \text{avec} \quad k = \frac{P_f - P_0}{P_i - P_f}$$

Le $k_L a$ est obtenu à l'aide d'un ajustement paramétrique sous le solveur d'Excel en minimisant la somme des carrés des écarts entre pression calculée et expérimentale.

Annexe VII : Composition et propriétés des charges simulées sous HYSYS

SRGO 500ppm				
Nom	T _{eb} (°C)	M (g.mol ⁻¹)	d (kg.m ⁻³)	x _i
NBP[0]202*	201,9	159,1	798,1	0,030
NBP[0]217*	216,6	168,2	804,4	0,037
NBP[0]232*	231,6	182,0	813,1	0,054
NBP[0]246*	245,6	195,0	820,3	0,079
NBP[0]260*	259,6	208,2	826,9	0,103
NBP[0]274*	273,8	221,5	833,1	0,097
NBP[0]289*	288,8	236,3	839,5	0,094
NBP[0]303*	302,7	251,1	845,6	0,106
NBP[0]317*	317,3	266,6	851,6	0,089
NBP[0]332*	331,7	282,4	857,6	0,083
NBP[0]346*	345,9	298,2	863,5	0,070
NBP[0]360*	360,3	313,9	869,4	0,054
NBP[0]375*	374,7	329,2	875,2	0,040
NBP[0]395*	394,7	352,8	884,1	0,064

SRGO 50ppm				
Nom	T _{eb} (°C)	M (g.mol ⁻¹)	d (kg.m ⁻³)	x _i
NBP[0]185*	185,0	148,0	783,2	0,022
NBP[0]200*	199,9	154,5	788,5	0,027
NBP[0]215*	214,8	168,1	799,0	0,038
NBP[0]230*	229,6	181,6	808,4	0,062
NBP[0]244*	243,6	193,9	816,3	0,077
NBP[0]258*	257,9	206,9	824,0	0,094
NBP[0]272*	272,1	220,2	831,5	0,099
NBP[0]287*	287,0	234,7	839,1	0,102
NBP[0]301*	301,0	248,8	846,0	0,101
NBP[0]316*	315,7	264,1	853,2	0,089
NBP[0]330*	330,1	279,4	860,0	0,079
NBP[0]345*	344,7	294,8	866,8	0,065
NBP[0]359*	358,7	309,9	873,2	0,053
NBP[0]373*	373,2	324,4	879,4	0,034
NBP[0]394*	394,0	349,6	889,5	0,059

SRGO/LCO 80/20 1%				
Nom	T _{eb} (°C)	M (g.mol ⁻¹)	d (kg.m ⁻³)	x _i
NBP[0]150*	150,3	123,9	782,9	0,012
NBP[0]165*	164,6	128,7	787,9	0,013
NBP[0]179*	178,8	138,0	797,1	0,013
NBP[0]193*	193,1	147,9	806,2	0,014
NBP[0]207*	207,4	158,1	814,9	0,015
NBP[0]224*	224,1	173,6	826,9	0,036
NBP[0]238*	238,0	185,0	835,0	0,053
NBP[0]251*	251,0	194,6	841,4	0,077
NBP[0]264*	264,0	206,3	848,8	0,094
NBP[0]279*	278,6	219,5	856,5	0,097
NBP[0]292*	292,4	232,3	863,7	0,097
NBP[0]307*	306,9	246,2	871,0	0,092
NBP[0]321*	320,9	260,1	878,0	0,088
NBP[0]335*	335,0	274,2	884,8	0,077
NBP[0]349*	349,3	288,5	891,6	0,066
NBP[0]363*	363,2	302,4	898,1	0,058
NBP[0]377*	376,8	316,2	904,6	0,036
NBP[0]396*	395,8	335,5	913,9	0,061

SRGO/LCO 80/20 500ppm				
Nom	T _{eb} (°C)	M (g.mol ⁻¹)	d (kg.m ⁻³)	x _i
NBP[0]206*	205,6	161,4	802,1	0,016
NBP[0]220*	219,9	171,3	810,0	0,017
NBP[0]234*	234,3	184,0	818,9	0,017
NBP[0]248*	248,3	196,5	827,0	0,018
NBP[0]262*	261,5	208,2	834,1	0,019
NBP[0]276*	276,0	221,6	841,6	0,046
NBP[0]290*	289,9	235,0	848,7	0,068
NBP[0]304*	303,9	248,8	855,7	0,099
NBP[0]318*	318,0	263,2	862,6	0,121
NBP[0]332*	332,2	277,9	869,4	0,125
NBP[0]346*	346,1	292,5	876,0	0,125
NBP[0]360*	359,9	306,9	882,3	0,118
NBP[0]374*	373,8	320,2	888,2	0,113
NBP[0]391*	391,1	341,9	896,8	0,099

SRGO/LCO 80/20 50ppm				
Nom	T_{eb} (°C)	M (g.mol⁻¹)	d (kg.m⁻³)	x_i
NBP[0]184*	183,7	146,0	792,2	0,099
NBP[0]198*	198,1	153,0	798,3	0,095
NBP[0]213*	212,5	164,8	807,6	0,088
NBP[0]227*	227,0	177,0	816,6	0,082
NBP[0]242*	241,6	189,9	825,2	0,076
NBP[0]255*	254,7	201,8	832,8	0,072
NBP[0]269*	269,2	214,7	840,3	0,067
NBP[0]283*	283,5	228,0	847,7	0,063
NBP[0]298*	297,6	241,8	854,8	0,060
NBP[0]312*	311,8	255,9	861,8	0,057
NBP[0]326*	326,0	270,5	868,7	0,053
NBP[0]340*	340,1	285,2	875,5	0,051
NBP[0]354*	354,1	299,8	882,0	0,048
NBP[0]368*	368,2	313,6	888,2	0,046
NBP[0]389*	368,2	313,6	888,2	0,043

SRGO/VBGO 70/30 1%				
Nom	T_{eb} (°C)	M (g.mol⁻¹)	d (kg.m⁻³)	x_i
NBP[0]154*	154,4	127,0	778,9	0,018
NBP[0]169*	168,9	131,1	783,1	0,020
NBP[0]183*	183,3	140,4	791,9	0,023
NBP[0]198*	198,0	152,4	802,5	0,029
NBP[0]213*	212,8	165,1	812,7	0,045
NBP[0]227*	226,6	176,6	821,2	0,059
NBP[0]241*	241,2	189,0	829,7	0,079
NBP[0]255*	255,1	200,7	837,2	0,077
NBP[0]270*	269,8	213,9	845,0	0,083
NBP[0]284*	284,0	227,2	852,5	0,090
NBP[0]298*	298,3	241,0	859,8	0,091
NBP[0]313*	312,6	255,2	866,9	0,086
NBP[0]327*	327,1	269,9	873,9	0,078
NBP[0]341*	341,2	284,5	880,7	0,071
NBP[0]355*	355,5	299,0	887,4	0,056
NBP[0]370*	369,6	312,9	893,7	0,040
NBP[0]387*	387,4	332,6	902,1	0,056

Annexe VIII : Détermination de la distribution de temps de séjour (RTD)

La méthode utilisée est celle de l'échelon-injection avec un mélange N_2/H_2 . Elle consiste à suivre l'évolution de la composition du ciel gazeux via un traceur suite à l'injection de traceur sous forme d'un créneau en entrée du réacteur. L'azote a été utilisé comme traceur pour différentes vitesses d'agitation (1100 et 1500 $tr.min^{-1}$) et débits de gaz (10, 20 et 40 $NmL.min^{-1}$). Le réacteur est rempli d'un volume de gazole légèrement inférieur à celui imposé par la surverse (180mL contre 240mL) afin d'éviter d'entraîner du gazole jusqu'au niveau de la micro GC. Les volumes du liquide, du ciel gazeux et des lignes sont au préalable déterminés (ces dernières par DTS en court-circuitant le réacteur). L'évolution de la composition en sortie du réacteur est obtenue à l'aide de la micro-GC. Les résultats sont traités via le logiciel « RTD » (Société ChemInform Saint-Petersburg CSiP) qui permet directement d'optimiser les paramètres hydrodynamiques des modèles. Un exemple d'utilisation avec un modèle de réacteur parfaitement agité est donné dans la Figure A8-1 (signal du traceur en entrée en bleu, signal du traceur expérimental en sortie en rouge et signal de sortie simulé en vert).

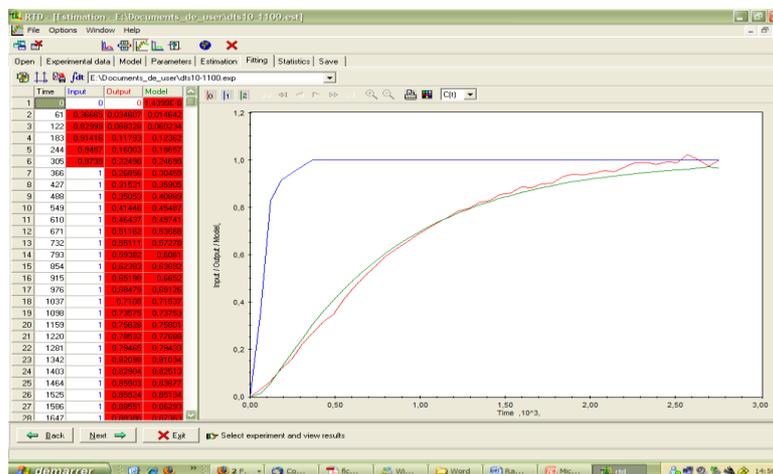


Figure A8-1: Exemple de courbe expérimentale et simulée (modèle de réacteur parfaitement agité entrée/sortie du traceur).

Pour le modèle de réacteur parfaitement agité, le paramètre ajustable est le temps de séjour de la phase gaz. La solubilisation de l'azote dans le gazole dans la phase liquide est négligeable.

Annexe IX : Données analytiques des gazoles (Total)

A. SRGO 1%

Distillation ASTM D86		
T°C @ 5% vol	248,5	°C
T°C @ 10% vol	261,9	°C
T°C @ 20% vol	274,9	°C
T°C @ 30% vol	285,9	°C
T°C @ 40% vol	295	°C
T°C @ 50% vol	304,6	°C
T°C @ 60% vol	314,7	°C
T°C @ 70% vol	326,9	°C
T°C @ 80% vol	342,5	°C
T°C @ 90% vol	362,4	°C
T°C @ 95% vol	378,1	°C
T°C @ FBP	385,9	°C

Données analytiques générales

Masse Volumique @ 15°C	0,8579	g/ml
Cetane Index ASTM D 4737	54,33	-
Cetane Index ASTM D 976	51,36	-
Color ASTM D1500	1,3	-
Kinematic Viscosity ASTM D445 @ 20°C	8,074	mm ² /s
Kinematic Viscosity ASTM D445 @ 40°C	4,626	mm ² /s
Total Nitrogen by Chemiluminescence	155	ppm
Basic Nitrogen UOP 269	58	ppm
Sulphur by XRF LQ=8ppm	12374,5	ppm wt
Aromatics HPLC IP391 Mono	16,6	% wt
Aromatics HPLC IP391 Di	8,6	% wt
Aromatics HPLC IP391 Tri	2,2	% wt
Aromatics HPLC IP391 Total	27,4	% wt
Hydrogen by MINISPEC	12,94	% wt

B. SRGO 500ppm

Distillation ASTM D86		
T°C @ 5% vol	249,5	°C
T°C @ 10% vol	259,2	°C
T°C @ 20% vol	270,9	°C
T°C @ 30% vol	280,9	°C
T°C @ 40% vol	291,8	°C
T°C @ 50% vol	300,9	°C
T°C @ 60% vol	311,8	°C
T°C @ 70% vol	323,4	°C
T°C @ 80% vol	338,2	°C
T°C @ 90% vol	359,5	°C
T°C @ 95% vol	374,3	°C
T°C @ FBP	375,6	°C

Données analytiques générales		
Masse Volumique @ 15°C	0,847	g/ml
Cetane Index ASTM D 4737	58,15	-
Cetane Index ASTM D 976	-	-
Color ASTM D1500	0,7	-
Kinematic Viscosity ASTM D445 @ 20°C	-	mm ² /s
Kinematic Viscosity ASTM D445 @ 40°C	-	mm ² /s
Total Nitrogen by Chemiluminescence	90,4	ppm
Basic Nitrogen UOP 269	26	ppm
Sulphur by XRF LQ=8ppm	474	ppm wt
Aromatics HPLC IP391 Mono	23,5	% wt
Aromatics HPLC IP391 Di	3,1	% wt
Aromatics HPLC IP391 Tri	0,9	% wt
Aromatics HPLC IP391 Total	27,5	% wt
Hydrogen by MINISPEC	13,33	% wt

C. SRGO 50ppm

Distillation ASTM D86		
T°C @ 5% vol	242	°C
T°C @ 10% vol	252,2	°C
T°C @ 20% vol	266,2	°C
T°C @ 30% vol	276,8	°C
T°C @ 40% vol	287	°C
T°C @ 50% vol	296,2	°C
T°C @ 60% vol	306,8	°C
T°C @ 70% vol	318,7	°C
T°C @ 80% vol	334	°C
T°C @ 90% vol	355,4	°C
T°C @ 95% vol	373,4	°C
T°C @ FBP	374,9	°C

Données analytiques générales

Masse Volumique @ 15°C	0,8455	g/ml
Cetane Index ASTM D 4737	57,23	-
Cetane Index ASTM D 976	-	-
Color ASTM D1500	1,4	-
Kinematic Viscosity ASTM D445 @ 20°C	-	mm ² /s
Kinematic Viscosity ASTM D445 @ 40°C	-	mm ² /s
Total Nitrogen by Chemiluminescence	48,9	ppm
Basic Nitrogen UOP 269	4	ppm
Sulphur by XRF LQ=8ppm	46	ppm wt
Aromatics HPLC IP391 Mono	22,7	% wt
Aromatics HPLC IP391 Di	5,1	% wt
Aromatics HPLC IP391 Tri	1	% wt
Aromatics HPLC IP391 Total	28,8	% wt
Hydrogen by MINISPEC	13,31	% wt

D. SRGO/LCO 80/20 1%

Distillation ASTM D86		
T°C @ IBP	199,5	°C
T°C @ 5% vol	246,8	°C
T°C @ 10% vol	259,4	°C
T°C @ 20% vol	272,5	°C
T°C @ 30% vol	282,5	°C
T°C @ 40% vol	292,6	°C
T°C @ 50% vol	302,1	°C
T°C @ 60% vol	312,7	°C
T°C @ 70% vol	324,8	°C
T°C @ 80% vol	339,4	°C
T°C @ 90% vol	358,3	°C
T°C @ 95% vol	373,2	°C
T°C @ FBP	380	°C

Données analytiques générales

Masse Volumique @ 15°C	0,8698	g/ml
Cetane Index ASTM D 4737	48,95	-
Cetane Index ASTM D 976	47,4	-
Color ASTM D1500	>7	-
Kinematic Viscosity ASTM D445 @ 20°C	7,684	mm ² /s
Kinematic Viscosity ASTM D445 @ 40°C	4,395	mm ² /s
Total Nitrogen by Chemiluminescence	298,5	ppm
Basic Nitrogen UOP 269	79	ppm
Sulphur by XRF LQ=8ppm	11761	ppm wt
Aromatics HPLC IP391 Mono	18,3	% wt
Aromatics HPLC IP391 Di	13,2	% wt
Aromatics HPLC IP391 Tri	2,5	% wt
Aromatics HPLC IP391 Total	34	% wt
Hydrogen by MINISPEC	12,58	% wt

E. SRGO/LCO 80/20 500ppm

Distillation ASTM D86		
T°C @ 5% vol	248,8	°C
T°C @ 10% vol	257,6	°C
T°C @ 20% vol	268,5	°C
T°C @ 30% vol	278,4	°C
T°C @ 40% vol	287,8	°C
T°C @ 50% vol	297,3	°C
T°C @ 60% vol	307,9	°C
T°C @ 70% vol	319,9	°C
T°C @ 80% vol	334,2	°C
T°C @ 90% vol	353,8	°C
T°C @ 95% vol	368,8	°C
T°C @ FBP	374,9	°C

Données analytiques générales

Masse Volumique @ 15°C	0,8548	g/ml
Cetane Index ASTM D 4737	53,49	-
Cetane Index ASTM D 976	-	-
Color ASTM D1500	1,3	-
Kinematic Viscosity ASTM D445 @ 20°C	-	mm ² /s
Kinematic Viscosity ASTM D445 @ 40°C	-	mm ² /s
Total Nitrogen by Chemiluminescence	112	ppm
Basic Nitrogen UOP 269	18	ppm
Sulphur by XRF LQ=8ppm	467,5	ppm wt
Aromatics HPLC IP391 Mono	29,4	% wt
Aromatics HPLC IP391 Di	5,2	% wt
Aromatics HPLC IP391 Tri	1	% wt
Aromatics HPLC IP391 Total	35,6	% wt
Hydrogen by MINISPEC	-	% wt

F. SRGO/LCO 80/20 50ppm

Distillation ASTM D86		
T°C @ 5% vol	238	°C
T°C @ 10% vol	251,1	°C
T°C @ 20% vol	264,4	°C
T°C @ 30% vol	274,6	°C
T°C @ 40% vol	284,5	°C
T°C @ 50% vol	294,3	°C
T°C @ 60% vol	304,9	°C
T°C @ 70% vol	317	°C
T°C @ 80% vol	332	°C
T°C @ 90% vol	352,4	°C
T°C @ 95% vol	369,2	°C
T°C @ FBP	369,4	°C

Données analytiques générales

Masse Volumique @ 15°C	0,8543	g/ml
Cetane Index ASTM D 4737	52,34	-
Cetane Index ASTM D 976	-	-
Color ASTM D1500	2,5	-
Kinematic Viscosity ASTM D445 @ 20°C	-	mm ² /s
Kinematic Viscosity ASTM D445 @ 40°C	-	mm ² /s
Total Nitrogen by Chemiluminescence	98,5	ppm
Basic Nitrogen UOP 269	5	ppm
Sulphur by XRF LQ=8ppm	43	ppm wt
Aromatics HPLC IP391 Mono	25,5	% wt
Aromatics HPLC IP391 Di	8	% wt
Aromatics HPLC IP391 Tri	1,5	% wt
Aromatics HPLC IP391 Total	35	% wt
Hydrogen by MINISPEC	12,95	% wt

G. SRGO/VBGO 70/30 1%**Distillation ASTM D86**

T°C @ 5% vol	225,3	°C
T°C @ 10% vol	240,7	°C
T°C @ 20% vol	258,1	°C
T°C @ 30% vol	272,4	°C
T°C @ 40% vol	284,2	°C
T°C @ 50% vol	295	°C
T°C @ 60% vol	306	°C
T°C @ 70% vol	318,2	°C
T°C @ 80% vol	332,1	°C
T°C @ 90% vol	351,2	°C
T°C @ 95% vol	364,4	°C
T°C @ FBP	370,4	°C

Données analytiques générales

Masse Volumique @ 15°C	0,8576	g/ml
Cetane Index ASTM D 4737	50,58	-
Cetane Index ASTM D 976	50,04	-
Color ASTM D1500	7,9	-
Kinematic Viscosity ASTM D445 @ 20°C	6,42	mm ² /s
Kinematic Viscosity ASTM D445 @ 40°C	3,773	mm ² /s
Total Nitrogen by Chemiluminescence	252,6	ppm
Basic Nitrogen UOP 269	125	ppm
Sulphur by XRF LQ=8ppm	10824,5	ppm wt
Aromatics HPLC IP391 Mono	17,9	% wt
Aromatics HPLC IP391 Di	9,5	% wt
Aromatics HPLC IP391 Tri	2,4	% wt
Aromatics HPLC IP391 Total	29,8	% wt
Hydrogen by MINISPEC	12,92	% wt

Annexe X : Conversion nette des familles d'aromatiques

Le schéma réactionnel des familles de composés aromatiques en présence dans les gazoles retenu pour notre étude est le suivant :



A partir de ce schéma réactionnel, il est possible de définir la conversion nette des familles d'aromatiques.

$$\%HD_{MONO} = \frac{\%_{MONO}^i + \%_{TRI}^i - \%_{TRI}^f + \%_{DI}^i - \%_{DI}^f - \%_{MONO}^f}{\%_{MONO}^i + \%_{TRI}^i - \%_{TRI}^f + \%_{DI}^i - \%_{DI}^f}$$

$$\%HD_{Di} = \frac{\%_{DI}^i + \%_{TRI}^i - \%_{TRI}^f - \%_{DI}^f}{\%_{DI}^i + \%_{TRI}^i - \%_{TRI}^f}$$

$$\%HD_{Di} = \frac{\%_{TRI}^i - \%_{TRI}^f}{\%_{TRI}^i}$$

$\%HD_i$: Conversion nette de la famille i (%)

$\%_j^i$: Concentration initiale massique de la famille j (%pds)

$\%_j^f$: Concentration finale massique de la famille j (%pds)

Etude et modélisation cinétique individuelle et par regroupements des réactions d'hydrotraitement sur catalyseur commercial CoMo/Al₂O₃

Dans un contexte de forte demande en carburants, la diversification des charges pétrolières et la sévérité des normes actuelles sur les carburants conduisent à des modifications des unités industrielles de raffinage en vue de leur optimisation. L'approche proposée dans cette thèse consiste à améliorer la description des cinétiques des réactions d'hydrotraitement des gazoles pour pouvoir prédire les effets de changements de conditions opératoires et de charge dans un simulateur du procédé industriel. La cinétique a été étudiée pour 7 charges de compositions initiales différentes sur catalyseur commercial CoMo/Al₂O₃ pour des températures comprises entre 320°C et 380°C à 45MPa de pression. La méthodologie adoptée a permis de balayer une gamme de soufre final allant de 5000 ppm jusqu'à quelques ppm correspondant à l'HDS ultra-profonde. Un réacteur parfaitement agité continu (Mahoney-Robinson) a été utilisé pour mesurer les vitesses de réaction. Des techniques analytiques (Sulf UV, CPG-SCD, CPG-NCD, HPLC) ont été mises au point pour quantifier les espèces soufrées, azotées et aromatiques présentes dans les gazoles. L'influence de H₂, H₂S, des familles de réactivité a pu ainsi être observée. Un modèle cinétique de forme Langmuir-Hinshelwood à deux sites (voies hydrogénante et désulfuration directe) pour l'HDS des espèces soufrées individuelles a été établi. Il intègre 188 paramètres cinétiques pour 33 composés et a donné des résultats satisfaisants. L'H₂S est le composé le plus inhibiteur pour la voie DDS et les composés di- et tri- aromatiques pour la voie d'hydrogénation. Enfin, un modèle pour l'HDA et l'HDN des différentes familles identifiées est également proposé.

Kinetic study and modeling of hydrotreatment reactions for individual species and lumps over a CoMo/Al₂O₃ commercial catalyst

In the context of a growing demand for fuel, the diversity of feedstocks and the severity of the actual specifications have led to major modifications in the industrial refinery processes for their optimization. The approach of this thesis consists in improve the kinetic descriptions of the hydrotreatment reactions of gas oils to predict the effects of operating conditions and gas oil nature changes in an industrial process simulator. The kinetic has been studied for 7 gas oils with different initial compositions over a CoMo/Al₂O₃ commercial catalyst for 320-380°C range of temperature and 45MPa total pressure. The methodology used in this work has permitted to cover a total sulfur range from 5000ppm to few ppm corresponding to the deep HDS. A continuous stirred tank reactor (Mahoney-Robinson) has been used to measure the reactions rates. Analytic technics (Sulf UV, CPG-SCD, CPG-NCD, HPLC) have been set to quantify the sulfur, nitrogen and aromatic species present in the gas oils. The influence of H₂, H₂S, individual sulfur species or reactivity groups of sulfur species, groups of aromatic and nitrogen compounds have been observed. A bi sites kinetic model (hydrogenation and direct desulfurization pathways) for the HDS of the individual sulfur species resulting from a Langmuir-Hinshelwood mechanism has been established with 188 parameters for 33 compounds and has given satisfying results. The H₂S is the most inhibiting compound for the direct desulfurization and the di- and tri-aromatics for the hydrogenation. At last, a model for the HDA and HDN of the different identified families is presented as well.

MOTS-CLES: HYDROTRAITEMENT, MAHONEY-ROBINSON, COMO/Al₂O₃, ETUDE CINETIQUE, MODELISATION CINETIQUE, GAZOLE

KEY WORDS: HYDROTREATMENT, MAHONEY-ROBINSON, COMO/Al₂O₃, KINETIC STUDY, KINETIC MODELING, GAS OIL

Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) – UMR CNRS 8181
Université des Sciences et Technologies de Lille - Cité Scientifique – Bâtiment C3
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex