



HAL
open science

Approche multitechnique des phénomènes de diffusion en hydrotraitement de distillats

Svetan Kolitcheff

► **To cite this version:**

Svetan Kolitcheff. Approche multitechnique des phénomènes de diffusion en hydrotraitement de distillats. Génie chimique. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSE1033 . tel-01581795

HAL Id: tel-01581795

<https://theses.hal.science/tel-01581795>

Submitted on 5 Sep 2017

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

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

N° d'ordre :
2017LYSE1033



THÈSE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard - Lyon 1

École Doctorale de Chimie de Lyon
Spécialité : Procédés

Soutenue le 03/03/2017 par :

Svetan Kolitcheff

Approche multitechnique des phénomènes de diffusion en hydrotraitement de distillats

Devant le jury composé de :

Mr LEVITZ Pierre	UPMC	Président du jury et rapporteur
Mr FABRE Eric	LRGP	Rapporteur
Mme DELAGRANGE Sophie	AXENS	Examineur
Mme PITAULT Isabelle	LAGEP	Examinatrice
Mme TAYAKOUT-FAYOLLE MélaZ	LAGEP	Directrice de thèse
Mr HUGON Antoine	IFPEN	Invité
Mr VERSTRAETE Jan	IFPEN	Invité
Mme JOLIMAITRE Elsa	IFPEN	Invitée

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur G. RODE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. X. PERROT

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Directeur : Mme C. FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E. PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

REMERCIEMENTS

Ma thèse de Doctorat a été réalisée au sein de la division Catalyse et Séparation de l'IFPEN de Lyon, en collaboration avec le Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP) de l'Université de Lyon. Je remercie à ce titre pour leur accueil à l'IFPEN et la confiance placée en ces travaux Messieurs Denis Guillaume et Luc Nougier, directeurs de la Direction Catalyse et Séparation d'IFPEN ; Fabrice Bertoncini et Magalie Roy-Auberger, chefs du département Catalyse par les Sulfure ; Alain Méthivier et Julia Magne-Drisch, chef du département Séparation.

À mes « nombreux » encadrants, je souhaite exprimer toute ma gratitude pour cette formation rigoureuse et pour m'avoir amené là où j'en suis aujourd'hui. Chacun à votre façon, avez su me pousser à donner le meilleur de moi-même :

Mélaz Tayakout-Fayolle, il m'est difficile d'exprimer ô combien j'ai apprécié ta manière de diriger ces travaux. Merci pour ton investissement, pour ton aide et ta bonne humeur. Mes visites au LAGEP et les nombreuses conversations que nous avons eues, tant professionnelles qu'humaines ont grandement contribué à la réussite de cette thèse.

Antoine Hugon, merci pour ta connaissance de la chimie de nos systèmes et pour avoir réussi à ne jamais perdre de vue les objectifs de ces travaux. Bien souvent, tes réflexions auront permis d'orienter cette thèse dans la direction la plus en phase avec nos ambitions. Je souhaitais aussi te remercier pour ta confiance, tes qualités d'orateur, et pour m'avoir donné l'opportunité de participer à la transmission du savoir-faire technique développé dans ces travaux.

Jan Verstraete, je te remercie chaleureusement pour ton incroyable expertise et pour avoir toujours réussi à t'organiser pour répondre rapidement à mes sollicitations.

Elsa Jolimaître, je souhaite au travers cette partie te remercier particulièrement, pour ton investissement quasi quotidien, tes idées, ta rigueur et tes mots (parfois mes maux), j'ai considérablement appris avec toi. Finalement, je voudrais te remercier de ne pas avoir tenu précisément les comptes du nombre de verres que j'ai perdu lors de nos paris...

Pierre-Louis Carrette, merci pour ton optimisme, ton soutien constant et tes idées. Nombre de fois je suis sorti de ton bureau avec plus de questions qu'en y entrant, mais toujours débordant de motivation.

Je souhaite remercier également les membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils auront porté à cette étude multi technique. Je remercie sincèrement Pierre Levitz et Eric Fabre de m'avoir fait l'honneur de rapporter ces travaux. Merci également à Isabelle Pitault et Sophie Delagrangé pour avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse.

Remerciements

Dans ces travaux de thèses beaucoup de questions ont été posées, et les méthodes techniques pour y répondre sont nombreuses. Pour les maîtriser, j'ai eu la chance et le plaisir d'être extrêmement bien entouré, par des personnes agréables et très compétentes. Je vous remercie pour m'avoir formé, pour votre aide quant à l'élaboration des montages techniques et pour les bons moments passés autour d'un café. Un grand merci à Aurélie, Julie, George, Sonia, Nicolas et Emmanuelle. Vous pouvez de nouveau souffler, « pot de glue » est parti.

Je tiens à remercier Mickael pour sa disponibilité et pour les expériences réalisées. La RMN-PFG a permis de conforter de nombreux résultats et de mieux appréhender les systèmes mis en jeu. Merci également à Gerhard, pour avoir suivis régulièrement et avec intérêt ce projet, les réunions auxquelles j'ai participé ont grandement contribué à ma formation de scientifique et ont d'améliorées significativement ces travaux.

À présent, je voudrais remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu l'opportunité de collaborer, au cours de ces trois années :

En premier lieu, un grand merci au personnel de la direction Catalyse et Séparation, ces travaux m'auront permis de rencontrer un nombre conséquent de personnes de différentes spécialités :

- Un grand merci à l'ensemble du département Sulfure, mon département de cœur. Merci de m'avoir formé et accompagné lors de mes rares passages dans vos labos. Mon attachement à ce département était davantage dû à vos personnalités et humeurs qu'au goût du café, qui n'aura fait qu'empirer d'années en années (je ne m'en suis occupé que la première année...)
- Des remerciements tout aussi particuliers pour le département Séparation. Merci à vous tous de m'avoir accueilli, laissé une liberté d'action importante lors de la confection de l'unité de chromatographie inverse et fait confiance pour l'achat de l'appareil d'analyse en ligne, achat satisfaisant puisque l'unité finale pourrait bien être dédoublée. Au cours de ces trois années, j'ai pris énormément de plaisir à travailler avec vous, et même les bises « forcées » de J.P n'étaient pas si désagréables.
- Le département Catalyse homogène, merci à Hélène, Didier, David et Olivia, de m'avoir épaulé et confié du matériel afin de synthétiser notre molécule soufrée.
- Le département GMD, des remerciements particuliers pour Guillaume et Vincent pour les nombreux solides synthétisés « en quantité quasi semi-industrielle », mais aussi à l'ensemble de ce département, pour les réunions et votre vision des supports aluminiques.
- Le département CATMAB, principalement pour vos sourires et avoir partagé un bout de votre couloir.

Une thèse en laboratoire est très dépendante des nombreuses analyses associées. Pour cela, j'aimerais remercier la direction Physique et Analyse :

- En commençant par le laboratoire LCS : Nicolas, Denis, Frédérique, Michael, Estelle, Jean, Fabien, Carole, merci pour votre disponibilité et les nombreuses analyses réalisées, lorsqu'il ne s'agissait pas d'étude complète de répétabilité sur les mesures... Merci aussi pour les nombreuses

Remerciements

réunions, souvent improvisées et toujours très intéressantes, votre vision des phénomènes associés aux isothermes d'adsorption d'azote aura permis d'améliorer significativement ces travaux.

- Le laboratoire de RMN-IR, Mickael, Fred, Manu, Laurent merci pour les précieuses expériences, sans votre travail, une grande partie de l'avancé de cette thèse aurait été réalisée à l'aveugle.
- Les autres laboratoires dont les résultats, certes moins nombreux, auront été tout aussi nécessaires à la bonne réussite de cette thèse. Merci aux laboratoires de FX, de GC-MS, de microscopie... Merci à Thomas, Sylvain, Charles Philippe, Florian, Lyes, Yannick, Véronique, Anne-Lise...
- Mais R05, ce n'est pas que des analyses, c'est aussi une source de connaissance que j'ai sollicitée pour de nombreuses questions, un grand merci Séverine, Christèle, Anne-Agathe, Loïc, Didier...

Enfin, durant ces travaux, d'autres directions auront été d'une grande aide :

- La direction Technologie, Informatique et Mathématiques en la personne de Maxime. Un grand merci pour Indigo, mais aussi pour les nombreuses discussions par rapport à la thèse de Haisheng, l'alumine et les modèles d'empilement en général.
- La direction Conception Modélisation Procédés, que ce soit pour le développement de modèles, pour répondre à mes questions, ou bien lors de réunions, j'ai rencontré de nombreux acteurs de cette direction, qui auront permis d'avancer significativement, merci à eux.
- La direction Expérimentation Procédés qui aura aidé à choisir l'analyseur, mais surtout à comprendre son défaut de câblage sorti d'usine, un grand merci à Benjamin, sans qui les expériences de chromatographie inverse auraient nécessité des milliers de piluliers et d'heures analyse.

Cependant, pour être tout à fait honnête, ces trois années ne se limitent pas à un dur labeur. Ces années passées à l'IFPEN m'auront permis de découvrir des activités tel que le kite-surf et l'escalade de cascade de glace, mais aussi de me perfectionner dans d'autres activités comme le ski et le volleyball. Pour cela, je remercie tous les responsables et membres de ces sections sportives. Que ce soit pendant l'exercice ou de son « debriefing » autour d'un verre, les personnes rencontrés et les moments passés entre deux courbes de chromatographie inverse auront permis de déconnecter brièvement de ces travaux.

Outre les activités sportives, le passage d'étudiant à jeune chercheur est un long chemin, sur lequel l'école doctorale de l'IFPEN nous guide, via des formations, séminaires, rencontres avec des entreprises... À ce sens, que Andreas et Anne trouve ici toute ma reconnaissance.

Enfin, que serait l'expérience de la thèse sans les autres doctorants. Ces collègues de galère devenus des amis, qui, le temps d'un café, d'un verre, d'un weekend voir d'un (ou deux) voyages rendent le quotidien plus agréable en décuplant les joies et en atténuant les peines. Un grand merci à tous les thésards passés, présent et aux assimilés, je ne prétends pas penser à tout le monde (et je n'aurais pas la place), alors de manière « condensée » merci : Alban, Agnès, Camille M, Christian, Floups, Claire, Marie, Clément E, Clément F, Matthieu

Remerciements

O, Charles, Nicolas, Anouk, Amir, Daniel, Benoît, Sophie, Rick, Wei, Étienne, Clément, Cora, Caro, Charlotte L-C., Zlatko, Benjamin et Zoé, Anna, Marie, Émeline, Doud, Guillaume, Kévin... et tous les autres. Merci à mes co-bureaux : Régis, Dina, Fabien (même si tu m'as abandonné), Esther et Rémi. Merci à la diaspora cheucheuqueux : Max, Pedro, Rita, Maf, Prates, Marisa et Alberto (?), Leonel et Magalie, Leonor et Ruben... Merci à la Dream Team de l'ADIFP 2014-2015 : Aurélie, Julia, Charlotte, Robin et Nadia. Merci à mon colocataire et coworker, Matthieu. Enfin un remerciement particulier à l'apothéose de ces rencontres, Sonia.

À mes amis et ma famille...

SOMMAIRE

Sommaire	9
Acronymes	13
Symboles	14
Introduction générale	19
Chapitre I : Étude bibliographique	21
I.1 Les distillats sous vide	22
I.1.1 Du pétrole brut à la coupe distillat sous vide	22
I.1.2 Composition d'un distillat sous vide	23
I.1.3 Valorisation des distillats sous vide	26
I.1.4 Caractéristique des distillats sous vide : taille des molécules	28
I.2 Hydrotraitement de distillats sous vide	31
I.2.1 Procédés d'hydrotraitement	31
I.2.2 Phase active des catalyseurs d'hydrotraitement	33
I.2.3 Réactivité en hydrodésulfuration	35
I.2.4 Réactivité d'un DSV	39
I.3 Supports de catalyseurs d'hydrotraitement	43
I.3.1 Caractérisation des propriétés texturales	43
I.3.2 Synthèse de l'alumine gamma	49
I.3.3 Porosité des alumines	51
I.3.4 Impact des propriétés texturales sur l'activité des catalyseurs	55
I.4 Lit fixe : transfert de matière	58
I.4.1 Lit fixe	58
I.4.2 Transfert de matière et équilibre thermodynamique dans les niveaux de porosité	59
I.4.3 Régimes de diffusion	63
I.4.4 Diffusion moléculaire	65
I.4.5 Tortuosité et porosité	67
I.4.6 Régime de diffusion configurationnelle	71
I.5 Caractérisation expérimentale du transfert de matière	75
I.5.1 Méthodes expérimentales	75
I.5.2 RMN à Gradient de Champ Pulsé	76

I.5.3	Réaction catalytique en diffusion limitante _____	77
I.5.4	Chromatographie inverse liquide _____	78
I.6	Bilan de la synthèse bibliographique _____	87
I.7	Objectifs de l'étude _____	89
I.8	Stratégie expérimentale _____	89
I.8.1	Régime de diffusion d'un DSV dans un support mésoporeux _____	89
I.8.2	Influence de la porosité sur la diffusion effective _____	90
I.8.3	Influence des propriétés d'adsorption _____	91
I.8.4	Évaluation des résistances diffusionnelles en conditions réactives _____	91
Chapitre II :	<i>Matériels et méthodes</i> _____	93
II.1	Chromatographie inverse liquide _____	94
II.1.1	Principe _____	94
II.1.2	Montage expérimental _____	94
II.1.3	Conditions opératoires _____	96
II.1.4	Mesure des volumes hors colonne _____	98
II.2	Tests catalytiques _____	101
II.2.1	Introduction _____	101
II.2.2	Réacteur catalytique _____	102
II.2.3	Synthèse et activation des catalyseurs d'hydrotraitement _____	103
II.2.4	Charge modèle représentative d'un DSV _____	103
II.2.5	Protocole opératoire _____	105
II.3	Caractérisation des phases fluides liquides _____	107
II.3.1	Composition des charges _____	107
II.3.2	Coefficients de diffusion moléculaire _____	109
II.4	Caractérisation des solides _____	113
II.4.1	Propriétés texturales des supports _____	113
II.4.2	Caractérisation des catalyseurs oxydes _____	115
II.5	Taille des grains _____	119
II.5.1	Imagerie _____	119
II.5.2	Granulométrie laser _____	120
II.5.3	Sphère de diffusion d'une distribution de particules sphériques _____	121
II.5.4	Diffusion dans un objet mis en forme _____	125
II.5.5	Cas particulier : géométrie et diffusion dans un trilobe régulier _____	126
II.6	Bilan matériels et méthodes _____	128

Chapitre III : Diffusion sans adsorption dans les alumines	131
III.1 Mise au point des expériences de chromatographie inverse	133
III.1.1 Hydrocarbures saturés dans les alumines	133
III.1.2 Processus de transfert de matière limitant	137
III.1.3 Régime de diffusion	139
III.1.4 Précision des tortuosités estimées	142
III.1.5 Diffusion dans un solide mis en forme	146
III.1.6 Conclusions	149
III.2 Réseau poreux et tortuosité	150
III.2.1 Comparaison des tortuosités avec la littérature	150
III.2.2 Influence des propriétés du réseau poreux	153
III.2.3 Hypothèse d'une monocouche adsorbée	154
III.2.4 Hypothèse d'un réseau poreux hiérarchisé	157
III.2.5 Bilan sur l'influence du réseau poreux sur les tortuosités	165
III.3 Conclusion sur la diffusion dans les alumines	167
Chapitre IV : L'HDS des DSV, perçages et purges non linéaires	169
IV.1 Propriétés d'adsorption de composés aromatiques	170
IV.1.1 Évolution de la concentration en fonction du volume élué	170
IV.1.2 Bilan de matière	171
IV.2 Modélisation du transfert de matière avec adsorption	175
IV.2.1 Présentation du modèle	175
IV.2.2 Conditions opératoires des expériences à 35 °C	177
IV.2.3 Validation du modèle	178
IV.2.4 Perçage du toluène dans le n-heptane à 35 °C	179
IV.2.5 Perçage du n-heptane dans le toluène à 35 °C	180
IV.2.6 Discussion	181
IV.2.7 Caractérisation par la RMN-PFG ^1H	182
IV.3 Chromatographie inverse à plus haute température	184
IV.3.1 Influence de la température	184
IV.3.2 Molécule modèle d'HDS à haute température	187
IV.3.3 Influence du précurseur de phase active	189
IV.4 Conclusion sur le transfert de matière en HDS de DSV	192
IV.5 Annexe du chapitre IV : Simulations des paramètres optimisés	193
Chapitre V : Transfert de matière en conditions réactives	195

V.1	Objectifs et conditions opératoires des tests catalytiques	196
V.1.1	Rappel des objectifs	196
V.1.2	Conditions opératoires des expériences de catalyse	197
V.1.3	Mise au point des expériences de catalyse	198
V.1.4	Conclusion sur la mise au point des expériences de catalyse	201
V.2	Évaluation du transfert de matière en conditions réactives	203
V.2.1	Influence de la taille des grains	203
V.2.2	Modèle du réacteur catalytique	205
V.2.3	Estimation de la constante cinétique apparente	206
V.2.4	Coefficient de diffusion du matériau	207
V.3	Conclusion des expériences de catalyse	212
	Conclusions générales et perspectives	213
	Références	217

ACRONYMES

4,6-DMDBT	4,6-diméthyl dibenzothiophène
C7	<i>n</i> -heptane
CDM	Coefficient diffusif du matériau
CPG	Chromatographie Phase Gaz
DBT	Dibenzothiophène
DSD	Voie de désulfuration directe
DSV	Distillat sous vide
HEPT	Hauteur Équivalente à un Plateau Théorique
FX	Fluorescence X
FCC	Craquage Catalytique Fluide
GCxGC	Chromatographie gazeuse bidimensionnelle
GCxGC-HT-SCD	Chromatographie gazeuse bidimensionnelle haute température avec détection par chimiluminescence au soufre
HDA	Hydrogénation des composés aromatique
HDA _s	Hydrodésasphaltation
HCK	Hydrocraquage
HDN	Hydrodésazotation
HDS	Hydrodésulfuration
HDT	Hydrotraitement
HYD	Voie hydrogénante
ICP-AES	Spectrométrie d'Émission Atomique par Plasma à Couplage Inductif
MCH	Méthylcyclohexane
MDL	Modèle Dynamique Linéaire
MDLN	Modèle Dynamique Non Linéaire
RA	Résidu atmosphérique
RMN-PFG	RMN à Gradient de Champ Pulsé
RSV	Résidu sous vide
SQ	Squalane (2,6,10,15,19,23-hexaméthyltétracosane)
TOL	Toluène

SYMBOLES

Terme	Unité	Description
a_p	$m^2.m^3_{\text{de solide}}$	Surface externe d'échange du grain
A_1	m	Premier terme de l'équation générale de van Deemter
A_2	$m^2.s^{-1}$	Second terme de l'équation générale de van Deemter
A_3	s	Troisième terme de l'équation générale de van Deemter
b_i	$m^3.mol^{-1}_{\text{de solide}}$	Coefficient thermodynamique de Langmuir
C_0	$g_{\text{soluté}}.g^{-1}_{\text{charge}}$	Concentration massique dans la charge
$C(t)$	$g_{\text{soluté}}.g^{-1}_{\text{charge}}$	Concentration massique en sortie de colonne
$\bar{C}_{i,p}$	$mol.m^{-3}_{\text{de liquide intragranulaire}}$	Concentration moyenne dans la particule i
C_i^p	$mol.m^{-3}_{\text{de liquide intragranulaire}}$	Concentration du composé i dans le grain
C_i^s	$mol.m^{-3}_{\text{de liquide extragranulaire}}$	Concentration du composé i à la surface du grain
C_i^f	$mol.m^{-3}_{\text{de liquide extragranulaire}}$	Concentration du composé i dans la phase fluide extra-granulaire
C_{HDS}	$mol.m^{-3}_{\text{de liquide intragranulaire}}$	Concentration de la molécule soufrée suivie en HDS
d	m	Diamètre poreux
d_1	m	Diamètre moyen des pores du réseau 1
d_2	m	Diamètre moyen des pores du réseau 2
d_p	m	Diamètre poreux moyen
d_m	m	Diamètre de la molécule
$D_{particule}$	m	Diamètre des particules d'alumines
$D_{i,eff}$	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion effectif
D_L	$m^2.s^{-1}$	Dispersion axiale dans le lit
D_m	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion moléculaire
f	-	Facteur de forme de l'équation de Kelvin adaptée (f=1 pour l'adsorption et 2 pour la désorption)
g	-	Nombre de gradient utilisé en RMN-PFG 1H
$HEPT$	m	Hauteur équivalente à un plateau théorique
I	-	Intensité du signal en RMN-PFG 1H

I_0	-	Intensité du signal en RMN-PFG ^1H en l'absence de gradient de diffusion
J_i	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Densité de flux molaire à la surface d'une particule de rayon R_i
\bar{J}_i	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Densité de flux molaire à la surface des particules
k_B	J.K^{-1}	Constante de Boltzmann $\approx 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
k_f	m.s^{-1}	Coefficient de transfert de matière externe à la surface du grain
k_r	s^{-1}	Constante cinétique apparente d'ordre 1
K_j		Constante d'équilibre
L	m	Longueur totale du lit
m_{ads}	g	Quantité de matière adsorbée
M_B	g.mol^{-1}	Masse molaire du solvant B
n_{20}	nD	Indice de réfraction à 20 °C
nb_{nm^2}	molécules.nm^{-2}	Nombre maximum de molécules par nm^2
n_T	-	Nombre total de particules dans le volume V_R
n_{Temp}	nD	Indice de réfraction à la température T
N	-	Nombre de plateaux de la colonne
N_A	mol^{-1}	Nombre d'Avogadro ($6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
N_i^p	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Densité de flux molaire du constituant i dans le grain
N_i^s	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Densité de flux molaire du constituant i à la surface du grain
P	Pa	Pression
P_0	Pa	Pression de vapeur saturante
$Par_{(A;B)}$	$\text{g}^{1/4}.\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1/2}$	Parachors du soluté A ou du solvant B, avec : $Par_{(A;B)} = V_{(A;B)}.\gamma^{1/4}$
q_i	$\text{mol.m}^{-3}_{\text{de solide}}$	Concentration du constituant i en phase adsorbée
$q_{m,i}$	$\text{mol.m}^{-3}_{\text{de solide}}$	Concentration adsorbée du constituant i à saturation
Q_{vol}	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$	Débit volumique
r	m	Coordonnée radiale dans le grain
r_p	m	Rayon du pore
R	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Constante molaire des gaz parfaits
R_{3lobes}	m	Rayon du cercle passant par le centre des lobes
R_A	m	Rayon hydrodynamique d'une particule sphérique de soluté
R_{circ}	m	Rayon du cercle circonscrit au trilobe
R_{lobe}	m	Rayon d'un lobe

R_p	m	Rayon des grains dans le réacteur
S_{BET}	$m^2.g^{-1}$	Surface spécifique par gramme de solide, estimée par la méthode BET
$S_i(R_i)$	m^2	Surface d'une particule de rayon R_i
t	s	Temps
t_c	m	Épaisseur du film adsorbée à la pression P dans l'équation de Kelvin
T	°C	Température
v_i	$m.s^{-1}$	Vitesse interstitielle de la phase fluide dans la colonne
$V_1(r)$	-	Loi normale de la distribution en volume de la taille des pores du premier réseau
$V_2(r)$	-	Loi normale de la distribution en volume de la taille des pores du second réseau
V_1^T	$\frac{\%vol_{distribution1}}{\%vol_{total}^{-1}}$	Fraction du volume total de vide dans le réseau 1
V_2^T	$\frac{\%vol_{distribution2}}{\%vol_{total}^{-1}}$	Fraction du volume total de vide dans le réseau 2
V_{ads}	m^3	Volume occupé par une monocouche de molécules adsorbées
V_A	$m^3.mol^{-1}$	Volume molaire du soluté A
V_B	$m^3.mol^{-1}$	Volume molaire du solvant B
$V_i(R_i)$	m^3	Volume d'une particule de rayon R_i
V_L	$m^3.mol^{-1}$	Volume molaire de l'adsorbat à l'état liquide
V_{hc}	m^3	Volume hors colonne
V_{mono}	$m^3.g^{-1}$	Volume occupé par masse de catalyseur par une monocouche de molécules stagnantes
V_{poreux}	$m^3.g^{-1}$	Volume de vide dans le solide par masse de solide
V_R	m^3	Volume de réacteur
$V_{vide\ total}$	m^3	Volume de vide total dans la colonne
$x_i(R_i)$	-	Proportion de particules de rayon R_i
X	-	Facteur correctif de la colonne
ρ_{app}	$g.m^{-3}$	Densité apparente du solide
ρ_s	$g.m^{-3}$	Densité structurale du solide
ρ_0	$g.m^{-3}$	Masse volumique de la charge
γ	$N.m^{-1}$	Tension de surface du parachor
γ_0	$N.m^{-1}$	Tension superficielle de l'adsorbat liquide
γ_1	-	Constante liée à la diffusion turbulente dans la représentation de la dispersion axiale

Symboles

γ_2	-	Constante liée à la diffusion moléculaire dans la représentation de la dispersion axiale
γ_H	rad.s ⁻¹ .T ⁻¹	Rapport gyromagnétique du ¹ H (2,6725.10 ⁸ rad.s ⁻¹ .T ⁻¹)
δ	s	Petit delta utilisé en RMN-PFG ¹ H
Δ	s	Grand delta utilisé en RMN-PFG ¹ H
ϵ_i	-	Porosité interstitielle
ϵ_p	-	Porosité du solide
$\epsilon_{p_{utile}}$	-	Porosité du réseau poreux limitant au niveau du transfert de matière
η	kg.m ⁻¹ .s ⁻¹	Viscosité dynamique
η_B	kg.m ⁻¹ .s ⁻¹	Viscosité dynamique du solvant B
θ_i	-	Taux de recouvrement de l'adsorbant en constituant i
μ_n		Moment d'ordre n
μ_1	s	Premier moment
μ_2	s ²	Second moment
σ^2	s ²	Second moment centré
σ_1	m	Écart type de la taille des pores du réseau 1
σ_2	m	Écart type de la taille des pores du réseau 2
τ	-	Tortuosité
τ_{diff}	-	Tortuosité du réseau poreux limitant au niveau du transfert de matière
ϕ	-	Module de Thiele
ϕ_{Hg}	-	Angle de contact entre la surface solide et le liquide non mouillant
ϕ_{WC}	-	Coefficient d'association du solvant dans la corrélation de Wilke et Chang
ϕ_{col}	m	Diamètre du lit

INTRODUCTION GÉNÉRALE

À l'échelle mondiale, les dérivés du pétrole correspondent à 95 % des énergies utilisées dans les transports^[1]. Le développement des pays émergents entraîne une croissance continue de la demande en produits pétroliers. Celle-ci devrait être de l'ordre de 0,9 % par an pour la période 2010-2040^[2]. Ainsi, des quantités de plus en plus importantes d'essences, de kérosène et de gazole vont être nécessaires pour permettre le transport des marchandises et des personnes. Cette demande toujours plus importante en produits légers pose un problème d'approvisionnement : la demande en carburant ne coïncide pas avec une exploitation directe des pétroles.

C'est donc aux raffineurs de transformer via des procédés de craquage catalytique ou thermique, les constituants lourds du pétrole, tel que les distillats sous vide (DSV), en produits légers correspondant aux besoins du marché. Deux particularités de ces charges lourdes sont leurs quantités importantes d'hétéroatomes et un rapport hydrogène/carbone faible. Afin de réduire l'impact de ces composants sur les procédés de craquages et de respecter les normes environnementales, il est nécessaire d'effectuer l'hydrotraitement de ces coupes. Grâce à des travaux conséquents de R&D, l'activité des catalyseurs d'hydrotraitement a considérablement augmenté au cours des dernières années. Les vitesses de réactions ayant été accélérées, le transfert de matière interne pourrait devenir limitant. Il est donc nécessaire de le minimiser, ou *a minima* de le quantifier.

Dans la littérature, peu de travaux sont consacrés à la compréhension des mécanismes de diffusion des molécules lourdes dans les milieux poreux. Les recherches se concentrent majoritairement sur les molécules légères, représentatives des essences, ou sur les molécules beaucoup plus lourdes, de type asphaltènes en solution. Cette thèse s'inscrit donc dans un contexte de compréhension des mécanismes de diffusion des molécules de DSV dans les catalyseurs de procédés d'hydrotraitement. Certains verrous doivent pour cela être levés :

- Le régime de diffusion des molécules de DSV dans un catalyseur d'hydrotraitement doit être déterminé. Est-il similaire à celui des molécules légères ou bien s'approche-t-il davantage des molécules les plus lourdes ?
- L'impact des propriétés texturales et de l'organisation du réseau poreux sur les propriétés de transfert de matière doit être étudié.
- L'influence de la phase active et des conditions réactives sur les propriétés de transfert de matière doit être caractérisé.

La démarche scientifique adoptée dans ce travail comprendra les étapes suivantes :

- La caractérisation fine des propriétés texturales des solides.
- La mise en place d'une unité de chromatographie inverse permettant l'estimation des propriétés de transfert de matière.

- La réalisation d'un modèle dynamique non linéaire permettant l'estimation des propriétés de transfert de matière lorsque l'adsorption des molécules diffusives est importante.
- La mise au point d'une méthodologie permettant d'estimer les propriétés diffusives en conditions réactives, à l'aide d'un test catalytique en réacteur fermé et agité.

Ce manuscrit se décline en cinq chapitres.

Le chapitre I présente le contexte général de notre étude. Un descriptif des constituants de la coupe DSV y est d'abord globalement présenté. Les procédés d'hydrotraitement, le réacteur, le catalyseur et la cinétique chimique sont ensuite exposés. Le transfert de matière interne d'une phase fluide est contraint par le réseau poreux. Ce réseau étant essentiellement dépendant du support, les supports aluminiques, majoritairement utilisés en hydrotraitement, ont été particulièrement étudiés. Le transfert de matière en lit fixe, sa modélisation, les régimes de diffusion associés ont ensuite été décrits. Enfin, la dernière partie du chapitre bibliographique présente différentes techniques expérimentales permettant l'estimation des propriétés diffusives.

Dans le chapitre II, les outils retenus pour l'estimation du transfert de matière sont présentés. Les méthodes de caractérisation des phases liquides et d'estimation des coefficients de diffusion moléculaires sont exposées. Les propriétés texturales des alumines et des catalyseurs sont elles aussi caractérisées. Enfin, ce chapitre s'est intéressé aux méthodes d'obtention du rayon des grains, un paramètre essentiel pour l'étude des propriétés de transfert de matière.

Le chapitre III utilise principalement la chromatographie inverse pour caractériser les coefficients de diffusion effectifs de molécules de différentes tailles dans les alumines. L'adsorption des molécules éluées étant négligeable, un modèle dynamique linéaire (MDL) est utilisé. Des valeurs de tortuosités différentes ont été estimées pour chaque alumine et le lien avec les propriétés texturales a été réalisé.

Dans le chapitre IV, le but est de s'approcher des conditions réelles de l'hydrotraitement de DSV en caractérisant l'influence sur les propriétés de transfert de matière de l'adsorption de molécules ayant des affinités plus prononcées avec les alumines. De même, l'imprégnation d'une phase oxyde augmente l'affinité entre les molécules sondes et le solide. Lors de ces expériences, un modèle dynamique non linéaire (MDNL) a donc été utilisé pour estimer les paramètres de transfert de matière.

Le dernier chapitre présente l'élaboration d'un test catalytique permettant l'estimation des propriétés diffusives en conditions réactives. Une optimisation des conditions opératoires a permis de mettre en évidence l'influence du rayon des grains sur la conversion. Pour les grains les plus fins, la cinétique intrinsèque a été estimée. Les propriétés de transfert de matière ont finalement été estimées et comparées aux valeurs obtenues par chromatographie inverse.

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 LES DISTILLATS SOUS VIDE

L'objectif de cette première partie est de présenter très succinctement les différentes étapes du raffinage permettant de transformer un pétrole brut, et plus particulièrement la coupe distillats sous vide, en produits valorisables.

I.1.1 DU PÉTROLE BRUT À LA COUPE DISTILLAT SOUS VIDE

L'objectif du raffineur est de transformer le pétrole brut en produits valorisables. Ils se trouvent sous la forme de carburants et combustibles (gaz, essence, kérosène, gazole ou fioul) ou sous la forme de produits de spécialité (huiles, paraffines, résines, etc.). Les molécules composant le pétrole brut sont séparées par la distillation. Une première étape de distillation est effectuée à pression atmosphérique. Elle fractionne le pétrole brut en plusieurs coupes suivant la température d'ébullition des composés. Un mélange de composés gazeux est alors obtenu en tête de colonne puis les coupes essence, kérosène et gazole sont séparées par ordre de volatilité. Dans une seconde étape, le résidu de la distillation atmosphérique (RA) subit une deuxième distillation à pression réduite qui permet l'obtention de distillats sous vide (DSV) et de résidus sous vide (RSV). Le Tableau I.1 répertorie à partir des températures d'ébullition les différentes coupes pétrolières :

Tableau I.1 : Découpage par point d'ébullition des coupes pétrolières obtenues par distillation du pétrole brut

Température d'ébullition	Nom de la coupe pétrolière
< 35 °C	Gaz
35 – 175 °C	Essence
175 – 235 °C	Kérosène
235 – 375 °C	Gazole
375 – 550 °C	Distillat sous vide
> 550 °C	Résidu sous vide

Les distillats sous vide (DSV) correspondent à la coupe pétrolière qui, quelle que soit son origine, est définie par l'intervalle de distillation compris entre 375 et 550 °C environ. Le point d'ébullition étant la propriété permettant de décrire un DSV, cette coupe peut être obtenue directement par distillation ou comme « produit » de différents procédés. L'établissement des propriétés de transfert de matière appliquées à la coupe DSV étant au centre de ce travail de thèse ; nous allons donc tâcher de la décrire le plus précisément possible.

I.1.2 COMPOSITION D'UN DISTILLAT SOUS VIDE

La difficulté pour décrire une coupe pétrolière croît avec le nombre d'atomes composant ces molécules et par conséquent avec sa densité. Un DSV est constitué d'un mélange d'hydrocarbures contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroéléments. Le Tableau I.2 présente certaines caractéristiques et la composition moyenne d'un DSV issu de la distillation directe du pétrole et par conséquent ne contenant pas d'oléfines :

Tableau I.2 : Composition moyenne d'un DSV^[3]

Caractéristiques générales	Plage de distillation	(°C)	380-550
	Densité 15/4	(g.ml ⁻¹)	0,90-0,96
	Indice de réfraction à 70°C	(nD)	1,48-1,53
	Poids moléculaire	(g.mol ⁻¹)	400-440
Hydrocarbures	Paraffines	(% pds)	30-60
	Naphtènes	(% pds)	10-30
	Aromatiques	(% pds)	30-70
Composés hétéroatomiques	Soufre	(% pds)	0,1-3
	Azote	(ppm pds)	300-2000
	Azote basique	(ppm pds)	100-700
	Hydrogène	(% pds)	11,6-12,8
	Vanadium	(ppm pds)	< 0,5
	Nickel	(ppm pds)	< 0,5
	Asphaltènes	(ppm pds)	< 100

Les DSV sont constitués de molécules de haut poids moléculaire, les hydrocarbures sont majoritairement aromatiques, des paraffines normales sont néanmoins présentes. Les oléfines se trouvent seulement dans les DSV issus de procédés thermiques ou de craquage catalytique en absence d'hydrogène. Les molécules constituant un DSV contiennent des quantités d'hétéroéléments tels que le soufre, l'azote, l'oxygène pouvant être importantes. Les coupes pétrolières les plus lourdes peuvent aussi contenir des métaux, majoritaire du vanadium et du nickel.

Enfin, des macromolécules appelées asphaltènes sont aussi présentes sous forme de traces. Les asphaltènes sont par définition les composés solubles dans le toluène et qui précipitent dans un alcane. Chimiquement, les asphaltènes constituent un milieu hétérogène d'une multitude de composés d'aromaticité variable et groupements fonctionnels différents^[4]. Il s'agit de composés hydrocarbonés aromatiques polycycliques, leurs structures sont très difficiles à caractériser et font débat dans la littérature. Quelle que soit

la représentation utilisée, les masses molaires des molécules d'asphaltènes décrites dans la littérature sont de l'ordre de 500 à 1000 g.mol⁻¹ pour un rayon de giration d'environ 15 Ångström. Cependant, les interactions fortes entre asphaltènes provoquent des agrégations pour lesquelles les macromolécules peuvent atteindre des masses molaires de 10⁴ à 10⁵ g.mol⁻¹ et des rayons de giration de l'ordre de 5 nm^[4]. Les asphaltènes sont les composés les plus volumineux présents dans le pétrole. Nous verrons par la suite que l'on trouve dans la littérature de très nombreux travaux sur la diffusion des asphaltènes. Notons cependant qu'ils ne sont pratiquement pas présents dans les DSV.

I.1.2.1 COMPOSÉS HYDROCARBONÉS

Dans les fractions lourdes, les hydrocarbures présentent des structures dont la complexité augmente avec le point d'ébullition comme représenté sur la Figure I.1 :

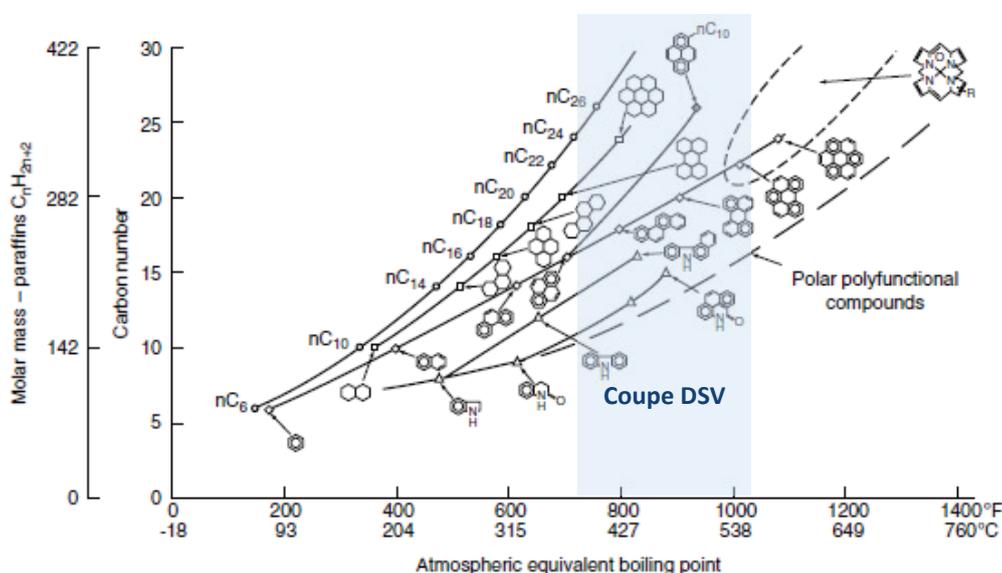


Figure I.1 : Évolution de la structure des hydrocarbures et de la masse molaire en fonction de la température d'ébullition^[5]

Avec l'augmentation de la température d'ébullition, les possibilités structurales sont multipliées. C'est pourquoi une coupe constituée de molécules situées entre 375 et 550 °C présente un nombre très important de molécules différentes. Des paraffines (*normales* et *iso*) sont présentes dans ces fractions. Mais contrairement aux fractions légères, les DSV sont principalement constitués de composés naphténiques et aromatiques polycycliques fortement alkylés. Ces branches alkyles peuvent être de très grandes tailles et le nombre de ramifications sur ces dernières est lui aussi important. La teneur en hydrocarbures aromatiques ainsi que le nombre de cycles aromatiques par molécule augmentent avec le point d'ébullition. De ce fait, la répartition aromatique des DSV (obtenue par la chromatographie bidimensionnelle, GCxGC) est plutôt centrée sur des structures comprenant 1 à 3 cycles aromatiques. Des structures de plus de 3 cycles aromatiques sont également présentes dans cette coupe pétrolière mais en faible quantité^[4].

I.1.2.2 COMPOSÉS HÉTÉROATOMIQUES

Les coupes pétrolières les plus lourdes sont celles qui contiennent le plus d'hétéroéléments, ces derniers peuvent se trouver dans des structures différentes selon l'élément^[6].

I.1.2.2.1 SOUFRE

Le soufre est l'hétéroélément le plus répandu dans le pétrole brut, on peut le trouver jusqu'à 3 % pds dans certains pétroles. On le trouve soit sous forme inorganique (S élémentaire, H₂S), soit en tant qu'atome incorporé dans des molécules organiques sous différentes formes :

- Les mercaptans (ou thiols), possèdent un groupe –SH, l'atome d'hydrogène est acide, ils sont corrosifs et malodorants. Leurs concentrations dans les pétroles bruts sont très faibles, ils sont cependant formés à partir des autres composés sulfurés au cours des opérations de raffinage et se retrouvent surtout dans les coupes légères.
- Les sulfures, disulfures et polysulfures R-(S)_x-R (ou x varie entre 1 et n, en fonction du nombre d'atomes de soufre en série), ont des températures d'ébullition supérieures aux composés sulfurés des coupes plus légères comme les mercaptans.
- Le thiophène et ses dérivés. Le thiophène est un composé organique hétérocyclique aromatique de formule C₄H₄S qui possède deux doubles liaisons, mais la présence d'un doublet non liant de l'atome de soufre lui confère un caractère aromatique. Ces molécules se trouvent dans les coupes moyennes et lourdes de par leur caractère aromatique.

Les DSV sont plus riches en soufre que les fractions légères, généralement la teneur en soufre est comprise entre 0,1 et 3 % pds. Plus de 90 % pds du soufre est sous forme de dérivés polyaromatiques alkylés tandis les 10 % de soufre restants sont présents sous forme de thiophènes, thiols, sulfure et dans une moindre mesure sous forme sulfoxyde^[7].

I.1.2.2.2 AZOTE

Dans les pétroles bruts, l'azote se trouve majoritairement dans les coupes ayant un point d'ébullition supérieur à 250 °C. On peut trouver l'azote sous la forme d'amides (saturés ou aromatiques), d'imides, et d'amines. L'azote est présent essentiellement sous la forme de deux structures cycliques : le pyrrole et la pyridine. Le pyrrole possède un cycle aromatique à cinq atomes, analogue au thiophène, bien qu'il possède un groupement –NH à la place de l'atome de S. La pyridine, possède quant à elle, un cycle aromatique constitué de cinq atomes de carbone et d'un atome d'azote. Les molécules dérivées du pyrrole sont neutres et les dérivés de la pyridine sont de nature basique. Cette distinction est importante car les dérivés azotés basiques sont connus pour empoisonner les catalyseurs acides. La répartition entre les composés neutres et basiques est fortement dépendante de la localisation géologique du gisement^[4]. Dans les DSV, les principaux composés azotés possèdent 2 à 4 cycles aromatiques de différents degrés d'alkylation.

I.1.2.2.3 OXYGÈNE

Cet hétéroatome est moins abondant que les deux précédents, cependant il possède un rôle non négligeable puisqu'il est responsable de l'acidité des pétroles. Les composés les plus fréquents sont le phénol et les composés dérivés d'acide carboxylique aromatique (R-COOH), responsables des problèmes de corrosion. Le phénol est un alcool aromatique formé à partir du benzène par la substitution d'un hydrogène par un groupe hydroxyle (OH). L'oxygène peut aussi se trouver sous la forme de structures non cycliques tel que les éthers (R-O-R'), les aldéhydes (R-CHO), les cétones (R-CO-R') et les esters (R-COO-R'), ou dans des structures dérivées du furane (composé cyclique oxygéné analogue au thiophène).

I.1.2.2.4 COMPOSÉS ORGANOMETALLIQUES

Les métaux sont des impuretés présentes dans les pétroles lourds. Ils sont d'importants poisons pour les catalyseurs de raffinage. Les principaux métaux sont le nickel et le vanadium qui peuvent atteindre des teneurs de l'ordre de 1000 ppm dans les bruts les plus lourds. On notera aussi la présence d'autres métaux tels que le fer, le molybdène, le titane, etc...

La majeure partie des métaux est concentrée dans les asphaltènes et dans les résines. Ils sont très majoritairement présents dans les RSV, mais aussi sous forme de traces dans les DSV. Les composés métalliques sont sous forme complexée. La structure porphyrinique est la seule qui a pu être clairement isolée et observée à partir de spectroscopie UV^[6]. Elle peut représenter entre 5 et 50 % pds de la teneur totale en métaux. Dans cette structure, le métal est engagé dans des liaisons avec quatre atomes d'azote. Les autres types de molécules contenant des métaux ne sont pas clairement définis.

I.1.3 VALORISATION DES DISTILLATS SOUS VIDE

L'un des enjeux du raffinage est de maintenir l'approvisionnement en produits légers commercialisables à partir de pétroles bruts de plus en plus lourds. Cette conversion est effectuée à l'aide de procédés catalytiques ou thermiques, ces derniers étant moins sélectifs^[8]. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons aux procédés catalytiques permettant de convertir un DSV en composés de poids moléculaires plus faibles.

I.1.3.1 LE CRAQUAGE CATALYTIQUE FLUIDE (FCC)

Le craquage catalytique est un élément-clé de la conversion des hydrocarbures des coupes lourdes dans la chaîne de production des essences. Ce procédé n'utilise pas d'hydrogène, opère à haute température (500 – 540 °C), à basse pression (2 – 3 bar), en présence d'un catalyseur acide et avec des temps de séjour de l'ordre de la seconde. La charge réactionnelle est très flexible, généralement issue de la distillation directe ou de procédés de conversion thermique. Des RA et RSV hydrotraités possédant une faible teneur en métaux peuvent également être convertis. Les réactions de craquage sont endothermiques et sont accompagnées d'une forte production de coke qui se dépose sur le catalyseur et le désactive. Ce coke est ensuite brûlé dans une partie de l'unité pour permettre la régénération du catalyseur.

Les produits issus des unités de craquage catalytique sont très oléfiniques, cela permet d'obtenir de l'essence d'excellente qualité. Les fractions gazeuses sont utiles aux différents procédés d'amélioration des coupes gazeuses tels que l'alkylation. Les gazoles eux sont fortement aromatiques (nommés *Light Cycle Oil*), possèdent un indice de cétane faible et ne sont pas des gazoles de bonne qualité.

I.1.3.2 L'HYDROCRAQUAGE (HCK)

Ce procédé catalytique permet de maximiser les coupes kérosène et gazole. Les conditions opératoires dépendent des produits souhaités, la température varie entre 350 et 450 °C et la pression entre 80 et 200 bars, en présence d'un catalyseur bifonctionnel (acide et métallique) hétérogène de type zéolithe, dans une matrice aluminique et une phase sulfures NiMoS ou NiWS. La charge réactionnelle provient directement de la distillation sous vide ou de procédés de conversion annexes.

Les réactions d'hydrocraquage sont essentiellement des réactions de rupture de liaison carbone-carbone et d'isomérisation. De par les pressions en hydrogène importantes de ce procédé, les produits sont majoritairement des paraffines. On préférera donc l'HCK au FCC pour l'obtention de kérosène et gazole. Au vu des besoins de plus en plus importants en produits légers et la flexibilité du procédé d'hydrocraquage, celui-ci aura dans le futur, un rôle de plus en plus important dans le raffinage^[3].

I.1.3.3 L'HYDROTRAITEMENT (HDT)

Les procédés de conversion des DSV sont fortement influencés par la présence de composés hétéroatomiques et insaturés. Leurs proportions peuvent très fortement diminuer par un prétraitement. Nous détaillerons l'hydrotraitement dans la seconde partie de ce rapport bibliographique.

Le prétraitement est indispensable pour l'HCK. Il est effectué en amont et assure l'hydrogénation des espèces insaturées et l'élimination des composés hétéroatomiques. L'élimination de ces hétéroéléments provoque une diminution du poids moléculaire des espèces converties, on parle de glissement de coupe.

Dans le cas du FCC, un hydrotraitement préalable est possible, afin de prétraiter la charge et d'obtenir une meilleure qualité de produits tout en limitant l'introduction de molécules soufrées et azotées dans le procédé. Le rendement en essence, les qualités des produits en sortie du procédé et l'activité sont alors favorisés.

Qu'il s'agisse de réactions de conversion ou d'hydrotraitement, elles sont effectuées par une phase active dispersée sur un support. L'accès à ces sites actifs est une étape importante et les régimes de diffusion associés peuvent être dépendants de la taille des molécules, comme nous le verrons dans la quatrième partie de cette synthèse bibliographique. C'est pourquoi le prochain paragraphe a pour but l'estimation des rayons moléculaires des molécules de DSV.

I.1.4 CARACTÉRISTIQUE DES DISTILLATS SOUS VIDE : TAILLE DES MOLÉCULES

Ce paragraphe introduit deux méthodes d'estimation de rayon moléculaire. Bien que n'étant pas issues de la littérature, ces estimations approximatives nous permettront d'orienter les choix bibliographiques concernant la partie sur le transfert de matière.

La composition des DSV est très hétérogène, ils contiennent en forte proportion des composés hétéroatomiques. La Figure I.1 montre que la complexité structurale augmente avec la température d'ébullition. Sont aussi impactés la masse molaire, le rayon moyen des molécules, la densité, la viscosité, l'indice de réfraction (lié à l'augmentation de la teneur en aromatique) et la polarité (due aux hétéroatomes). Aussi, il paraît difficile de prédire les caractéristiques générales d'un DSV. Il est tout de même possible d'étudier certaines propriétés physico-chimiques de molécules modèles de DSV. Un paramètre oriente le régime de diffusion d'une molécule dans un solide : son rayon moléculaire. Parmi différentes méthodes d'estimation du rayon moléculaire, deux ont retenu notre attention :

- La première méthode mesure géométriquement les molécules en s'intéressant aux distances interatomiques et en les additionnant.
- La seconde méthode consiste à approximer le rayon de la molécule considérée sphérique à partir de son volume molaire.

La méthode géométrique nécessite de faire un choix sur la conformation de la molécule. Pour les paraffines le nombre de conformations augmente considérablement avec la longueur de la chaîne. Cette méthode est donc plus facilement applicable pour des composés rigides tels que les noyaux aromatiques. La méthode utilisant les volumes molaires, quant à elle, donne une approximation des rayons moléculaires. Cependant, elle présente deux inconvénients principaux : les molécules sont considérées sphériques et le volume molaire est dépendant de la température. Les rayons déterminés seront légèrement sous-évalués par rapport aux rayons des molécules à plus forte température.

Nous pouvons estimer les rayons moléculaires pour des molécules représentatives de DSV à l'aide de ces deux méthodes. Le rayon des noyaux aromatiques a été estimé géométriquement ou à partir du volume molaire à 25 °C. Le rayon des *n*-paraffines a été estimé uniquement par cette seconde méthode. Le manque de données dans la littérature concernant le volume molaire des naphènes les plus lourds rend l'estimation de leurs rayons moléculaires difficile par cette méthode. Nous estimons donc celui-ci comme intermédiaire à celui des paraffines et des composés aromatiques. La Figure I.2 représente en fonction de leur température d'ébullition, le rayon moléculaire de paraffines linéaires, d'aromatiques et du squalane (2,6,10,15,19,23-hexaméthyltétracosane), une *iso*-paraffine.

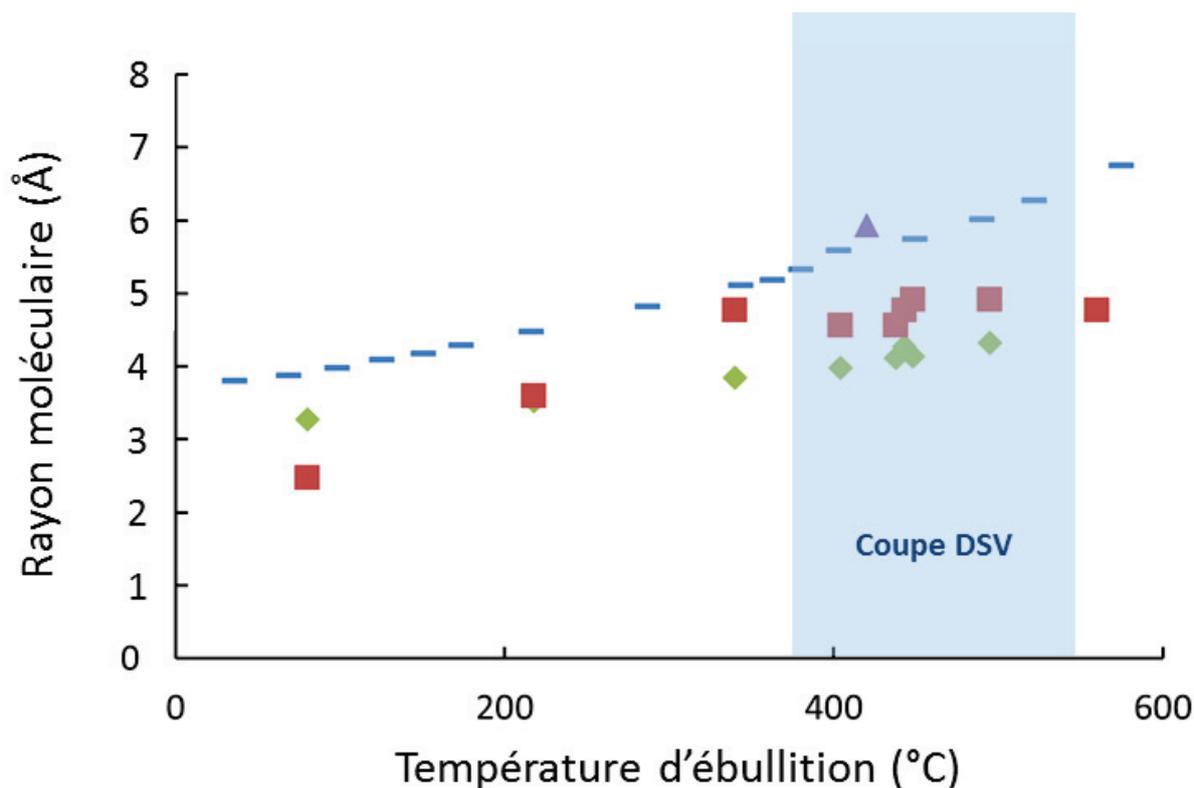


Figure 1.2 : Évolution du rayon moléculaire des hydrocarbures en fonction de la température d'ébullition. Sphère équivalente depuis le volume molaire : ◆ aromatique, — n-paraffine, ▲ squalane ; Géométriquement : ■ aromatique

Dans le cas des aromatiques, les deux méthodes donnent des estimations similaires. De plus, le rayon moléculaire des paraffines est supérieur à celui des composés aromatiques. Pour un DSV, le rayon moléculaire serait relativement restreint et situé entre 4 et 7 Ångström. Ces molécules sont légèrement plus volumineuses que celles constituant un gazole ou une essence, mais restent de taille comparable. En revanche, ces molécules sont beaucoup moins volumineuses que les agrégats d'asphaltènes, pour lesquels on rappelle que les rayons des molécules peuvent atteindre 50 Å^[4].

Le squalane, avec un rayon moléculaire de 6 Å et une température d'ébullition de 420 °C, correspond à un composé liquide à température ambiante assez représentatif des molécules volumineuses trouvées dans un DSV. Il faut tout de même rester extrêmement prudent selon trois critères principaux :

- Les rayons moléculaires estimés depuis le volume molaire sont valables à 25 °C et en considérant des molécules sphériques.
- L'effet de matrice d'un DSV n'est pas pris en compte par ces méthodes d'estimation.
- Ces estimations ont été effectuées sur des molécules modèles, et ne tiennent pas compte de la complexité des DSV. Dans un DSV les molécules possèdent des groupements, alkyles, naphthéniques et aromatiques combinés.

Bien que fortement soumises à des incertitudes, ces estimations demeureront utiles lorsqu'il s'agira d'identifier le régime de diffusion dans un milieu poreux le plus probable pour un DSV. D'après ces estimations le comportement de ces molécules s'apparente davantage à celui d'une essence ou d'un gazole qu'à celui d'un asphaltène. Nous reviendrons sur ces estimations des rayons moléculaires de DSV lors de la partie 4 de ce chapitre bibliographique.

I.2 HYDROTRAITEMENT DE DISTILLATS SOUS VIDE

Avant de pouvoir être converties en produits à plus forte valeur ajoutée, les coupes les plus lourdes doivent être prétraitées. L'activité totale d'un catalyseur est pondérée par l'activité chimique intrinsèque et les résistances au transfert de matière. Parmi les résistances diffusionnelles, la limitation interne est directement liée à l'organisation du réseau poreux, donc au support. Vu l'importance des supports dans nos travaux, leur description ne sera pas incluse ici mais fera entièrement l'objet de la troisième partie de ce chapitre bibliographique.

Dans cette partie, nous allons présenter les procédés d'hydrotraitement (HDT). Nous décrirons brièvement la phase active d'un catalyseur d'hydrotraitement puis nous parlerons de son activité chimique et l'influence de la nature de la molécule à traiter. Enfin nous nous intéresserons préférentiellement à l'hydrotraitement des DSV via deux études, la première en régime chimique, la seconde en régime diffusionnel interne.

I.2.1 PROCÉDÉS D'HYDROTRAITEMENT

Le raffinage est effectué par un ensemble de procédés interconnectés les uns avec les autres. Il n'existe pas de schéma général pouvant définir une raffinerie. Son organisation dépend de la date de sa construction, des spécifications des produits, propres à chaque pays et de l'investissement dans de nouvelles unités. Les raffineries sont toutes différentes, mais il est tout de même possible de représenter différentes applications de l'hydrotraitement par un schéma simplifié, comme illustré sur la Figure I.3. Les réactions d'hydrotraitement ont leur propre nom en fonction des éléments chimiques traités :

- Le soufre, éliminé par hydrodésulfuration (HDS).
- L'azote, éliminé par hydrodésazotation (HDN).
- L'oxygène, éliminé par hydrodésoxygénation (HDO).
- Les métaux éliminés par hydrodémétallation (HDM).
- Les composés aromatiques, hydrogénés par hydrodéaromatisation (HDA).

La plupart de ces réactions sont concomitantes. C'est la formulation du catalyseur, sa mise en œuvre et les conditions opératoires, qui favorisent une ou plusieurs des réactions. Les objectifs de l'hydrotraitement d'une coupe hydrocarbonée sont multiples :

- Rendre les produits obtenus conformes aux spécifications en enlevant les impuretés qui causent des problèmes de pollution atmosphérique (principalement les SO_x).
- Éliminer ces impuretés qui sont des poisons pour les métaux nobles et les catalyseurs acides utilisés dans les procédés d'améliorations des coupes légères, de conversion des coupes plus lourdes et les pots catalytiques.

- Augmenter le rapport H/C par hydrogénation des composés insaturés présents dans les distillats afin de faciliter leur conversion dans les unités en aval.

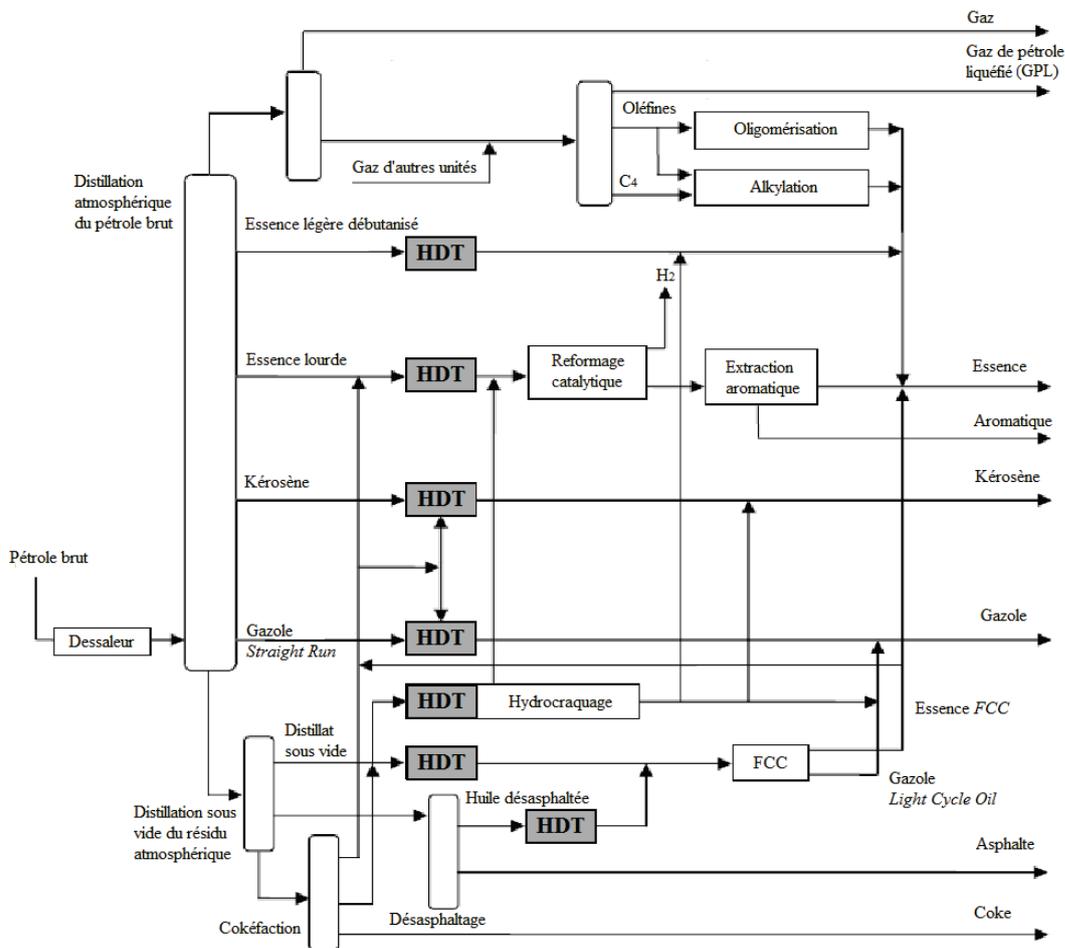


Figure I.3 : Schéma simplifié de l'hydrotraitement dans une raffinerie hypothétique

La Figure I.3 illustre bien l'importance des procédés d'hydrotraitement, puisque ces derniers sont situés en amont de la plupart des autres procédés. La caractéristique commune de ces divers hydrotraitements est qu'une coupe d'hydrocarbures est mise en contact avec de l'hydrogène sous pression en présence d'un catalyseur hétérogène.

Les réactions d'hydrotraitement utilisent généralement un réacteur triphasique où les réactions sont promues à la surface du catalyseur. Le solide, sous forme de grains (billes ou extrudés), constitue un lit généralement maintenu fixe dans un réacteur cylindrique. Le lit fixe à écoulement vers le bas est de loin le plus répandu. Certaines applications font cependant appel au lit fixe avec écoulement vers le haut, d'autres mettent en œuvre des lits bouillonnants ou des lits mobiles. À cause de l'exothermicité des réactions, on dispose plusieurs lits catalytiques en série dans le même réacteur ou dans plusieurs réacteurs en série. Chaque lit travaille de manière adiabatique et l'exothermicité provoque une augmentation de la température. Pour diminuer cette température on effectue un refroidissement du mélange réactionnel entre les lits catalytiques par injection d'hydrogène^[9]. Les conditions classiques d'hydrotraitement des DSV correspondent à des températures

comprises entre 340 et 425 °C, des pressions de 50 à 180 bars et des débits de charge par volume de catalyseur (VVH) compris entre 0,25 et 4 h⁻¹[10].

Les catalyseurs industriels d'hydrotraitement sont utilisés depuis de nombreuses années, mais la compréhension de leur mode d'action et le lien entre leur structure et leur activité chimique reste un sujet encore controversé. De nombreux travaux ont été publiés et permettent de mieux appréhender les phénomènes mis en jeu^[11-16].

I.2.2 PHASE ACTIVE DES CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT

Les catalyseurs usuels sont des sulfures de métaux de transition du groupe VIB (Mo ou W) promus par un élément du groupe VIII B (Ni ou Co) et déposés sur un support de grande surface spécifique, majoritairement de l'alumine gamma (γ -Al₂O₃). Dans certains cas, la silice-alumine peut lui être préférée de par son pouvoir craquant supérieur^[9]. L'activité catalytique est fortement augmentée par la présence d'un promoteur^[17,18]. Dans le cas du prétraitement de la charge d'une unité de craquage catalytique en lit fluide (FCC) ou d'hydrocraquage (HCK), les catalyseurs utilisés sont majoritairement de type « NiMo », alors que les « CoMo » sont préférés pour les réactions d'hydrotraitement de charges plus légères. Le phosphore est dans certains cas utilisé comme dopant^[19,20].

Plusieurs modèles structuraux ont tenté de schématiser la structure de la phase active, ainsi que les relations entre la structure et les propriétés catalytiques de cette dernière. La phase active des catalyseurs d'hydrotraitement présente une structure lamellaire de feuillets hexagonaux de sulfure de molybdène (MoS₂) liés entre eux par des liaisons de type van der Waals. Chaque particule de MoS₂ est composée d'une couche d'atomes de molybdène intercalée entre deux couches d'atomes de soufre^[21].

Depuis le modèle de Kasztelan *et al.*^[11], la localisation et l'identification de l'effet du promoteur font toujours l'objet de vifs débats dans la littérature^[12,22-27]. Topsøe *et al.*^[28,29] ont étudié par spectroscopie Mössbauer et par EXAFS des catalyseurs massiques et des catalyseurs supportés. Ils ont montré que le promoteur peut se trouver sous différentes formes : des cristallites sulfurées (Co₉S₈ ou Ni₃S₂), insérées dans le support sous la forme d'un aluminate ou incorporées sur le bord des feuillets de MoS₂ pour former une phase mixte. L'activité catalytique augmente avec la quantité de cobalt engagée dans la phase mixte CoMoS. Ils en concluent que le promoteur sulfuré et le promoteur ayant diffusé dans la matrice aluminique ne sont pas à l'origine de l'activité d'hydrodésulfuration. La proportion relative des trois phases dépend de la méthode de synthèse du catalyseur et du rapport Co/Mo. On cherchera donc à limiter la formation des deux phases inactives au profit de la phase mixte. On ne détaillera ici qu'un des modèles les plus aboutis de la phase active proposé par Topsøe *et al.*^[25], illustré par P. Raybaud et représenté dans la Figure I.4^[3] :

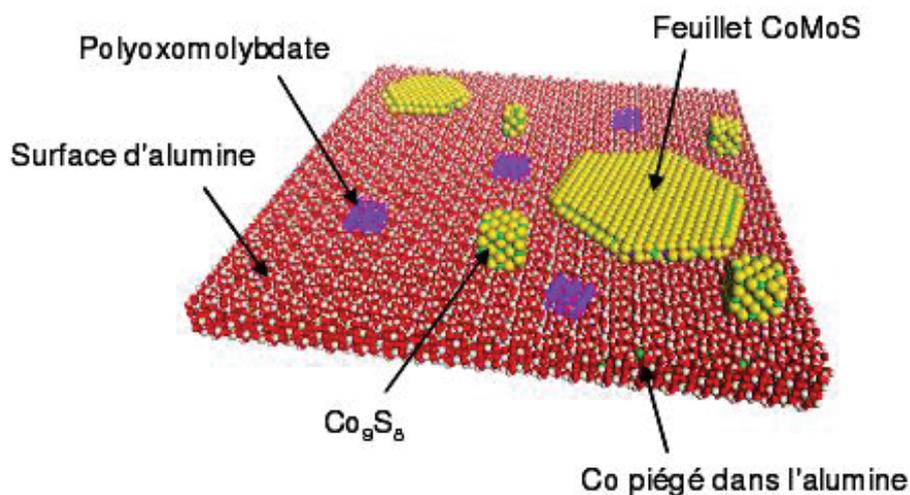


Figure I.4 : Représentation schématique des différentes espèces de surface d'un catalyseur CoMo sur alumine. Avec en violet le Mo, en vert le Co et en jaune le S (d'après P. Raybaud^[3])

L'activité catalytique intrinsèque est due à cette phase mixte "CoMoS", en contact direct avec les feuillets de MoS₂. Ces phases mixtes se trouvent sur les bords des feuillets, qui sont le lieu des réactions catalytiques.

L'activité des catalyseurs d'hydrotraitement peut être améliorée en utilisant un dopant. Le phosphore est le plus utilisé, mais la communauté scientifique ne s'accorde pas sur son rôle, plusieurs explications ont été proposées pour expliquer le rôle du phosphore :

- Une augmentation de la longueur et de l'empilement des feuillets de MoS₂, conduisant à une modification de la sélectivité du catalyseur^[30].
- Une décroissance des interactions entre le métal et le support^[31].
- Une meilleure interaction entre les anions phosphate et l'alumine^[30], ce qui provoque de plus faibles interactions entre le précurseur oxyde et l'alumine, inhibant la formation de NiAl₂O₄ et privilégiant ainsi l'inclusion du promoteur Ni dans la phase mixte.

Il est donc courant d'ajouter du phosphore dans la formulation des catalyseurs d'hydrotraitement. Les espèces intermédiaires créées sont plus facilement dispersées et des gains d'activité sont observés. Maintenant que la phase active des catalyseurs d'hydrotraitement a été décrite, nous allons nous intéresser à l'activité des catalyseurs d'hydrotraitement.

I.2.3 RÉACTIVITÉ EN HYDRODÉSULFURATION

Nous avons choisi de nous intéresser préférentiellement à la réactivité lors de la réaction d'hydrodésulfuration. Dans un premier temps, nous décomposerons le cycle catalytique afin de présenter les différents régimes de fonctionnement. Puis, nous verrons comment est estimée la cinétique chimique d'une réaction d'HDS. Enfin, nous étudierons l'impact de la nature de la molécule soufrée.

I.2.3.1 CYCLE CATALYTIQUE HÉTÉROGÈNE

La réaction catalytique se produit à la surface du solide lorsque le milieu réactionnel (liquide et/ou gazeux) entre en contact avec la phase active du solide. Le fait que la réaction ait lieu à la surface du solide et non dans le volume d'une phase fluide homogène complique le cycle catalytique. Celui-ci n'est plus seulement constitué d'étapes chimiques mais aussi d'étapes physiques de transfert de matière. Le cycle catalytique de transformation de A vers B est généralement décomposé en sept étapes consécutives :

- Diffusion du réactif A à travers la couche stagnante autour d'un grain (diffusion externe).
- Diffusion de A dans les pores du grain (diffusion interne).
- Chimisorption de A sur le site actif.
- Transformation des espèces chimisorbées (A vers B).
- Désorption du produit B du site actif.
- Diffusion dans les pores de B jusqu'à la frontière du grain (diffusion interne).
- Diffusion externe de B à travers la couche qui entoure le grain (diffusion externe).

Cette succession des différentes étapes est représentée sur la Figure I.5 :

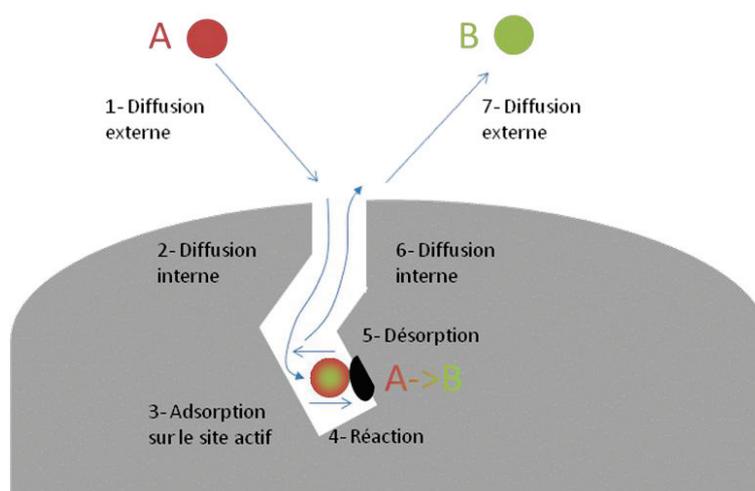


Figure I.5 : Décomposition d'un cycle catalytique hétérogène en étapes élémentaires

Lorsque les temps caractéristiques de diffusion sont petits devant la cinétique chimique, il n'y aura aucun gradient de concentration dans le milieu. La vitesse de transformation catalytique est limitée par l'acte chimique,

on parle de régime chimique. L'activité intrinsèque du solide peut être mesurée, ainsi que les caractéristiques cinétiques de la réaction, qui sont son ordre et son énergie d'activation.

Au contraire, si le temps caractéristique de la réaction est petit devant l'un des temps caractéristiques de diffusion, on parle de régime diffusionnel. La concentration du produit au voisinage des sites actifs est inférieure à la concentration en phase fluide et la cinétique est plus faible que si les sites opéraient en régime chimique. Les caractéristiques cinétiques sont alors différentes, l'énergie d'activation mesurée est proche de zéro si la réaction est limitée par la diffusion externe, ou la moitié de l'énergie d'activation de l'acte chimique si elle est limitée par la diffusion interne.

Il est important de remarquer que le travail constant effectué depuis de nombreuses années sur l'amélioration de l'activité intrinsèque d'un catalyseur fait que les limitations diffusionnelles vont avoir un impact de plus en plus important en catalyse hétérogène. Pour quantifier cet impact sur l'activité catalytique on introduit le facteur d'efficacité qui représente le rapport entre la vitesse mesurée et celle attendue dans le cas où la concentration serait la même partout. Ce point sera développé à la fin de ce chapitre bibliographique, dans la partie I.5.3.

Enfin, les réactions étant généralement exo ou endothermiques, des limitations au transfert de chaleur peuvent se superposer aux limitations diffusionnelles, créant des gradients de température qui peuvent être plus ou moins importants.

I.2.3.2 CINÉTIQUE CHIMIQUE EN HYDRODÉSULFURATION

La cinétique chimique d'une réaction du premier ordre d'HDS d'une molécule soufrée peut être obtenue par bilan de matière dans un réacteur fermé :

$$\frac{dC_{HDS}}{dt} = -k_r \cdot C_{HDS}$$

Équation I.1 : Cinétique d'HDS d'une réaction du premier ordre

C_{HDS} : Concentration de la molécule soufrée suivie en HDS (mol.m⁻³)

k_r : Constante cinétique apparente d'ordre 1 (s⁻¹)

Cette représentation de la cinétique chimique est très simplifiée, il faut avoir à l'esprit que la constante cinétique apparente englobe de nombreux paramètres, tels que :

- La nature de la phase active.
- La concentration en hydrogène dans la phase liquide.
- Les concentrations des autres réactifs du milieu réactionnel.
- Les concentrations des produits de réactions, dans le cas d'une réaction d'HDS il s'agit généralement du produit de réaction et de l'H₂S.

Afin de pouvoir limiter l'effet de ces paramètres, les tests catalytiques sont effectués de manière à ce que ces paramètres restent constants ou varient un minimum. Par exemple, pour éviter une forte variation de la concentration en H₂S au cours du temps, on ajoutera un précurseur d'H₂S au milieu réactionnel.

Au vu du nombre de paramètres influençant la cinétique de la réaction, il est très difficile d'évaluer avec précision cette cinétique. Il est néanmoins possible de comparer les réactivités des molécules pour des conditions opératoires proches.

I.2.3.3 INFLUENCE DE LA NATURE DE LA MOLÉCULE SOUFRÉE

La réaction d'hydrodésulfuration transforme les composés organiques soufrés en présence d'hydrogène en hydrocarbures par l'intermédiaire d'un catalyseur sulfure. L'hydrogène est dissous dans la phase liquide. Les molécules traitées et l'hydrogène réagissent sur les sites actifs et le soufre est libéré sous forme de sulfure d'hydrogène (H₂S).

Les réactions d'hydrodésulfuration sont exothermiques et considérées comme irréversibles dans les conditions classiques de l'hydrotraitement. Les composés soufrés non aromatiques tels que les thiols, sulfures et polysulfures sont très peu réfractaires à l'HDS. Cette chimie fait qu'ils sont quasi-immédiatement convertis en hydrocarbure et en H₂S. Les composés contenant un soufre engagé dans un noyau aromatique sont plus difficiles à désulfurer. La désulfuration est ainsi liée à l'accessibilité de l'atome de soufre. La difficulté à désulfurer un composé augmente avec la taille de la molécule et la présence de groupements proches du soufre (tels que des branchements alkyles), comme on peut le voir sur la Figure I.6 :

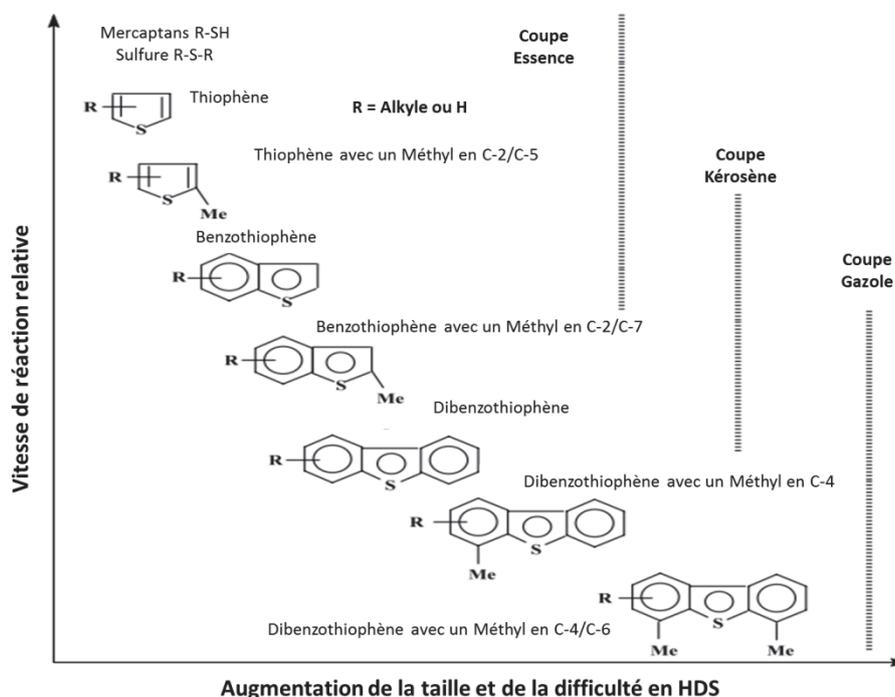


Figure I.6 : Réactivité en HDS de molécules soufrées, en fonction de leur taille et de leur aromaticité^[32]

Le thiophène est la molécule soufrée aromatique la plus simple et la plus réactive. De nombreux auteurs ont montré, à partir de l'étude de composés modèles soufrés, que l'HDS de composés aromatiques se déroule suivant deux voies réactionnelles :

- La voie hydrogénante (HYD) où le cycle contenant l'atome de soufre subit une première étape d'hydrogénation, puis la rupture des liaisons C-S a lieu.
- La voie de désulfuration directe (DSD) où les liaisons C-S sont rompues directement.

Plusieurs facteurs favorisent la tendance d'une molécule à suivre préférentiellement une voie de conversion plutôt qu'une autre. Une pression importante en hydrogène favorise la voie hydrogénante. L'encombrement au niveau de la molécule conduit à une gêne stérique au niveau de l'atome de soufre. Dans ce cas, la voie hydrogénante est favorisée par adsorption sur le site catalytique de la molécule, préférentiellement via son système aromatique. Lecrenay^[33] a observé que les catalyseurs NiMo ont une activité hydrogénante supérieure aux catalyseurs CoMo. Par conséquent, les catalyseurs NiMo sont plus efficaces sur les composés réfractaires qui se décomposent préférentiellement par voie hydrogénante (HYD)^[33,34]. En revanche, une température importante favorisera plutôt la voie DSD.

Plus la fraction pétrolière étudiée est lourde et plus elle est complexe, c'est pourquoi il est souvent nécessaire de travailler avec des charges modèles simples contenant une seule molécule soufrée. Elles permettent de comparer les catalyseurs, en ignorant les effets de compétitions entre les molécules sur les sites actifs. Deux molécules représentatives des composés soufrés réfractaires dans les gazoles ont été abondamment décrites dans la littérature : le dibenzothiophène (DBT) et le 4,6-diméthylidibenzothiophène (4,6-DMDBT). Ces deux molécules modèles présentent des schémas de transformation similaires (avec une voie HYD et une voie DSD). Toutefois, la contribution de chacune des voies de transformation est totalement opposée. La transformation du DBT se fait majoritairement selon la voie DSD et celle du 4,6-DMDBT selon la voie HYD^[35]. La gêne stérique due à la présence des groupements méthyles inhibe fortement la transformation du 4,6-DMDBT selon la voie DSD^[10,34,36,37]. Ces études montrent que les DBT et 4,6-DMDBT sont des molécules modèles de composés lourds, réfractaires à l'HDS. Même si, avec des températures d'ébullition inférieures à 350 °C, elles sont plutôt représentatives des gazoles que des DSV.

Par ailleurs, Nag *et al.*^[38] ont établi l'ordre de réactivité de composés soufrés modèles en fonction de leur nombre de cycles aromatiques. Les tests ont été effectués dans un réacteur batch à 71 bars et 300 °C, sur CoMo déposé sur un support aluminique. Aucune mesure diffusionnelle n'accompagne cette étude. Ces molécules, mis à part le thiophène, sont des composés plutôt réfractaires, ce qui permet d'estimer raisonnablement que les cinétiques sont bien intrinsèques. Le Tableau I.3 présente les constantes cinétiques de disparition des réactifs, en considérant des réactions de pseudo-premier ordre par rapport au composé soufré :

Tableau I.3 : Réactivité des composés soufrés en fonction du nombre de sites aromatiques

Réactif	Constante de vitesse apparente k ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{catalyseur}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
Thiophène	4980 ± 360
Benzothiophène	2920 ± 500
Dibenzothiophène	220 ± 10
Benzo[b]naphtho[2,3-d]-thiophène	580 ± 75
7,8,9,10-Tetrahydro-benzo[b]naphtho[2,3-d]-thiophène	280 ± 10

Les auteurs ont mis en évidence une diminution de la réactivité des composés soufrés en HDS lorsque le nombre de cycles augmente. Une légère augmentation de la réactivité est remarquée entre le composé soufré tricyclique et le tétracyclique, sans réelle justification. Une hypothèse sur la contribution de la densité électronique de l'atome de soufre est possible. Cette densité électronique est supérieure dans le cas du composé tétracyclique. Cette hypothèse confirmerait la baisse de réactivité du tétracycle partiellement hydrogéné par rapport à l'insaturé.

L'étude de composés modèles permet aussi la mesure des contributions des limitations au transfert de matière sur l'activité globale. Dumeignil *et al.*^[39] ont décrit la réaction d'HDS du thiophène et du DBT sur des catalyseurs CoMo déposé sur différentes alumines. Ils ont remarqué que pour les catalyseurs soumis à des limitations diffusionnelles, ces dernières seraient plus importantes pour le thiophène que pour le DBT. Ce résultat n'est pas surprenant, le thiophène étant plus réactif que le DBT, la contribution des limitations diffusionnelles est plus importante sur son activité globale.

La littérature abonde de résultats concernant l'étude de molécules modèles telles que le thiophène, le benzothiophène, le dibenzothiophène et le 4,6-diméthylidibenzothiophène. Les fractions lourdes du pétrole sont constituées de ces composés associés à de longues chaînes alkyles et surtout de composés de plus hautes masses moléculaires. Ainsi, ces études ne procurent pas suffisamment d'informations sur la réactivité en HDS des composés soufrés dans les fractions lourdes. Elles permettent cependant d'appréhender les différents mécanismes et l'impact de la nature de la molécule soufrée sur sa réactivité en HDS. Maintenant que nous avons décrit le comportement des molécules soufrées modèles, nous allons nous intéresser à la réactivité des DSV.

I.2.4 RÉACTIVITÉ D'UN DSV

Un DSV est constitué d'un nombre colossal de molécules différentes. Ces molécules ressemblent à celles décrites dans le paragraphe précédent, bien que généralement elles intègrent des groupements aliphatiques et aromatiques combinés. Dans ce paragraphe, nous allons traiter de la réactivité des DSV. Dans un premier temps, nous présenterons une étude en régime chimique effectuée sur une coupe DSV et tenant compte par conséquent

de l'effet matriciel de la charge. Dans un second temps, nous présenterons quelques résultats mettant en avant des limitations diffusionnelles en hydrotraitement de DSV.

I.2.4.1 ACTIVITÉ INTRINSÈQUE D'UN DSV EN HYDRODÉSULFURATION

Boursier^[7] a caractérisé les composés soufrés présents dans les distillats sous vide. La chromatographie gazeuse bidimensionnelle haute température (GCxGC-HT) avec, sur la seconde dimension, une détection par chimiluminescence du soufre (SCD) a été utilisée. La Figure I.7 donne un exemple de chromatogrammes de deux DSV. Le premier est un DSV directement issu de la distillation (*Straight Run*) contenant ~2 % pds de soufre issu de la distillation directe d'un pétrole brut du Moyen-Orient. Le second est son effluent hydrotraité (~800 ppm de S) par un catalyseur NiMo à 140 bars.

Un découpage en cinq zones d'élution a été effectué :

- 1. Les thiophènes, les sulfures et les thiols.
- 2. Les benzothiophènes.
- 3. Les dibenzothiophènes et les tétrahydrobenzothiophènes.
- 4. Les benzonaphtothiophène et les tétrahydrodinaphtothiophènes.
- 5. Les dinaphtothiophènes.

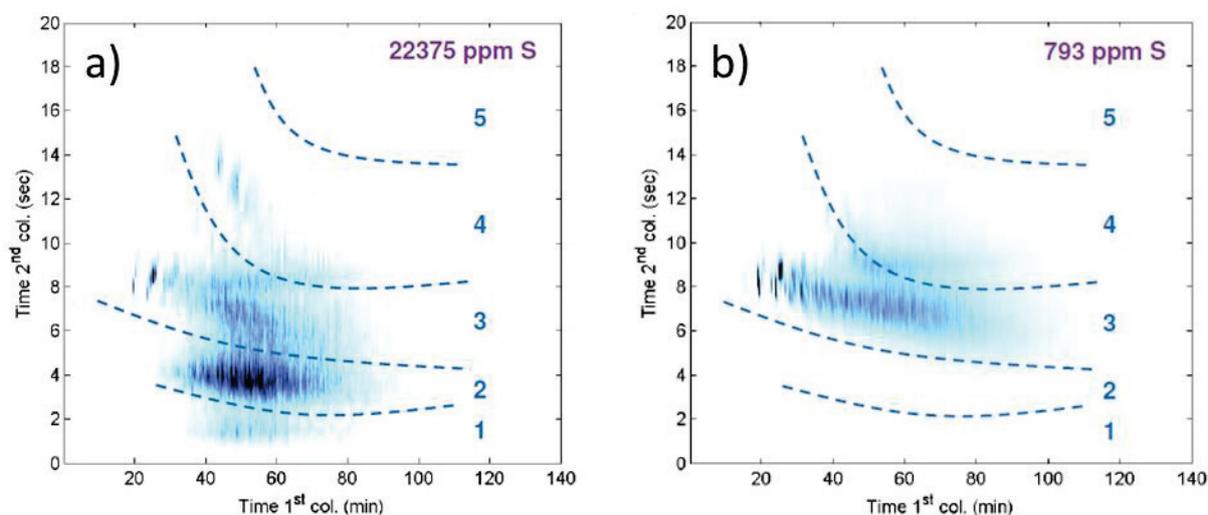


Figure I.7 : Chromatogrammes GCxGC-HT-SCD découpé en cinq zones d'élution : a) DSV *Straight Run* ; b) DSV post hydrotraitement

Une quantification par zone d'élution a été effectuée, les résultats sont reportés dans le Tableau I.4 :

Tableau I.4 : Quantification par zone d'éluion d'un DSV et de son effluent hydrotraité, exprimée en pourcentage massique de composés soufrés

% pds de composés soufrés	1	2	3	4	5
DSV Straight Run	2,2	9,7	10,5	1,3	-
DSV post hydrotraitement	-	-	0,71	0,13	-

- : valeur inférieure à la limite de quantification

On remarque que ce DSV *Sraight Run* contenait approximativement :

- 50 % pds de composés très peu réfractaires à l'HDS, constitués essentiellement de benzothiophènes, thiophènes, sulfures et thiols, éliminés totalement lors de l'hydrotraitement.
- 44 % pds des composés soufrés de la coupe sont des dibenzothiophènes ou des tétrahydrobenzophthothiophènes, réfractaires à l'HDS. 93 % pds de ces composés ont été éliminés lors de l'hydrotraitement.
- 6 % pds de benzonaphthothiophènes et de tétrahydrodinaphthothiophènes, très réfractaires. 90 % ont été éliminés lors de l'hydrotraitement.

Seuls les composés les plus aromatiques n'ont pas été totalement convertis lors de l'hydrotraitement. On peut estimer, en nous appuyant sur le paragraphe précédent, que cela est lié au caractère réfractaire de ces composés et donc à l'activité intrinsèque. Les DSV contiennent aussi des molécules volumineuses et moins réfractaires à l'HDS pour lesquelles des limitations diffusionnelles internes pourraient être le facteur prépondérant sur la cinétique globale, comme nous allons le voir dans le prochain paragraphe.

I.2.4.2 LIMITATIONS DIFFUSIONNELLES EN HDS DE DSV

Les limitations diffusionnelles ne sont que trop rarement estimées en catalyse et il est difficile de trouver des études complètes s'y consacrant. Pour caractériser les limitations diffusionnelles externes, il faut mesurer l'influence sur l'activité globale, de la vitesse interstitielle dans le cas d'un lit fixe ou de la vitesse d'agitation dans le cas d'un réacteur agité. Une agitation ou une vitesse interstitielle élevée permettra d'homogénéiser les phases à l'extérieur du grain et limitera l'influence de la diffusion externe sur l'activité globale. Ces limitations sont donc dépendantes des conditions opératoires du procédé, par conséquent nous ne nous y intéresserons que très peu dans ces travaux.

Les limitations diffusionnelles internes en revanche sont dépendantes de la charge et du catalyseur, elles seront au centre de notre étude. Plus les molécules ont du mal à accéder au cœur du catalyseur, plus les limitations internes seront importantes. C'est pourquoi, la méthode pour déterminer ces limitations consiste à étudier l'impact de la taille des objets mis en forme sur l'activité globale. Dans le cas de l'hydrotraitement des DSV, ces limitations diffusionnelles internes sont connues depuis de nombreuses années. Déjà, en 1974, Metcalfe *et al.*^[40,41] ont communiqué des résultats d'HDS de DSV à l'aide de catalyseurs de différentes tailles constitués de

CoMo supporté sur de l'alumine. Ils ont noté que les performances en HDS de DSV étaient dépendantes de la taille des particules et, par conséquent, soumises à des limitations diffusionnelles.

Plus récemment, en 2013, l'entreprise Avantium® a communiqué sur son site internet des tests effectués en expérimentation haut débit, prouvant l'existence de limitations diffusionnelles internes en HDS de DSV^[42]. Ces résultats ont été décrits dans un ouvrage avec légèrement plus de détails concernant les conditions expérimentales^[43]. Des microréacteurs ont été utilisés pour tester l'activité de catalyseurs en HDS de DSV sous forme d'extrudés et de particules broyées et tamisées entre 50 et 100 μm . La charge était un DSV industriel contenant 22000 ppm de soufre. Les tests ont eu lieu dans des conditions classiques de l'HDS de DSV en microréacteur, 80 barg, une vitesse massique de 1,2 h^{-1} et un rapport H_2/charge de 800. Pour l'un des solides l'étude de l'influence de la température de 355 °C à 385 °C a été testée, permettant l'obtention des énergies d'activations. Les énergies reportées sont respectivement 289 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les extrudés et 350 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les solides broyés. Ces résultats prouvent que les extrudés sont davantage soumis à des limitations diffusionnelles que le même solide broyé. Des résultats complémentaires montrent que tous les solides ne sont pas égaux par rapport à ces limitations, en effet Avantium® expose sur son site internet la figure suivante :

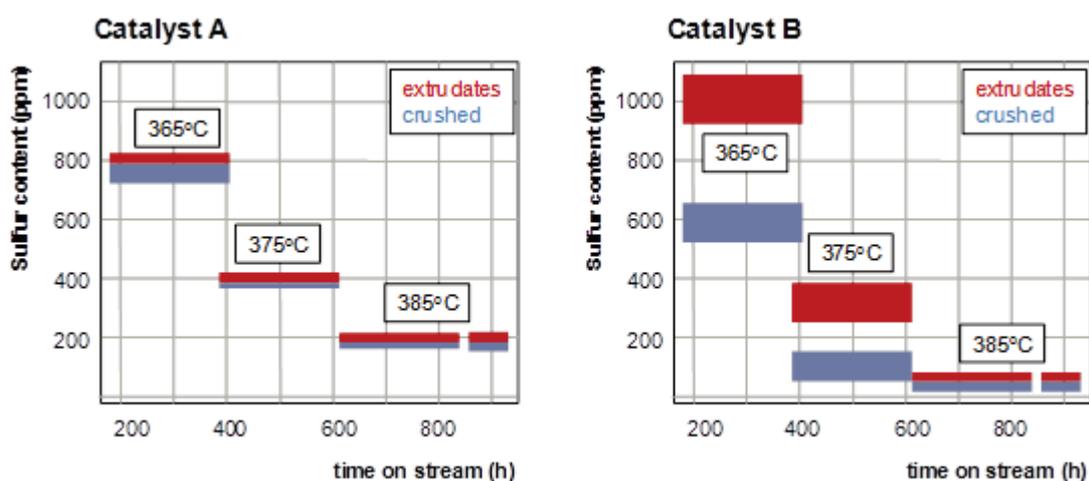


Figure I.8 : Résultats catalytiques pour deux catalyseurs étudiés sous forme d'extrudés et de solide broyé^[42]

L'augmentation de la température provoque une diminution de la teneur en soufre en sortie d'unité. Le fait que la température change ne permet pas une exploitation optimale de ces résultats et nous nous limiterons à quelques conclusions qualitatives. Quelle que soit la température, le solide B broyé est plus performant que le solide A broyé. Le catalyseur B possède une activité intrinsèque supérieure au catalyseur A, mais les limitations diffusionnelles qui y sont associées le rendent moins actif à 365 °C, une fois mis en forme. Cette étude met en évidence l'importance de l'étude des propriétés de transfert de matière en hydrotraitement de DSV.

I.3 SUPPORTS DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT

De nombreux paramètres permettent de définir les supports de catalyseurs. Généralement en HDT, ils doivent fournir une grande surface spécifique pour permettre de déposer la phase active sous la forme la plus dispersée possible^[44]. En fonction des applications, d'autres caractéristiques texturales telles que la taille et le volume des pores peuvent être recherchées. Enfin, le support contribue aux résistances au transfert de matière, sa morphologie contraint le flux de matière dans la structure poreuse et peut provoquer une baisse notable des performances catalytiques. Il apparaît donc comme primordial de comprendre l'origine de sa porosité et comment les paramètres de synthèse influent sur sa texture.

En hydrotraitement, l'utilisation de l'alumine gamma domine grâce à ses propriétés mécaniques, son faible coût et la relativement bonne connaissance de sa texture. Généralement, elle est utilisée sous forme de billes ou d'extrudés. Cette partie va s'intéresser à la caractérisation des propriétés texturales. Puis nous allons nous intéresser plus particulièrement à l'alumine gamma, à sa synthèse et son réseau poreux. Enfin nous étudierons l'impact des propriétés texturales d'un support d'hydrotraitement sur l'activité catalytique.

I.3.1 CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS TEXTURALES

I.3.1.1 PROPRIÉTÉS TEXTURALES

Le terme générique de porosité est utilisé pour désigner le réseau poreux de manière générale et englobe donc les propriétés texturales. Trois paramètres principaux se dégagent des analyses texturales du support : le volume poreux par gramme de solide V_{poreux} , le diamètre poreux moyen d_p et la surface spécifique S_{BET} . Au-delà de l'appellation générique, la porosité du support ε_p représente le rapport du volume de vide dans le solide sur le volume total occupé par le solide (vide inclus). Cette dernière est estimée de la manière suivante :

$$\varepsilon_p = V_{poreux} \cdot \rho_{app}$$

Équation I.2 : Porosité du solide

V_{poreux} : Volume de vide dans le solide par gramme de solide (mL.g⁻¹)

ρ_{app} : Densité apparente du solide (g.mL⁻¹)

La densité apparente du solide est la densité tenant compte du volume poreux. Elle est liée à la densité structurale du solide ρ_s via la formule suivante :

$$\rho_{app} = \frac{1}{V_{poreux} + \frac{1}{\rho_s}}$$

Équation I.3 : Densité apparente du solide

ρ_s : Densité structurale du solide (g.mL⁻¹)

Le diamètre poreux est fondamental pour notre étude. Comme nous le verrons dans la partie consacrée au transfert de matière, en réfrénant ou non le passage des molécules dans la porosité, c'est lui qui induira le régime diffusif. La classification IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) propose un classement des milieux poreux basé sur la taille des pores, elle distingue trois types de pores :

- Les micropores, de diamètre inférieur à 2 nm.
- Les mésopores, de diamètre compris entre 2 et 50 nm.
- Les macropores, de diamètre supérieur à 50 nm.

Lors de la synthèse de l'alumine gamma, beaucoup de textures différentes peuvent être obtenues via l'agrégation de particules élémentaires d'alumine. Les supports d'alumine gamma sont composés de mésopores et macropores qui proviennent des espaces interparticulaires^[45]. Le réseau poreux est dépendant de la taille, de la forme et de la structuration de ces particules. En fonction de leurs tailles, elles permettent d'avoir des distributions de tailles des pores très variées. Cependant, l'augmentation du diamètre poreux se fait généralement au détriment de la surface spécifique due à la l'augmentation de la taille des cristallites élémentaires formant le réseau poreux^[46]. Une surface spécifique importante est recherchée pour l'hydrotraitement. On considère que plus la surface spécifique d'un support est importante, plus il sera facile de déposer et de disperser une grande quantité de phase active, améliorant ainsi l'activité catalytique. La surface spécifique des alumines utilisées en hydrotraitement est généralement comprise entre 50 et 400 m².g⁻¹.

Maintenant que les principales propriétés texturales ont été présentées, nous allons nous intéresser aux techniques permettant de les caractériser. Cependant, il est nécessaire d'avoir à l'esprit que ces paramètres texturaux ne sont pas suffisants pour décrire complètement un solide comme l'alumine. En effet, comme nous le verrons au cours de ces travaux, la compréhension de la porosité des alumines n'est pas totale. C'est pourquoi, on trouve de nombreux paramètres complémentaires au volume poreux, au diamètre poreux et à la surface spécifique. Par exemple, dans la partie 4 de ce chapitre bibliographique, consacrée au transfert de matière, nous présenterons la tortuosité, paramètre permettant de comparer le transfert de matière entre différentes alumines.

I.3.1.2 CARACTÉRISATIONS TEXTURALES

Il existe de nombreuses méthodes permettant de caractériser un solide poreux et d'obtenir ses propriétés texturales. Parmi ces méthodes, les mesures par adsorption de molécules sondes sont généralement les plus employées. C'est pourquoi cette partie va, en premier lieu, décrire ces méthodes, principalement la physisorption d'azote, puis nous concluons ce point via des analyses complémentaires.

I.3.1.2.1 ISOTHERMES D'ADSORPTION ET BOUCLE D'HYSTÉRÉSIS

L'adsorption physique a lieu quand un gaz, l'adsorbat, est mis en contact avec la surface d'un solide, l'adsorbant. Les interactions entre la phase fluide et le solide gouvernent l'adsorption physique. La quantité d'adsorbant présent dans le réseau poreux est entièrement dépendante des conditions de pression et de

température du système. À une température donnée, elle est uniquement dépendante de la pression, ou bien de la pression relative P/P_0 où P_0 est la pression de vapeur saturante.

L'obtention d'une isotherme d'adsorption consiste à mesurer à une température donnée et en fonction de la pression, la quantité adsorbée sur une masse de solide. En fonction de la pression relative, l'adsorption peut être représentée par une succession d'étapes décrites ci-dessous et représentées sur la Figure I.9^[47] :

- Domaine n°1, adsorption localisée par sites : à faible pression, l'adsorption a lieu sur les sites d'adsorption les plus forts.
- Domaine n°2, remplissage des micropores : en augmentant la pression, les micropores se remplissent.
- Domaine n°3, remplissage des micropores et adsorption monocouche statistique : les pores les plus petits continuent de se remplir. Simultanément, la surface du solide se couvre de molécules adsorbées. À la fin de ce troisième domaine, pour une pression de P/P_0 d'environ 0,15, la totalité du solide est couverte par une monocouche. Cette zone correspond à la partie quasi-linéaire de l'isotherme, elle permet de déterminer la surface spécifique du solide (classiquement par modélisation BET).
- Domaine n°4, adsorption en multicouches : une fois la monocouche remplie, les molécules continuent de s'adsorber par couches. Puis, ces couches multiples sont remplacées par une phase liquide par condensation capillaire. L'équation de Kelvin (Équation I.4) permet de relier cette condensation capillaire aux diamètres des pores.
- Domaine n°5, saturation : la totalité des pores est maintenant remplie d'adsorbat à l'état liquide.

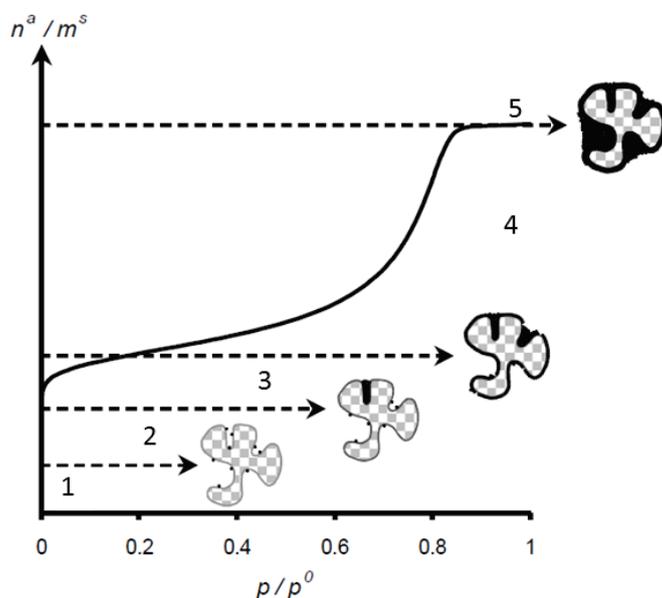


Figure I.9 : Étapes principales d'une isotherme physique d'adsorption^[47]

En fonction des solides, la structure poreuse est différente, ce qui se traduit par des isothermes d'adsorption de formes différentes. De plus, les courbes d'adsorption et de désorption peuvent posséder une hystérèse. De nombreuses théories ont tenté de rationaliser leur apparition. Dès 1938, Cohan^[48] explique

l'irréversibilité du phénomène de condensation capillaire, en associant aux interfaces gaz-liquide des ménisques de formes différentes. Il fait l'hypothèse que les pores sont cylindriques, l'adsorption s'accompagne donc d'un ménisque cylindrique alors que la désorption passe par un ménisque hémisphérique. Une seconde explication donnée par Mason^[49] est le phénomène de percolation. Lors de la désorption, l'adsorbat ne peut se vaporiser qu'à condition que le pore soit en contact avec la phase vapeur. Plus récemment, des simulations moléculaires ont attribué cette hystérèse à la différence entre les barrières de nucléation gaz dans liquide et liquide dans gaz à la surface du solide^[50].

Les formes des isothermes les plus couramment rencontrées sont regroupées selon la classification établie par Brunauer *et al.* en 1940^[51]. Elle fut ensuite complétée par Halsey, en 1948, qui ajouta une dernière forme d'isotherme. Enfin, dans les années 80, cette classification a été retravaillée pour tenir compte des boucles d'hystérèses. Ces isothermes sont désormais regroupées dans six catégories représentées sur la Figure I.10 et intégrées au sein de l'IUPAC.

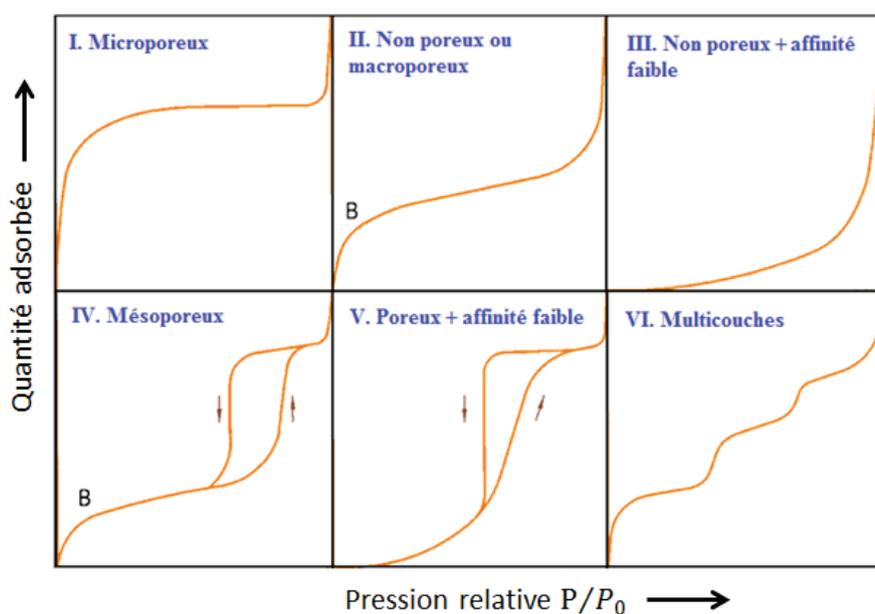


Figure I.10 : Classification des isothermes d'adsorption définie par l'IUPAC^[47]

Il est noté que les techniques d'adsorption ne peuvent détecter que la porosité ouverte à cause de l'inaccessibilité des pores fermés à la phase fluide. Cependant, le volume de pores occlus peut être déterminé en comparant la densité structurale théorique et celle mesurée. De par ces mêmes notions d'accessibilité, en fonction du diamètre des pores à étudier, on choisira un fluide plutôt qu'un autre. Si les molécules sondes sont trop volumineuses, logiquement elles n'accéderont pas à toute la porosité.

Dans le paragraphe suivant nous allons présenter brièvement quelques méthodes d'exploitation des données de physisorption d'azote couramment utilisées pour estimer les propriétés texturales qui seront au cœur de notre étude.

I.3.1.2.2 PHYSISORPTION D'AZOTE

Les mesures d'isothermes d'adsorption et désorption d'azote permettent d'estimer le volume poreux, la distribution poreuse et la surface spécifique de solides microporeux et mésoporeux. Les mesures par physisorption d'azote sont généralement réalisées à la température d'ébullition de l'azote liquide (77 K). Elles permettent de caractériser des solides dont le diamètre poreux va jusqu'à 50 nm^[52]. Comme nous le verrons lors de la caractérisation des solides de cette étude (chapitre II), les alumines étudiées contiennent des mésopores, cette porosité est donc compatible avec le domaine de caractérisation des isothermes d'adsorption d'azote.

Le volume poreux V_{poreux} est déterminé directement à partir de l'isotherme, en convertissant pour un gramme de solide, le volume d'azote gazeux adsorbé à la saturation ($P \approx P_0$) en volume de liquide. En utilisant des modèles géométriques sur la forme des pores, il est possible de faire le lien entre la pression et la taille des pores. Ainsi, on peut faire la distinction entre le volume microporeux et le volume mésoporeux.

Dans le cas des solides mésoporeux, la distribution de taille des pores peut être obtenue via la branche de désorption de l'isotherme à des pressions relatives comprises entre 0,4 et 1 selon la méthode BJH développée par Barrett *et al.*^[53]. Le traitement effectué sur la branche de désorption repose sur le fait que l'équilibre thermodynamique entre la phase gazeuse et la phase condensée serait plus stable^[54]. Cette méthode fait le lien entre des données thermodynamiques et des données géométriques du solide. Elle repose sur l'équation de Kelvin qui relie la dimension d'un pore à la pression de vapeur correspondant à la pression d'équilibre entre les phases liquide et gaz à l'intérieur du pore. Dans le cas de pores cylindriques contenant un film d'adsorbat présentant un angle de contact faible avec le solide, l'équation de Kelvin adaptée est la suivante :

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{f \cdot \gamma_0 \cdot V_L}{R \cdot T \cdot (r_p - t_c)}$$

Équation I.4 : Équation de Kelvin adaptée

- f : Facteur de forme (f=1 pour l'adsorption et 2 pour la désorption)
- γ_0 : Tension superficielle de l'adsorbat liquide (8,85.10⁻⁵ N.cm⁻¹ pour l'azote à 77,4 K)
- V_L : Volume molaire de l'adsorbat à l'état liquide (mL.mol⁻¹)
- R : Constante molaire des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)
- r_p : Rayon du pore (m)
- t_c : Épaisseur du film adsorbée à la pression P (m)

En utilisant cette équation de Kelvin adaptée à la branche de désorption d'azote et en prenant l'hypothèse de pores cylindriques et ouverts, Barrett *et al.* ont réalisé une analyse de la porosité^[53]. La distribution poreuse s'obtient en traçant en fonction du diamètre des pores le rapport de la variation du volume désorbé sur la variation du diamètre des pores. De nombreuses études utilisent cette méthode d'estimation de la distribution du diamètre poreux et ont tenté d'estimer sa précision. En 1999, Galarneau *et al.*^[55] ont synthétisé des supports à la porosité bien maîtrisée via l'utilisation de micelles de taille connue. Une sous-estimation systématique du diamètre des pores de l'ordre de 20 % par la méthode BJH est reportée dans leur étude.

La surface spécifique est généralement déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller). Cette méthode repose sur le principe d'une adsorption physique localisée sur des sites de même énergie. Chaque site adsorbe une seule molécule. L'adsorption s'effectue en plusieurs couches, la première couche est recouverte par une seconde qui sert ensuite de site d'adsorption pour la troisième, jusqu'à saturation. Un ensemble d'hypothèses émises dans cette théorie permet d'aboutir à une équation permettant de décrire la majorité des phénomènes d'adsorptions expérimentaux dans le domaine de pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35. De cette équation, on peut estimer la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète pour en déduire la surface spécifique S_{BET} d'un solide.

Les caractéristiques texturales principales telles que le volume poreux, le diamètre poreux et la surface spécifique peuvent être déterminées via les mesures de physisorption d'azote et l'utilisation de modèles. L'utilisation de ces modèles est contrainte à des hypothèses géométriques parfois non adaptées à la description d'une porosité comme celle de l'alumine. Il existe des analyses complémentaires permettant de mieux caractériser nos solides. Nous allons en présenter certaines très brièvement.

1.3.1.2.3 AUTRES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS TEXTURALES

Pour décrire le volume et le diamètre poreux d'un solide dans le domaine de la macroporosité, la porosimétrie au mercure est privilégiée. Son principe se base sur le comportement non mouillant du mercure vis-à-vis de l'ensemble des solides. Cette propriété fait que le mercure ne peut pénétrer dans un pore spontanément. Une force de pression est nécessaire pour le faire entrer d'autant plus que les pores sont petits. Une relation directe peut être établie entre le rayon d'un pore supposé cylindrique et la pression appliquée via l'équation de Washburn :

$$r_p = \frac{2 \cdot \gamma_0 \cdot |\cos(\phi_{Hg})|}{P}$$

Équation I.5 : Équation de Washburn

ϕ_{Hg} : Angle de contact entre la surface solide et le liquide non mouillant

Comme la physisorption d'azote, la porosimétrie au mercure permet l'obtention de divers paramètres comme le volume poreux, la surface spécifique ou la distribution poreuse.

Une autre caractéristique texturale, la densité du solide, peut être déterminée par pycnométrie à l'hélium. Le principe consiste à mesurer le volume de gaz déplacé par une masse de solide. L'hélium ayant accès à toute la porosité de la majorité des solides, c'est la densité structurale du solide qui est mesurée. En comparant cette densité à la densité théorique d'un solide, des informations sur sa proportion de pores fermés peuvent être obtenues.

Enfin, une dernière méthode de caractérisation de la texture de l'alumine est l'utilisation de microscopies électroniques ou optiques. Depuis les images obtenues, on peut étudier la structure de manière locale. Pas

toujours représentative de la globalité du support, elles permettent d'évaluer son homogénéité, les imperfections majeures mais aussi la forme et la taille des particules constituant le solide.

I.3.2 SYNTHÈSE DE L'ALUMINE GAMMA

L'alumine gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), utilisée comme support de catalyseur d'hydrotraitement est généralement préparée par mise en forme, séchage puis, traitement thermique de la boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$). La préparation des supports en alumine est une succession d'étapes détaillée sur la Figure I.11 :

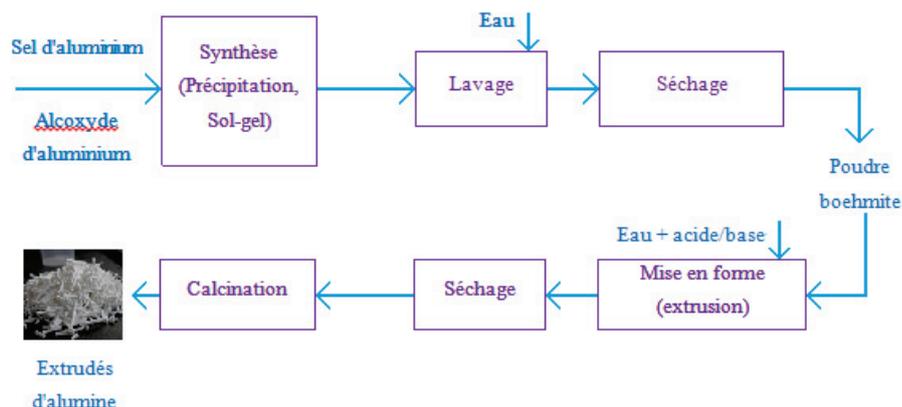


Figure I.11 : Différentes étapes de la synthèse du support catalytique en alumine

Différentes voies de synthèse de la poudre de boehmite existent. Les deux principales sont la voie sol-gel à partir d'un alcoxyde d'aluminium ou la précipitation par une base ou un acide de sels d'aluminium. La boehmite est ensuite séchée afin d'éliminer le solvant. Cette étape est souvent réalisée à l'échelle du laboratoire ou industriellement en séchoir par atomisation. L'atomisation consiste à pulvériser la suspension sous forme d'un brouillard à travers de l'air chaud, permettant d'évaporer le solvant et de former des microsphères de particules. La taille de ces particules varie en fonction de conditions d'atomisation plus ou moins sévères (température, concentration de la suspension, forme de l'atomiseur). La poudre de boehmite obtenue peut ensuite être mise en forme.

La mise en forme est le passage d'un état de poudre à un objet de taille millimétrique. La mise en forme par malaxage/extrusion est la plus couramment employée. Elle consiste, dans un premier temps, à peptiser la boehmite, c'est-à-dire à mélanger la boehmite avec de l'acide dans un malaxeur. Sous l'effet de l'acide et de l'agitation mécanique, la structure du solide est "éclatée". Les particules sont plus ou moins désagrégées en particules élémentaires nanométriques qui vont pouvoir se réorganiser. Après le malaxage acide, une base est ajoutée, les particules flocculent, donnant de la cohésion au matériau. La pâte obtenue est ensuite forcée à passer à travers une filière de forme variable (cylindre, trilobe, quadrilobe...), on parle d'extrusion. Dans les applications catalytiques, des géométries polylobes sont généralement préférées afin de maximiser le rapport entre la surface externe et le volume de l'extrudé et favoriser les transferts de matière et de chaleur.

Les extrudés sont ensuite séchés en étuve ou industriellement dans des fours tunnels. Cette étape vise à éliminer l'eau contenue dans l'extrudé humide. Finalement, la transformation se fait par traitement thermique autour de 550 °C ou plus, sous air. La calcination sert à fixer les propriétés texturales et à renforcer les propriétés mécaniques. Le but est de transformer la boehmite en alumine gamma stable jusqu'à 800 °C environ. Cette transformation est topotactique^[56], c'est-à-dire que les caractéristiques morphologiques des particules élémentaires, appelées cristallites élémentaires, sont conservées lors du changement de phase. Ce fait est confirmé par diffraction des rayons X. La Figure I.12 représente la transformation de la boehmite en alumine et la correspondance des phases. Bien que la morphologie des cristallites soit inchangée, les faces de la boehmite et de l'alumine ne sont pas équivalentes au niveau atomique. Les surfaces possèdent de nombreux groupements hydroxyles (-OH) différents dont la nature influe sur l'énergie de chaque surface. L'étude de ces groupements est au cœur de très nombreux travaux, mais ne sera pas abordée dans cette thèse^[56].

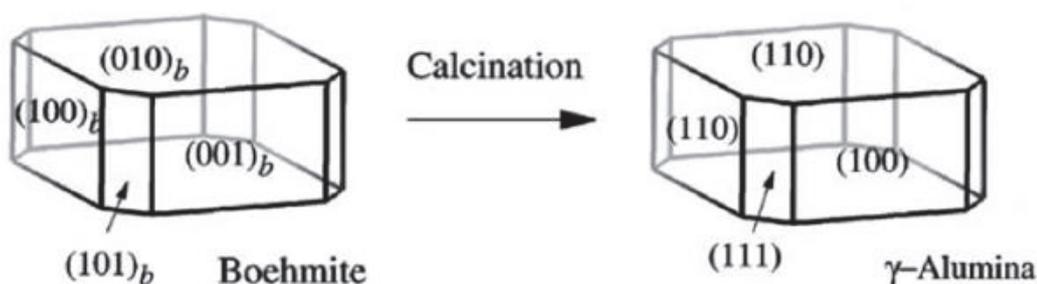


Figure I.12 : Modèle d'une cristallite élémentaire de boehmite et sa transformation en alumine gamma^[56]

Les conditions de synthèse de l'alumine gouvernent l'agencement des oxydes d'aluminium, conditionnant le réseau, sa structure et ses dimensions. On regroupe ces différents aspects sous le terme de propriétés texturales du solide. Il faut avoir à l'esprit que tous les actes de préparation du support peuvent influencer sur les propriétés texturales finales du support. L'équipe de Huang *et al.*^[46] a étudié l'impact de différents paramètres sur le passage par précipitation d'un sel d'aluminium d'une boehmite à une alumine non mise en forme. En utilisant de l'ammoniac comme précipitant et en maintenant les autres conditions opératoires inchangées, ils ont montré, qu'une variation de pH de 7,0 à 10,8 peut faire varier le volume poreux de 0,24 à 0,77 mL.g⁻¹. De même, l'utilisation d'hydroxyde de sodium comme précipitant, avec des pH de 7,3 à 11,8 permet d'obtenir des volumes variant de 0,05 à 0,45 mL.g⁻¹. Le choix du précipitant n'est pas le seul facteur impactant. Le temps de maturation du précipité de boehmite l'est tout autant. Avec l'ammoniac comme précipitant à un pH de 10, toutes autres conditions identiques, des volumes poreux de 0,37 et 0,68 mL.g⁻¹ pour respectivement 1 et 30 jours de maturation ont été mesurés. Cette liste qui est très loin d'être exhaustive met en évidence qu'une variation, même faible, des conditions de synthèse d'une simple étape unitaire peut avoir de grandes conséquences sur la texture du solide final.

Dans le mode de synthèse de nos oxydes aluminiques, des cristallites élémentaires sont plus ou moins dispersées avant d'être agglomérées. La porosité trouve son origine dans le vide entre ces particules empilées.

I.3.3 POROSITÉ DES ALUMINES

I.3.3.1 PROPRIÉTÉS DES EMPILEMENTS COMPACTS D'OBJETS

Il existe de nombreuses études proposant des simulations d'empilement plus ou moins compact d'objets de différentes formes^[57]. Ces simulations ont de nombreuses variables parmi lesquelles ^[57-61]:

- La taille de la cellule où les objets sont empilés
- Les propriétés aux frontières de cette cellule (libre ou symétrique)
- La forme des objets
- La distribution en taille des objets
- Le mode d'apparition de ces objets (aléatoire ou depuis un bord de la cellule et se déplaçant)
- Le réarrangement possible
- Le recouvrement possible
- Le critère de convergence de la simulation

Des simulations géométriques ou des chemins de percolation permettent d'estimer les propriétés physiques des réseaux obtenus. Un empilement aléatoire d'objets répond généralement aux propriétés suivantes :

- L'espace moyen entre les éléments d'un réseau poreux est du même ordre de grandeur que la taille des particules constituant ce réseau^[58].
- La porosité associée à un empilement d'objets est généralement comprise entre 50 et 26 % pour des particules sphériques^[60] et peut atteindre 90 % pour des cylindres 64 fois plus longs que leurs diamètres^[59].

La taille des cristallites élémentaires peut être estimée par diffraction des rayons X. Morin dans ses travaux a étudié de nombreuses boehmites, dont les propriétés structurales et le diamètre moyen des pores déterminé par la méthode BJH sont répertoriées dans le Tableau I.5^[62].

Tableau I.5 : Propriétés des boehmites déterminées par diffraction des rayons X^[62]

Boehmites	ϵ (020)	ϵ (200)	ϵ (002)	Diamètre moyen des pores déterminé par la méthode BJH
	nm	nm	nm	nm
Plural SB3	3,18	10,32	11,54	5,4
THD	2,61	7,41	7,38	6,0
Pural TH60	6,27	10,52	14,73	14,2
Needles	9,20	11,33	19,12	28,5
Disperal HP14	11,85	11,17	17,66	32,9
Pural TH200	17,57	18,76	19,95	66,3

On remarque que les cristallites élémentaires de boehmites peuvent être de formes variées. Pour toutes ces cristallites, la dimension de la cristallite suivant la direction la plus petite (020) est au maximum quatre fois plus faible que le diamètre moyen des pores.

Les cristallites de boehmite sont morphologiquement proches de cylindres de rapport longueur sur diamètre compris entre deux et quatre. D'après les travaux de Zou, ces valeurs pour des cylindres correspondrait à des porosités comprise entre 40 et 45 %^[59]. On rappelle que la transformation de la boehmite en alumine est topotactique. Les caractérisations texturales estiment que la porosité totale des alumines est de l'ordre de 70 %^[62]. La porosité des alumines est donc bien supérieure aux porosités théoriques issues de l'empilement aléatoire d'objets. Il est donc possible que l'empilement dans les alumines soit aléatoire mais non dense.

I.3.3.2 ORGANISATION DU RÉSEAU POREUX

Les lois d'empilement aléatoires d'objets homogènes ne permettent pas d'expliquer la porosité très élevée de nos alumines. Il est possible de comprendre ce décalage en s'aidant d'études liées à la synthèse et à la caractérisation de ces supports.

À partir d'un même lot de cristallites élémentaires, il est possible de synthétiser des supports aluminiques dont les propriétés poreuses diffèrent. Morin^[62] dans ses travaux obtient des réseaux poreux différents en dispersant les boehmites dans des solvants différents. On peut voir sur la Figure I.13 que les distributions en taille des pores obtenues par porosimétrie par mercure sont très différentes selon le solvant utilisé : en présence d'un solvant organique une seconde porosité de plus grande taille apparaît :

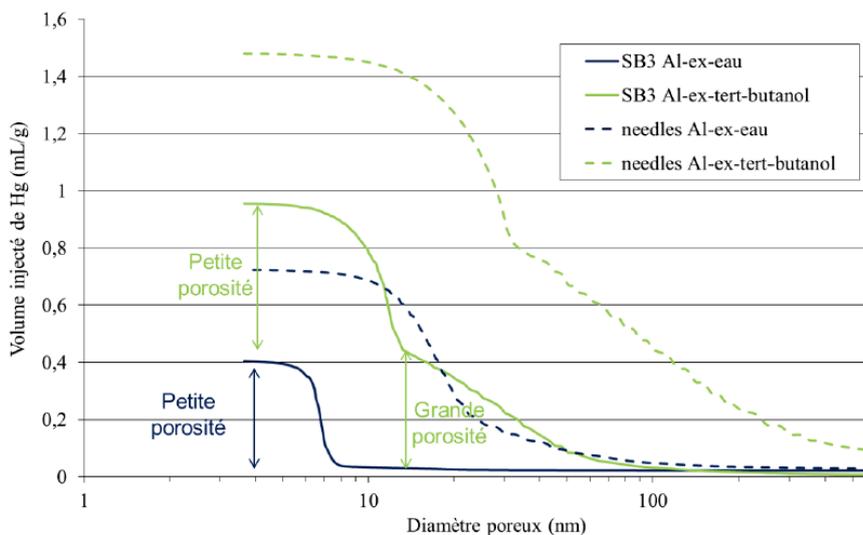


Figure I.13 : Répartitions poreuses mesurées par porosimétrie au mercure sur les alumines issues des boehmites Plural SB3 et needles, préparées avec de l'eau et du tert-butanol et mises en forme d'extrudé (ex)^[62]

Il est donc clair que la porosité des alumines n'est pas liée uniquement à la morphologie ou à la taille des cristallites, mais qu'il est possible de générer des organisations différentes selon la méthode de synthèse. Nous confirmons ainsi que la porosité des alumines n'obéit pas aux lois d'empilement simples décrites ci-dessus. Morin attribue la plus grande porosité à la formation et l'empilement d'agrégats selon le schéma suivant :

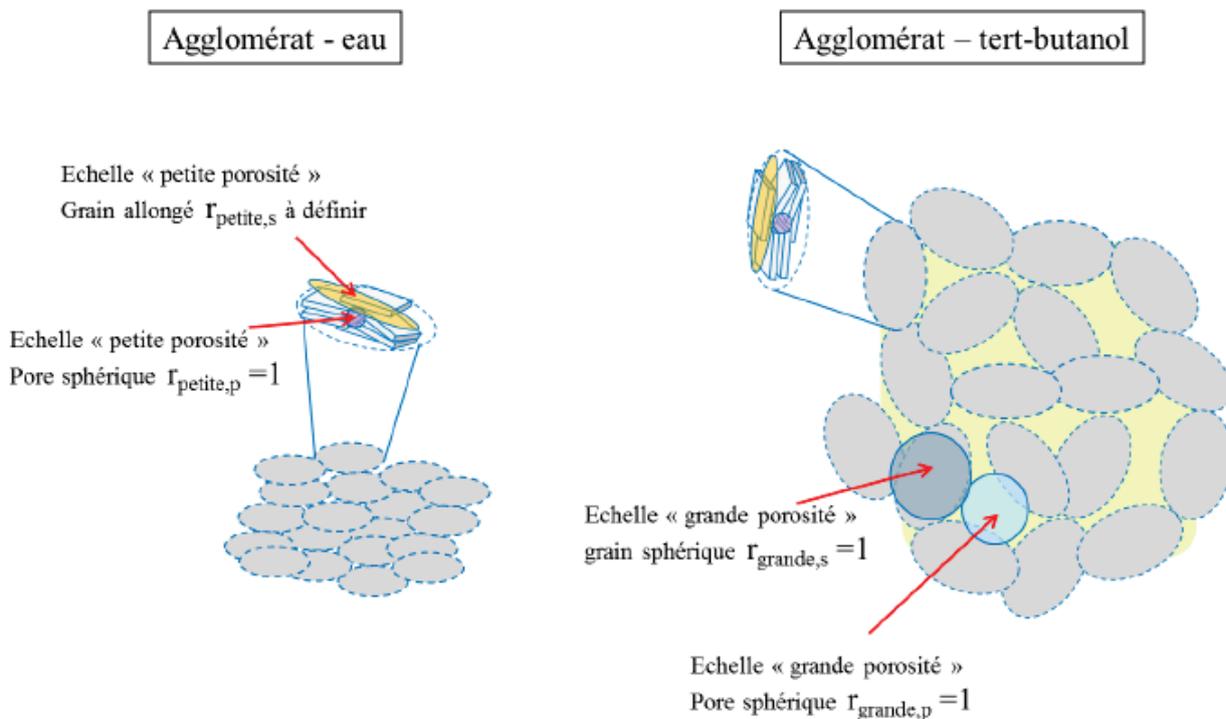


Figure I.14 : Représentation schématisques des deux échelles de porosité^[62]

Cette organisation du réseau poreux a aussi été observée dans les travaux de Weiland^[63]. La RMN du xénon permet de caractériser des matériaux ayant des tailles de pores des domaines micro et mésoporeux. La grande sensibilité du xénon permet de distinguer différents environnements. Lorsque la diffusion du xénon est suffisamment lente et que l'on observe autant de signaux que de types de pores, la RMN 2D-échange permet de quantifier les échanges entre les pores. Parmi les différentes alumines caractérisées dans les travaux de Weiland, une alumine bimodale a principalement retenu notre attention. Ces caractérisations texturales par isothermes d'azote sont les suivantes :

- Une surface de 224 m².g⁻¹.
- Une porosité de 0,62.
- Deux distributions de taille des pores dont les diamètres médians estimés par la méthode BJH sont centrées autour de 5,7 et 9,9 nm.

La Figure I.15 présente pour cette alumine les spectres RMN 2D-échange enregistrés à différents temps de mélange :

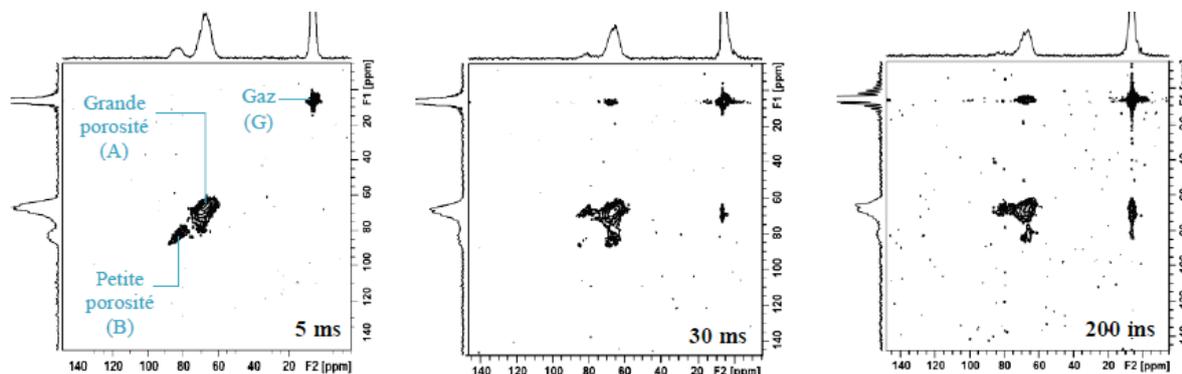


Figure I.15 : Spectres RMN 2D-échange pour un échantillon à porosité bimodale à différents temps de mélange

Ces spectres s'interprètent de la manière suivante. On distingue les pics de la diagonale, ces derniers correspondent à ceux observés sur les spectres à une dimension. Les pics hors-diagonale traduisent le passage d'atomes de xénon d'un domaine à un autre. L'intensité des signaux dépend du temps de mélange pendant lequel les atomes peuvent migrer d'un domaine à l'autre. L'intensité des signaux diagonaux diminue quand le temps de mélange augmente. Celle des signaux hors-diagonaux augmente tout d'abord, passe par un maximum puis, peut éventuellement diminuer à cause de la relaxation. Pour des matériaux à court temps de relaxation, les signaux disparaissent lorsque le temps de mélange est long.

On observe pour un temps de mélange faible (5 ms) que les atomes ont peu de temps pour diffuser. On retrouve le spectre à une dimension sur la diagonale du spectre 2D. Seuls les pics caractéristiques de deux domaines poreux dénommés petite (B) et grande (A) porosité ainsi que ceux du domaine gazeux (G) à l'extérieur des extrudés sont observables. Cela prouve l'absence d'un échange entre les trois environnements pour des temps de mélange courts. Pour des temps de mélange supérieurs (30 ms), on note l'apparition de pics hors-diagonaux entre le signal G et le signal A ainsi qu'entre les signaux A et B. En revanche, aucun pic de corrélation

n'est observable entre B et G. La porosité B ne serait donc pas connectée à l'extérieur. Le xénon ne peut y accéder que par l'intermédiaire de la porosité A.

D'après ces travaux, pour alumine à porosité bimodale, seul le domaine poreux de grande taille serait connecté avec la phase gazeuse. Pour atteindre le domaine contenant les pores les plus étroits, le réseau poreux constitué par la plus grande porosité doit être emprunté. Ces résultats sont en accord avec la proposition d'organisation du réseau poreux avancé par Morin^[62] et représenté sur la Figure I.14. On peut imaginer que l'empilement de cristallites élémentaires d'alumine en agrégats forme un premier réseau poreux et que l'accès à ce réseau nécessite de passer par le réseau poreux situé entre ces agrégats.

Ces interprétations de hiérarchisation de la porosité des alumines ont récemment été complétées par les travaux de Forman *et al.*^[64]. Par microscopie par balayage ils ont observé des particules et des agrégats dans des alumines. Ces résultats les ont amenés à estimer par RMN à Gradient de Champ Pulsé (RMN-PFG) du ¹H et ¹³C les coefficients d'autodiffusion du *n*-heptane dans ces deux entités. En faisant varier le temps de diffusion, ils montrent que le temps de diffusion à l'intérieur des agrégats serait supérieur au temps de diffusion entre les agrégats.

I.3.4 IMPACT DES PROPRIÉTÉS TEXTURALES SUR L'ACTIVITÉ DES CATALYSEURS

La phase active d'un support d'hydrotraitement est constituée de sulfures métalliques dispersés sur un support poreux. L'imprégnation de la phase active entraîne des modifications plus ou moins importantes des propriétés texturales^[65]. La surface BET et le volume poreux sont souvent rapportés à la masse de solide, aussi l'augmentation de la densité avec l'imprégnation de la phase active est pour beaucoup dans la diminution de la surface BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et du volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Si l'on ramène ces grandeurs massiques à des grandeurs volumiques, l'imprégnation des catalyseurs d'hydrotraitement n'entraîne généralement que de faibles diminutions de la surface volumique ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) et de la porosité ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$). De son côté, le diamètre poreux diminue de l'ordre de grandeur d'une monocouche de phase active^[66], comme nous le verrons dans le chapitre II. On considère donc généralement les propriétés texturales du catalyseur comme étant fortement dépendante de la texture du support initial. Bien entendu, certaines propriétés du solide tel que son acidité peuvent être totalement modifiées par l'imprégnation de la phase active.

En régime chimique, plus la phase active est dispersée, plus l'activité est importante^[12]. Une surface spécifique importante permet de déposer la phase active sous la forme la plus dispersée possible^[44]. Ainsi, la meilleure manière d'améliorer l'activité globale, outre l'utilisation d'une phase plus active, passe par l'augmentation de la surface spécifique. Cependant, le diamètre poreux peut lui aussi être extrêmement impactant sur l'activité globale :

- Dans le cas où les tailles des molécules sont supérieures aux diamètres de certains pores, les molécules ne peuvent pas accéder à une partie du solide. On parle de porosité inaccessible. Les molécules ne pouvant pas atteindre la phase active située dans cette porosité, cette dernière

devient inutile pour la réaction. Pour les réactions d'hydrotraitement utilisant des supports aluminiques, ces phénomènes sont principalement observés pour les molécules les plus volumineuses telles que les asphaltènes ou celles contenant des métaux.

- Si les molécules ont accès à toute la porosité du solide, la taille des pores aura une influence sur le régime de diffusion des molécules. Nous présenterons ces aspects dans la partie 4 de ce chapitre, consacrée au transfert de matière. Pour l'hydrotraitement des coupes pétrolières légères et intermédiaires, l'accessibilité de la totalité de la porosité est généralement acquise.

L'accessibilité n'est cependant pas une constante. Lors des réactions d'hydrotraitement, les températures élevées provoquent la rupture de liaisons et entraînent la formation de radicaux. En se recombinaient, ils forment de plus gros radicaux, qui passent ensuite à l'état solide à partir d'une certaine taille et constituent le coke (carbone + impuretés). Ce coke se dépose petit à petit sur le catalyseur et bouche sa porosité. Le dépôt de coke va donc diminuer la quantité de sites accessibles et par conséquent réduire l'activité catalytique. Outre le coke, dans les réactions d'hydrodémétallation, les métaux sont eux aussi captés par le catalyseur contrairement aux hétéroéléments tel que le soufre convertit en H₂S.

De nombreux travaux ont étudié l'influence du diamètre moyen des pores selon les réactions que l'on souhaite promouvoir, on peut citer ceux d'Ancheyta *et al.* par exemple [67]:

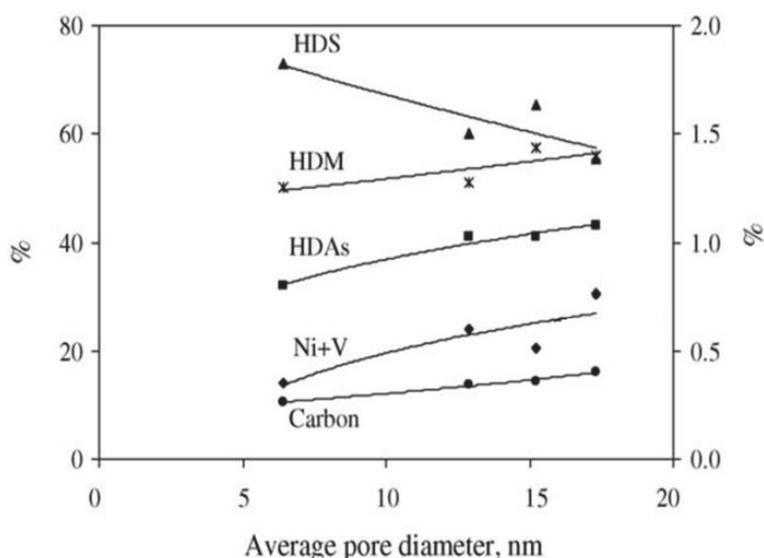


Figure I.16 : Effet du diamètre moyen des pores sur la conversion d'un pétrole Maya lourd après 60 h de réaction et une déposition de métaux et de carbone

Ancheyta *et al.* n'ayant pas précisé si les tests avaient eu lieu à iso quantité de phase active par réacteur, les résultats donnés ne peuvent être interprétés que qualitativement. On remarque que l'activité en HDS diminue quand le diamètre moyen des pores augmente. Quant aux réactions d'HDM et d'hydrodésasphalténisation (HDAs), elles augmentent avec le diamètre moyen des pores. L'HDS nécessite des catalyseurs avec une importante surface spécifique car la dispersion de la phase active doit être maximale. Cependant à iso volume poreux, l'augmentation du diamètre poreux se fait généralement au détriment de la surface spécifique^[46] donc

de l'activité. Pour les réactions d'HDM et d'HDAs, l'accessibilité des sites actifs prime, c'est pourquoi des pores plus larges améliorent l'activité.

On retiendra donc que la texture idéale d'un catalyseur dépend principalement de la charge et des réactions visées. La surface spécifique doit être maximale pour garantir une bonne dispersion de la phase active et assurer une surface d'échange suffisante avec les réactifs. Néanmoins, les pores doivent être de taille suffisante pour garantir l'accessibilité des molécules. C'est pourquoi des petits pores et des surfaces élevées conviendront plutôt aux distillats légers (des molécules relativement petites ne comportant aucun métal). Dans le cas de l'hydrotraitement de coupes plus lourdes, telles que les distillats sous vide (DSV), on privilégiera les distributions bimodales avec des pores plus grands. Enfin, des supports multimodaux peuvent être spécifiquement utilisés dans le cas de l'hydrotraitement des résidus sous vide. Ces derniers offrent une structure poreuse spécialement désignée pour accroître l'accessibilité, c'est le cas des catalyseurs de structure type "bogue de châtaigne" qui permettent un dépôt des composés captés sans boucher la porosité.

I.4 LIT FIXE : TRANSFERT DE MATIÈRE

L'objectif de cette thèse est de caractériser le transfert de matière des DSV dans les catalyseurs d'hydrotraitement. La majorité des expériences seront réalisées en lit fixe. Dans cette partie, nous allons donc détailler l'ensemble des processus de transfert de matière ayant lieu dans ce type de réacteur.

I.4.1 LIT FIXE

On représente généralement un lit fixe comme constitué de deux niveaux de porosité correspondant à deux niveaux de résistance au transfert de matière (illustrés sur la Figure I.17) :

- Niveau du lit (phase extragranulaire) : le liquide et le gaz s'écoulent au travers du lit dans l'espace laissé libre entre les grains. Cet espace, occupé par la phase fluide extragranulaire, est caractérisé par la porosité du lit, porosité extragranulaire ou porosité interstitielle ε_i .
- Niveau du grain (phase intragranulaire) : le liquide diffuse dans le réseau poreux du catalyseur. Cet espace, occupé par la phase fluide intragranulaire est associé à la porosité du catalyseur ε_p .

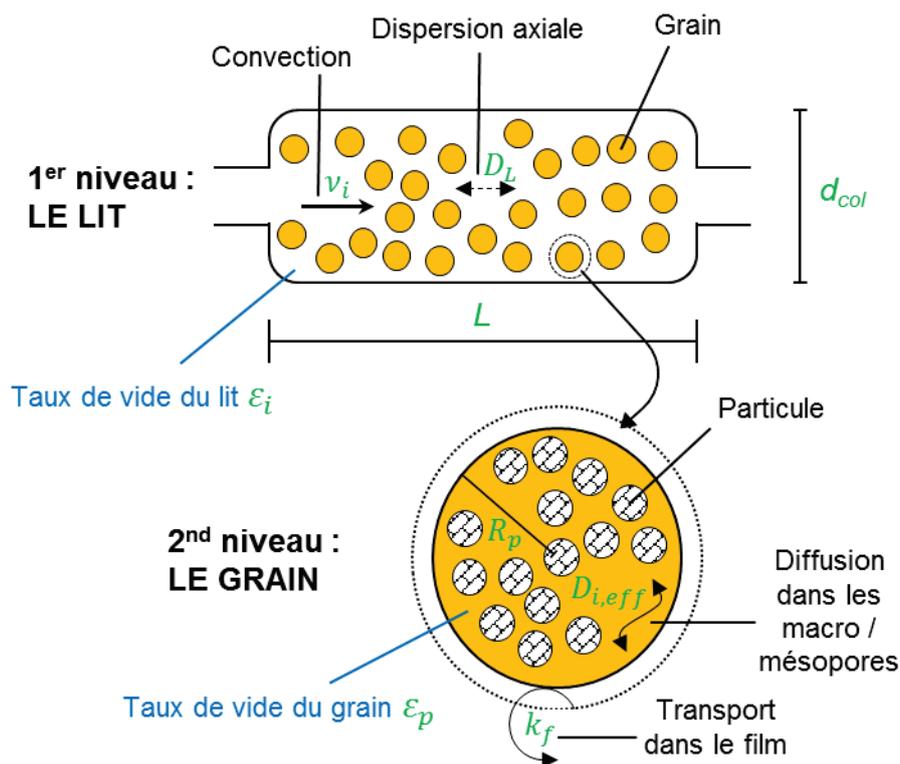


Figure I.17 : Les différents niveaux de porosité du lit fixe et les résistances au transfert de masses associées.

Adapté de Jolimaitre^[68]

- L : Longueur totale du lit (m)
 d_{col} : Diamètre du lit (m)
 R_p : Rayon des grains dans le réacteur (m)
 v_i : Vitesse interstitielle de la phase fluide dans le lit ($m \cdot s^{-1}$)

D_L : Dispersion axiale dans le lit ($m^2.s^{-1}$)

k_f : Coefficient de transfert de matière à la surface du grain ($m.s^{-1}$)

$D_{i,eff}$: Coefficient de diffusion effectif au sein de la structure poreuse ($m^2.s^{-1}$)

Nous allons maintenant détailler le transfert de matière dans les différents niveaux de porosité.

I.4.2 TRANSFERT DE MATIÈRE ET ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE DANS LES NIVEAUX DE POROSITÉ

I.4.2.1 BILAN DE MATIÈRE DANS LA PHASE FLUIDE EXTRAGRANULAIRE

L'hydrodynamique dans les lits fixes a été le sujet de nombreuses études^[69]. Les bilans de matière en phase extragranulaire ne se différencient, en général, les uns des autres que sur la représentation de la dispersion axiale et radiale. Le terme dispersion axiale est utilisé pour décrire l'action combinée de différents phénomènes. Afin de les illustrer, nous allons nous intéresser au parcours d'un groupe de molécules entrant dans un réacteur à un instant t . Brièvement après l'injection, ces molécules occupent un volume infime. Dans le cas où le flux convectif serait idéal, les molécules constituant ce groupe sortiraient en même temps du réacteur. On parle de réacteur piston parfait. Cependant, les molécules occupant ce nuage sont soumises à différents phénomènes qui vont accélérer ou ralentir certaines molécules par rapport au groupe. L'élargissement du nuage de molécules est la conséquence de trois phénomènes^[70] :

- Le transfert de matière par diffusion moléculaire.
- La diffusion turbulente.
- La non-uniformité du profil de vitesse dans le réacteur, qui peut être la conséquence de la forme et de l'empilement des objets dans la colonne.

Ces différentes notions sont davantage développées dans la partie I.5.4.2

Deux modes de représentation prédominent lors de l'étude de l'écoulement dans les lits fixes :

- Le modèle piston avec dispersion axiale.
- Le modèle de Réacteurs Ouvert Parfaitement Agités Continus en série. La dispersion axiale est liée au nombre de réacteurs nécessaires pour représenter l'écoulement dans la colonne.

Le modèle de l'écoulement piston peut tenir compte de la dispersion en ajoutant au terme représentant l'écoulement piston un terme diffusif. Dans ce cas, l'expression générale du bilan de matière pour un composé i , en phase extragranulaire pour une tranche de colonne perpendiculaire à l'écoulement moyen s'écrit^[71] :

$$\frac{\partial C_i^f}{\partial t} = - \frac{\partial(v_i \cdot C_i^f)}{\partial z} + D_L \frac{\partial^2 C_i^f}{\partial z^2} - \frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i} \cdot \alpha_p \cdot N_i^s$$

(1) (2) (3) (4)

Équation I.6 : Bilan matière en phase extragranulaire pour un écoulement piston avec dispersion axiale

Condition limites en $z = 0$: égalité des flux :

$$v_{i(z=0^+)} \cdot C_{i(z=0^+)}^f \cdot D_L \frac{\partial C_i^f}{\partial z} \Bigg|_{z=0^+} = v_{i(z=0^-)} \cdot C_{i(z=0^-)}^f$$

Équation I.7 : Condition limites en $z=0$

Condition limites en $z = L_{col}$: le gradient est nul :

$$\frac{\partial C_i^f}{\partial z} \Bigg|_{z=L_{col}} = 0$$

Équation I.8 : Condition limites en $z=L_{col}$

C_i^f : Concentration du composé i dans la phase fluide extragranulaire ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

α_p : Surface externe d'échange du grain (m^{-1}) égale à $3/R_p$ pour des grains sphériques de rayon R_p

N_i^s : Densité de flux molaire du constituant i à la surface du grain ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

(1) : terme d'accumulation

(2) : terme convectif

(3) : terme dispersif

(4) : terme d'échange entre la phase extragranulaire et la phase poreuse

I.4.2.2 BILAN DE MATIÈRE DANS LES MACRO/MÉSOPORES

Une fois à l'intérieur du solide, la convection est généralement supposée négligeable. La force motrice générée par l'adsorption et la réaction sur les sites actifs n'étant pas suffisamment importante pour générer de la convection. Dans ce cas, seule la diffusion dans la phase fluide est limitante et il est possible de négliger la contribution de la diffusion de surface. Le bilan de matière s'écrit alors pour un adsorbant homogène, en géométrie sphérique pour un composé i :

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial(r^2 \cdot N_i^p)}{\partial r} = \varepsilon_p \cdot \frac{\partial C_i^p}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \cdot \frac{\partial q_i}{\partial t}$$

Équation I.9 : Bilan matière dans les macro-mésopores pour un adsorbant homogène

Condition limites en $r = 0$: symétrie sphérique au centre du grain :

$$\frac{\partial N_i^p}{\partial r} \Bigg|_{r=0} = 0$$

Équation I.10 : Condition limites en $r=0$

Condition limites en $r = R_p$: continuité des flux entre la phase externe et l'intérieur du solide :

$$\left. \frac{\partial N_i^p}{\partial r} \right|_{r=R_p} = N_i^s \quad \text{Équation I.11 : Condition limites en } r = R_p$$

N_i^p : Densité de flux molaire du constituant i dans le grain ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)

C_i^p : Concentration du composé i dans le grain ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)

q_i : Concentration du constituant i en phase adsorbée (mol adsorbée par m^3 de solide)

La résistance au transfert de matière dans les macro-mésopores est, en général, représentée par deux résistances en série :

- La résistance dans le film externe.
- La résistance à l'intérieur des macro-mésopores.

La résistance dans le film externe représente la résistance entre la phase fluide et la surface des particules, on peut la représenter à l'aide d'un modèle de film. L'importance de cette résistance diffusionnelle dépend de l'épaisseur de la couche stationnaire, qui est elle-même dépendante des conditions hydrodynamiques et donc du procédé. En considérant que la surface des particules est entourée par une pellicule de fluide stagnant où le transfert de matière ne peut avoir lieu que par diffusion moléculaire, on peut généralement exprimer ce flux par une relation du type :

$$N_i^s = -k_f \cdot (C_i^f - C_i^p|_{r=R_p}) \quad \text{Équation I.12 : Flux dans le film externe}$$

k_f : Coefficient de transfert de matière externe à la surface du grain ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

Pour la résistance à l'intérieur du solide, en supposant l'unique phénomène de transfert dans le grain comme étant la diffusion, le flux à l'intérieur des pores est décrit par une relation de Fick :

$$N_i^p = -D_{i,eff} \cdot \frac{\partial C_i^p}{\partial r} \quad \text{Équation I.13 : Flux à l'intérieur du grain}$$

$D_{i,eff}$: Coefficient de diffusion effectif au sein de la structure poreuse ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)

I.4.2.3 ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE (ADSORPTION)

L'adsorption^[68,72] est un processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat, viennent se fixer à la surface d'un solide appelé adsorbant. Ce phénomène exothermique est dû à l'existence de forces d'interaction entre le solide et les molécules. Il s'agit d'un phénomène réversible ou non et la nature des interactions diffère selon le couple adsorbat/adsorbant :

- Lorsque les forces inter-moléculaires mises en jeu sont relativement faibles, de nature électrostatique ou de van der Waals, on parle de physisorption. Ce type d'adsorption est faiblement énergétique, rapide et réversible.

- À contrario, on parle de chimisorption, lorsque l'adsorption s'accompagne par la création d'une liaison chimique. Le phénomène est, dans ce cas, fortement énergétique, lent et difficilement réversible, voire irréversible.

Dans le cadre de notre étude, seule la physisorption nous intéresse.

Les isothermes d'adsorption expérimentales sont généralement modélisées à l'aide de relations théoriques basées sur des lois thermodynamiques. Il existe dans la littérature de nombreux modèles thermodynamiques (Langmuir, BET, Eley-Rideal, Freundlich, van der Waals, statistique...)^[72]. Dans cette partie, nous allons nous contenter de présenter la loi linéaire, qui est la loi d'équilibre la plus simple à utiliser, ainsi que le modèle de Langmuir, un des modèles les plus utilisés.

Lorsque le phénomène d'adsorption est linéaire, on peut relier les concentrations en phases fluide et en phase adsorbée selon la relation suivante :

$$q_i = K_i \cdot C_i \quad \text{Équation I.14 : Adsorption linéaire}$$

q_i : Concentration du constituant i en phase adsorbée ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)

K_i : Constante d'équilibre

Le modèle de Langmuir décrit une adsorption monomoléculaire et s'écrit de la manière suivante :

$$\theta_i = \frac{q_i}{q_{m,i}} = \frac{b_i \cdot C_i}{1 + b_i \cdot C_i} \quad \text{Équation I.15 : Modèle de Langmuir}$$

θ_i : Taux de recouvrement de l'adsorbant en constituant i

$q_{m,i}$: Concentration adsorbée à saturation ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)

b_i : Coefficient thermodynamique de Langmuir ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)

Le modèle de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes :

- Les sites d'adsorption, dont la répartition sur la surface est uniforme, sont tous identiques et capables de recevoir chacun une seule molécule adsorbée.
- Les interactions latérales sont négligées. Chaque site peut se vider et se remplir indépendamment du degré d'occupation des sites adjacents.
- Les molécules se fixent sur les sites d'adsorption, les molécules sont donc localisées et l'enthalpie d'adsorption demeure constante quel que soit le taux de recouvrement.

La courbe représentative du modèle de Langmuir est analogue à une isotherme de type I (Figure I.10). L'équation de Langmuir a l'avantage d'être d'une grande simplicité. Elle est cependant souvent inadaptée pour trois raisons principales :

- Les surfaces réelles sont hétérogènes, les sites d'adsorption ne sont donc pas énergétiquement identiques.

- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligées alors qu'elles sont du même ordre de grandeur que celles mises en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- L'attraction exercée par le substrat au-delà de la première couche est négligée. L'isotherme ne peut donc rendre compte de l'adsorption multicouche donnant lieu aux isothermes les plus fréquemment rencontrées (de type II à VI).

Dans cette partie, nous avons examiné différentes manières de représenter le transfert de matière et l'adsorption. Cependant, les mécanismes de diffusion dans un milieu poreux n'ont pas encore été abordés. Le mécanisme va dépendre de la nature des molécules diffusantes et de leurs interactions avec les milieux poreux, comme nous allons le voir dans le prochain paragraphe.

I.4.3 RÉGIMES DE DIFFUSION

Le transfert de matière dans un milieu poreux est la conséquence de collisions d'une molécule considérée avec d'autres molécules et les parois du solide. En fonction des propriétés physiques et géométriques du système, différents mécanismes de diffusion sont possibles^[73], comme illustré sur la Figure I.18 :

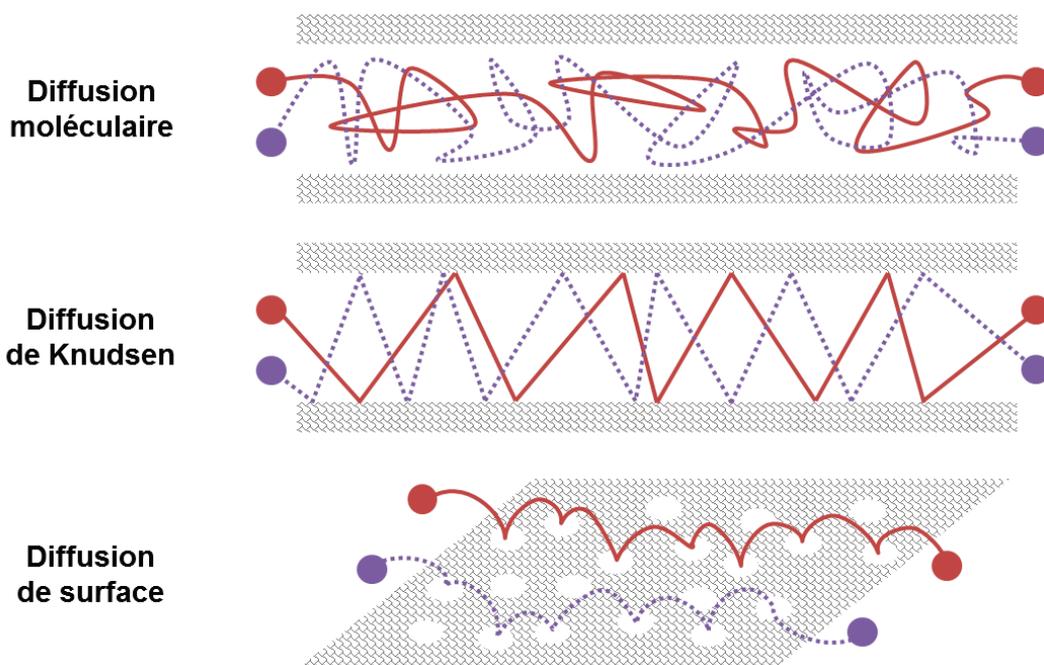


Figure I.18 : Représentation des différents régimes de diffusion^[73]

La diffusion moléculaire et la diffusion de Knudsen décrivent la diffusion des molécules en phase fluide dans les pores :

- Lorsque la résistance au flux de matière dans un milieu poreux provient de la collision entre les molécules, le régime de diffusion dans les pores a lieu par diffusion moléculaire, comme pour une phase fluide sans solide. Le solide apporte seulement une contrainte sur le fluide, ce régime de diffusion sera détaillé dans le point suivant.

- Dans le cas d'un gaz, les molécules sont relativement espacées. Dans ce cas, les collisions avec les parois des pores peuvent être plus fréquentes qu'entre les molécules elles-mêmes. Ce qui provoque une diminution du coefficient de diffusion effectif. On parle de régime de diffusion de Knudsen. Dans le cas d'un liquide, les interactions entre les molécules sont trop nombreuses et ce régime n'est pas possible^[74].

L'interaction entre le solide et les molécules diffusantes peut être à l'origine d'un phénomène de diffusion en phase adsorbée appelée diffusion de surface. Entre les états soluté et adsorbat, la molécule peut passer par une énergie intermédiaire ne permettant pas sa désorption mais le passage d'un site d'adsorption à l'autre^[75]. La diffusion de surface est un processus activé dont la dépendance vis-à-vis de la température est décrite par une équation de forme Arrhenius. Lorsque les pores sont du même ordre de grandeur que les molécules, les molécules sont plus ou moins physiquement liées à la surface. On parle alors de régime de diffusion configurationnelle. Dans ce régime de diffusion, le transfert des molécules a uniquement lieu par diffusion de surface.

Le transfert de matière dans un milieu poreux peut se faire selon les trois régimes décrits ci-dessus. Le régime dominant est fonction des propriétés physiques du milieu et principalement du rapport entre le diamètre des pores d_p et le diamètre des molécules d_m . L'influence de ce rapport sur les différents régimes de diffusion est représentée schématiquement sur la Figure I.19 inspirée de Kärger *et al.*^[76] :

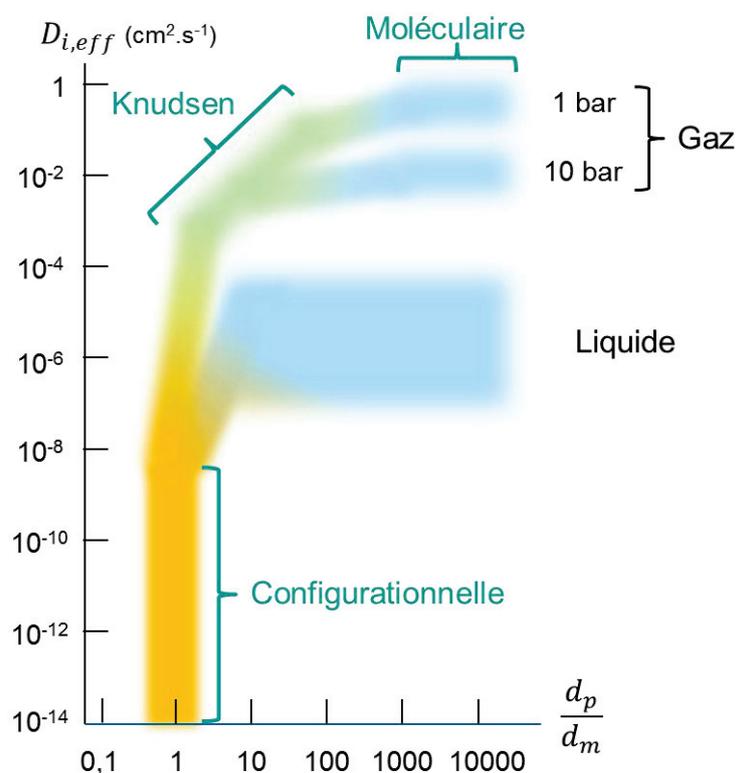


Figure I.19 : Diagramme schématisant la variation de la diffusion en fonction du rapport entre le diamètre des pores d_p et le diamètre des molécules d_m ^[76]

Les frontières entre les différents régimes de diffusion ne sont pas clairement établies et sont dépendantes des systèmes. Dans certains systèmes, on utilisera une combinaison des différents régimes de diffusion. Pour une phase liquide dans un solide, le régime de diffusion de Knudsen n'étant pas possible, le processus de diffusion se fera par diffusion moléculaire et/ou diffusion de surface.

Lorsque la taille des pores est grande devant la taille des molécules, on considère généralement la diffusion de surface comme négligeable devant la diffusion moléculaire. En étudiant la diffusion d'1-octène dans une alumine de diamètre moyen de pore de 32 nm, par RMN-PFG, Weber *et al.*^[77] ont, par exemple, montré un facteur 100 d'écart entre les coefficients de diffusion de ces deux régimes. Cependant, la diffusion de surface n'est pas toujours négligeable devant la diffusion moléculaire. Vuuren *et al.*^[78] ont étudié en fonction de la température, l'adsorption et la diffusion sur des silices-alumines de la pyridine en phase liquide diluée dans l'heptane. L'augmentation de la température de 30 à 60 °C a entraîné pour deux silices une diminution du coefficient de diffusion de 50 %. En théorie, les coefficients de diffusion moléculaire et de surface augmentent tous les deux avec la température. En revanche, l'augmentation de la température diminue la quantité de pyridine adsorbée. Si la diffusion effective est liée à la quantité de pyridine adsorbée, la diffusion de surface n'est pas négligeable.

Dans le cas d'une γ -alumine mésoporeuse utilisée en hydrotraitement, le diamètre moyen des pores est supérieur à 6 nm. Dans la partie 1.4, nous avons estimé que la valeur du rayon moléculaire d'une molécule représentative de DSV est d'environ 0,6 nm. Aussi, pour un DSV, les hydrocarbures sont de taille environ 5 fois inférieure au diamètre moyen des pores. Le régime de diffusion le plus probable en l'absence d'interactions fortes reste la diffusion moléculaire avec une possible contribution de la diffusion de surface. Nous allons maintenant décrire le régime de diffusion moléculaire.

I.4.4 DIFFUSION MOLÉCULAIRE

Dans le régime de diffusion moléculaire, la résistance au transfert de matière se fait au travers des collisions entre les molécules, comme pour une phase fluide. Le solide induit seulement une contrainte à cette phase fluide selon deux facteurs. Le premier est le taux de vide accessible ε_p à la phase fluide externe dans le solide. Le second facteur, appelé tortuosité, a pour effet de diminuer la vitesse globale de transfert. Le coefficient de diffusion effectif dans le cas d'un régime de diffusion moléculaire s'écrit :

$$D_{i,eff} = D_m \cdot \frac{\varepsilon_p}{\tau}$$

Équation I.16 : Coefficient de diffusion effectif

D_m : Coefficient de diffusion moléculaire ($m^2 \cdot s^{-1}$)

τ : Tortuosité

Les différents paramètres de ce régime de diffusion peuvent être estimés, selon la méthodologie suivante :

- Le coefficient de diffusion moléculaire D_m peut être mesuré par différentes méthodes expérimentales, telles que la diffusion dynamique de la lumière ou la RMN-PFG. Ce coefficient de diffusion moléculaire peut aussi être estimé via de nombreuses corrélations (voir ci-dessous).
- La tortuosité ne peut pas être mesurée par une méthode directe. Cependant, dans le cas d'un régime de diffusion moléculaire, la mesure du coefficient de diffusion effectif $D_{i,eff}$ pour une phase fluide ayant un coefficient de diffusion moléculaire D_m connu permet l'obtention de ce que nous appellerons coefficient diffusif du matériau (CDM) :

$$CDM = \frac{D_{i,eff}}{D_m} = \frac{\varepsilon_p}{\tau}$$

Équation I.17 : Coefficient diffusif du matériau (CDM)

- Pour un solide dont la porosité peut être évaluée, par exemple à l'aide des méthodes de caractérisation texturale développées dans la partie I.3.1, la tortuosité peut être estimée.

Le coefficient de diffusion moléculaire ne dépend que de la phase fluide. De nombreuses corrélations permettent d'estimer les coefficients de diffusion moléculaire d'un soluté A infiniment dilué dans un solvant B^[79]. Les coefficients de diffusion varient avec la température, que l'on soit en phase liquide ou gazeuse. Ces corrélations sont pour la plupart semi-empiriques et issues de l'équation de Stokes-Einstein reliant le coefficient de diffusion d'une particule sphérique de soluté de rayon R_A à la viscosité dynamique du solvant η_B :

$$D_m = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_B \cdot R_A}$$

Équation I.18 : Équation de Stokes-Einstein

k_B : Constante de Boltzmann $\approx 1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹

η_B : Viscosité dynamique du solvant B (kg.m⁻¹.s⁻¹)

Généralement, les corrélations issues de l'équation de Stokes-Einstein présentent une incertitude d'environ 10 % dans des conditions proches de celles utilisées pour leurs développements.

Wilke et Chang ont introduit dans l'équation de Stokes-Einstein d'autres paramètres relatifs à l'encombrement stérique des molécules du soluté et du solvant ainsi qu'un facteur d'association du solvant ϕ_{WC} pour le développement de leur équation^[80].

$$D_m = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\phi_{WC} \cdot M_B)^{1/2} \cdot T}{\eta_B \cdot V_A^{0,6}}$$

Équation I.19 : Corrélation de Wilke et Chang

V_A : Volume molaire du soluté A (m³.mol⁻¹)

M_B : Masse molaire du solvant B (g.mol⁻¹)

ϕ_{WC} : Coefficient d'association du solvant

Le facteur d'association vaut 1,0 dans le cas de liquide non-associé et 2,6, 1,9 et 1,5 pour respectivement l'eau, le méthanol et l'éthanol. Dans leurs travaux, les auteurs précisent que cette corrélation est utilisable pour des solutions aqueuses ou des solvants de viscosités faibles. L'erreur moyenne reportée en testant 251 systèmes soluté-solvant ayant une masse molaire inférieure à 200 g.mol⁻¹, avoisine les 10 %.

Une autre corrélation pour l'estimation du coefficient de diffusion moléculaire est proposée par Tyn et Calus^[81]. Par rapport à la corrélation de Wilke et Chang, celle-ci prend en compte l'influence de tension de surface des molécules :

$$D_m = 8,93 \cdot 10^{-8} \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\frac{1}{6}} \cdot \left(\frac{Par_B}{Par_A}\right)^{0,6} \cdot \frac{T}{\eta_B} \quad \text{Équation I.20 : Corrélation de Tyn et Calus}$$

V_B : Volume molaire du solvant B ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

$Par_{(A;B)}$: Parachors du soluté A ou du solvant B, avec : $Par_{(A;B)} = V_{(A;B)} \cdot \gamma^{1/4}$ ($\text{g}^{1/4} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1/2}$)

γ : Tension de surface ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)

L'utilisation de la corrélation de Tyn et Calus génère des erreurs inférieures à 10 % par rapport aux résultats expérimentaux. Elle ne doit pas être appliquée à des solvants de viscosité supérieure à 20 mPa.s.

Des corrélations assez similaires ont été proposées par Hayduk et Minhas^[82]. Elles améliorent l'estimation du coefficient de diffusion moléculaire dans le cas de solutions aqueuses, de solutions polaires ou non, ou dans le cas des paraffines linéaires. Dans notre étude, c'est cette dernière qui va nous intéresser :

$$D_m = 13,3 \cdot 10^{-8} \frac{T^{1,47} \cdot \eta_B \left(\frac{10,2}{V_A}\right)^{-0,791}}{V_A^{0,71}} \quad \text{Équation I.21 : Corrélation de Hayduk et Minhas dans le cas de } n\text{-paraffines}$$

Cette corrélation a été développée à partir de résultats obtenus pour des n -paraffines de 5 à 32 atomes de carbone diffusant dans des solvants paraffiniques contenant entre 5 et 16 atomes de carbone. Une erreur moyenne de 3,4 % vis-à-vis des valeurs expérimentales est reportée.

Une dernière corrélation développée par Scheibel^[83] va nous intéresser. Elle a été développée pour estimer la diffusion de larges solutés dans des solvants constitués de plus petites molécules. Cette corrélation est principalement employée lors de la diffusion d'entités de volumes molaires très différents.

$$D_m = \frac{T}{\eta_B} \cdot \frac{8,2 \cdot 10^{-8}}{V_A^{1/3}} \cdot \left(1 + \left(\frac{3 \cdot V_B}{V_A}\right)^{2/3}\right) \quad \text{Équation I.22 : Corrélation de Scheibel}$$

Ces corrélations semi-empiriques sont valables dans des conditions expérimentales (température, pression, soluté et solvant) proches de celles où elles ont été obtenues. Il est nécessaire de vérifier leur validité dans les conditions expérimentales retenues, avant d'en choisir une pour estimer un coefficient de diffusion moléculaire.

I.4.5 TORTUOSITÉ ET POROSITÉ

I.4.5.1 NOTIONS DE TORTUOSITÉ

La tortuosité est un paramètre utilisé dans beaucoup de domaines tels que la catalyse hétérogène, la géologie, mais aussi la médecine. Elle donne une représentation de la distance parcourue dans un milieu par la

mesure du temps moyen qu'a mis une molécule à le traverser. La communauté scientifique n'est pas toujours d'accord sur la définition et l'utilisation de la tortuosité, deux définitions dominent :

- Géométriquement, la tortuosité est le rapport entre le chemin moyen parcouru par la molécule à travers le réseau par rapport à la ligne droite. La tortuosité ne dépend donc que de la porosité et de la structure poreuse.
- En comparant le rapport de la densité de flux de matière sur la force motrice de diffusion (FMD) en présence de solide (τ_{eff}) et sans solide (τ_0) de la manière suivante^[84] :

$$\left(\frac{J}{FMD}\right)_{eff} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \cdot \left(\frac{J}{FMD}\right)_0$$

Équation I.23 : Relation de Barrande *et al.* pour définir la tortuosité

Pour le régime de diffusion moléculaire, cette définition est équivalente à l'équation du régime de diffusion moléculaire. Cependant, cette équation peut également être appliquée pour un processus diffusif qui n'est pas de la pure diffusion moléculaire. La tortuosité ne pouvant être mesurée par des caractérisations analytiques classiques, bien souvent elle devient un paramètre ajustable dans les modèles de transfert de matière, ce qui parfois englobe sous le terme de tortuosité beaucoup de phénomènes tels que la contribution de la diffusion de surface, l'influence de la taille des molécules, de la porosité accessible, etc. Cependant, dans le cas du régime de diffusion moléculaire, la tortuosité mesurée se rapproche de la définition géométrique et elle ne dépend que de la porosité du réseau et de son organisation.

La tortuosité peut être mesurée à partir du temps caractéristique de diffusion, via des méthodes microscopiques, telles que la PFG-NM^[85] ou des méthodes macroscopiques, comme la chromatographie inverse^[86]. Ces méthodes seront présentées dans la dernière partie de ce chapitre bibliographique, consacrée à la mesure des propriétés de transfert de matière.

I.4.5.2 RELATIONS ENTRE LA POROSITÉ ET LA TORTUOSITÉ

Dans la littérature, de nombreux milieux poreux modèles permettent d'estimer la tortuosité à partir de la porosité^[57] : des systèmes les plus simples, comme le réseau de percolation dans un empilement de billes^[87], aux plus complexes, tels que des fractales dans un milieu aléatoirement formé^[88]. Les systèmes obtenus reposent sur des hypothèses sur la forme du réseau poreux. Toutes les relations entre la porosité et la tortuosité présentent trois contraintes communes :

Le chemin parcouru par une molécule dans un solide est au moins aussi long qu'en absence de solide :

$$\tau \geq 1$$

Équation I.24 : 1^{ère} contrainte sur τ

En absence de solide, la phase fluide n'est plus contrainte :

$$\lim_{\varepsilon_p \rightarrow 1} \tau = 1$$

Équation I.25 : 2nd contrainte sur τ

La diffusion de la phase fluide ne peut avoir lieu à l'intérieur de la phase solide :

$$\lim_{\varepsilon_p \rightarrow 0} \tau = \infty$$

Équation I.26 : 3^{ème} contrainte sur τ

Ces contraintes ne tiennent pas compte de l'organisation du réseau poreux^[57] qui prend davantage d'importance lorsque la porosité est faible. Plus la porosité est faible, plus l'agencement des différents éléments de porosité, et non leurs formes, sera impactant. C'est pourquoi les corrélations que nous allons présenter estiment des tortuosités assez différentes pour une porosité faible et des valeurs bien plus proches lorsque la porosité augmente.

Les premiers milieux poreux modèles étudiant l'influence d'un milieu poreux sur la diffusion effective ont été des suspensions d'objets simples. Maxwell s'est intéressé à l'empilement de sphères de même taille et Rayleigh à des cylindres de longueur infinie^[89]. Les mêmes objets, mais pouvant se chevaucher, ont été étudiés respectivement par Weissber^[90] et Tomadakis *et al.*^[91]. Outre les empilements d'objets, des relations peuvent aussi être obtenues par des simulations de diffusion dans des réseaux poreux eux aussi simulés^[92]. Une dernière relation théorique développée par Wakao *et al.* est assez couramment utilisée, elle considère la tortuosité comme l'inverse de la porosité^[93,94]. Toutes ces relations théoriques sont complétées par des relations empiriques dépendantes d'un ou de plusieurs paramètres ajustables^{[95][90]}. Le Tableau I.6 répertorie les systèmes théoriques ou expérimentaux et les relations entre porosité et tortuosité associés qui sont ensuite représentées Figure I.20 :

Tableau I.6 : Milieux poreux et relations entre porosité et tortuosité

Système	Type de relation	Relation	Référence
Sphères		$\tau = \frac{3 - \epsilon_p}{2}$	[89]
Cylindres de longueur infinie		$\tau = 2 - \epsilon_p$	[89]
Sphères imbriquées		$\tau = 1 - \frac{1}{2} \cdot \ln \epsilon_p$	[90]
Cylindres de longueur infinie imbriqués	Théorique	$\tau = 1 - \ln \epsilon_p$	[91]
Réseaux de pores simulés		$\tau = \frac{\epsilon_p}{1 - (1 - \epsilon_p)^{\frac{1}{3}}}$	[92]
Pavés droits		$\tau = \frac{1}{\epsilon_p}$	[93]
Sédiments		$\tau = \epsilon_p + 3,79 \cdot (1 - \epsilon_p)$	[95]
Grains fins de sédiments	Empirique	$\tau = 1 - 2,02 \cdot \ln \epsilon_p$	[90]

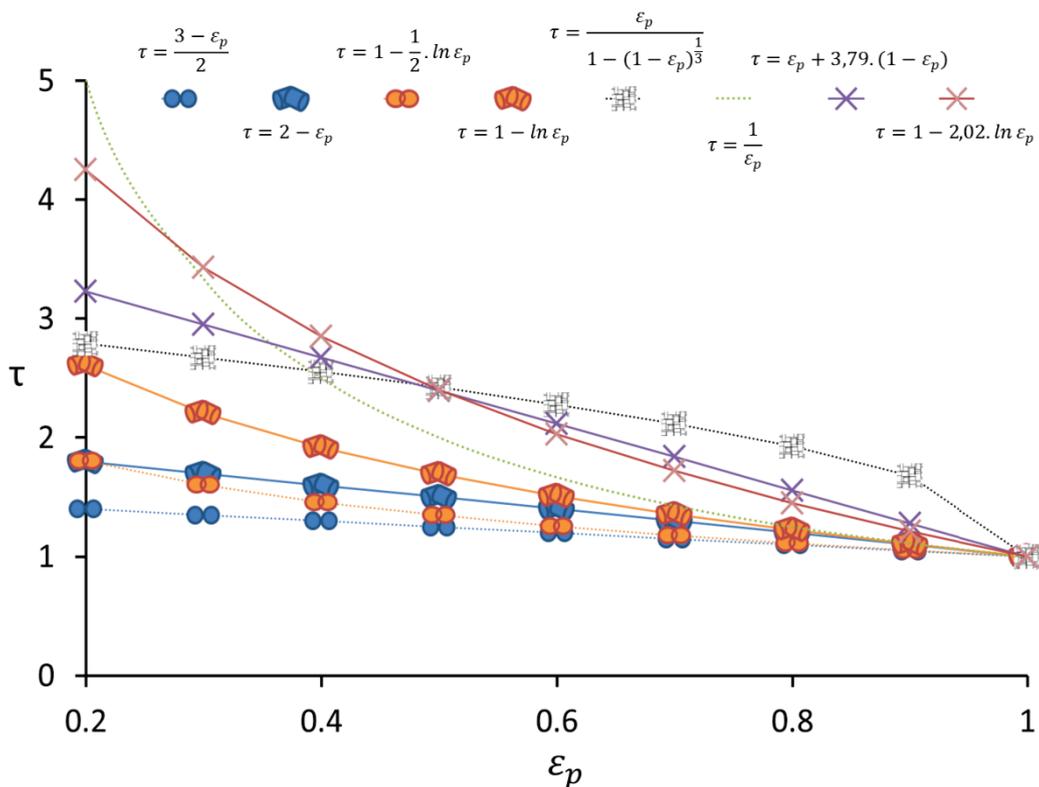


Figure I.20 : Tortuosité en fonction de la porosité selon les relations du Tableau I.6

L'alumine qui est au cœur de notre étude est synthétisée par l'empilement de cristallites donnant lieu à des agrégats. L'agencement plus ou moins aléatoire de ces objets est gouverné par les conditions de synthèse. Dans le cas d'empilements aléatoires, les relations présentées ci-dessus mettent en avant que pour des porosités

comprises entre 0,4 et 0,8 les valeurs de tortuosité associées devraient être comprises entre respectivement 2,85 et 1,1. Dans la littérature, on trouve pourtant pour des alumines de même porosité des valeurs de tortuosité allant de 8,7 à 2,1^[96].

I.4.6 RÉGIME DE DIFFUSION CONFIGURATIONNELLE

Le concept de tortuosité a été initialement utilisé pour décrire la diffusion dans des solides macroporeux pour lesquels le régime de diffusion est uniquement moléculaire. Des résultats expérimentaux montrent que, pour ces systèmes, cette approximation est généralement vérifiée et les valeurs de tortuosité obtenues sont donc cohérentes. L'extension de ce concept aux mésopores est questionnable, mais en l'absence d'alternative, cette approche a été largement adoptée^[76].

Dans le cas du régime de diffusion moléculaire, le rapport entre la diffusion effective et le coefficient de diffusion moléculaire doit être constant. Cependant, si les molécules sont du même ordre de grandeur que la porosité, ou possèdent des interactions particulières avec le solide, des variations apparaissent. Il serait plus rigoureux d'imputer ces différences à un second régime de diffusion, tel que la diffusion de surface. Contrairement à la diffusion moléculaire, il n'existe pas de corrélations permettant d'estimer la diffusion de surface, car ce régime de diffusion dépend des interactions entre les molécules et la surface. C'est pourquoi on trouve dans la littérature des auteurs préférant inclure ces phénomènes dans le paramètre tortuosité. Nous définirons cette tortuosité particulière comme la tortuosité effective τ^* . Cette tortuosité effective peut, par conséquent, devenir variable. La littérature recense au moins trois phénomènes distincts, illustrés sur la Figure I.21, pouvant expliquer ces écarts^[97] :

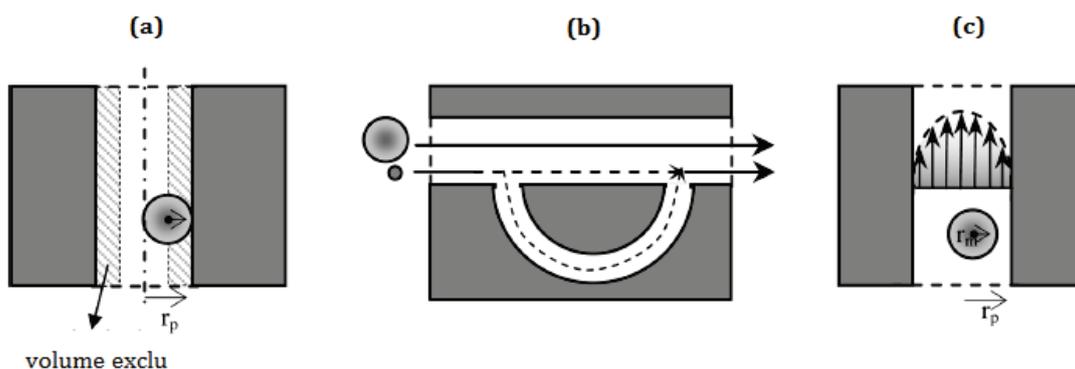


Figure I.21 : (a) Encombrement stérique ; (b) Dépendance de la tortuosité vis-à-vis de la taille des pores ; (c) Friction entre les molécules et les parois du pore^[97]

- (a) L'encombrement stérique peut entraîner une diminution de la porosité ε_p . Lorsque la taille de la molécule augmente le centre de cette molécule se retrouve plus éloigné des parois et la porosité accessible diminue.

- (b) Un phénomène plus subtil est associé à la tortuosité et à la taille des molécules. Le réseau poreux observé par une molécule est influencé par la taille de celle-ci. Par exemple, comme décrit sur la Figure I.21.b, une molécule plus grosse n'aurait pas accès à tous les pores et plus la molécule est grosse et plus la quantité de pores inaccessibles pourrait augmenter. C'est pourquoi l'augmentation de la taille d'une molécule pourrait parfois entraîner la diminution de la tortuosité apparente^[98].
- (c) Certaines études font intervenir un facteur de friction de la molécule avec les parois des pores et expliquer une diminution du coefficient de diffusion effectif. Le modèle le plus utilisé est celui proposé par Renkin^[99].

Wernert *et al.*^[97] ont étudié l'influence de la taille de la molécule qui diffuse dans un milieu poreux. Les coefficients de diffusion moléculaire de polymères de différentes tailles ont été mesurés par la diffusion dynamique de la lumière et analyse de dispersion de Taylor. Les coefficients de diffusion effectifs dans deux silices commerciales différentes ont été ensuite estimés. Pour expliquer leurs mesures, des modèles tenant compte de différents phénomènes liés à la taille des molécules (déterminée par la formule de Stokes-Einstein) tels que l'exclusion stérique, des phénomènes de friction et des variations de tortuosité effective en fonction de la porosité accessible ont été successivement ajoutés. La Figure I.22 montre la comparaison des évolutions des coefficients de diffusion effectifs en fonction du rapport du rayon des polymères sur le rayon des pores obtenus d'une part expérimentalement et d'autre part calculés en introduisant différents termes correctifs :

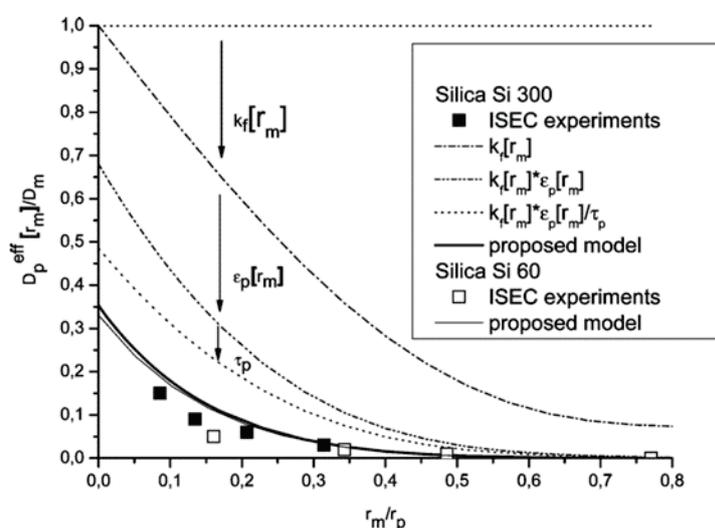


Figure I.22 : Coefficient de diffusion effectif obtenu expérimentalement et calculé en fonction du rapport entre le rayon des molécules et le rayon moyen des pores^[97]

L'introduction de la porosité et de la tortuosité du matériau diminue la valeur du coefficient de diffusion mais pas suffisamment pour expliquer les coefficients de diffusion effectifs mesurés. La correction par un coefficient de friction variant avec la taille des molécules élues améliore le modèle. Une évolution de la porosité avec le rayon des molécules a ensuite été prise en compte, sans parvenir toutefois à faire correspondre les diffusions effectives mesurées et théoriques. Les auteurs ont finalement inséré un modèle supplémentaire

reliant la tortuosité à la porosité accessible ϵ_p^* , pour lequel Gritti et Guiochon^[100] ont proposé l'équation suivante :

$$\tau^* = \epsilon_p^* + 1,5 \cdot (1 - \epsilon_p^*)$$

Équation I.27 : Équation de Gritti et Guiochon

L'application de cette équation par Wernert *et al.*^[86], couplée aux modifications précédentes, a permis de faire correspondre le modèle aux coefficients de diffusion effectifs mesurés. La diffusion de grosses molécules dans un milieu poreux ne peut pas être représentée par la diffusion moléculaire corrigée uniquement par les paramètres structuraux fixes. En effet, une valeur fixe de la tortuosité provoque une mauvaise estimation du coefficient de diffusion effectif lorsque le rayon des molécules s'approche de la taille des pores.

Un autre exemple de la littérature concerne l'évolution des coefficients de diffusion effectifs des asphaltènes dans les alumines. Les asphaltènes se trouvent principalement dans les résidus sous vide, mais aussi en très faible proportion (inférieure à 100 ppm pds) dans les distillats sous vide. Depuis une trentaine d'années, on trouve dans la littérature des études de cinétiques de diffusion des asphaltènes dans des supports poreux^[101]. La diffusion des asphaltènes est fortement dépendante de leur complexité structurale, de la température et de la distribution de la taille des pores du catalyseur. Elle n'est pas cohérente avec un régime de diffusion purement moléculaire. Ces résultats ont été montrés, par exemple, par Tayakout *et al.*^[102] dans des expériences où des asphaltènes dilués dans le toluène ont été mis en contact avec des supports d'alumine à pression atmosphérique et température ambiante. La disparition des asphaltènes de la phase extragranulaire a été mesurée via leur absorbance UV. Cette étude montre que la concentration initiale en asphaltènes joue un rôle important sur leur transport dans un milieu poreux comme représenté sur la Figure I.23 :

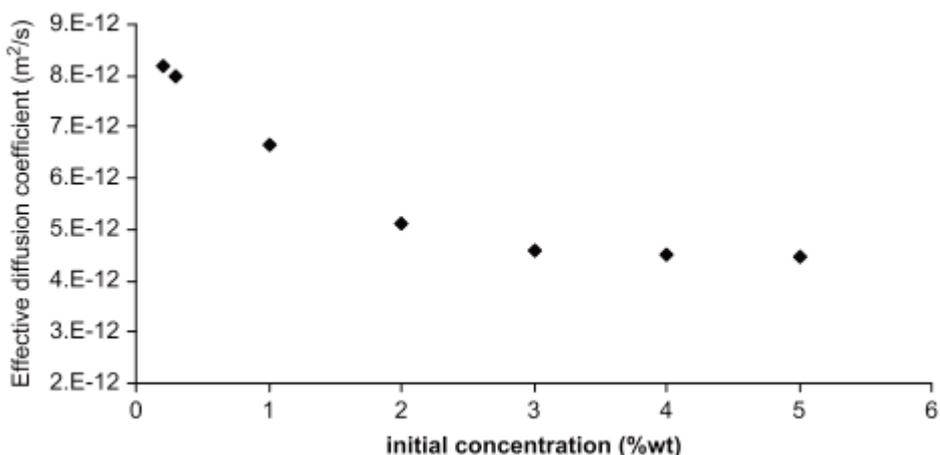


Figure I.23 : Coefficient de diffusion effectif final (régime permanent) en fonction de la concentration initiale^[102]

Jusqu'à une concentration de 3 % pds l'augmentation de la concentration initiale en asphaltènes s'accompagne d'une diminution du coefficient de diffusion effectif. Au-delà de cette concentration le coefficient de diffusion effectif ne varie plus car l'équilibre thermodynamique d'adsorption est atteint.

Le fait d'attribuer des valeurs de tortuosité, et donc un régime de diffusion moléculaire à des mécanismes diffusionnels présentant une rupture avec ce mécanisme, pourrait expliquer les importantes valeurs de tortuosités parfois reportées dans la littérature^[96].

À notre connaissance, l'étude expérimentale de la diffusion effective de distillats sous vide dans les milieux poreux n'est pas abordée dans la littérature, *a fortiori* dans les conditions de température et de pression d'hydrotraitement. On a estimé que les molécules modèles de DSV pourraient être 5 fois plus petites que la taille des pores de certaines aluminés utilisées pour les catalyseurs d'hydrotraitement. Ainsi, le régime de diffusion moléculaire est probablement majoritaire. Cependant, on ne peut pas prévoir si l'interaction des molécules de DSV avec le solide ne pourrait pas, comme pour les asphaltènes, impliquer une variation du coefficient de diffusion effectif.

I.5 CARACTÉRISATION EXPÉRIMENTALE DU TRANSFERT DE MATIÈRE

Les phénomènes diffusifs, qu'ils soient de transport ou d'autodiffusion, peuvent être estimés par de nombreuses méthodes microscopiques ou macroscopiques. Parmi ces méthodes, trois ont principalement retenu notre attention. La RMN-FPG, l'utilisation de réaction catalytique en régime diffusionnel interne et la chromatographie inverse. Ces méthodes s'intéressent à des domaines différents et devraient nous permettre d'améliorer la compréhension des phénomènes diffusifs en hydrotraitement de DSV. C'est pourquoi ce dernier point du rapport bibliographique présente ces méthodes.

I.5.1 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Le transfert de matière dans un milieu poreux est étudié via différentes méthodes parmi lesquelles :

- L'étude de molécules marquées appelées traceur.
- La mesure du transport diffusif.

La première catégorie peut être appliquée à des systèmes à l'équilibre, contrairement à la seconde. Il existe un grand nombre de techniques expérimentales appliquées à ces catégories de mesure. Le Tableau I.7 en récapitule certaines en les classant en fonction de l'échelle de mesure étudiée :

Tableau I.7 : Quelques méthodes de mesure de coefficients de diffusion dans un milieu poreux. Inspiré de Kärgler *et al.*^[76]

Méthode	Équilibre	Hors équilibre	
		Régime permanent	Régime transitoire
Macroscopique (grain)	Cinétique d'adsorption/désorption de traceurs	Perméation de membranes	Réaction catalytique en diffusion limitante Chromatographie inverse
Mésoscopique (micromètre)	Microscopie infrarouge de traceurs Suivi par fluorescence	Perméation de membranes	Microscopie infrarouge
Microscopique (nanomètre)	RMN à Gradient de Champ Pulsé (RMN-PFG)		Microscopie à contraste interférentiel

Les résultats obtenus entre les méthodes dites macroscopiques et microscopiques peuvent être très différents. Les méthodes microscopiques sont basées sur la mesure de phénomènes physiques ayant lieu au niveau moléculaire. Les méthodes macroscopiques sont, en revanche, plus globales et effectuent des moyennes sur un ensemble de variables.

De plus, les mesures par autodiffusion et par transport diffusif entraînent une différence dans l'expression du rapport entre la diffusion moléculaire et la diffusion effective et donc de la tortuosité. Lors d'une mesure par un flux de matière, comme c'est le cas en chromatographie inverse, la correction par la porosité accessible est

nécessaire pour ne pas inclure de flux dans la partie solide. En revanche, lors d'une mesure par déplacement carré moyen, comme c'est le cas en RMN-PFG, cette correction n'a pas lieu puisque les molécules sont déjà dans la porosité accessible^[103].

I.5.2 RMN À GRADIENT DE CHAMP PULSÉ

Les techniques de RMN à gradient de champ permettent d'estimer les propriétés de transfert de matière et les interactions de molécules diffusantes dans un support poreux. On utilise les gradients de champ pour obtenir un marquage spatial de l'échantillon. Expérimentalement, on applique une suite d'impulsions de radiofréquence et de gradient de champ. L'atténuation du moment magnétique total dépend des mécanismes de relaxation et des déplacements des spins sondés pendant le temps de l'expérience. En pratique, une expérience se déroule en 4 étapes, illustrées sur la Figure I.24 :

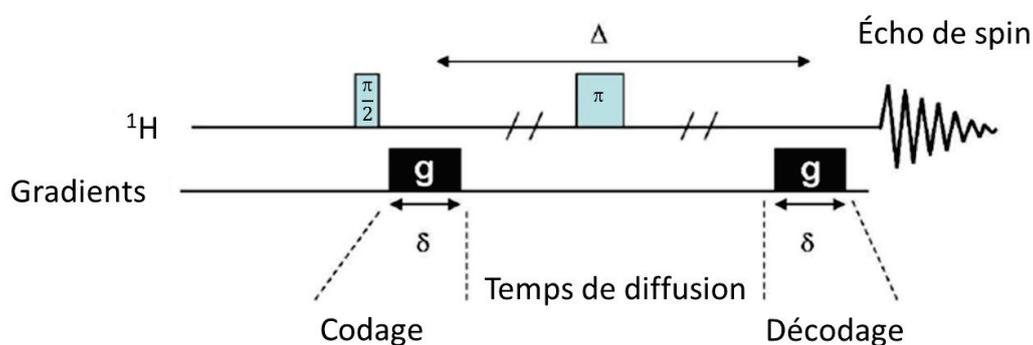


Figure I.24 : Séquence RMN-PFG – Écho de spin

- Pour s'affranchir de l'inhomogénéité du champ magnétique variant selon la direction z , une séquence RMN débute par une impulsion d'excitation à $\pi/2$ qui projette l'aimantation dans le plan transversal xy .
- Une première impulsion de gradient de durée δ est appliquée selon z , ce qui entraîne un déphasage spatial des spins (codage de l'information).
- On laisse diffuser les spins pendant un temps donné (Δ). Durant ce temps de diffusion on applique une impulsion π pour compenser la première impulsion de la séquence.
- On applique à nouveau une impulsion de gradient de même intensité et de même durée, consistant en un déphasage spatial inversé des spins (décodage de l'information).

Suite à cette séquence, on obtient un signal d'écho de spin. Plusieurs expériences sont réalisées en faisant varier le gradient. En l'absence de diffusion des molécules, l'intensité du signal RMN est inchangée. En revanche, si les molécules diffusent, on observe une atténuation de cette intensité qui peut être reliée au coefficient de diffusion.

Appliquées aux milieux poreux, ces séquences RMN permettent de caractériser directement la tortuosité en comparant l'autodiffusion des molécules en mouvement libre et restreint par le solide^[104]. L'approche de la diffusion par RMN-DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) consiste en l'obtention d'un spectre RMN à deux dimensions : le déplacement chimique en abscisse (information chimique) et le coefficient de diffusion en ordonnée (information physique). Cette technique permet de différencier les composés d'un mélange le long de l'axe de diffusion^[105]. Les conditions opératoires ainsi que l'obtention des coefficients diffusifs par RMN seront détaillées dans la partie II.3.2.1.

I.5.3 RÉACTION CATALYTIQUE EN DIFFUSION LIMITANTE

Lorsqu'une réaction catalytique est en régime diffusionnel interne, il est possible, sous certaines conditions, d'estimer le coefficient de diffusion effectif. Le module de Thiele ϕ est un nombre adimensionnel qui indique le processus limitant entre la diffusion des réactifs dans le grain et la cinétique chimique :

$$\phi = \sqrt{\frac{\text{Vitesse caractéristique de réaction}}{\text{Vitesse caractéristique de diffusion}}} \quad \text{Équation I.28 : Module de Thiele}$$

- Si la valeur du module de Thiele est faible, la limitation diffusionnelle est insuffisante pour limiter la cinétique de réaction. On considère donc que la concentration du réactif i dans le grain C_i^p est proche de la concentration à la surface du grain C_i^s . En l'absence de limitation externe, cette concentration est égale à la concentration dans la phase fluide C_i^f .
- Pour une valeur du module de Thiele élevée, la résistance diffusionnelle provoque un profil de concentration dans le grain et diminue la cinétique globale.

Dans le cas d'une réaction irréversible, isotherme, isobare, d'ordre 1, en régime permanent se déroulant dans un grain de catalyseur sphérique de rayon R_p , l'évolution de la concentration dans le grain peut être reliée au module de Thiele selon l'expression suivante^[106] :

$$\frac{C_i^p}{C_i^s} = \frac{\sinh(\phi \cdot (r/R_p))}{(r/R_p) \cdot \sinh(\phi)} \quad \text{Équation I.29 : Évolution de la concentration dans un grain sphérique en fonction du module de Thiele}$$

r : Coordonnée radiale dans le grain (m) avec $r = 0$ au centre du grain et $r = R_p$ à la surface du grain

La Figure I.25 illustre cette évolution de la concentration dans le grain en fonction des valeurs du module de Thiele :

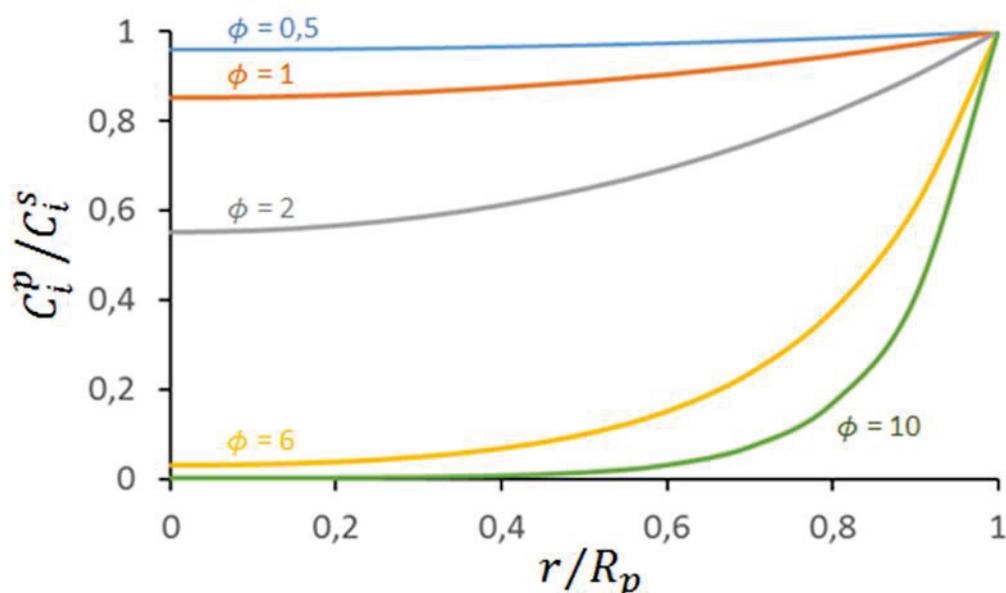


Figure I.25 : Effet du module de Thiele sur la concentration normalisée dans une particule sphérique pour une réaction d'ordre 1

On remarque que pour des valeurs faibles du module de Thiele, la concentration dans le grain est relativement constante. Pour des valeurs plus importantes, un profil de concentration dans le grain apparaît. Enfin, pour les valeurs du module de Thiele les plus élevées ($\phi \geq 10$), la concentration devient nulle avant d'atteindre le centre du grain, et le rayon utile participant à la réaction catalytique est donc inférieur au rayon total de l'objet.

Le module de Thiele est généralement utilisé pour déterminer si une réaction est soumise à des limitations diffusionnelles internes^[69]. Dans notre cas, nous allons l'utiliser pour connaître la proportion de rayon utile dans un grain de catalyseur. Si la totalité du grain est utile en diffusion, alors pour une réaction en régime diffusionnel et connaissant la constante cinétique apparente, il sera possible de déterminer un coefficient de diffusion effectif, comme nous le verrons dans le chapitre V.

I.5.4 CHROMATOGRAPHIE INVERSE LIQUIDE

I.5.4.1 PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La chromatographie inverse est généralement utilisée pour étudier la diffusion et l'adsorption de molécules dans les milieux poreux^[72,76,107,108]. Le terme inverse vient du fait que, contrairement à la chromatographie classique, on utilise un fluide de composition connue pour caractériser un solide. Elle est basée sur la réponse d'un matériau à une perturbation de la concentration.

Une colonne remplie de solide, initialement à l'équilibre avec un fluide^[72], subit une perturbation via une variation de la concentration de l'un des constituants. Cette perturbation peut être une impulsion ou un échelon, on parle dans ce dernier cas d'expérience de perçage. Le choix du type de perturbation dépend uniquement des

contraintes expérimentales, car les deux réponses contiennent exactement les mêmes informations. La perturbation se propage ensuite dans la colonne. Sa vitesse de progression dépend de la vitesse du fluide ainsi que de la quantité de produit adsorbé sur le solide. De cet échelon de concentration résulte un profil de concentration dans le lit. Les différentes résistances au transfert de matière vont disperser ce profil de concentration, comme illustré sur la Figure I.26. On appelle courbe de perçage l'évolution de la concentration moyenne au cours du temps mesurée à la sortie. Le perçage est terminé lorsque le front est complètement sorti du lit et que les concentrations à la sortie sont les mêmes qu'à l'entrée. Il est alors nécessaire de régénérer ou purger la colonne pour évacuer les molécules du solide si l'on souhaite l'utiliser de nouveau.

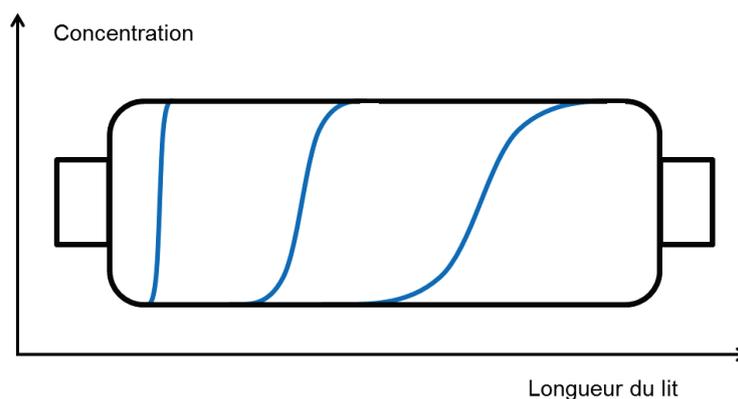


Figure I.26 : Évolution des concentrations moyennes dans le lit^[68]

La chromatographie inverse permet d'avoir accès facilement à la quantité adsorbée par le solide mais aussi aux différents volumes poreux. Ces quantités peuvent être calculées directement à partir des courbes expérimentales via des bilans de matière. En ce qui concerne les paramètres liés au transfert de matière, il faut préalablement écrire un modèle de la colonne pour procéder à leur estimation par comparaison entre le modèle et les expériences. Pour cela, il est nécessaire de résoudre les équations du modèle, puis de rechercher les paramètres qui minimisent l'écart entre la courbe expérimentale et la courbe théorique, c'est la méthode du modèle. Il est également possible d'utiliser des relations connues entre les deux premiers moments expérimentaux de la réponse et les paramètres recherchés, cette méthode est appelée méthode des moments.

Par rapport aux études réalisées principalement en phase gaz^[109,110], les modèles des fronts de concentration sont légèrement plus complexes en phase liquide. En phase gaz, la charge traverse un lit contenant initialement une molécule inerte très faiblement adsorbée. Dans ce cas, l'inerte ne rentre pas en adsorption compétitive. En phase liquide, la colonne est initialement saturée avec un solvant. Dans ce cas, les molécules de la charge doivent s'échanger avec les molécules de solvant. L'allure du front va dépendre de la facilité d'adsorption de la charge par rapport au solvant.

La littérature recense de nombreuses utilisations de la chromatographie inverse en phase liquide et surtout en phase gaz. Ces études ont lieu sur un grand nombre de molécules et de matériaux. Cependant, la plupart des molécules sondes utilisées sont en phase gaz et sur des matériaux microporeux, ce qui en fait des conditions très éloignées de l'hydrotraitement des distillats sous vide. Les travaux utilisant la chromatographie

inverse les plus proches de notre application sont ceux réalisés par Soukup *et al.*^[111]. Ils ont utilisé la chromatographie inverse en phase gaz du 1-benzothiophène sur différents supports et catalyseurs sous forme d'extrudés dont une alumine et des CoMo et CoMoS₂ supportés sur alumine. Cette publication estime pour ces solides des tortuosités comprises entre 7 et 9. Ces valeurs sont très élevées et il est possible que des phénomènes, tels que de la contribution du régime de diffusion de Knudsen, n'aient pas été pris en compte. Quoiqu'il en soit, ces travaux sont une première utilisation de la chromatographie inverse pour évaluer les phénomènes diffusifs dans des catalyseurs d'hydrotraitement.

I.5.4.2 ESTIMATION DES PARAMÈTRES DE TRANSFERT DE MATIÈRE

Les paramètres de transfert de matière peuvent être obtenus, lorsque l'adsorption est linéaire, par un modèle dynamique linéaire (MDL), comme la méthode des moments. Ou bien, lorsque l'adsorption n'est pas linéaire, par l'utilisation d'un modèle dynamique non linéaire (MDLN), aussi appelé méthode du modèle.

I.5.4.2.1 MÉTHODE DES MOMENTS

La méthode des moments est la plus couramment utilisée car la plus simple à mettre en œuvre^[109,112]. Les moments théoriques proviennent de modèles linéaires, ils sont applicables dans les cas où l'adsorption est négligeable ou lorsque l'isotherme d'adsorption est linéaire dans la gamme de concentrations appliquée. Expérimentalement, de petites variations de concentration autour d'un point d'équilibre doivent être mises en œuvre pour rester dans le domaine linéaire de l'isotherme. Dans ce cas, on peut écrire les fonctions de transfert des modèles associés et disposer des expressions théoriques des moments. Les moments généralement exploitables sont les deux premiers moments. Au-delà, l'impact du bruit sur les moments devient trop important pour pouvoir les exploiter.

I.5.4.2.1.1 APPLICATION À LA CHROMATOGRAPHIE

Lors d'une expérience de chromatographie inverse, on dispose de signaux qui sont la réponse à un échelon. On définit alors des moments statistiques pour caractériser les réponses. Le moment d'ordre n autour de l'origine, pour une réponse type échelon, est défini par l'équation suivante :

$$\mu_n = \int_0^{\infty} t^{n-1} \cdot \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) \cdot dt \quad \text{Équation I.30 : Moment d'ordre } n$$

$C(t)$: Concentration massique en sortie de colonne (mol.L⁻¹)

C_0 : Concentration massique dans la charge (mol.L⁻¹)

Le premier moment de la courbe représente le temps de rétention moyen de chaque constituant dans la colonne. Le second moment quantifie l'étalement du front de perçage ; on lui préfère généralement le second moment centré ou variance, définie pour un échelon comme étant :

$$\sigma^2 = 2 \cdot \mu_2 - \mu_1^2 \quad \text{Équation I.31 : Second moment centré}$$

Afin de mesurer uniquement les propriétés du solide, l'influence des volumes hors colonne se trouvant entre l'injection de la charge et le détecteur doit être prise en compte. Ces volumes doivent être caractérisés puisqu'ils contribuent aux moments totaux. Les volumes hors colonne sont mesurés en faisant des expériences de chromatographie inverse sans colonne^[69]. Le premier moment étant équivalent à un temps moyen de sortie, l'influence du volume hors colonne (V_{hc}) sur le premier moment total est une simple relation linéaire :

$$\mu_1 = \mu_{1\text{total}} - \mu_1 v_m$$

Équation I.32 : Influence du volume hors colonne sur le premier moment

Il en est de même pour le second moment centré :

$$\sigma^2 = \sigma_{\text{total}}^2 - \sigma^2 v_m$$

Équation I.33 : Influence du volume hors colonne sur le second moment centré

Les volumes hors colonne doivent être les plus petits possible. Il faut donc être vigilant, lors de l'élaboration d'un montage expérimental de chromatographie inverse, à choisir des éléments sans trop de volume. Généralement des conduits fins sont choisis, il faut toutefois faire attention à ne pas provoquer des pertes de charge trop importantes.

I.5.4.2.1.2 EXPRESSIONS THÉORIQUES DES MOMENTS

Des expressions théoriques pour les moments pour une colonne chromatographique incluant l'effet du film externe, une résistance au transfert dans les macro/mésopores et une adsorption à la surface du solide ont été proposées par Haynes et Sarma^[113]. Le modèle d'où proviennent les moments ne sera pas détaillé ici. Seules les hypothèses sont données :

- La température et la pression sont constantes.
- Il y a absence de réaction chimique.
- La vitesse de la phase fluide est constante.
- Les solides caractérisés sont sphériques
- Le coefficient de transfert de matière dans le film externe est constant.
- Le coefficient de diffusion effectif est constant.
- L'isotherme d'adsorption est linéaire.

Les Équation I.34 et Équation I.35 pour, respectivement, le premier moment et le second moment centré pour une perturbation de type échelon pour un matériau sans microporosité sont les suivantes :

$$\mu_1 = \frac{L}{v_i} \left(1 + \left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i} \right) \cdot K \right)$$

Équation I.34 : Expression du premier moment par Haynes et Sarma

$$\begin{aligned}\sigma^2 = & 2 \cdot \left(\frac{L}{v_i}\right) \cdot \left(\frac{D_L}{v_i^2}\right) \cdot \left(1 + \left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right) \cdot K\right)^2 \\ & + \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{L}{v_i}\right) \cdot \left(\frac{R_p}{k_f}\right) \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right) \cdot K^2 \\ & + \frac{2}{15} \cdot \left(\frac{L}{v_i}\right) \cdot \left(\frac{R_p^2}{D_{i,eff}}\right) \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right) \cdot K^2\end{aligned}$$

Équation I.35 : Expression du second moment centré par Haynes et Sarma

Où $K = (\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \cdot K_i)$

$D_{i,eff}$: Coefficient de diffusion effectif ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

K_i : Constante d'équilibre

Donnant lieu à l'équation suivante :

$$\frac{\sigma^2}{\mu_1^2} = 2 \cdot \frac{D_L}{v_i \cdot L} + \frac{v_i}{L} \cdot \left(\frac{R_p}{k_f} + \frac{1}{5} \frac{R_p^2}{D_{i,eff}}\right) \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{\left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right) \cdot K^2}{\left(1 + \left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right) \cdot K\right)^2}$$

Équation I.36 : Relation entre les moments

Directement du premier moment, on peut déterminer la somme des quantités adsorbées et la porosité explorée dans le solide. En faisant correspondre les seconds moments théoriques et expérimentaux il est possible d'obtenir les propriétés de dispersion axiale et de transfert de masse. Afin de déterminer les paramètres associés, les expériences doivent être conduites à différentes conditions. Généralement, on choisit de faire varier la vitesse interstitielle.

1.5.4.2.1.3 EXPLOITATION DES MOMENTS : HEPT ET ÉQUATION DE VAN DEEMTER

En chromatographie, de nombreux modèles existent avec plus ou moins d'hypothèses sur le transfert, l'écoulement et l'adsorption^[72]. Il est possible de représenter la colonne par une succession de plateaux théoriques. Le pouvoir de séparation de la colonne provient du fait que pendant son passage dans une colonne, une espèce adsorbable subit des échanges entre la phase mobile et la phase stationnaire. Ces successions d'équilibre peuvent être représentées par des « plateaux théoriques ». On définit la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) :

$$HEPT = \frac{L}{N}$$

Équation I.37 : HEPT

N : Nombre de plateaux de la colonne

Cette représentation permet d'obtenir la même relation que l'expression théorique des moments, soit :

$$HEPT = \frac{\sigma^2 \cdot L}{\mu_1^2} = 2 \cdot \frac{D_L}{v_i} + v_i \cdot \left(\frac{R_p}{k_f} + \frac{1}{5} \frac{R_p^2}{D_{i,eff}}\right) \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{\left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right) \cdot K^2}{\left(1 + \left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right) \cdot K\right)^2}$$

Équation I.38 : Expression de la HEPT

Plusieurs équations de la HEPT existent. Elles dépendent essentiellement de la corrélation utilisée pour la dispersion axiale. Elles diffèrent peu entre elles. Dans ce travail, l'équation de van Deemter sera utilisée car elle est la plus simple et la plus utilisée.

Van Deemter *et al.*^[114] ont proposé l'équation générale suivante reliant la HEPT aux caractéristiques physiques de la colonne et de la phase mobile :

$$HEPT = A_1 + \frac{A_2}{v_i} + A_3 \cdot v_i$$

Équation I.39 : Expression de la HEPT par van Deemter

- A_1 : Premier terme de l'équation générale de van Deemter (m)
 A_2 : Second terme de l'équation générale de van Deemter (m².s⁻¹)
 A_3 : Troisième terme de l'équation générale de van Deemter (s)

Ces deux dernières équations sont analogues pour une dispersion axiale admettant l'expression de l'Équation I.40. En négligeant les effets dus à la non-uniformité de l'empilement dans la colonne, deux mécanismes contribuent à la dispersion axiale : la diffusion turbulente et la diffusion moléculaire. Une approximation considère ces deux mécanismes comme additifs :

$$D_L = 2 \cdot \gamma_1 \cdot Rp \cdot v_i + 2 \cdot \gamma_2 \cdot D_m$$

Équation I.40 : Dispersion axiale

D'après l'équation formulée par van Deemter, trois facteurs, représentés par les 3 termes de l'Équation I.39, contribuent à l'élargissement des pics :

Le terme A_1 représente le phénomène dispersif (diffusion turbulente) et, ainsi, l'anisotropie de l'écoulement. Ce terme dépend de la taille et de la répartition des grains dans la phase stationnaire. En effet, la dispersion de l'échelon dépend des chemins que peuvent suivre les molécules durant l'élution, comme illustré Figure I.27. Les molécules de soluté arrivent en sortie de colonne à des instants différents. On note : $A_1 = 2 \cdot \gamma_1 \cdot Rp$ avec, d'après Ruthven^[72], $\gamma_1 \approx 0,5$.



Figure I.27 : Diffusion turbulente

Plus les grains sont fins, plus le remplissage est homogène, plus la contribution de A_1 est faible et plus l'efficacité de la colonne augmente.

Le terme A_2 traduit la dispersion du soluté dans la colonne due à la diffusion des molécules. Les molécules de soluté diffusent des régions les plus concentrées vers les plus diluées. On parle de diffusion longitudinale

comme représenté sur la Figure I.28 pour une injection impulsion. On note que : $A_2 = 2 \cdot \gamma_2 \cdot D_m$ avec, d'après Ruthven^[72], $\gamma_2 = 0,45 + 0,55 \cdot \varepsilon_i \approx 0,7$.

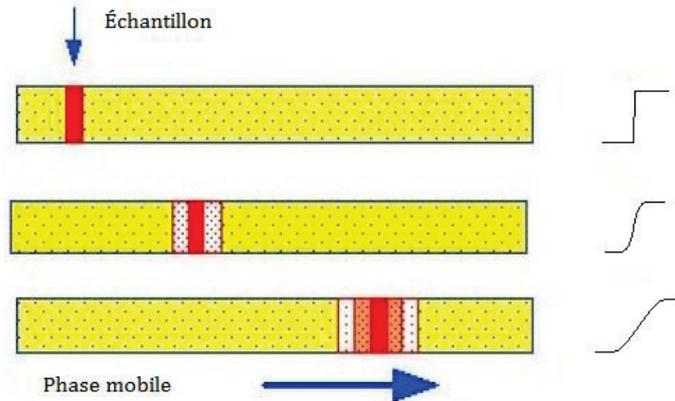


Figure I.28 : Diffusion longitudinale

Le dernier terme, A_3 , représente la résistance au transfert du soluté entre la phase mobile et le support. Durant le passage dans une colonne de chromatographie, les molécules de soluté sont constamment échangées entre les phases mobile et stationnaire. Ce transfert n'est pas instantané, les molécules de la phase mobile doivent atteindre l'interface et pénétrer dans la phase stationnaire dans laquelle leurs déplacements deviennent contraints par le réseau poreux. Par identification à partir de l'Équation I.38, on obtient l'expression de A_3 :

$$A_3 = \left(\frac{R_p}{k_f} + \frac{1}{5} \frac{R_p^2}{D_{i,eff}} \right) \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{\left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i} \right) \cdot K^2}{\left(1 + \left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i} \right) \cdot K \right)^2} \quad \text{Équation I.41 : Expression de } A_3$$

On appelle courbe de van Deemter, la courbe de l'Équation I.39 qui lie l'évolution de la HEPT en fonction de la vitesse interstitielle et des composantes A_1 , A_2 et A_3 :

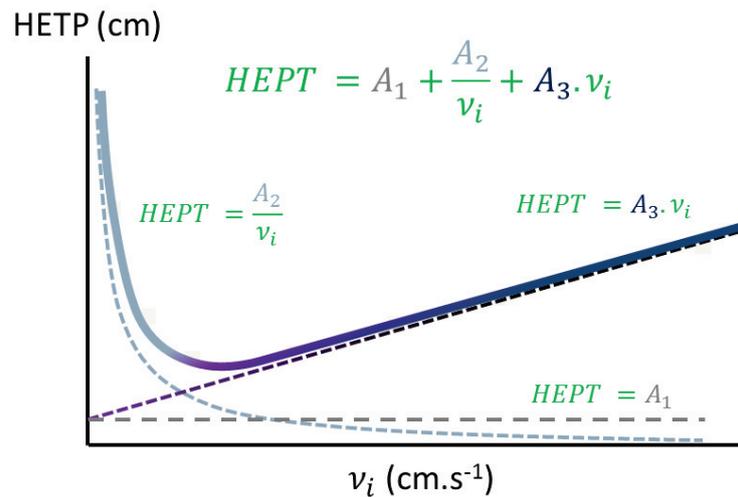


Figure I.29 : Courbe de van Deemter

De cette courbe de van Deemter, on observe une vitesse interstitielle optimale de la phase mobile, située au minimum de la courbe de van Deemter, pour laquelle l'efficacité de la colonne est maximale. L'étude des courbes de van Deemter permet d'obtenir les valeurs des différents coefficients A_1 , A_2 et A_3 , et ainsi de remonter en fonction des conditions expérimentales au rayon des grains, aux propriétés d'adsorption linéaire et aux coefficients de transfert de matière.

Pour les liquides, la dispersion axiale est dominée par la diffusion turbulente et la diffusion moléculaire est généralement négligeable^[76]. Ainsi, la courbe de l'évolution de la HEPT en fonction de la vitesse interstitielle est une fonction affine.

La méthode d'analyse des propriétés physiques et thermodynamiques d'une colonne par la méthode de van Deemter a été sujette à un nombre de critiques sur sa précision^[110]. La principale pour la caractérisation du transfert de matière en phase liquide est que l'analyse des courbes de van Deemter suppose une distribution uniforme de la phase liquide. La géométrie de la phase stationnaire doit donc être la mieux définie possible et les grains formant cette phase doivent avoir la même géométrie et le même rayon R_p .

I.5.4.2.2 MÉTHODE DU MODÈLE

La méthode du modèle est basée sur la comparaison entre la sortie du modèle et la sortie expérimentale (SM-SE). C'est la méthode d'estimation la plus utilisée, elle peut être représentée comme suit :

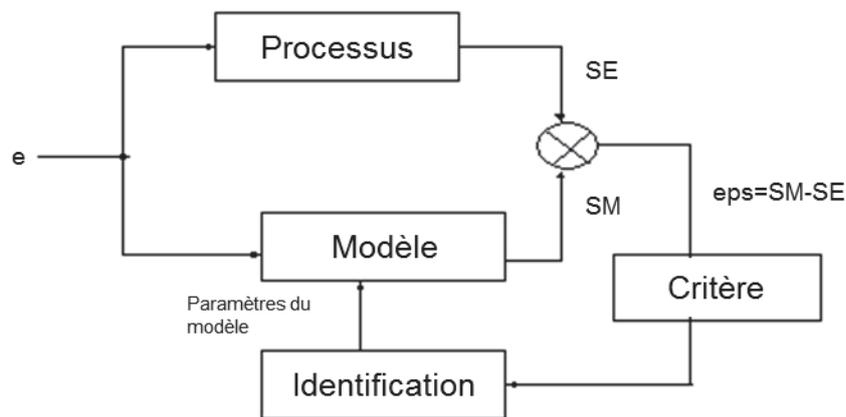


Figure I.30 : Représentation schématique de la méthode du modèle

On définit un critère qui est une distance d'état comme dans les moindres carrés :

$$Crit = \sum_{i=1}^n (SM(i) - SE(i))^2 = (SM - SE)^T (SM - SE) \quad \text{Équation I.42 : Critère}$$

Ce critère doit être minimisé pour pouvoir trouver les paramètres optimaux et ainsi avoir un comportement du modèle le plus proche possible de celui du système. Cette minimisation se ramène à un problème d'optimisation classique d'une fonction à plusieurs variables, c'est à dire trouver un point de l'espace paramétrique. Les outils nécessaires à la résolution de ce problème d'optimisation sont regroupés dans ce qu'on nomme les méthodes de descente.

I.6 BILAN DE LA SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Les distillats sous vide sont une coupe pétrolière particulièrement intéressante car une bonne conversion de cette dernière permettrait de répondre en partie à l'approvisionnement futur en carburants et dérivés pétroliers. Cette coupe contient des hétéroéléments et des espèces insaturées en forte proportion réduisant sa conversion et nécessitant donc un hydrotraitement préalable. Les réactions d'hydrotraitement pourraient être soumises à des limitations diffusionnelles importantes. Le régime de diffusion étant dépendant du rapport entre la taille des molécules et de la porosité, les tailles des molécules d_m composant la coupe DSV ont été estimées en prévision de la bibliographie consacrée au transfert de matière.

L'hydrotraitement, et plus particulièrement l'hydrodésulfuration des molécules de DSV, a été abordé dans le second volet bibliographique. Tout d'abord, nous avons décrit les différentes réactions d'hydrotraitement et mis en avant leur omniprésence dans une raffinerie. Très sommairement, nous nous sommes intéressés à la phase active des catalyseurs d'hydrotraitement. En choisissant de nous consacrer à la réaction d'hydrodésulfuration, nous avons rappelé la décomposition du cycle catalytique hétérogène en étapes élémentaires, avant de nous intéresser à la réactivité intrinsèque des molécules soufrées modèles. Ces points développés, nous avons pu conclure ce chapitre via deux études sur l'HDS de charges réelles de DSV. Une première en régime chimique et une seconde en régime diffusionnel. Ces études montrent l'existence de limitations diffusionnelles internes en hydrotraitement de DSV. Lorsqu'elles dominent, il est vain de chercher une meilleure phase active puisque ce sont les phénomènes physiques de diffusion qui sont limitants. L'amélioration de l'activité du catalyseur passe donc par la compréhension et l'amélioration des propriétés de diffusion interne. Ces processus diffusifs peuvent avoir lieu selon différents régimes développés dans la partie consacrée au transfert de matière. Mais avant d'aborder le transfert de matière et les phénomènes de diffusion intragranulaire, nous nous sommes longuement intéressés à l'alumine gamma, support utilisé en hydrotraitement.

L'alumine gamma est un support de catalyseur très largement utilisé dans l'industrie pour son coût faible, ses propriétés texturales et sa résistance mécanique. Elle est obtenue par transformation topotactique de la boehmite par calcination entre 450 et 800 °C. Les conditions de synthèse via la forme et l'empilement de cristallites élémentaires conditionnent l'agencement du réseau. L'organisation du réseau a un impact sur la diffusion et l'activité car elle influe sur les propriétés texturales. La surface spécifique, par exemple, doit être importante pour avoir une phase active la plus dispersée possible. Cependant, l'augmentation de la surface spécifique se fait généralement au détriment du diamètre des pores d_p . Si le rapport d_p/d_m approche 1, les molécules rencontrent une résistance pour atteindre les sites actifs et la réactivité catalytique diminue. Cette diminution de l'accessibilité des sites actifs fait qu'en fonction de l'application des textures particulières seront favorisées. Finalement, nous avons conclu la partie consacrée à l'alumine gamma en présentant deux études récentes. Ces études montrent l'existence d'une organisation entre au moins deux niveaux de porosité dans les alumines. Elles contredisent donc la classification de l'alumine comme un adsorbant homogène vis-à-vis de la cinétique de diffusion.

Les réactions d'hydrotraitement se déroulent généralement en lit fixe où elles peuvent être limitées par l'activité chimique ou la diffusion des espèces. Pour une phase liquide, le transfert interne peut avoir lieu selon deux mécanismes, la diffusion moléculaire ($d_p/d_m \gg 1$) et la diffusion de surface ($d_p/d_m \approx 1$). Dans le régime de diffusion moléculaire, la contribution de la phase fluide est due aux interactions entre les molécules. Le coefficient de diffusion moléculaire représente ces interactions. Il peut être mesuré expérimentalement ou obtenu via des corrélations. Le milieu poreux contraint alors seulement la phase fluide selon un coefficient diffusif du matériau (CDM) constitué des deux composantes fixes qui sont la porosité et la tortuosité. La tortuosité est dépendante de l'organisation du réseau poreux et elle ne peut pas être déterminée par des méthodes analytiques classiques, ce qui en fait généralement un facteur de calage dans les modèles de transfert de matière. Il existe de nombreuses relations théoriques et empiriques qui permettent d'estimer la tortuosité à partir de la porosité. L'extension du concept de tortuosité, lorsque la porosité est du même ordre de grandeur que la taille des molécules ou lorsque les interactions entre soluté et adsorbant sont importantes, est clairement questionnable. Ce fait permet d'expliquer, pour certains systèmes, les grandes différences entre les tortuosités corrélées et celles mesurées. Les molécules composant un DSV se trouvent entre les molécules liquides légères soumises au régime de diffusion moléculaire et des molécules plus lourdes pour lesquelles une rupture avec ce régime a pu être observée. Contrairement aux molécules les plus volumineuses, nos estimations ont montré que les molécules de DSV devraient pouvoir accéder à l'ensemble de la porosité ($d_p/d_m \approx 5$).

Le manque de littérature concernant la diffusion des DSV dans un catalyseur d'HDT nous a amené à vouloir étudier leurs propriétés de transfert de matière. Parmi les nombreuses méthodes de caractérisation expérimentales, trois ont principalement retenu notre attention. La RMN-PFG qui est une méthode de mesure microscopique directe permettant de comparer l'autodiffusion de molécules libres et contraintes par un milieu poreux. La seconde méthode consiste à l'élaboration d'un test catalytique modèle d'HDT de DSV, en utilisant des composés peu réfractaires. En faisant varier la taille des grains, il devrait être possible de comparer la cinétique observée à la cinétique intrinsèque et de déterminer un coefficient de diffusion. Enfin, la troisième méthode, fondamentale pour ces travaux de thèse, consiste à la mesure des propriétés de diffusion par chromatographie inverse liquide. Selon la nature linéaire ou non linéaire de l'adsorption, deux méthodes d'exploitation seront utilisées : la méthode des moments et la méthode du modèle. Ces caractérisations complémentaires des propriétés diffusives des alumines vont nous permettre d'améliorer notre compréhension des phénomènes diffusifs dans les catalyseurs supportés sur alumine en fonction de la taille des molécules et des interactions entre les molécules et le solide.

1.7 OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

La revue bibliographique confirme le peu de travaux présents dans la littérature sur la diffusion des charges lourdes dans les milieux mésoporeux. Les fractions lourdes comme les DSV constituent un milieu hétérogène de molécules polydisperses en matière de taille et de composition chimique. Ce travail de thèse a pour objectif la compréhension des phénomènes diffusifs en hydrotraitement de DSV. Au regard de cette revue bibliographique, quatre axes d'étude ont été identifiés pour la compréhension de ces mécanismes :

- Quel est le régime de diffusion d'un distillat sous vide dans un catalyseur d'hydrotraitement ?
- Quelle est l'influence des propriétés texturales sur la diffusion effective ?
- Existe-t-il différents niveaux d'organisation dans la porosité d'une alumine ?
- Quel est l'impact des limitations diffusionnelles d'un DSV en conditions réactives ?

1.8 STRATÉGIE EXPÉRIMENTALE

Sur la base de l'étude bibliographique, une stratégie expérimentale a été élaborée. Elle est structurée en quatre étapes, permettant de répondre aux différents verrous identifiés. La difficulté de manipuler les DSV nous a amené à travailler avec des molécules modèles.

1.8.1 RÉGIME DE DIFFUSION D'UN DSV DANS UN SUPPORT MÉSOPOREUX

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'études expérimentales de la diffusion de DSV dans des catalyseurs supportés sur alumine gamma. Pour les molécules les plus légères, il est clairement établi que le régime diffusionnel est la diffusion moléculaire^[74]. Pour les molécules les plus lourdes, des écarts au régime de diffusion moléculaire ont été observés^[97,102]. L'objectif premier de la thèse sera d'évaluer le régime diffusionnel mis en jeu pour des molécules représentatives d'un DSV, dans des conditions opératoires proches de celles utilisées industriellement pour leur hydrotraitement. Pour ce faire, nous avons choisi de mesurer expérimentalement les temps caractéristiques de diffusion par chromatographie inverse liquide. Par sa configuration (lit fixe) et la possibilité de travailler à des températures et des pressions élevées, cette méthode est assez représentative des lits fixes utilisés industriellement.

Afin de dissocier les phénomènes de transfert des problèmes de cinétique réactionnelle, les mesures seront effectuées sur des supports de catalyseurs (sans phase active) et en absence d'hydrogène. Pour respecter l'hypothèse du domaine linéaire de l'isotherme d'adsorption nécessaire aux méthodes basées sur les moments présentés dans la bibliographie, les mesures seront, dans un premier temps, effectuées avec des composés peu adsorbables. On se référera à l'utilisation de ce modèle selon les termes : modèle dynamique linéaire (MDL).

Pour évaluer le régime diffusionnel en fonction de la taille des molécules, la stratégie expérimentale proposée consiste à étudier une éventuelle rupture dans le régime de diffusion moléculaire et, par conséquent,

dans les valeurs de tortuosité. On rappelle à l'aide de l'Équation I.17 que lors du régime de diffusion moléculaire, la diffusion effective est liée au coefficient de diffusion moléculaire via le coefficient diffusif du matériau CDM :

$$CDM = \frac{D_{i,eff}}{D_m} = \frac{\varepsilon_p}{\tau}$$

Dans le cas où la porosité peut être caractérisée, la tortuosité peut être estimée.

L'étude d'une rupture possible avec ce régime de diffusion, dans le cas de l'hydrotraitement d'une molécule de DSV, va être effectuée en trois points :

1. Obtention des coefficients de diffusion moléculaire D_m via les corrélations de la partie I.4.4 et confirmation par mesure par RMN-PFG.
2. Mesure du coefficient de diffusion effectif interne pour des molécules de petite taille :
 - a. Estimation de la porosité explorée par les molécules via le premier moment et comparaison de ces valeurs avec les caractérisations texturales classiques.
 - b. Évaluation de la tortuosité du support à partir du temps caractéristique de diffusion et l'utilisation des courbes de van Deemter.
3. Utilisation de la même méthodologie en augmentant la taille des molécules :
 - a. Si la porosité explorée et la tortuosité ne sont pas influencées par la taille de la molécule, alors le régime diffusionnel reste purement moléculaire.
 - b. Dans le cas contraire, il sera possible d'évaluer la variation de ces paramètres avec la taille des molécules, en se basant sur des facteurs correctifs disponibles dans la littérature^[97].

I.8.2 INFLUENCE DE LA POROSITÉ SUR LA DIFFUSION EFFECTIVE

La démarche présentée ci-dessus sera étendue à différents solides. En choisissant des solides de porosité équivalente, nous pourrions étudier l'influence des paramètres suivants sur les propriétés de diffusion :

- La surface spécifique.
- La distribution, la modalité et la taille moyenne des pores.

Les courbes de perçage sur des petites molécules nous permettront d'évaluer l'influence du réseau poreux sur la tortuosité des solides en régime purement diffusionnel. En effectuant les mêmes expériences sur les molécules plus volumineuses, on pourra estimer plus précisément à partir de quel rapport d_p/d_m l'hypothèse du régime de diffusion moléculaire pure ne serait plus vérifiée.

De même, la RMN-PFG permettra d'obtenir par autodiffusion les coefficients de diffusion des molécules libres et contraintes. Dans le régime de diffusion moléculaire, le rapport entre ces deux coefficients est la tortuosité. Les valeurs de tortuosité obtenues par chromatographie inverse et par RMN-PFG seront comparées.

En fonction des valeurs de tortuosité obtenues, l'influence des propriétés texturales devrait permettre de confirmer ou non une organisation de l'alumine en différents réseaux de porosités.

I.8.3 INFLUENCE DES PROPRIÉTÉS D'ADSORPTION

Les deux premiers points se sont intéressés à la diffusion de molécules volumineuses dans des supports. Cependant, lors de l'hydrotraitement des DSV, la charge contient un nombre colossal de molécules diffusant à l'intérieur d'un catalyseur. Lors de l'ajout d'une phase active ou de l'étude de certains composés, les propriétés d'adsorption deviennent non négligeables.

Afin d'améliorer notre compréhension du système avant la réalisation de mesure de diffusion en conditions réactives, des études préliminaires seront nécessaires afin d'estimer l'influence sur la diffusion effective de :

- La présence de composés aromatiques et d'hétéroéléments fortement adsorbables.
- La phase active.

À nouveau, nous utiliserons la chromatographie inverse pour caractériser ces propriétés de transfert de matière. Au préalable, un modèle dynamique du transfert de matière devra être développé car l'hypothèse de la linéarité de l'adsorption ne pourra plus être faite. Dans la suite, on appellera ce modèle, modèle dynamique non linéaire (MDNL).

I.8.4 ÉVALUATION DES RÉSISTANCES DIFFUSIONNELLES EN CONDITIONS RÉACTIVES

La dernière étape de ces travaux consistera à évaluer l'importance de la résistance diffusionnelle sur la cinétique globale d'hydrodésulfuration des DSV.

Des expériences seront effectuées en batch dans les conditions expérimentales proches des conditions classiquement utilisées en HDS des DSV. Les résultats de l'étude par chromatographie inverse permettront d'identifier les conditions opératoires pour lesquelles la résistance diffusionnelle est susceptible d'être limitante.

Les expériences seront effectuées avec des molécules modèles. La molécule soufrée modèle devra posséder une cinétique réactionnelle suffisamment élevée pour pouvoir mettre en évidence d'éventuelles limitations diffusionnelles. Les cinétiques chimiques seront mesurées sur des grains de catalyseurs de différentes tailles nous permettant de :

- Mettre en évidence (ou non) la présence de résistances diffusionnelles.
- Le cas échéant, dissocier la cinétique chimique intrinsèque de la cinétique diffusionnelle.

En modélisant les cinétiques réactionnelles en fonction des conditions opératoires, il devrait être possible d'estimer le coefficient de diffusion du matériau (CDM) en conditions réactives.

CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

L'objectif de ce chapitre est de présenter les différentes techniques, montages expérimentaux et conditions opératoires que nous allons utiliser pour caractériser la diffusion effective. La première partie de ce chapitre est consacrée aux deux techniques principales que nous utiliserons : la chromatographie inverse liquide et le test catalytique. La seconde partie s'intéressera à la caractérisation des liquides, plus particulièrement leurs compositions et les coefficients de diffusion moléculaire associés. La dernière partie présentera les caractérisations des solides. Les propriétés des solides principalement étudiées sont leurs textures (porosité, surface spécifique et distribution poreuses) ainsi que leurs tailles.

II.1 CHROMATOGRAPHIE INVERSE LIQUIDE

II.1.1 PRINCIPE

Par chromatographie inverse, un solide est caractérisé dans une colonne en mesurant la propagation d'une perturbation. Si la perturbation est un échelon, on parle d'expérience de perçage. L'évolution de la concentration en phase fluide en fonction du temps à la sortie de la colonne s'appelle une courbe de perçage. Le perçage est terminé lorsque la concentration à la sortie est la même que celle de la charge en entrée. L'expérience contraire, où l'on purge la charge dans la colonne, contient autant d'informations que le perçage.

Dans ces travaux, les expériences de chromatographie inverse vont permettre de déterminer les paramètres caractérisant les interactions entre les molécules et le solide. La porosité explorée par ces molécules et les propriétés d'adsorption peuvent être directement déduites du temps de sortie. Les propriétés de transfert de matière nécessitent l'extrapolation depuis un modèle. Dans la partie bibliographique, nous avons présenté des modèles linéaires nécessitant une adsorption faible ou linéaire. Dans le cas d'interactions plus marquées, un modèle dynamique non linéaire a été développé.

II.1.2 MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Pour une caractérisation par chromatographie inverse on suit l'évolution de la concentration en sortie en fonction du temps. En phase liquide, on peut utiliser un collecteur de fraction pour échantillonner la phase liquide et l'analyser par chromatographie phase gaz (CPG). Une méthode d'analyse en ligne permet d'obtenir, en temps réel, les courbes de perçage et de purge de savoir quand le régime permanent est de nouveau établi dans la colonne. Les deux méthodes d'analyse en ligne les plus communes pour les perçages liquides sont l'utilisation d'un détecteur ultraviolet (UV) ou la mesure de l'indice de réfraction^[76]. Pour nos premières expériences nous privilégierons des composés non aromatiques car moins adsorbables. L'analyse par variation de l'indice de réfraction est donc la plus adéquate pour notre étude.

Afin de n'étudier que les propriétés du solide, les volumes hors colonne et le temps de réponse du détecteur doivent être les plus faibles possible. Pour diminuer les volumes hors colonne, des lignes de faible diamètre sont utilisées entre les différents éléments du montage. Ces faibles diamètres provoquent une augmentation de la perte de charge dans les lignes. Cette perte de charge est d'autant plus importante que le

fluide est visqueux donc que l'on s'approche d'une charge lourde. Il faut donc concevoir une unité pouvant travailler à une pression relativement élevée et un détecteur peu sensible à cette pression.

Le réfractomètre en ligne que nous avons retenu est le UR24 High Accuracy de Maselli Misure. Notre appareil fonctionne sur le principe de la réflexion totale pour mesurer l'indice de réfraction absolu à l'aide d'un prisme en saphir synthétique.

Le dispositif expérimental conçu est l'unité T224 de l'IFPEN, composée de trois parties :

- Une section d'alimentation (en charge ou en solvant).
- Une colonne remplie de solide.
- Une section d'analyse et de collecte du liquide en sortie.

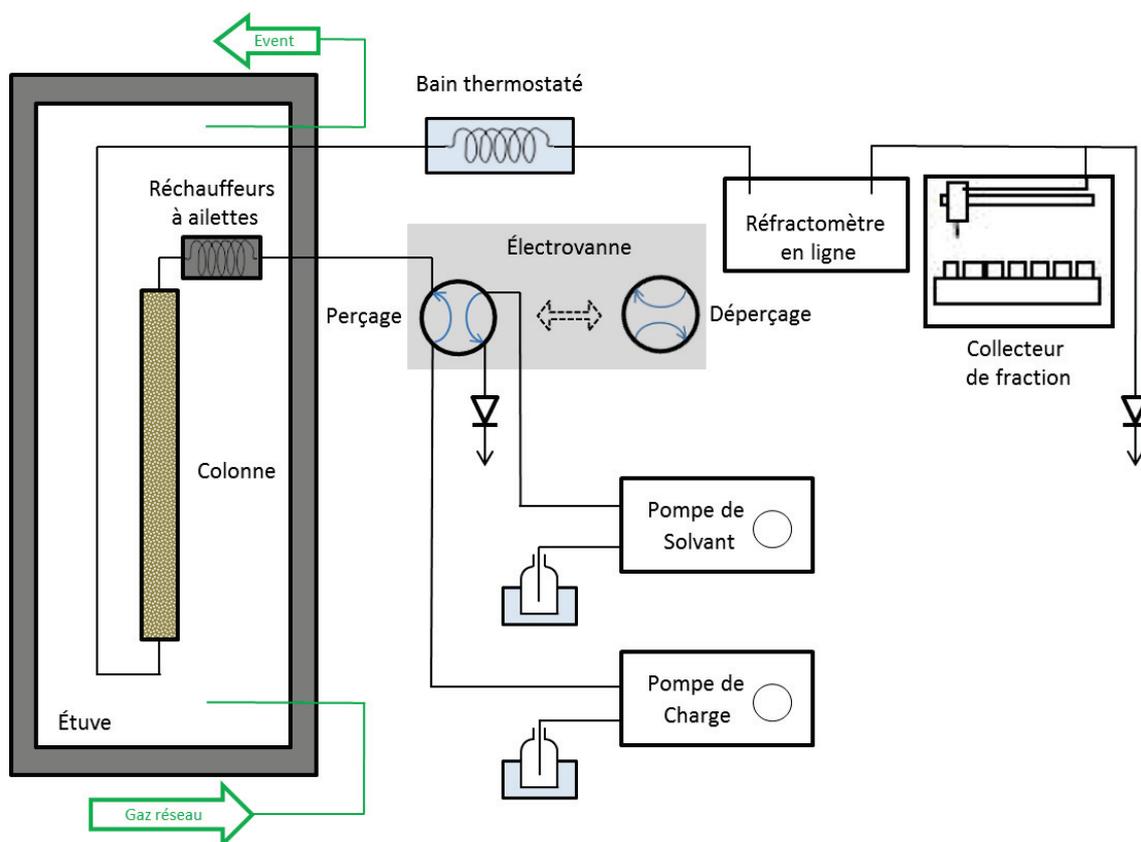


Figure II.1 : Schéma de principe de l'unité T224

La section d'alimentation comprend :

- Deux bains thermostatés et agités accueillant les flacons de charge et de solvant.
- Deux pompes volumétriques Gilson 305 avec des têtes de pompe de 10 mL.
- Une électrovanne multivoies pilotée par un automate permettant d'associer la colonne avec le circuit de charge ou de solvant.

La colonne contenant le solide est un tube cylindrique en inox de 1,00 cm de diamètre interne et de 50 cm de long placé dans une étuve réglée jusqu'à 450 °C. Des filtres de 100 µm sont situés de part et d'autre de

la colonne pour empêcher le solide de sortir. Les lignes de fluides sont préchauffées à l'intérieur de l'étuve à l'aide d'un bloc métallique à ailettes.

Dans la section post-colonne, un serpentin placé dans un bain thermostaté permet de refroidir le liquide à la sortie de l'étuve. La pression dans les lignes est maintenue constante au moyen d'éléments de contre-pression. La composition du liquide en sortie est déterminée par le réfractomètre ou par chromatographie phase gaz des flacons récupérés à l'aide du collecteur de fraction Gilson 222 XL. L'analyse CPG est effectuée sur un chromatographe Agilent 6890N selon la méthode détaillée partie II.3.1.2.1.

Un circuit de gaz indépendant des circuits fluides est utilisé pour activer ou décocker le solide. L'activation est effectuée à 350 °C (rampe de 5 °C.min⁻¹) sous azote à 1 NL.h⁻¹ pendant 7 heures. La quantité de solide dans la colonne est pesée après activation afin de déterminer la porosité interstitielle. Si un décockage est nécessaire, la température sera de 450 °C (rampe de 5 °C.min⁻¹) et le flux d'air de 1 NL.h⁻¹ pendant 15 heures.

II.1.3 CONDITIONS OPÉRATOIRES

Les données expérimentales obtenues par chromatographie inverse permettent d'estimer l'ensemble des propriétés du système (hydrodynamiques, cinétiques et thermodynamiques). Pour optimiser la sensibilité du système, il est possible de modifier les paramètres suivants qui doivent être connus avec précision :

- La forme et la taille des grains.
- Les débits.
- La température.
- La composition de la charge.

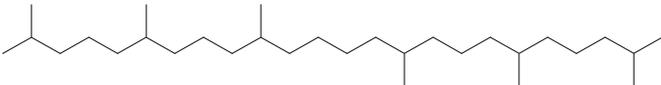
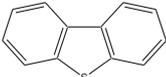
Les solides peuvent être étudiés sous forme d'extrudés ou à partir des mêmes objets broyés et tamisés. En fonction de la taille des objets, différentes techniques permettent d'estimer les granulométries de ces objets, comme détaillé dans la partie II.5. Les granulométries des objets étudiées sont toujours suffisamment importantes pour considérer les propriétés texturales comme indépendantes du rayon des grains.

Pour un contrôle optimal des débits nous avons choisi d'utiliser des pompes Gilson volumétriques. Elles ont été calibrées et testées à l'eau avec un bon accord entre les débits théoriques et mesurés. Dans notre cas, les liquides seront des hydrocarbures dont le facteur de compressibilité est supérieur à celui de l'eau. Ce paramètre sera donc modifié en fonction du solvant utilisé. De plus, lors du basculement de l'électrovanne, un « à-coup » de débit peut avoir lieu lorsque la pression entre les deux circuits est différente. Pour des liquides peu visqueux, l'utilisation de clapets Upchurch taré à 7 barg permet d'augmenter la pression des deux circuits et de maintenir une pression relativement stable quel que soit le débit (5 barg à 2mL.min⁻¹ et 7 barg au-delà). Dans le cas de liquides visqueux, les pertes de charge dans les différents circuits sont causées par les lignes. Afin de connaître avec précision le débit moyen au cours d'une expérience, l'effluent est récupéré dans un récipient pendant plusieurs minutes, puis pesé. Le débit massique est donc connu à chaque perçage.

La température dans la colonne est contrôlée par l'étuve. Dans cette étuve, une ligne permet de préchauffer le liquide à la température de travail avant de passer dans la colonne. La longueur de cette ligne résulte d'un compromis entre un volume le plus faible possible et une longueur suffisante pour préchauffer le liquide. Le système de chauffage retenu est composé d'un bloc métallique multi-passes à ailettes qui permet d'augmenter le transfert de chaleur, tout en ayant une forte compacité. Dans ses travaux, Lettat^[115] a montré qu'à 150 °C pour des débits inférieurs à 10 mL.min⁻¹ la température est quasiment indépendante du débit avec 1 réchauffeur à 50 ailettes. D'après ce résultat, nous pouvons considérer la colonne comme étant quasiment isotherme.

En chromatographie liquide, la colonne est préalablement remplie de solvant. Dans notre étude, les phénomènes de transfert de matière sont modélisés par la loi de Fick. Afin de pouvoir les représenter de cette manière, les charges doivent être composées de molécules infiniment diluées dans le solvant. La limite de dilution est imposée par les techniques d'analyse de la composition et la précision des courbes de perçage associée. Les compositions des charges et solvants sont systématiquement mesurées par CPG, les méthodes sont détaillées dans la partie II.3.1.2.1. Le réfractomètre en ligne permet de confirmer la différence relative de composition entre la charge et le solvant pour deux molécules différentes. Les molécules étudiées et les abréviations associées pour les définir sont :

Tableau II.1 : Composés utilisés en perçage

Molécules éluées	Abréviation	Structure de la molécule
<i>n</i> -Heptane	C7	
Méthylcyclohexane	MCH	
Squalane	SQ	
Toluène	TOL	
Dibenzothiophène	DBT	

Lors du perçage ou de la purge d'une molécule A dans un solvant B, nous utiliserons l'abréviation suivante : A-B. Par exemple, les couples perçage et purge successifs du squalane dans l'heptane seront notés : SQ-C7.

II.1.4 MESURE DES VOLUMES HORS COLONNE

Une fois le montage validé, une mesure des volumes hors colonne doit être effectuée. Ces volumes se trouvent entre l'électrovanne et les détecteurs. Ils sont déterminés en remplaçant la colonne par une union de volume négligeable (0,1 mL) et en effectuant des expériences de perçage et de purge. La Figure II.2 présente les courbes de perçage et de purge obtenues à respectivement 3,95 mL.min⁻¹ et 3,18 mL.min⁻¹ avec les deux techniques d'analyse pour 5 % pds de SQ dans le C7 à 35 °C.

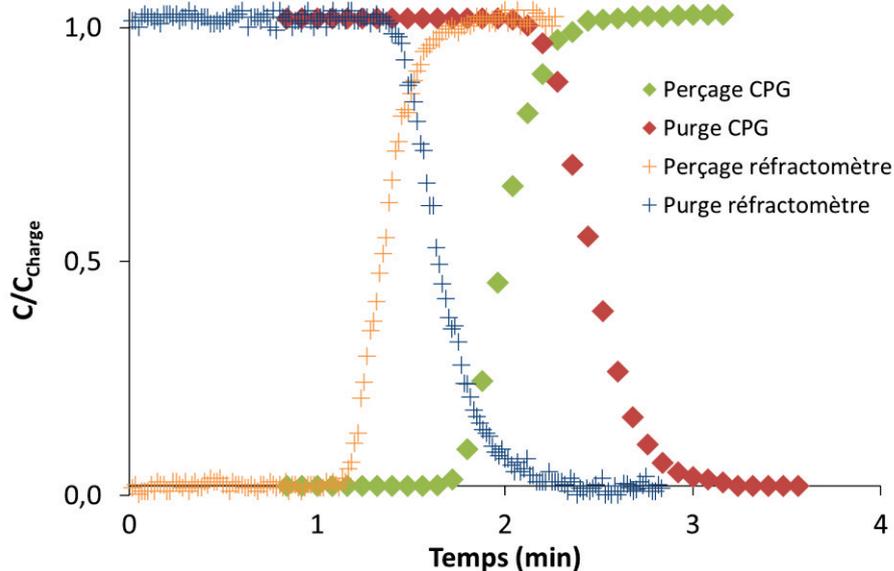


Figure II.2 : Courbes de perçage et purge obtenues par le réfractomètre et la CPG

Le perçage est effectué à un débit supérieur à la purge, le temps de sortie est donc inférieur. De même, le réfractomètre en ligne étant situé en amont du collecteur de fraction, les temps de sortie obtenus par cette analyse sont également plus courts. Connaissant le débit volumique Q_{vol} , il est possible de déduire le volume hors colonne de l'installation à partir du premier moment de la manière suivante :

$\mu_1 = \frac{V_{hc}}{Q_{vol}}$	Équation II.1 : Mesure des volumes hors colonne
----------------------------------	--

Les volumes hors colonne estimés depuis le premier moment de ces quatre courbes sont :

Tableau.II.2 : Estimations des volumes hors colonne pour les différentes techniques d'analyse

Volume hors colonne (mL)	Réfractomètre	Analyse par CPG
Perçage	5,32	7,90
Purge	5,39	7,87

Si l'on trace les profils de concentration précédents non plus en fonction du temps mais en fonction du volume élué corrigé des volumes hors colonne moyens, on obtient la Figure II.3 :

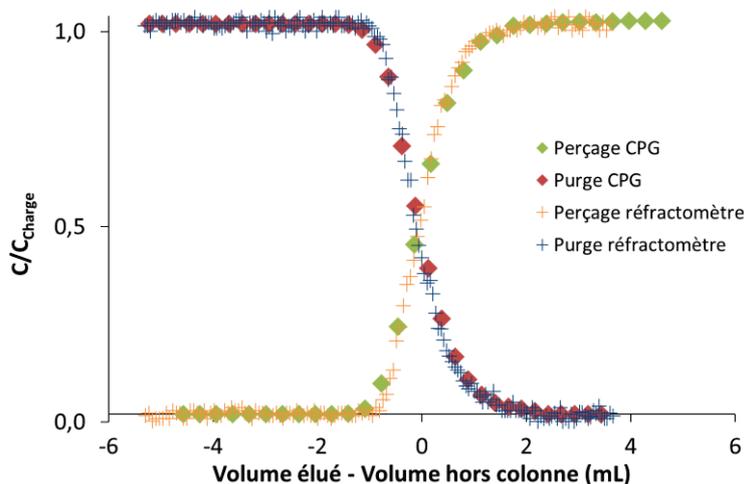


Figure II.3 : Comparaison des profils de concentration obtenus par le réfractomètre et la CPG

Les courbes issues du réfractomètre en ligne et de l’analyse par CPG se superposent parfaitement. L’évolution de l’indice de réfraction du mélange est donc linéaire pour une concentration de squalane dans l’heptane allant de 0 à 5 % pds. Dans ces conditions, le réfractomètre en ligne donne les mêmes résultats que l’analyse par CPG des flacons collectés. La différence majeure entre les deux analyses est la durée. Pour le réfractomètre en ligne, l’analyse a lieu pendant l’expérience, alors que dans le cas de la CPG, la durée d’analyse est de plus de 40 h par expérience. Cet essai confirme l’intérêt de l’utilisation du réfractomètre en ligne pour l’obtention de courbes de perçage ; il sera dorénavant l’outil privilégié.

Il faut préciser que les volumes hors colonne estimés ne sont pas géométriques mais correspondent aux volumes occupés par un fluide à une température donnée. Ne connaissant pas la température en tout point du système, il n’est pas possible de déterminer la densité du fluide et donc le débit volumique à l’intérieur de ces lignes. Pour calculer ce volume, nous faisons donc l’hypothèse que l’ensemble du volume hors colonne se trouve à la température de l’étuve. La Figure II.4 montre l’estimation de ces volumes pour les deux conditions les plus extrêmes de cette étude : SQ-C7 à 35 °C et DBT-SQ à 360 °C :

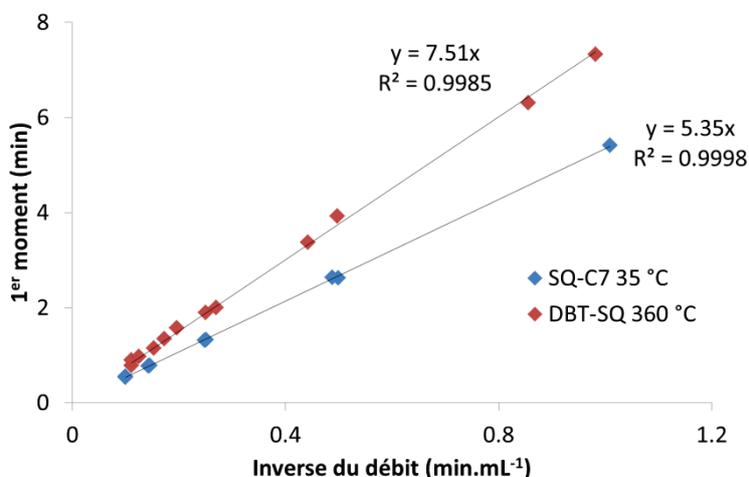


Figure II.4 : Mesure des volumes hors colonne en fonction des conditions expérimentales

Les volumes hors colonne obtenus pour le SQ-C7 à 35 °C et le DBT-SQ à 360 °C sont respectivement 5,35 et 7,51 mL. Les régressions sont tout à fait satisfaisantes. La température du fluide dans les lignes est donc indépendante du débit, même dans le cas du squalane à 360 °C.

Pour chaque condition de perçage, il est nécessaire de faire une estimation de volume hors colonne pour ensuite tenir compte uniquement des phénomènes ayant lieu dans la colonne. Dans notre étude, l'influence de ces volumes sur le second moment centré est toujours négligeable par rapport à la dispersion dans les colonnes quelles que soient les conditions. Désormais, tous les résultats présentés tiendront compte de la correction due aux volumes hors colonne.

II.2 TESTS CATALYTIQUES

II.2.1 INTRODUCTION

Généralement, les tests catalytiques étudient la cinétique réactionnelle dans le cas où les résistances diffusionnelles sont négligeables. Nous souhaitons un test modèle représentatif de l'hydrodésulfuration (HDS) en diffusion interne limitante afin d'évaluer l'importance de cette résistance diffusionnelle sur la cinétique globale d'hydrotraitement d'un DSV. La cinétique globale est dépendante de trois facteurs :

- La diffusion externe.
- La diffusion interne.
- La cinétique chimique.

La diffusion externe est liée à l'hydrodynamique et donc au fonctionnement du procédé. Pour notre étude nous souhaitons que la contribution de la résistance externe soit la plus faible possible. En augmentant la vitesse du fluide, il est possible d'augmenter le coefficient de transfert externe et de rendre sa contribution négligeable.

Pour évaluer l'impact de la diffusion interne en condition réactive, il faut faire coïncider la cinétique chimique et la diffusion interne. Si la cinétique chimique est trop rapide, la réaction a lieu trop rapidement pour estimer un temps de diffusion. Si la cinétique chimique est trop lente, la diffusion n'est plus limitante. Il faut donc des conditions telles que la réactivité chimique et la vitesse de diffusion soient du même ordre de grandeur. Le Tableau II.3 présente les différents leviers permettant de contrôler la cinétique chimique et le temps de diffusion interne dans le cas d'un régime de diffusion moléculaire (hypothèse qui devra être vérifiée) :

Tableau II.3 : Contribution des paramètres expérimentaux sur les différentes cinétiques

	Temps de chimie	Temps de diffusion interne (régime de diffusion moléculaire)
Phase active	Impactante	~
Porosité et tortuosité	~	Impactantes
Rayon des grains ↗	~	↗↗
Température ↗	↘↘	↘
Encombrement du réactif ↗	↗ ^[32]	↗
Aromaticité du réactif ↗	↗↗ ^[32]	~
Solvant	Faible	Impactant
Espèces inhibantes	Impactantes	~

La plupart des paramètres accélérant la cinétique chimique augmentent aussi la vitesse de diffusion. Le plus simple pour pouvoir étudier ces deux aspects, est d'avoir une réaction assez rapide en régime chimique,

puis d'utiliser des grains de taille supérieure jusqu'à ce que la diffusion devienne limitante. La molécule modèle pour l'HDS devra être représentative d'un DSV mais suffisamment réactive pour permettre un régime diffusionnel. Il faudra donc une molécule relativement volumineuse mais contenant peu de cycles aromatiques. Si la cinétique chimique est trop rapide pour être étudiée, il sera possible de diminuer la température ou d'ajouter des espèces inhibant la réaction (H_2S et de NH_3).

Nous allons maintenant présenter le développement de ce test un peu particulier et les outils à notre disposition.

II.2.2 RÉACTEUR CATALYTIQUE

Industriellement, les réactions d'hydrotraitement sont effectuées en lit fixe. Cependant, le choix d'un réacteur fermé agité est plus adapté pour un laboratoire de recherche et développement où les cinétiques de réaction sont étudiées. La flexibilité, la faible consommation de la charge et la maîtrise de l'hydrodynamique (en vue d'améliorer le transfert gaz-liquide ou de diminuer l'influence de la diffusion externe) dédient naturellement ce type de réacteur aux études de cinétique chimique.

Les tests catalytiques vont avoir lieu sur l'unité appelée T143 :

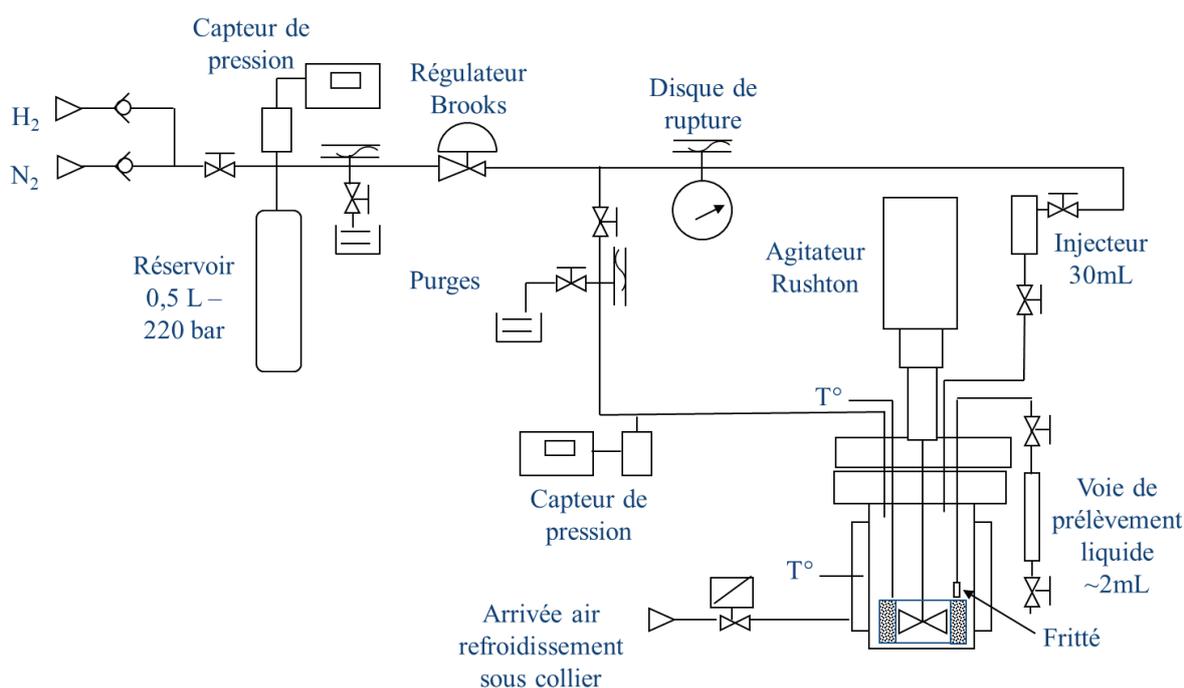


Figure II.5 : Schéma de principe de l'unité T143

L'unité T143 possède un réacteur agité à panier catalytique de type Robinson-Mahoney permettant de réaliser des réactions triphasiques. Elle est constituée d'un autoclave d'une capacité de 0,5 L et d'un agitateur Rushton. Cet agitateur est muni d'une turbine auto-aspirante qui assure un bon transfert gaz-liquide. L'autoclave est muni d'une coquille de chauffe intégrée et est relié à un réservoir d'hydrogène par l'intermédiaire d'un régulateur de pression Brooks. Deux arrivées de gaz, hydrogène et azote, sont implantées en amont du réservoir

afin d'alimenter le réacteur. Le réservoir est relié à un capteur de pression, ce qui permet de suivre la consommation d'hydrogène au cours du temps. L'autoclave est également relié à un injecteur d'une capacité de 30 mL permettant l'injection de liquide sous pression.

Sur l'unité à notre disposition, le volume de catalyseur pouvant être étudié est situé entre 1 et 4 cm³, la température maximale est de 350 °C, la pression maximale de 60 barg et la vitesse d'agitation peut atteindre 1200 tr.min⁻¹. Le réacteur est équipé d'un système de prélèvement manuel du liquide. Le liquide peut ensuite être analysé par CPG, selon la séquence détaillée dans la partie II.3.1.2.1.

II.2.3 SYNTHÈSE ET ACTIVATION DES CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT

Nous souhaitons caractériser la réactivité catalytique d'un DSV par un test. Pour être représentatif de l'hydrotraitement de charge lourde, nous avons choisi d'utiliser une phase active composée de NiMoS promue par du phosphore.

Nous souhaitons réaliser des tests catalytiques à iso quantité de phase active. La dispersion sur les catalyseurs pourra donc être légèrement différente en fonction de la surface spécifique des différents catalyseurs. Le taux d'oxyde de molybdène MoO₃ choisi est de 18 % pds et les rapports atomiques de Ni/Mo et P/Mo seront de 0,40.

Les catalyseurs ont été préparés par co-imprégnation à sec sur deux des alumines gamma sélectionnées depuis les résultats de chromatographie inverse. Les précurseurs choisis et les puretés associées pour l'imprégnation sont : MoO₃ (100 %), Ni(OH)₂ (99,5 %) et H₃PO₄ (85 %). Après avoir dissous (eau distillée) sous chauffage à reflux à 90 °C les précurseurs, le solide est imprégné. Celui-ci est ensuite « mûri » sous une cloche à atmosphère saturée en eau pendant une nuit. Puis le catalyseur est séché en étuve à 120 °C pendant 10 heures. Les catalyseurs sont enfin calcinés à 450 °C pendant 4 heures avec une rampe de 5 °C.min⁻¹. Les catalyseurs précurseurs de la phase active obtenus, leur composition élémentaire, ainsi que leur nomenclature sont indiqués dans la partie II.4.2.

Les catalyseurs précurseurs de la phase active sont ensuite sulfurés dans un bâti dédié par un mélange H₂S/H₂ (15/85 % vol) à 2 L.h⁻¹.g_{catalyseur}⁻¹ en flux descendant pendant 4 heures à 350 °C avec une rampe de 5 °C.min⁻¹. Les sulfurations ont été réalisées sur 3,0 g de solide sous forme d'extrudés trilobes ou de grains broyés et tamisés. La cellule est ouverte en boîte à gants où les catalyseurs seront stockés jusqu'au chargement pour le test.

II.2.4 CHARGE MODÈLE REPRÉSENTATIVE D'UN DSV

Les DSV sont constitués d'un nombre considérable de molécules différentes en matière d'espèces, de poids moléculaires et de fonctions chimiques. Afin de pouvoir réaliser une étude cinétique, il est préférable d'utiliser un système simplifié restant (relativement) représentatif. C'est pourquoi, nous allons mettre en place

un test « molécule modèle ». Ici nous allons présenter la confection de notre charge modèle représentative d'un DSV.

II.2.4.1 MATRICE D'HYDROCARBURES

La matrice hydrocarbure d'un DSV est constituée de différents types d'hydrocarbures : entre 30 et 60 % pds d'alcanes, 10-30 % pds de naphènes et entre 30 et 70 % pds d'aromatiques.

Afin de représenter les paraffines d'un DSV, il nous faut une molécule disponible commercialement en grande quantité. Cette molécule doit aussi être liquide à température ambiante car l'injecteur du réacteur catalytique ne peut être chauffé. Le squalane est une isoparaffine de formule $C_{30}H_{62}$ dont les températures de fusion et d'ébullition sont respectivement -38 °C et 422 °C , elle sera donc choisie comme molécule modèle pour les composés paraffiniques d'un DSV.

Trouver une molécule représentative de la fraction naphénique d'un DSV s'avère beaucoup plus compliqué. La décaline, $C_{10}H_{14}$ contient deux cycles non-aromatiques, mais avec une température d'ébullition de 190 °C , elle s'avère trop légère. Les $C_{14}H_{24}$ contenant trois cycles non aromatiques combinés sont, quant à eux, beaucoup trop chers et leurs températures d'ébullition sont elles aussi trop faibles. La charge modèle représentative des DSV ne contiendra pas de composés naphéniques.

Trois molécules purement aromatiques de formule brute $C_{18}H_{12}$ ont des températures d'ébullition appartenant à l'intervalle de distillation d'un DSV. Ces composés ne sont pas solubles dans le squalane à basse température. Ce n'est pas problématique dans le réacteur, mais leurs températures de fusion situées à plus de 150 °C font qu'ils pourraient boucher la voie de prélèvement. Il est donc préférable de se passer de la présence d'aromatiques dans nos tests sur l'unité T143.

En l'absence d'alternative viable, la fraction d'hydrocarbure de notre test molécule modèle d'HDS de DSV sera constituée de squalane. Le fait de n'avoir qu'un seul constituant représentant la part d'hydrocarbures apporte cependant un avantage. Il est possible d'utiliser les corrélations développées dans la littérature pour l'estimation du coefficient de diffusion moléculaire du réactif.

II.2.4.2 HÉTÉROÉLÉMENTS

Les DSV contiennent des composés très peu réfractaires, précurseurs d' H_2S et de NH_3 . Ces deux espèces sont des inhibiteurs des catalyseurs d'hydrotraitement. Pour être plus représentatif de l'HDT des DSV il est nécessaire d'avoir ces composés dans notre milieu réactionnel. Ces inhibiteurs seront obtenus par décomposition thermique du diméthylsulfure (DMS) et de l'aniline ou de la *tert*-butylamine selon la température du milieu réactionnel.

Il nous faut maintenant choisir une molécule à hydrotraiter. La molécule la plus souvent étudiée pour la réaction d'HDS des coupes lourdes est le 4,6-DMDBT. Cependant, cette molécule étant réfractaire, la mise en

évidence de limitation diffusionnelle peut être difficile. La faible réactivité du 4,6-DMDBT est principalement due à sa forte aromaticité et l'encombrement stérique de son soufre. Pour notre test catalytique, il est nécessaire de trouver une nouvelle molécule pouvant posséder une activité intrinsèque élevée. Le manque de molécules soufrées peu réfractaires fait que nous avons choisi de la synthétiser.

Si sa cinétique chimique est trop rapide, il sera possible d'augmenter la quantité d'inhibiteurs et de diminuer la température. De plus, la présence initiale des inhibiteurs permettra de considérer la concentration en H₂S indépendante de la conversion du réactif, facilitant l'obtention d'une cinétique réactionnelle.

II.2.4.3 SYNTHÈSE ORGANIQUE DE LA MOLÉCULE MODÈLE DE LA RÉACTION D'HDS

Notre choix s'est porté sur le 2,5-*bis*-(octadecyl)thiophène (C₄₀H₇₆S), un thiophène possédant deux ramifications de 18 carbones chacune. Cette molécule possède une masse molaire de 589,1 g.mol⁻¹ et une réactivité en HDS probablement importante.

Cette molécule soufrée a été synthétisée selon le protocole de Swart *et al.*^[116] :

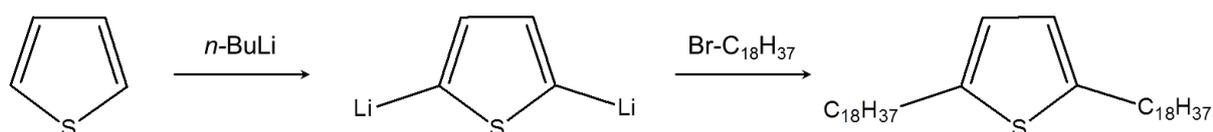


Figure II.6 : Synthèse organique du C₄₀H₇₆S

1,7 g de thiophène et 10 mL de tétrahydrofurane anhydre sont introduits dans un ballon, puis agités sous argon à -78 °C. Le *n*-BuLi (2,5 M dans l'hexane ; 25 mL, 2,5 équivalents) est ajouté goutte à goutte. La solution remonte à température ambiante et est agitée pendant 24 heures. La solution devenue blanche, le di-lithien n'est pas isolé. On ajoute ensuite à -78 °C le 1-bromooctadécane (13,8 g ; 2,5 équivalents) et le mélange est agité pendant 30 minutes. À nouveau, on laisse la solution atteindre la température ambiante et on l'agite pendant 24 heures. Finalement, de la glace est ajoutée. Le produit formé est extrait avec du cyclohexane, séché sur MgSO₄ et évaporé sous vide. Le solide est obtenu sous forme d'un solide blanc cassé. Le 2,5-*bis*-(octadecyl)thiophène (C₄₀H₇₆S) obtenu (10,05g, 93%) a été caractérisé par RMN ¹H : δ_H (400 MHz, CDCl₃) 0,88 (6 H, t, 2 x CH₃), 1,29 (60 H, m, 30 x CH₂), 1,64 (4 H, m, 2 x CH₂), 2,72 (4H, t, 2 x CH₂) et 6,52 (2 H, s, C₄H₂S).

II.2.5 PROTOCOLE OPÉRATOIRE

Les objectifs et éléments clés des tests catalytiques ayant été présentés, nous allons maintenant nous intéresser au protocole opératoire. La charge est préparée en deux parties. La molécule soufrée sera solubilisée aux ultrasons dans 20 g de squalane, elle sera ensuite mise dans l'injecteur. La seconde partie de la charge, contenant 175 g de squalane et les inhibiteurs est dégazée à l'argon. Elle est ensuite placée dans la boîte à gants avec le réacteur catalytique. Le solide sulfuré est déposé dans le panier catalytique, du carbure de silicium est ajouté jusqu'à complétion. Le panier, la contre-pale et la charge sont introduits dans le réacteur. Le niveau du

liquide doit être supérieur à la hauteur du panier catalytique. Le réacteur peut ensuite être retiré de la boîte à gant et placé sur le T143. Le thermocouple, l'air et l'électricité sont rebranchés.

Le réacteur est ensuite fermé et agité à $1200 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$. Trois purges avec 10 barg d'azote sont effectuées. Puis trois purges sous 10 barg d'hydrogène. Un test de pression à 60 barg d'hydrogène a lieu pendant la nuit. Si le test de pression est validé, le test catalytique peut commencer. La pression d'hydrogène dans le réacteur est redescendue à 10 barg. La chauffe du réacteur est enclenchée pour atteindre la température de consigne, généralement, en un peu plus d'une heure. Pendant ce temps, la charge est placée dans l'injecteur. Une fois la température de consigne atteinte, le ballast est rempli d'hydrogène. La pression d'hydrogène est ensuite envoyée dans le réacteur en passant par l'injecteur. Le ballast est fermé et la pression dans le ballast permet de suivre la consommation d'hydrogène. 2-3 minutes sont nécessaires à notre système pour que la température réatteigne la consigne, le point 0 est prélevé à ce moment-là. Des prélèvements sont ensuite effectués au cours du temps pour suivre la conversion du composé soufré. Les solutions prélevées sont ensuite caractérisées par chromatographie phase gaz.

À la fin de l'expérience, le chauffage est coupé. L'agitation est arrêtée lorsque la température est inférieure à $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Puis on laisse le réacteur refroidir à température ambiante. Le réacteur est purgé 3 fois à l'azote, puis ouvert afin de récupérer un échantillon de phase liquide. Les prélèvements liquides en cours de tests et à froid se sont révélés identiques. Le catalyseur est également récupéré, pesé et conservé dans du toluène, pour être analysé, si nécessaire.

II.3 CARACTÉRISATION DES PHASES FLUIDES LIQUIDES

II.3.1 COMPOSITION DES CHARGES

Afin de suivre la composition des liquides des expériences de chromatographie inverse, deux méthodes sont à notre disposition : l'étude de la composition d'un mélange binaire par variation de l'indice de réfraction et la chromatographie phase gaz (CPG). Dans le cas des tests catalytiques, la CPG est utilisée pour obtenir la composition des liquides prélevés.

II.3.1.1 INDICE DE RÉFRACTION

Le réfractomètre de l'unité de chromatographie inverse fonctionne sur le principe de la réflexion totale pour mesurer l'indice de réfraction absolu d'un liquide. Le prisme est en saphir synthétique et permet de mesurer des indices compris entre 1,3330 et 1,5318 nD. La précision déclarée par le fabricant est de 0,00007 nD. Les indices de réfraction à 20 °C des produits liquides utilisés en chromatographie inverse sont :

Tableau II.4 : Indice de réfraction des composés purs à 20 °C

Molécules éluées	Abréviation	n_{20} (nD)
<i>n</i> -Heptane	C7	1,387
Méthylcyclohexane	MCH	1,422
Squalane	SQ	1,452
Toluène	TOL	1,497

Les indices de réfraction des composés purs sont bien inclus dans la gamme des indices mesurables à l'aide du réfractomètre. La comparaison des mesures par CPG et à l'aide du réfractomètre en ligne a montré que dans les gammes de concentrations étudiées, la variation de l'indice de réfraction est linéaire avec la composition. La précision du réfractomètre devrait permettre d'estimer, dans le cas d'un mélange MCH-C7, la composition à 0,002 % pds près.

Pour tenir compte de la variation de la température d'un milieu sur son indice de réfraction, la formule empirique suivante est généralement utilisée^[117] pour ramener la valeur mesurée à la valeur référencée à 20 °C:

$$n_{20} = n_{Temp} + 0,00045 \cdot (T - 20)$$

Équation II.2 : Variation de l'indice de réfraction avec la température

L'utilisation de cette formule empirique est utilisable pour de faibles écarts de température (quelques degrés au maximum). Elle permettra donc d'obtenir des courbes de chromatographie inverse sans déviation de la ligne de base, une fois la température relativement stable dans le banc de chromatographie.

II.3.1.2 CHROMATOGRAPHIE PHASE GAZ

II.3.1.2.1 COMPOSITION DES EXPÉRIENCES DE PERÇAGES

Lors des expériences de chromatographie inverse, un collecteur de fraction permet d'échantillonner le liquide en sortie. L'analyse des solutions et des échantillons collectés est réalisée par CPG sur un chromatographe Agilent 6890N équipé d'un détecteur classique à ionisation de flamme (FID). La réponse du détecteur est proportionnelle à la concentration massique de l'hydrocarbure et les essais démontrent que l'analyse est répétable. Pour l'analyse du DBT, une courbe d'étalonnage a été réalisée pour avoir le coefficient de réponse du détecteur. La colonne choisie est apolaire et les produits sont élués en fonction de leur température d'ébullition. Les conditions utilisées pour l'analyse par CPG des liquides de perçage sont résumées dans le Tableau II.5 :

Tableau II.5 : Conditions d'analyse par CPG des solutions de chromatographie inverse

Paramètres	Conditions
Colonne	PONA 50 m, 0,200 mm, 0,5 μm
Gaz vecteur	Hélium 0,55 mL.min ⁻¹
Taux de split	1:100
Température de l'injecteur	250 °C
Température du détecteur	300 °C
Programme de température de la colonne	35 °C pendant 2 minutes, augmentation jusqu'à 300 °C à un taux de 5 °C.min ⁻¹ puis maintien à 300 °C pendant 25 minutes
Volume injecté	5 μL

II.3.1.2.2 COMPOSITION DU MILIEU RÉACTIONNEL DES TESTS CATALYTIQUES

Les liquides prélevés lors des tests catalytiques sont, eux aussi, analysés par CPG sur un second chromatographe Agilent 6890N. La phase liquide du milieu réactionnel contient essentiellement des molécules de températures d'ébullition élevées et non aromatiques. Un étalon interne aromatique est plus approprié afin de ne pas être confondu avec d'éventuel produit de craquage. Le *m*-xylène a été retenu. Après plusieurs essais de colonnes et de configuration, l'injection directe dans une colonne apolaire courte pouvant être chauffée à plus de 300 °C, a permis d'effectuer une bonne séparation des composés. Une analyse par spectrométrie de masse a permis l'identification qualitative des composés. Ensuite, un détecteur FID a été utilisé pour quantifier les espèces. Par la combinaison de ces deux méthodes, les impuretés de la synthèse comme le BrC₁₈, sont facilement identifiables et en quantités très faibles. Les conditions utilisées pour l'analyse par CPG des compositions des tests catalytiques sont résumées dans le Tableau II.6 :

Tableau II.6 : Conditions d'analyse par CPG des compositions des tests catalytiques

Paramètres	Conditions
Colonne	CP-SimDist 10 m, 0,530 mm, 0,53 μm
Gaz vecteur	Hélium 2,60 mL.min ⁻¹
Température du détecteur	350 °C
Programme de température de la colonne	55 °C pendant 3 minutes, augmentation jusqu'à 340 °C à un taux de 5 °C.min ⁻¹ puis maintien à 340 °C pendant 10 minutes
Volume injecté	5 μL

Lors de l'analyse des charges prélevées, un dépôt blanc se déposait au fond des flacons de chromatographie. Un test avec un mélange paraffinique calibré a permis d'identifier que le produit qui décantait était majoritairement le tétracontane (C₄₀H₈₂), produit de la réaction d'hydrodésulfuration. L'ajout d'un passeur chauffant à 50 °C a permis d'homogénéiser les flacons et d'obtenir les quantités d'hydrocarbures attendues (confirmé par le mélange de paraffine).

II.3.2 COEFFICIENTS DE DIFFUSION MOLÉCULAIRE

Pour un régime de diffusion moléculaire, la contribution d'un liquide sur la résistance au transfert de matière est caractérisée par son coefficient de diffusion moléculaire. Dans notre étude, ces coefficients de diffusion moléculaire ont été mesurés par RMN-PFG ¹H ou estimés à partir des corrélations développées dans la partie bibliographique.

II.3.2.1 MESURE DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION MOLÉCULAIRE PAR RMN-PFG ¹H

Les expériences de RMN-PFG ¹H ont été réalisées par le laboratoire R053-5 à l'IFPEN sur un spectromètre Bruker Avance 600 MHz équipé d'une sonde diffusion BBI 5 mm. Les essais ont été réalisés en autodiffusion à 35 °C sur des liquides binaires dilués à 1 % vol. Les solutions ont été étudiées dans un tube de 5 mm de diamètre dans lequel un capillaire de 1.7 mm contenant la référence CDCl₃ est introduit. L'utilisation d'un capillaire interne permet d'éviter l'impact potentiel du CDCl₃ sur l'autodiffusion de la molécule suivie, tout en « verrouillant » la mesure sur le canal deutérium. Le lock permet de compenser les variations du champ magnétique du spectromètre lors de la mesure en proton qui peut durer plusieurs heures en fonction du nombre de scans choisi. La séquence de RMN-DOSY ledbpgp2 de la librairie Bruker a été utilisée et a concerné l'étude des protons. Les conditions opératoires de ces séquences étaient les suivantes :

Tableau II.7 : Conditions opératoires des séquences de RMN-PFG ¹H

Paramètres	Conditions
Rapport gyromagnétique du ¹ H γ_H	2,6725.10 ⁸ rad.s ⁻¹ .T ⁻¹
Petit delta δ	0,0025 s
Solvant : C7 / Grand delta Δ	0,1399 s
Solvant : SQ / Grand delta Δ	0,4999 s
Nombre de gradient g	14

Le SQ présente un coefficient d'autodiffusion plus faible, la valeur du grand delta (Δ) a dû être augmentée lors de son utilisation comme solvant, pour lui laisser davantage le temps de diffuser. Suite à cette séquence, on obtient un signal d'écho de spin. Plusieurs expériences sont réalisées en faisant varier le gradient provoquant une diminution de l'intensité du signal I par rapport à l'intensité du signal en l'absence de gradient de diffusion I_0 . Cette intensité du signal peut être reliée au coefficient de diffusion $D_{i,eff}$, conformément à l'expression de Stejskal-Tanner :

$$I = I_0 \cdot e^{-D_{i,eff} \cdot \gamma_H^2 \cdot g^2 \cdot \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)}$$

Équation II.3 : Équation de Stejskal-Tanner

En fittant la fonction précédente aux données expérimentales, il est possible de déterminer les coefficients de diffusion associés aux protons. Dans le cas d'un liquide non contraint par un solide, les coefficients de diffusion estimés sont des coefficients de diffusion moléculaire D_m . Ces déplacements chimiques sont différents d'une molécule à l'autre, permettant l'identification des différentes espèces du mélange en abscisse du spectre 2D (information chimique). Les coefficients de diffusions moléculaires ont été estimés pour les produits suivants :

Tableau II.8 : Coefficients de diffusion moléculaire mesurés par RMN-PFG ¹H

Soluté	Solvant	D_m (m ² .s ⁻¹)
MCH	C7	4,1.10 ⁻⁹
SQ	C7	1,6.10 ⁻⁹
TOL	C7	4,4.10 ⁻⁹
C7	TOL	3,5.10 ⁻⁹
C ₄₀ H ₇₆ S	SQ	6,4.10 ⁻¹¹

Ces valeurs de coefficient de diffusion moléculaire mesurées par RMN-PFG ¹H vont maintenant être comparées aux valeurs corrélées.

II.3.2.2 VALEURS DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION MOLÉCULAIRES CALCULÉES PAR DES CORRÉLATIONS

De nombreuses corrélations permettent d'estimer le coefficient de diffusion moléculaire d'un liquide. Ces corrélations ont été détaillées dans la partie I.4.4. Ici, nous rappellerons les principaux points liés à leur utilisation :

- Les liquides sont supposés idéaux.
- Elles estiment le coefficient de diffusion moléculaire d'un soluté A infiniment dilué dans un solvant B.
- Elles sont par la plupart semi-empiriques, développées à partir de l'équation de Stokes-Einstein.

Leur caractère semi-empirique les rendent fiables dans des conditions expérimentales (température, pression, soluté et solvant) proches de celles où elles ont été obtenues. Nous souhaitons utiliser ces corrélations car elles permettent une flexibilité des conditions opératoires, que la mesure par RMN-PFG ^1H ne permet pas. En revanche, il faudra garder à l'esprit qu'elles peuvent induire des incertitudes non négligeables dans des conditions opératoires éloignées de celles utilisées lors de leur développement. Le Tableau II.9 compare les coefficients de diffusion moléculaire à 35 °C mesurés par RMN-PFG ^1H et ceux obtenus à partir des corrélations développées dans la littérature :

Tableau II.9 : Coefficients de diffusion moléculaire à 35 °C mesurés par RMN-PFG ^1H et par corrélations

		D_m ($10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) à 35 °C				
Soluté	Solvant	Wilke et Chang	Tyn et Calus	Hayduk et Minhas	Scheibel	RMN-PFG ^1H
MCH	C7	3,61	3,59	4,14	0,54	4,1
SQ	C7	1,54	1,85	1,61	0,19	1,6
TOL	C7	4,02	3,80	4,62	0,63	4,4
C7	TOL	2,12	2,28	2,85	0,28	3,5
$\text{C}_{40}\text{H}_{76}\text{S}$	SQ	0,0513	0,0470	0,0622	0,0049	0,064

La corrélation proposée par Scheibel donne systématiquement les valeurs les plus éloignées. Cette corrélation a été proposée pour la diffusion de grosses molécules dans un solvant composé de petites molécules, ce qui ne correspond pas aux mélanges binaires étudiés. Pour ce qui est des trois autres corrélations (Wilke et Chang, Tyn et Calus, et Hayduk et Minhas), les valeurs corrélées sont assez proches.

Par rapport aux valeurs obtenues par RMN-PFG ^1H , la corrélation de Hayduk et Minhas est celle estimant le mieux les coefficients de diffusion moléculaire. Seul le binaire constitué d'heptane dilué dans le toluène est assez mal corrélé. Dans la littérature, de nombreux auteurs ont mesuré le coefficient de diffusion moléculaire de binaires alcane-aromatique. Par dispersion de Taylor, Thiel *et al.*^[118] ont mesuré le coefficient de diffusion de

binaires heptane-toluène. Ils ont montré que le comportement de ce liquide n'est pas idéal. De plus, d'après leurs résultats, les corrélations de Wilke et Chang, et Tyn et Calus seraient fiables à 10-15 % dans le cas du toluène infiniment dilué dans l'heptane, ce qui est acceptable. En revanche, les corrélations accusent une erreur de 30 à 40 % pour l'heptane dilué dans le toluène.

Nous choisissons d'utiliser la corrélation de Hayduk et Minhas pour estimer les coefficients de diffusion moléculaire. Le Tableau II.10 répertorie les coefficients de diffusion moléculaire en fonction des conditions opératoires qui seront utilisées dans ce rapport. Néanmoins, nous resterons vigilant lors de leur utilisation dans le cas des aromatiques, principalement lorsque le toluène sera utilisé comme solvant. De plus, la bonne correspondance de ces corrélations a été démontrée à 35 °C. Il faudra avoir à l'esprit qu'à beaucoup plus haute température elles pourraient mener à des erreurs importantes.

Tableau II.10 : Coefficients de diffusion moléculaire calculés à partir de la corrélation de Hayduk et Minhas en fonction des conditions utilisées dans les chapitres suivants

D_m ($10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) par Hayduk et Minhas		Température (°C)				
Soluté	Solvant	35	80	90	340	360
MCH	C7	4,14		7,51		
SQ	C7	1,61				
TOL	C7	4,62	7,55			
C7	TOL	2,83	5,03			
DBT	SQ					9,32
C ₄₀ H ₇₆ S	SQ	0,0622			3,45	

II.4 CARACTÉRISATION DES SOLIDES

Cinq alumines gamma mésoporeuses (γ -Al₂O₃) trilobées commerciales ont été choisies pour cette étude. Une dernière alumine mésoporeuse synthétisée à l'IFPEN par le département R064 a été ajoutée. Les supports commerciaux se présentent sous la forme de trilobes réguliers, deux diamètres de filières ont été utilisés lors de leurs extrusions : 1,6 et 2,5 mm. Le support synthétisé à l'IFPEN a été extrudé sous forme de cylindre avec une filière de 0,7 mm. Le nom de nos supports est : A pour alumine, trait d'union, le diamètre moyen des pores en nm estimé par méthode BJH appliquée à la branche de désorption de l'isotherme d'adsorption d'azote. Les catalyseurs seront nommés par le support d'origine, précédé par la lettre C.

La stratégie expérimentale s'articule autour de l'identification des contributions éventuelles de la distribution poreuse et/ou de la surface spécifique sur les propriétés de transfert de matière. Nous allons mesurer, en fonction de la taille des molécules, la diffusion dans des solides de porosités similaires. Les propriétés texturales des solides retenus pour cette étude ont été caractérisées par pycnométrie à l'hélium et isothermes d'adsorption d'azote. Ces solides ne contenant pas de macroporosité, l'analyse classique par porosimétrie par mercure n'a pas été réalisée.

II.4.1 PROPRIÉTÉS TEXTURALES DES SUPPORTS

II.4.1.1 PYCNOMÉTRIE À L'HÉLIUM

La densité structurale des supports a été déterminée par pycnométrie à l'hélium en mesurant le volume de gaz déplacé par une masse de solide. Au préalable, les solides ont subi un prétraitement en étuve à 250 °C pendant 2 heures. Les mesures ont été effectuées à 25 °C sur le pycnomètre Micromeritics AccuPyc 1340. Le Tableau II.11 présente les valeurs de densité structurale pour les différents supports :

Tableau II.11 : Densités structurales des supports mesurées par pycnométrie à l'hélium

Nom du solide	Type et diamètre filière	ρ_s g.mL ⁻¹
A-7	Trilobe 2,5 mm	3,25
A-8	Trilobe 1,6 mm	3,29
A-9	Trilobe 2,5 mm	3,30
A-10	Trilobe 2,5 mm	3,30
A-18	Trilobe 1,6 mm	3,46
A-12	Cylindre 0,7 mm	3,31

Toutes les alumines ont des valeurs de densités structurales proches, comprises entre 3,25 et 3,46 g.mL⁻¹. En théorie, l'alumine gamma a une densité aux alentours de 3,7-3,9 g.mL⁻¹. Les alumines présentent donc des

densités structurales inférieures à la densité de l'alumine gamma pure. Afin d'expliquer cette différence, on peut supposer que de la porosité occluse soit présente dans les alumines ou bien que ces dernières possèdent des zones de plus faible densité.

II.4.1.2 ISOTHERMES D'ADSORPTION D'AZOTE

Les supports ont été analysés par physisorption d'azote réalisée sur un Micromeritics ASAP 2420. Les échantillons ont été prétraités sous vide primaire à 350 °C pendant 3 heures. Les isothermes d'adsorption d'azote et les distributions en taille de pores, estimées par la méthode BJH appliquée à la branche de désorption, pour les différents supports sont représentées sur les figures suivantes :

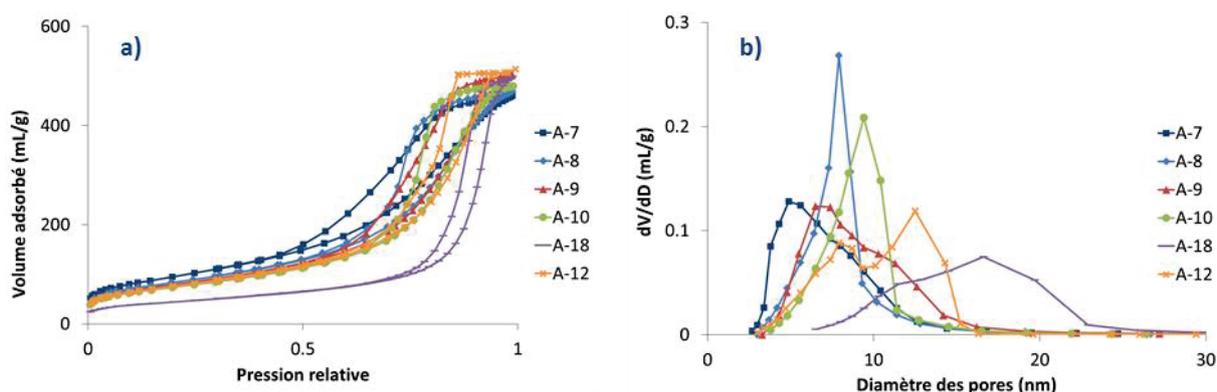


Figure II.7 : (a) : Isotherme d'azote des alumines ; (b) : distribution en taille de pores déterminée par la méthode BJH appliquée sur la branche de désorption

Les isothermes présentent un palier de saturation aux fortes pressions relatives et une boucle d'hystérèse typique d'une isotherme IV. Les volumes adsorbés sont assez proches pour tous les solides. La méthode du t-plot a confirmé l'absence de microporosité dans nos solides. La méthode BET, appliquée à l'isotherme d'adsorption, a été utilisée pour estimer la surface spécifique. La méthode BJH, appliquée à la branche de désorption, donne la répartition poreuse des solides (Figure II.7.b) et le diamètre moyen des pores d_p . Les distributions de taille des pores sont bien différentes pour les six supports. Le Tableau II.12 reporte les propriétés texturales des supports obtenues à partir des isothermes d'adsorption d'azote. La porosité a été estimée à partir du volume poreux mesuré par l'azote et de la densité structurale par l'hélium en considérant que ces molécules ont accès à la même porosité du solide.

Tableau II.12 : Propriétés texturales des supports obtenus par isothermes d'adsorption d'azote

Nom	V_{poreux} mL.g ⁻¹	S_{BET} m ² .g ⁻¹	d_p nm	Porosité ϵ_p m ³ .m ⁻³
A-7	0,71	340	7,1	0,70
A-8	0,72	300	8,0	0,70
A-9	0,78	290	9,0	0,72
A-10	0,74	270	9,6	0,71
A-18	0,77	160	17,6	0,73
A-12	0,79	270	11,5	0,72

Les supports choisis contiennent des mésopores, ils possèdent des porosités similaires et se distinguent au niveau de la surface BET et du diamètre moyen des pores. Selon les corrélations liant la porosité et la tortuosité présentées dans la partie I.4.5.2, pour un taux de vide de 70 % les valeurs de tortuosité théoriques devraient être comprises entre 1,2 et 2,1.

II.4.2 CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS OXYDES

Deux supports ont été sélectionnés pour être imprégnés selon le protocole détaillé dans la partie II.2.3 :

- L'alumine A-7 présentant les diamètres poreux les plus faibles a été imprégnée puis caractérisée par chromatographie inverse pour étudier l'influence de la phase active. Cette alumine a été imprégnée sous forme d'extrudés trilobés ou sur le support broyé et tamisé entre 800 et 900 μm .
- L'alumine A-10 imprégnée a été utilisée pour l'étude catalytique.

Les catalyseurs ont été caractérisés sous formes d'oxydes. Une analyse élémentaire a été réalisée par fluorescence X. Puis les propriétés texturales ont été caractérisées de la même manière que pour les supports.

II.4.2.1 FLUORESCENCE X

La fluorescence X est une méthode de caractérisation élémentaire qui utilise un rayonnement X incident pour exciter les niveaux internes des atomes. La relaxation émet des photons X caractéristiques d'un élément atomique. Appliquée aux catalyseurs d'hydrotraitement, cette méthode de caractérisation permet de doser les éléments imprégnés tel que le molybdène, le nickel et le phosphore. La caractérisation par fluorescence X a été effectuée sur les catalyseurs oxyde broyés et tamisés entre 100 et 50 μm à l'aide du spectromètre X Thermo Quant'x ARL.

On rappelle que la teneur visée d'oxyde de molybdène MoO_3 est de 18 % pds, soit 12 % pds de Mo et que les rapports atomiques de Ni/Mo et P/Mo sont de 0,40. Le support A-7 contient déjà 0,45 % pds de P, les rapports

atomiques ont donc été corrigés pour tenir compte uniquement des éléments imprégnés. Le Tableau II.13 présente les teneurs en métaux déterminées par fluorescence X :

Tableau II.13 : Analyse par fluorescence X des catalyseurs oxydes synthétisés

Nom	Mo	Ni	P	Ni/Mo	P/Mo
	% pds	% pds	% pds		
A-7	-	-	0,45	-	-
CA-7-Perçage broyé	12	3,1	1,8	0,42	0,36
CA-7-Perçage trilobe	10	2,8	1,7	0,46	0,37
CA-10-Catalyse	12	3,5	1,4	0,49	0,38

Les teneurs obtenues par fluorescence X sont relativement proches des valeurs ciblées.

II.4.2.2 PYCNOMÉTRIE À L'HÉLIUM

Il est possible d'estimer les densités structurales théoriques des catalyseurs oxyde à partir des compositions élémentaires, en effectuant une simple règle de proportionnalité entre la densité des alumines initiales (Tableau II.11) et en considérant que les atomes se trouvent sous leur forme d'oxyde majoritaire :

- Le Mo sous forme de MoO_3 de densité $4,7 \text{ g.mL}^{-1}$.
- Le Ni sous forme de NiO de densité $6,7 \text{ g.mL}^{-1}$.
- Le P sous forme de P_2O_5 de densité $2,4 \text{ g.mL}^{-1}$.

Les densités structurales ont été mesurées par pycnométrie à l'hélium pour ces catalyseurs oxydes et comparées aux valeurs théoriques (Tableau II.14) :

Tableau II.14 : Densités structurales des catalyseurs oxydes mesurées par pycnométrie à l'hélium

Nom du solide	Type et diamètre (filière ou tamis)	ρ_s théorique	ρ_s
		g.mL^{-1}	g.mL^{-1}
CA-7-Perçage broyé	Broyé et tamisé : 800-900 μm	3,6	3,87
CA-7-Perçage	Trilobe 2,5 mm	3,6	3,50
CA-10-Catalyse	Trilobe 2,5 mm	3,7	3,67

La densité structurale des catalyseurs oxydes est supérieure à la densité structurale des supports initiaux (respectivement $3,25 \text{ g.mL}^{-1}$ pour A-7 et $3,30 \text{ g.mL}^{-1}$ pour A-10). Pour les solides non broyés, les densités théoriques et mesurées par pycnométrie à l'hélium sont en bon accord. Pour le solide CA-7-Perçage broyé, la

densité structurale mesurée semble trop importante d'environ 10 % ; il aurait été intéressant de répéter cette mesure.

II.4.2.3 ISOTHERMES D'ADSORPTION D'AZOTE

Les catalyseurs oxydes ont, eux aussi, été caractérisés par isotherme d'adsorption d'azote. Les caractérisations par pycnométrie à l'hélium ont montré une augmentation de la densité structurale avec l'imprégnation de la phase active. Les propriétés texturales sont généralement exprimées par quantité de masse ; afin de comparer les catalyseurs et les supports les comparaisons volumiques sont plus adaptées :

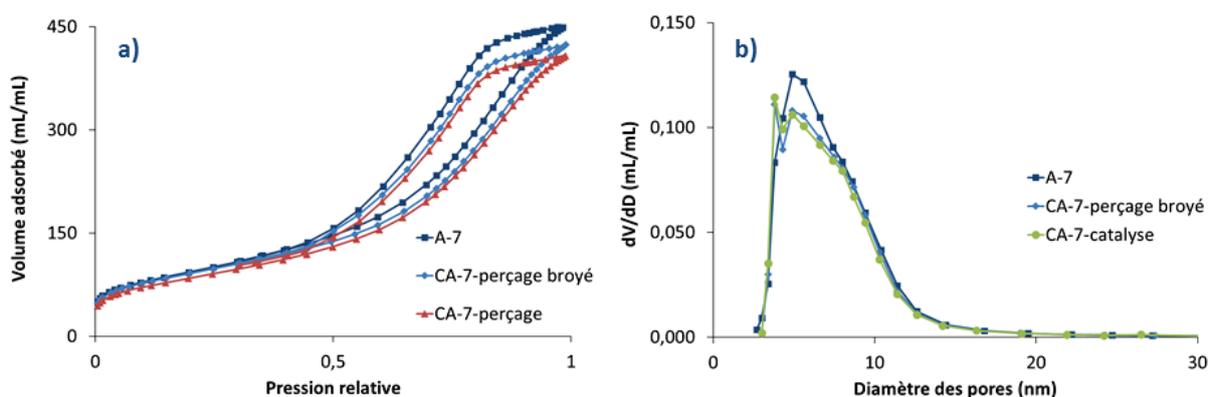


Figure II.8 : (a) : Isotherme d'azote du support et des catalyseurs supportés sur A-7 ; (b) : distribution en taille de pores déterminée par la méthode BJH appliquée sur la branche de désorption

Les isothermes d'adsorption d'azote (Figure II.8.a) des catalyseurs imprégnés sur l'alumine A-7, présentent des paliers de saturation et des boucles d'hystérèses similaires. La porosité a légèrement diminué avec l'imprégnation. De même, les distributions en taille de pores (Figure II.8.b) sont très similaires entre les catalyseurs et légèrement réduites par rapport au support. L'imprégnation des catalyseurs n'a pas fait apparaître de microporosité. Les constatations sont similaires pour le catalyseur CA-10 et son support d'origine.

Le Tableau II.15 reporte les propriétés texturales des différents catalyseurs estimées à partir des isothermes d'adsorption d'azote. Les données volumiques ont été estimées à partir des données massiques corrigées par la densité apparente. De la même manière que pour les densités structurales, il est possible d'estimer la diminution de la porosité lors de l'imprégnation des éléments à partir de la composition élémentaire mesurée par fluorescence X en estimant les volumes occupés par les phases oxydes majoritaires.

Tableau II.15 : Propriétés texturales des catalyseurs oxydes estimées par isothermes d'adsorption d'azote

Nom	Surface BET volumique $\text{m}^2.\text{mL}^{-1}$	Diamètre moyen des pores BJH nm	Porosité ϵ_p $\text{m}^3.\text{m}^{-3}$	Porosité théorique $\text{m}^3.\text{m}^{-3}$
A-7	340	7,1	0,70	-
CA-7-Perçage broyé	330	7,0	0,65	0,64
CA-7-Perçage	310	7,3	0,63	0,65
A-10	260	9,6	0,71	-
CA-10-Catalyse	260	9,3	0,64	0,66

Les propriétés texturales que sont la surface volumique et le diamètre moyen des pores, varient très peu entre les catalyseurs oxydes et les supports d'origines. Les porosités mesurées des catalyseurs oxydes sont proches des valeurs attendues et logiquement inférieures aux porosités des supports d'origine. Cette diminution de la porosité, de l'ordre de 10 %, et la non modification du diamètre des pores font que l'on ne s'attend pas à des différences majeures entre un support et un catalyseur concernant les propriétés diffusives. En revanche, les interactions entre les molécules et les catalyseurs oxydes devraient être plus importantes que pour les supports seuls.

II.5 TAILLE DES GRAINS

Parmi les paramètres fondamentaux, lors de l'étude hors équilibre des propriétés de transfert de matière dans un catalyseur hétérogène, se trouvent la taille et le facteur de forme des grains. Les modèles de transfert de matière présentés dans le chapitre I considèrent des objets sphériques. La grande majorité des supports que nous étudierons seront broyés, tamisés et assimilés à des sphères. Nous verrons dans cette partie deux méthodes permettant de mesurer la taille des objets, l'imagerie et la granulométrie laser. La granulométrie laser permet d'obtenir la distribution en taille de particules sphériques. La sphère de diffusion pour une distribution va donc être déterminée. L'imagerie sera utilisée pour les objets non sphériques, comme les cylindres et les trilobes. Nous proposerons des méthodologies permettant de faire l'analogie entre un objet mis en forme et une sphère du point de vue des propriétés de transfert de matière.

II.5.1 IMAGERIE

L'imagerie est la première méthode que nous emploierons pour mesurer la taille des objets. Elle consiste à disperser un échantillon sur une surface plane, à en prendre une image vue du dessus et à mesurer des distances géométriques. Cette technique peut être appliquée à des objets de toutes formes. Cependant, les objets étant « à plat », cette technique ne caractérise pas la dimension la plus petite pour des objets contenant 3 dimensions caractéristiques différentes. Ainsi, nous utiliserons cette technique uniquement pour caractériser la dimension des cylindriques et des trilobes.

Nous utilisons pour traiter les images le logiciel Indigo développé à l'IFPEN. Un exemple de traitement d'image réalisé sur le support A-7 trilobe trié pour des longueurs d'extrudés comprises entre 3 et 6 mm est représenté sur la Figure II.9 :

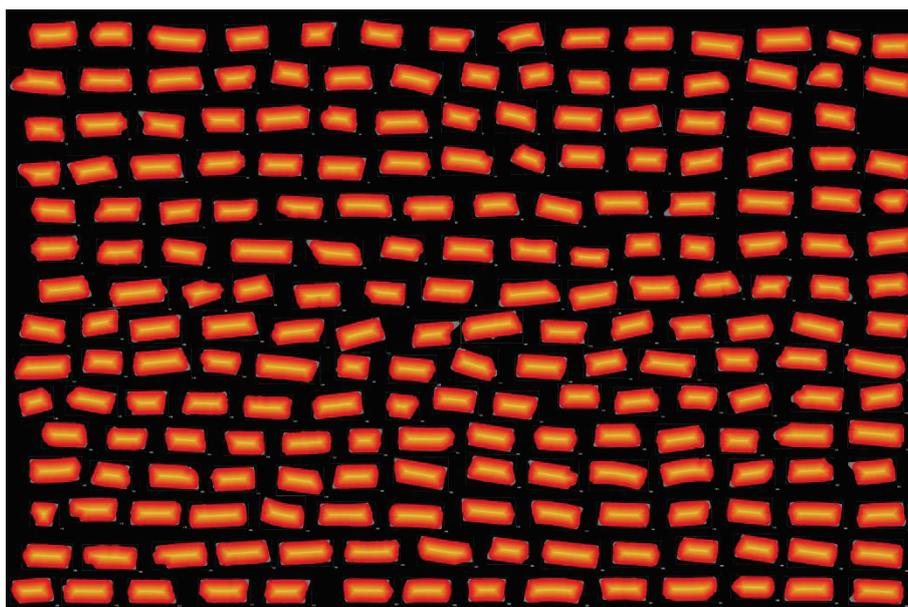


Figure II.9 : Traitement Indigo du support A-7 trié entre 3 et 6 mm

De ces images, on obtient différents paramètres parmi lesquelles :

- La distribution en longueur droite.
- La distribution en longueur courbée.
- La distribution des diamètres projetés.

Pour cet échantillon, 213 extrudés ont été analysés. Le Tableau II.16 répertorie les valeurs moyennes des distributions géométriques (premier moment) ainsi que leur écart-type (second moment centré) :

Tableau II.16 : Exemple de mesure de la taille des objets par imagerie

	Moyenne (mm)	Écart-type (mm)
Longueur droite	4,68	0,67
Longueur courbée	4,77	0,65
Largueur projetée	2,33	0,09

L'échantillon ci-dessus avait été trié entre 3 et 6 mm de longueur. Les longueurs sont cohérentes avec ce tri. La différence entre la longueur droite et la longueur courbée montre que le rayon de courbure de nos extrudés est vraiment faible. L'écart type est relativement faible sur la largeur projetée, on peut donc raisonnablement considérer que les trilobes ont tous le même diamètre et varient uniquement selon leurs longueurs.

II.5.2 GRANULOMÉTRIE LASER

La granulométrie laser permet d'obtenir la distribution en taille de particules sphériques de diamètre comprise entre 0,01 et 3500 μm . Elle consiste à utiliser la diffraction en mesurant la variation angulaire de l'intensité de la lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées. Les mesures de granulométrie laser ont été réalisées avec une dispersion en voie sèche sur l'appareil Malvern Mastersizer 3000. Le dispositif repose sur l'utilisation de la diffraction de Fraunhofer et sur les hypothèses suivantes :

- Les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres.
- On considère que les particules d'alumine sont sphériques, non poreuses et opaques.
- Les particules diffractent la lumière avec la même efficacité quelle que soit leur taille.

Par perçage l'alumine A-10 sera caractérisée à deux granulométries différentes. Le premier échantillon a été broyé et tamisé entre 500 et 630 μm (rayon 250-315 μm). Le second a été broyé et tamisé entre 800 et 900 μm (rayon 400-450 μm). Les distributions en taille de particules associées sont représentées ci-dessous :

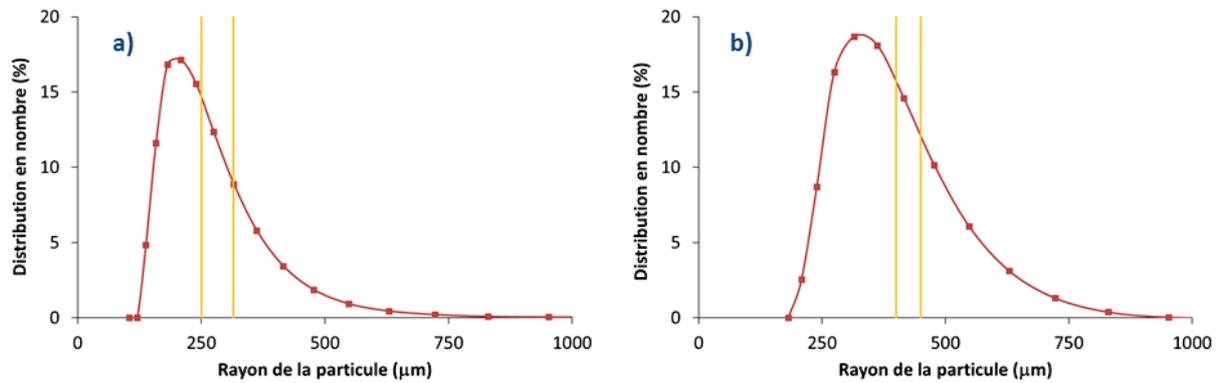


Figure II.10 : Distribution en taille de particules des deux échantillons et comparaison avec l'intervalle de tamisage en jaune : (a) : A-10 échantillon 1 ; (b) : A-10 échantillon 2

On remarque que les distributions sont très dispersées et sortent très largement de l'intervalle des tamis (en jaune). Le tamisage discrimine les particules selon leur seconde dimension caractéristique, pour des objets non sphériques la différence entre les différentes dimensions peut être importante. Pour nos échantillons, les distributions sont identiques pour une dispersion en voie sèche ou humide. Des répétitions sur un échantillon analysé ont aussi montré que l'abrasion des particules ne peut pas expliquer les particules les plus fines. On estime donc que la large dispersion des distributions est due à l'anisotropie des échantillons broyés et tamisés.

II.5.3 SPHÈRE DE DIFFUSION D'UNE DISTRIBUTION DE PARTICULES SPHÉRIQUES

Lorsqu'un solide mis en forme est broyé et tamisé, les particules obtenues forment une distribution en taille très dispersée. Des bilans de matière ont été établis afin de déterminer quelles sont les rayons des sphères de diffusion caractéristiques des transferts de matière externe et interne.

Pour le calcul, un réacteur parfaitement agité contenant du liquide sera considéré afin de simplifier l'écriture des bilans :

- Pour le calcul du rayon de la sphère de diffusion externe, seule la résistance externe est prise en compte.
- Pour le calcul du rayon de la sphère interne, seule la résistance interne du grain est prise en compte.

II.5.3.1 RAYON DE LA SPHÈRE DE DIFFUSION EXTERNE

Si on dispose des distributions en nombre des rayons des particules R_i , on obtient l'expression suivante :

$$V_R \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{dC_i^f}{dt} = - \sum_{i=1}^m n_T \cdot x_i(R_i) \cdot S_i(R_i) \varepsilon_p \cdot J_i$$

Équation II.4 : Bilan de matière dans la phase fluide extragranulaire

V_R : Volume de réacteur (m^3)

C_i^f : Concentration en phase fluide ($mol \cdot m^{-3}$)

n_T : Nombre total de particules dans le volume V_R (-)

$x_i(R_i)$: Proportion en nombre de particules de rayon R_i

$S_i(R_i)$: Surface d'une particule de rayon R_i (m²)

J_i : Densité de flux molaire à la surface d'une particule de rayon R_i (mol.m⁻².s⁻¹)

$$\text{Avec : } J_i = k_f \cdot (C_i^f - \bar{C}_{i,p})$$

k_f : Coefficient de transfert de matière dans le film (m.s⁻¹)

$\bar{C}_{i,p}$: Concentration moyenne dans la particule i (mol.m⁻³ de vide dans la particule)

De plus, on sait que le nombre total de particules n_T est égal au rapport du volume total de solide V_S sur le volume moyen des particules \bar{V}_n :

$$n_T = \frac{V_S}{\bar{V}_n} \quad \text{Équation II.5 : Expression de } n_T$$

$$\text{Avec : } \bar{V}_n = \sum_{i=1}^m x_i(R_i) \cdot V_i(R_i) \text{ et } V_S = (1 - \varepsilon_i) \cdot V_R$$

On obtient l'expression suivante :

$$\frac{dC_i^f}{dt} = - \frac{(1 - \varepsilon_i)}{\varepsilon_i} \cdot \varepsilon_p \cdot \frac{\sum_{i=1}^m x_i(R_i) \cdot S_i(R_i) \cdot J_i}{\sum_{i=1}^m x_i(R_i) \cdot V_i(R_i)} \quad \text{Équation II.6 : Bilan de matière dans la phase fluide}$$

Afin de sortir l'intégrale des flux de la somme, on fait l'hypothèse que la densité de flux moyenne \bar{J} est indépendante de la particule i :

$$\frac{dC_i^f}{dt} = - \frac{(1 - \varepsilon_i)}{\varepsilon_i} \cdot \varepsilon_p \cdot \bar{J} \cdot \frac{\sum_{i=1}^m x_i(R_i) \cdot S_i(R_i)}{\sum_{i=1}^m x_i(R_i) \cdot V_i(R_i)} \quad \text{Équation II.7 : Bilan de matière dans la phase fluide}$$

Ce qui signifie que le rayon de la sphère de diffusion externe d'une distribution en taille de particule est le suivant :

$$\bar{R}_{\text{sphère de diffusion externe}} = \frac{\sum_{i=1}^m x_i(R_i) \cdot V_i(R_i)}{\sum_{i=1}^m x_i(R_i) \cdot S_i(R_i)} \quad \text{Équation II.8 : Rayon de la sphère de diffusion externe d'une distribution en taille de particule}$$

Ainsi, la sphère de diffusion pour le transfert de matière externe est la sphère possédant le même rapport surface moyenne/volume moyen. Ce rayon est fréquemment utilisé dans la littérature et est parfois appelé le rayon de Sauter. Dans notre étude, il pourra être appliqué pour les phénomènes de transfert externe.

Pour les échantillons broyés 1 et 2 de la partie II.5.2, les rayons des sphères de diffusion externe estimés sont respectivement 0,328 et 0,442 mm. On note que ces rayons sont relativement importants par rapport aux intervalles des tamis (0,250-0,315 mm pour l'échantillon 1 et 0,400-0,450 mm pour l'échantillon 2).

II.5.3.2 RAYON DE LA SPHÈRE DE DIFFUSION INTERNE

On dispose des distributions en nombre des rayons des particules R_i . Afin d'estimer la sphère de diffusion interne, on est obligé de considérer que les particules chargées dans le réacteur sont sphériques. On obtient l'expression suivante :

$$V_R \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{dC_f}{dt} = - \sum_{i=1}^m n_T \cdot x_i(R_i) \cdot V_i(R_i) \cdot \varepsilon_p \cdot \frac{d\bar{C}_{i,p}}{dt} \quad \text{Équation II.9 : Bilan de matière dans la phase fluide}$$

- V_R : Volume de la tranche de réacteur (m³)
 C_f : Concentration en phase fluide (mol.m⁻³)
 n_T : Nombre total de particules dans le volume V_R (-)
 $x_i(R_i)$: Proportion de particules de rayon R_i (%)
 $V_i(R_i)$: Volume d'une particule de rayon R_i (m³)
 $\bar{C}_{i,p}$: Concentration moyenne dans la particule i

Les particules sont considérées comme sphériques, on peut donc écrire :

$$\frac{d\bar{C}_{i,p}(t)}{dt} = \frac{3}{R_i^3} \cdot \int_0^{R_i} r^2 \cdot \frac{\partial C_{i,p}(r,t)}{\partial t} \cdot dr \quad \text{Équation II.10 : Particules sphériques}$$

Dans le cas d'une diffusion de Fick, le bilan de matière dans les particules conduit à l'équation suivante :

$$\frac{\partial C_{i,p}(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \cdot J_i(r,t)) \quad \text{Équation II.11 : Bilan de matière dans les particules}$$

Avec : $J_i(r,t) = -D_p \cdot \frac{\partial C_{i,p}(r,t)}{\partial r}$

On obtient l'expression suivante :

$$\frac{d\bar{C}_{i,p}(t)}{dt} = \frac{3}{R_i^3} \cdot \int_0^{R_i} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \cdot J_i(r,t)) \cdot dr \quad \text{Équation II.12 : Bilan de matière dans les particules}$$

On remplace cette expression dans le bilan de matière de la phase fluide :

$$V_R \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{dC_f}{dt} = - \sum_{i=1}^m n_T \cdot x_i(R_i) \cdot V_i(R_i) \cdot \varepsilon_p \cdot \left(\frac{3}{R_i^3} \cdot \int_0^{R_i} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \cdot J_i(r,t)) \cdot dr \right) \quad \text{Équation II.13 : Expression du bilan de matière dans la phase fluide}$$

En effectuant le changement de variable $\rho = r/R_i$ et sachant que pour une particule sphérique $V_i(R_i) \cdot 3/R_i^3 = 4 \cdot \pi$, on obtient l'expression suivante :

$$V_R \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{dC_f}{dt} = - \sum_{i=1}^m n_T \cdot x_i(R_i) \cdot \varepsilon_p \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_i \cdot \int_0^1 \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho^2 \cdot J_i(\rho, t)) \cdot d\rho$$

Équation II.14 : Expression du bilan de matière dans la phase fluide

Afin de sortir l'intégrale des flux de la somme, on fait l'hypothèse que la densité de flux moyenne \bar{J} est indépendante de la particule i :

$$\bar{J} = \int_0^1 \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho^2 \cdot J_i(\rho, t)) \cdot d\rho$$

Équation II.15 : Expression de \bar{J}

On sait que le nombre total de particules n_T est égal au rapport du volume total de solide V_S sur le volume moyen des particules \bar{V}_n :

$$n_T = \frac{V_S}{\bar{V}_n}$$

Équation II.16 : Expression de n_T

Avec : $\bar{V}_n = \sum_{i=1}^m x_i(R_i) \cdot V_i(R_i)$

Ce qui conduit pour la phase fluide à l'expression :

$$V_R \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{dC_f}{dt} = -\bar{J} \cdot \varepsilon_p \cdot 4 \cdot \pi \cdot V_S \cdot \frac{\sum_{i=1}^m x_i(R_i) \cdot R_i}{\sum_{i=1}^m x_i(R_i) \cdot V_i(R_i)}$$

Équation II.17 : Expression du bilan de matière dans la phase fluide

Soit pour des particules sphériques :

$$\frac{dC_f}{dt} = - \frac{(1 - \varepsilon_i)}{\varepsilon_i} \cdot \varepsilon_p \cdot \bar{J} \cdot 3 \cdot \frac{\sum_{i=1}^m x_i(R_i) \cdot R_i}{\sum_{i=1}^m x_i(R_i) \cdot R_i^3}$$

Équation II.18 : Expression du bilan de matière dans la phase fluide

Ce qui signifie que le rayon de la sphère de diffusion interne d'une distribution en taille de particule est le suivant :

$$\bar{R}_{\text{sphère de diffusion interne}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m x_i(R_i) \cdot R_i^3}{\sum_{i=1}^m x_i(R_i) \cdot R_i}}$$

Équation II.19 : Rayon de la sphère de diffusion interne d'une distribution en taille de particule

Pour les échantillons broyés 1 et 2 de la partie II.5.2, les rayons de diffusion internes estimés sont respectivement 0,303 et 0,422 mm. On remarque que les valeurs des sphères de diffusion appartiennent aux intervalles des tamis (0,250-0,315 mm pour l'échantillon 1 et 0,400-0,450 mm pour l'échantillon 2). Dorénavant, nous ajouterons aux échantillons le suffixe concernant la sphère de diffusion interne en mm. Ainsi l'alumine A-10 échantillon 1 devient A-10 0,303 mm et l'alumine A-10 échantillon 2 devient A-10 0,422 mm.

II.5.4 DIFFUSION DANS UN OBJET MIS EN FORME

Dans ces travaux, nous allons caractériser principalement par chromatographie inverse les propriétés de transfert dans les alumines. La majeure partie des solides a été broyée, tamisée et assimilée à des sphères. Pour ces solides, les rayons des sphères de diffusion externe et interne ont été déterminés. Cependant, il ne sera pas toujours possible d'étudier un solide broyé pour deux raisons principales :

- L'alumine A-12 n'a pas été synthétisée en quantité suffisante pour pouvoir être broyée et tamisée.
- Si le temps caractéristique de diffusion est trop faible, les courbes de perçages ne seront pas suffisamment dispersées pour pouvoir être analysées. Un moyen de ralentir la diffusion est d'utiliser des objets possédant un rayon plus important, tel que les objets mis en forme.

La caractérisation d'objet mis en forme est problématique. La forme des courbes de perçages dépend de la forme des objets^[76]. Pour des objets trilobés ou cylindriques de longueur finie, il n'existe pas d'expression théorique du second moment d'une courbe de perçage. La solution couramment préconisée dans la littérature est d'utiliser le rayon de la sphère équivalente. La problématique principale est d'estimer ce rayon en fonction de la géométrie de l'objet :

- Pour un cylindre de longueur infinie, on peut citer les travaux de Karger *et al.*^[76]. Ils proposent un rayon équivalent basé sur la conservation du rapport surface/volume, comme dans le cas d'un régime diffusionnel externe. Le passage d'un cylindre infini à une sphère revient donc à multiplier le rayon du cylindre par 1,5. En simulant les courbes de concentration moyenne dans des objets de différentes formes, les auteurs montrent que cette hypothèse induit une erreur maximale de l'ordre de 20 %. Répercuté sur le coefficient diffusif du matériau cette erreur induirait une erreur de l'ordre 40 %.
- Pour un cylindre de longueur finie, en imposant le même temps pour atteindre la concentration moyenne normée de 0,5 dans deux objets, van Genuchten^[119] a évalué que le rayon de la sphère équivalente était dépendant de la longueur d'un cylindre. Le rayon de la sphère équivalente serait compris entre 1,03 et 1,44 pour des cylindres de longueurs allant de deux fois le rayon à l'infini.

On remarque que les rayons estimés sont relativement proches dans le cas d'un cylindre infini.

Lors de la caractérisation du transfert dans des cylindres finis, on utilisera la corrélation de van Genuchten utilisant la longueur et le diamètre du cylindre afin de déterminer la sphère équivalente. Dans la suite, nous rappellerons l'impact de cette méthode d'estimation sur les valeurs de tortuosités estimées.

II.5.5 CAS PARTICULIER : GÉOMÉTRIE ET DIFFUSION DANS UN TRILOBE RÉGULIER

Cette partie s'intéresse aux longueurs caractéristiques d'un trilobe régulier (Figure II.11) et à ses propriétés diffusives. Un trilobe régulier est formé de trois cercles égaux de rayon R_{lobe} . Les propriétés diffusives d'un trilobe ont été modélisées par Mesnier^[120] permettant l'obtention d'un cylindre de diffusion équivalent.

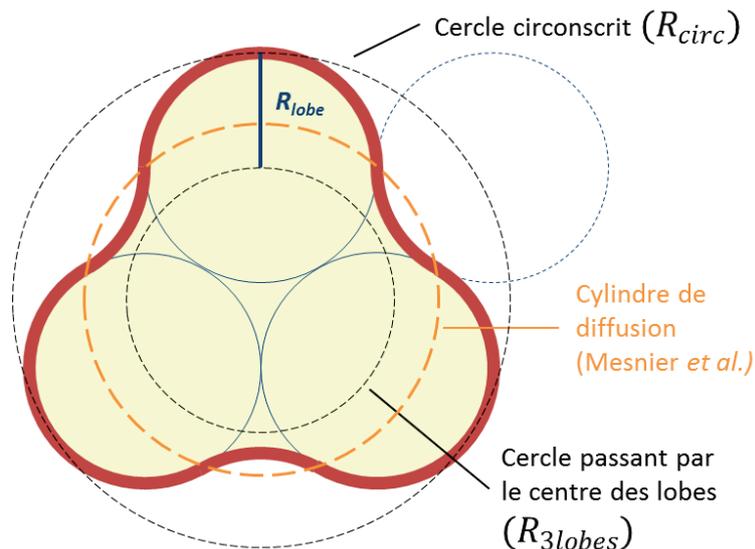


Figure II.11 : Coupe d'un trilobe régulier

À partir de cette figure on peut obtenir les relations géométriques suivantes :

- Le cercle passant par le centre des lobes est de rayon : $R_{3lobes} = \left(\frac{2\sqrt{3}}{3}\right) \cdot R_{lobe} \approx 1,15 \cdot R_{lobe}$
- Le cercle circonscrit au trilobe est de rayon : $R_{circ} = \left(\frac{2\sqrt{3}}{3} + 1\right) \cdot R_{lobe} \approx 2,15 \cdot R_{lobe}$

On s'attend à ce que le rayon du cylindre de diffusion équivalent soit situé entre ces deux rayons. Mesnier a réalisé des simulations afin de comparer la variation de la concentration en fonction du temps au centre d'un trilobe et d'un cylindre. Ils ont optimisé le rayon du cylindre afin de superposer ces courbes. L'optimum a été atteint pour un rayon équivalent de $\approx 1,53 \cdot R_{lobe}$, une taille intermédiaire entre les deux cercles géométriques ($1,15 - 2,15 \cdot R_{lobe}$).

Nous proposons, dans nos travaux, de convertir nos trilobes en cylindres puis en sphère équivalente. Dans le cas des extrudés étudiés par imagerie sur le cliché de la Figure II.9, on peut estimer le rayon du cylindre, puis de convertir ce cylindre en sphère équivalente en utilisant les travaux de van Genuchten^[119].

Par imagerie, les extrudés sont observés par dessus, le largeur projetée mesurée (Figure II.11) est donc équivalente à 4 fois le rayon des lobes. La longueur des cylindres est de l'ordre de 6 fois le rayon. Le rayon de la sphère équivalente estimé par van Genuchten est de 1,29 fois le rayon du cylindre. Les résultats sont présentés dans le Tableau II.17 :

Tableau II.17 : Sphère équivalente à la distribution de la Figure II.9

Nom	Longueur moyenne projetée (mm)	Rayon du lobe (mm)	Rayon du cylindre équivalent ^[120] (mm)	Rayon de la sphère équivalente ^[119] (mm)
A-7 trié (3 et 6 mm)	2,23	0,58	0,85	1,10

D'après la méthodologie proposée, le rayon de la sphère équivalente à la distribution de trilobe A-7 trié entre 3 et 6 mm serait de 1,10 mm. Afin d'estimer la pertinence de cette méthodologie, dans le prochain chapitre, les propriétés diffusives de ce solide broyé et tamisé seront mesurées. Une fois ces propriétés connues, en réalisant l'expérience pour le même solide sous forme de trilobes, le rayon de la sphère équivalente sera estimé par chromatographie inverse.

II.6 BILAN MATÉRIELS ET MÉTHODES

L'objectif premier de ces travaux de thèse étant d'évaluer le régime de diffusion en fonction de la taille de la molécule dans un catalyseur d'hydrotraitement, différentes méthodes expérimentales ont été retenues :

- La RMN-PFG ^1H permet d'estimer la diffusion de molécules libres ou contraintes dans des matériaux par autodiffusion.
- La chromatographie inverse liquide permet d'étudier ces mêmes matériaux en appliquant un gradient de concentration. À l'aide de la chromatographie inverse, l'influence des propriétés d'adsorption sur la diffusion pourra aussi être estimée via l'utilisation d'un modèle dédié.
- Les tests catalytiques devraient permettre de confirmer ces propriétés diffusives dans le cas d'un gradient de concentration en conditions réactives.

Le principe de la chromatographie inverse a été rappelé brièvement, puis nous avons présenté l'unité qui a été conçue au cours de cette thèse. La maîtrise des conditions opératoires a été validée. Enfin, la mesure des volumes hors colonne, en fonction des charges utilisées et des conditions opératoires, a été détaillée. Cette démarche a permis de valider l'utilisation du réfractomètre en ligne ou de la CPG pour l'analyse de la composition des expériences de chromatographie inverse.

La mise en place ainsi que le test catalytique ont été présentés. Nous avons détaillé l'unité à notre disposition ainsi que la préparation des catalyseurs. Ensuite, nous nous sommes focalisés sur la définition d'une charge modèle d'HDS de DSV. La molécule soufrée modèle n'étant pas disponible commercialement, elle a été synthétisée. La composition des prélèvements des tests catalytiques a été analysée par CPG.

Pour le calcul de la tortuosité (ou des CDM, si la porosité est inconnue), une attention particulière a été portée sur la caractérisation des solides et sur la détermination des coefficients de diffusion moléculaire.

Le coefficient de diffusion moléculaire a été mesuré par RMN-PFG ^1H et calculé à partir de corrélations issues de la littérature pour différents binaires à 35 °C. Ces expériences préliminaires ont montré un excellent accord pour l'estimation des coefficients de diffusion moléculaire dans un solvant paraffinique entre la corrélation d'Hayduk et Minhas^[82] et les mesures par RMN-PFG ^1H . Lors de l'utilisation de solvant aromatique, les corrélations peuvent induire une erreur de l'ordre de 40 %. Il faut garder à l'esprit que l'utilisation de ces corrélations, pour des conditions opératoires éloignées de celles où elles ont été formalisées, pourrait provoquer des erreurs conséquentes.

En ce qui concerne les propriétés texturales de nos solides, elles ont été caractérisées par pycnométrie à l'hélium et isotherme d'adsorption d'azote. Ces analyses ont permis l'obtention de la porosité ε_p des différents solides. Pour les alumines choisies, les valeurs de porosités sont similaires. En revanche, les surfaces spécifiques BET et les distributions en taille des pores sont différentes. Les valeurs de porosités caractérisées par ces

techniques d'analyse conventionnelle pourront être comparées aux valeurs mesurées par chromatographie inverse en fonction de la taille des molécules.

Les résistances aux transferts de matière sont intimement liées à la forme et la taille des solides. Nous avons décidé d'utiliser un modèle de représentation sphérique. Les objets seront principalement étudiés broyés et tamisés. Les rayons des sphères de diffusion externe ou interne peuvent être estimés depuis les caractérisations par granulométrie laser. Enfin, une méthodologie a été proposée pour assimiler des trilobes de dimension finie à leur sphère équivalente, la validité de cette dernière devra être testée dans le prochain chapitre.

CHAPITRE III : DIFFUSION SANS ADSORPTION DANS LES ALUMINES

L'objectif de ce chapitre est de caractériser le transfert de matière dans les catalyseurs d'hydrotraitement supportés sur alumine. Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, le transfert de matière dans les catalyseurs dépend de deux propriétés principales :

- La structure poreuse du solide, c'est à dire la quantité de vide disponible pour la diffusion, mais également la manière dont cette porosité est organisée dans l'espace.
- Les interactions entre les molécules diffusantes et la surface du solide.

Des interactions spécifiques entre les molécules contenues dans les charges et la surface des catalyseurs peuvent avoir lieu. Agostino *et al.* ont ainsi montré que les hydrocarbures insaturés, plus polaires, s'adsorbent préférentiellement à la surface des alumines gamma. Il en est de même pour les molécules contenant des hétéroatomes (S, N, O). En outre, ces interactions peuvent varier en fonction des propriétés physico-chimiques de la surface, et donc selon les conditions de synthèse du catalyseur : propriétés de l'alumine, nature et conditions de dépôt de la phase active.

L'adsorption forte d'une molécule à la surface d'un catalyseur peut avoir une influence importante sur le transfert de matière, comme par exemple le blocage d'une partie de la porosité ou la contribution non négligeable de la diffusion de surface. Par ailleurs, les phénomènes d'adsorption peuvent rendre plus difficile l'interprétation des courbes de perçage. Comme nous l'avons montré dans le chapitre bibliographique, les modèles simplifiés d'interprétation des courbes de perçage de type « van Deemter » sont valables uniquement dans le domaine linéaire de l'isotherme d'adsorption (modèle MDL). Si ce n'est pas le cas, des modèles plus complexes (non linéaires) nécessitant presque toujours une résolution numérique doivent être mis en œuvre (modèle MDNL).

Pour toutes ces raisons, nous avons décidé de débiter cette étude en limitant au maximum les phénomènes d'adsorption :

- Étude des supports des catalyseurs (sans phase active).
- Utilisation d'hydrocarbures saturés.

Nous pourrions ainsi étudier l'influence de la structure du réseau poreux sur le transfert de matière indépendamment des propriétés d'adsorption. Des expériences préliminaires de chromatographie inverse ont été menées, afin de mieux caractériser notre système et valider les hypothèses nécessaires à l'utilisation du modèle linéaire. Les propriétés de transfert de différents supports catalytiques ont ainsi été évaluées. Les porosités des supports ayant été mesurées dans le chapitre précédent, des valeurs de tortuosité ont été estimées et comparées avec celles obtenues en RMN-PFG ^1H . Le lien entre les tortuosités et les propriétés texturales de ces supports est ensuite discuté

III.1 MISE AU POINT DES EXPÉRIENCES DE CHROMATOGRAPHIE INVERSE

L'exploitation des courbes de perçage par les courbes de van Deemter nécessite un certain nombre d'hypothèses qui doivent au préalable être validées :

- Vérification de l'absence d'adsorption significative.
- Évaluation de l'étape limitante pour le transfert de matière dans les grains.
- Détermination du régime diffusionnel pour la diffusion dans le solide.

Ce paragraphe présente les résultats de ces expériences préliminaires. Rappelons que, pour minimiser l'adsorption, les molécules utilisées sont des hydrocarbures saturés (squalane (SQ), méthylcyclohexane (MCH) et *n*-heptane (C7)), et les solides sont des alumines. Dans un second temps, la précision des valeurs de tortuosités est estimée. Enfin la diffusion dans des solides mis en forme est caractérisée et comparée aux méthodologies proposées dans le chapitre précédent.

III.1.1 HYDROCARBURES SATURÉS DANS LES ALUMINES

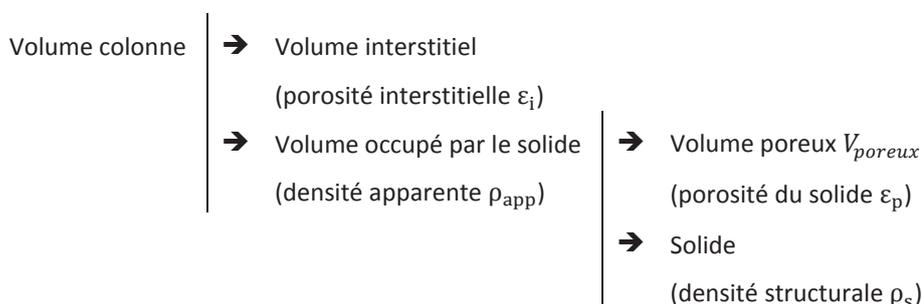
III.1.1.1 ÉVALUATION DES VOLUMES POREUX DANS LES COLONNES

Les quantités adsorbées sur le solide sont évaluées par un bilan de matière sur les courbes de perçage. Les quantités de matière adsorbées m_{ads} sont déterminées à partir du premier moment μ_1 des courbes de perçage, selon l'équation suivante :

$$m_{ads} = (\mu_1 \cdot Q_{vol} - V_{vide\ total}) \cdot \rho_{Solvant} \cdot C_0$$

Équation III.1 : Quantités de matière adsorbées

Pour évaluer les quantités adsorbées, il faut donc impérativement connaître le volume de vide total. Dans la colonne, les parties solides et vides sont organisées de la manière suivante :



Le volume total de la colonne est estimé en pesant la masse d'eau pouvant être contenue dans cette dernière. La masse de solide contenu dans la colonne est également évaluée par pesée, après activation du solide à 350 °C.

Dans la colonne, le vide entre les grains de solide donne lieu à un premier niveau de porosité, la porosité interstitielle. Elle est estimée à partir du volume de la colonne et de la masse de solide selon la formule de l'Équation III.2 :

$\varepsilon_i = \frac{V_{colonne} - \frac{m_{solide}}{\rho_{app}}}{V_{colonne}}$	Équation III.2 : Porosité interstitielle
---	---

La porosité du solide et la densité apparente sont évaluées à partir du volume poreux V_{poreux} et de la densité structurale ρ_s du solide selon l'Équation I.2 et l'Équation I.3 du chapitre bibliographique. À titre d'exemple, le Tableau III.1 présente les différentes répartitions dans le cas d'une colonne contenant le solide A-7, la sphère de diffusion interne a été estimée à 0,458 mm à partir de la distribution en nombre des tailles de particule obtenue par granulométrie laser.

Tableau III.1 : Organisation des volumes dans la colonne contenant l'échantillon A-7 0,458 mm

	Volume colonne	Volume occupé par le solide	Volume interstitiel	ε_i	ε_p	Volume de vide dans le solide	Volume de vide total
	mL	mL	mL			mL	
A-7 0,458 mm	41,3	23,0	18,3	0,44	0,698	16,1	34,3

La colonne remplie de solide contient 34,3 mL de vide. La porosité interstitielle est de 0,442. Les modèles d'empilement de solide montrent que la porosité est dépendante du facteur de forme des objets et non de leur taille. La porosité interstitielle peut donc apporter des informations sur la forme des particules^[121]. En théorie, un empilement de sphères de même taille peut atteindre au minimum une porosité de 0,26 dans sa configuration la plus compacte. La porosité interstitielle dans la colonne (0,44) n'est pas extrêmement éloignée de cette valeur. Ainsi, la sphéricité des objets peut être considérée comme convenable.

III.1.1.2 ÉVALUATION DES QUANTITÉS ADSORBÉES

Pour évaluer les quantités adsorbées, des perçages et des purges successifs de mélanges d'hydrocarbures saturés ont été réalisés sur tous les échantillons d'alumine. La température et la composition des charges et solvants sont visibles dans le Tableau III.2 :

Tableau III.2 : Conditions opératoires des expériences de chromatographie inverse d'hydrocarbures saturés dans les alumines

	Température	Solvant		Charge	
	°C	% pds		% pds	% pds
A-7 0,458 mm	35	100 % C7	-	95 % C7	5 % MCH
A-7 0,458 mm	35	100 % C7	-	97 % C7	3 % SQ
A-7 0,461 mm	35	100 % C7	-	97 % C7	3 % SQ
A-8 0,459 mm	35	100 % C7	-	95 % C7	5 % MCH
A-8 0,459 mm	35	100 % C7	-	97 % C7	3 % SQ
A-9 0,446 mm	35	100 % C7	-	95 % C7	5 % MCH
A-9 0,446 mm	35	100 % C7	-	97 % C7	3 % SQ
A-9 0,470 mm	35	100 % C7	-	97 % C7	3 % SQ
A-10 0,303 mm	35	100 % C7	-	97 % C7	3 % SQ
A-10 0,422 mm	35	100 % C7	-	95 % C7	5 % MCH
A-10 0,422 mm	35	100 % C7	-	97 % C7	3 % SQ
A-10 triée entre 3 et 6 mm	90	100 % C7	-	97 % C7	3 % MCH
A-18 0,402 mm	35	100 % C7	-	97 % C7	3 % SQ
A-18 0,426 mm	35	100 % C7	-	95 % C7	5 % MCH
A-18 0,426 mm	35	100 % C7	-	97 % C7	3 % SQ
A-12	35	100 % C7	-	95 % C7	5 % MCH

L'évolution du premier moment en fonction de l'inverse du débit pour la colonne A-7 0,458 mm est présentée sur la Figure III.1.a :

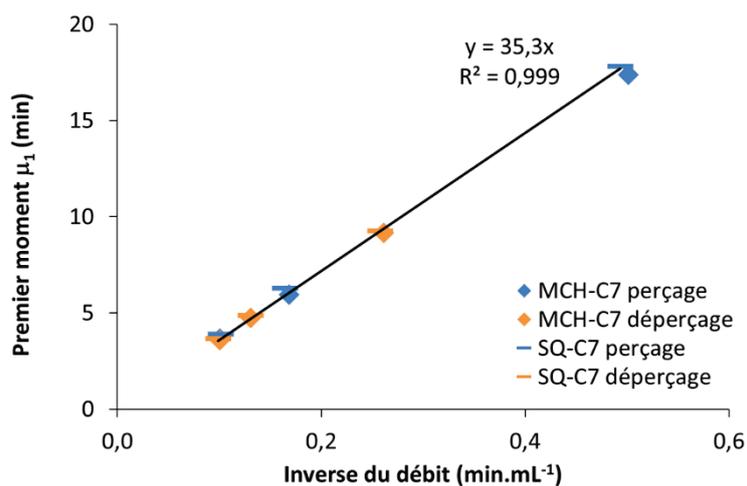


Figure III.1 : Chromatographie inverse du MCH-C7 et du SQ-C7 à 35 °C sur l'alumine A-7 0,458 mm

On constate que, le temps de rétention évolue linéairement avec l'inverse du débit (Figure III.1.a). Par ailleurs, les courbes sont identiques pour le MCH et le SQ dans toutes les alumines caractérisées.

Dans l'alumine A-7, possédant la distribution en taille de pores les plus petits, le SQ, un DSV, a accès à la même quantité de vide que le MCH. Ce résultat valide les estimations sur les tailles des molécules de DSV de la première partie du chapitre bibliographique. On avait estimé qu'un DSV devait avoir un rayon moléculaire situé entre 4 et 7 Ångström, bien inférieur au diamètre des pores de nos alumines mésoporeuses. Par conséquent, la totalité de la porosité de l'alumine est accessible.

À partir des pentes des courbes liant le premier moment et le débit, les quantités de molécules sondes adsorbées dans les colonnes ont été évaluées. Elles sont présentées dans le Tableau III.3 :

Tableau III.3 : Quantités moyennes adsorbées pour chaque condition opératoire

	Molécules sondes	m_{ads}
		g
A-7 0,458 mm	MCH-C7	0,03
A-7 0,458 mm	SQ-C7	-0,02
A-7 0,461 mm	SQ-C7	0,02
A-8 0,459 mm	MCH-C7	-0,03
A-8 0,459 mm	SQ-C7	0,01
A-9 0,446 mm	MCH-C7	0,03
A-9 0,446 mm	SQ-C7	0,02
A-9 0,470 mm	SQ-C7	-0,01
A-10 0,303 mm	SQ-C7	0,01
A-10 0,422 mm	MCH-C7	0,02
A-10 0,422 mm	SQ-C7	0,00
A-10 triée entre 3 et 6 mm	MCH-C7	0,00
A-18 0,402 mm	SQ-C7	0,01
A-18 0,426 mm	MCH-C7	-0,02
A-18 0,426 mm	SQ-C7	0,01
A-12	MCH-C7	0,03

Les quantités adsorbées estimées sont de l'ordre des incertitudes expérimentales. Dans ces conditions, l'adsorption des hydrocarbures saturés est négligeable sur les aluminés étudiés. Il est donc possible d'appliquer le modèle de transfert de matière linéaire (MDL) présenté dans la partie 5 du chapitre I.

Les porosités estimées à partir des caractérisations texturales étant soumises à moins d'incertitudes, seront celles utilisées pour estimer les tortuosités.

III.1.2 PROCESSUS DE TRANSFERT DE MATIÈRE LIMITANT

Pour rappel, dans le cas d'un modèle monodisperse sans adsorption, l'expression de la HEPT est la suivante :

$$HEPT = \frac{\sigma^2 \cdot L}{\mu_1^2} = 2 \cdot \frac{D_L}{v_i} + v_i \cdot \left(\frac{R_p}{k_f} + \frac{1}{5} \frac{R_p^2}{D_{i,eff}} \right) \cdot X$$

Équation III.3 : Expression de la HEPT

$$\text{Avec } X = \frac{2}{3} \cdot \frac{\left(\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right) \cdot (\varepsilon_p)^2}{\left(1 + \left(\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right) \cdot (\varepsilon_p)\right)^2}$$

Le facteur X est le facteur correctif de la colonne. Pour un même solide, la porosité interstitielle entre deux colonnes peut être différente. Un facteur X_i est donc associé à chaque colonne.

Une évolution linéaire de la HEPT en fonction de la vitesse interstitielle est la conséquence de résistances au transfert de matière prédominantes. La pente de cette droite est une fonction additive de deux résistances au transfert de matière :

- La résistance externe, située à la surface des grains, dépend du rayon des grains.
- La résistance interne, située dans le réseau poreux à l'intérieur des grains, dépend du carré du rayon des grains.

Il est donc possible de dissocier ces deux résistances en calculant le rapport des pentes A_3 de la partie linéaire des courbes de van Deemter. Le solide à étudier a été broyé, tamisé à deux granulométries différentes et placé dans les colonnes 1 et 2. Si la diffusion externe est limitante, le rapport des pentes est le suivant :

$$\frac{A_{3,1}}{A_{3,2}} = \frac{R_{p,1}}{R_{p,2}} \cdot \frac{X_1}{X_2}$$

Équation III.4 : Rapport des pentes dans le cas d'une résistance externe limitante

De même, dans le cas d'une résistance interne limitante :

$$\frac{A_{3,1}}{A_{3,2}} = \left(\frac{R_{p,1}}{R_{p,2}}\right)^2 \cdot \frac{X_1}{X_2}$$

Équation III.5 : Rapport des pentes dans le cas d'une résistance interne limitante

Des expériences de chromatographie inverse ont été réalisées sur les deux échantillons de l'alumine A-10 caractérisés par granulométrie laser. Le Tableau III.4 reporte les rayons des sphères de diffusion externe et interne estimés dans la partie 5.3 du chapitre II :

Tableau III.4 : Rayon des sphères de diffusion pour les deux échantillons d'alumine A-10 broyé

	Rayon de la sphère de diffusion externe	Rayon de la sphère de diffusion interne
	mm	mm
A-10 0,303 mm	0,328	0,303
A-10 0,422 mm	0,442	0,422

La Figure III.2 représente les évolutions de la HEPT en fonction de la vitesse interstitielle pour le SQ-C7 à 35 °C pour ces deux échantillons d'alumine A-10 :

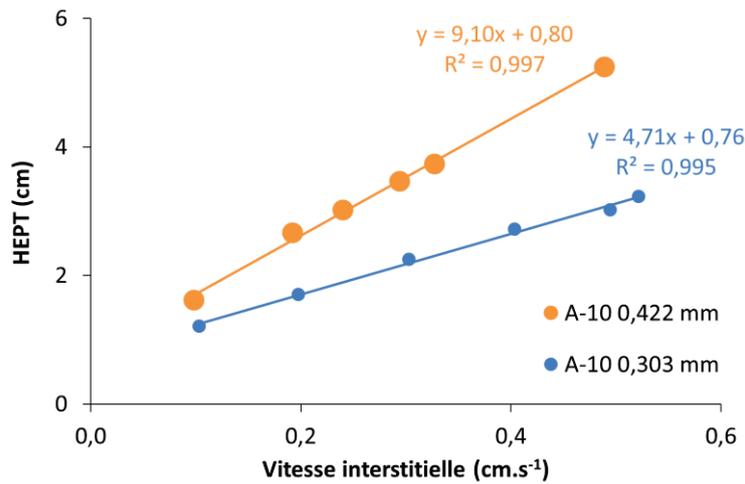


Figure III.2 : Influence du rayon des grains sur la pente de la courbe de van Deemter pour l'alumine A-10

Pour les deux échantillons la HEPT varie linéairement avec la vitesse interstitielle dans la gamme de débits étudiés. L'échantillon contenant les grains les plus volumineux possède la résistance au transfert de matière la plus importante. Le Tableau III.5 reporte le rapport des pentes (Figure III.2) ainsi que le rapport des contributions aux résistances au transfert de matière externe et interne :

Tableau III.5 : Résistances au transfert de matière et contribution des rayons des grains

$\frac{Pente_{A-10\ 0,303\ mm}}{Pente_{A-10\ 0,422\ mm}} = \frac{4,71}{9,10}$	Diffusion externe limitante (Équation III.4)	Diffusion interne limitante (Équation III.5)
0,52	0,74	0,51

Le rapport des pentes évalués expérimentalement est très proche de la valeur théorique calculée dans le cas du transfert de matière interne limitant. La contribution de la résistance externe au transfert de matière est donc négligeable devant la diffusion interne.

III.1.3 RÉGIME DE DIFFUSION

Comme nous l'avons vu dans la partie I.4.3, le régime de diffusion en phase liquide dans des solides mésoporeux dépend du rapport d_p/d_m :

- Si $d_p/d_m \gg 1$, alors le régime de diffusion est moléculaire et connaissant la porosité, il est possible d'estimer la tortuosité selon la relation :

$$\tau = \frac{D_m}{D_{i,eff}} \cdot \epsilon_p$$

Équation III.6 : Régime de diffusion moléculaire

- Si $d_p/d_m \approx 1$, alors le régime de diffusion est configurationnelle. Le coefficient de diffusion effectif sera dépendant de la taille des molécules.

Dans un solide mésoporeux et dans le cas des DSV, la taille des molécules est supérieure aux molécules composant l'essence et le gazole (régime de diffusion moléculaire) et inférieure aux asphaltènes (régime de diffusion configurationnelle). Il faut donc vérifier dans quel régime on se trouve. Pour ce faire, nous adoptons la méthodologie suivante :

- Nous allons réaliser des expériences de chromatographie inverse avec des molécules de différentes tailles. Le MCH sera la petite molécule sonde et le SQ la molécule sonde plus volumineuse. Pour chaque solide nous allons estimer les pentes des courbes de van Deemter, A_3 . Dans le cas d'expérience sans adsorption et limitée par la diffusion interne, le coefficient de diffusion effectif peut être estimé.
- En faisant l'hypothèse que le régime de diffusion est moléculaire. Il est possible à partir de ces coefficients de diffusion effectifs et connaissant la porosité, de déterminer la tortuosité :

$$\tau = \frac{A_3 \cdot 5 \cdot D_m \cdot \epsilon_p}{R_p^2 \cdot X}$$

Équation III.7 : Estimation de la tortuosité en utilisant la courbe de van Deemter

- Si, pour une alumine, les valeurs de tortuosité estimées ne dépendent pas des molécules sondes, alors la variation de la résistance au transfert de matière peut s'expliquer par une variation du coefficient de diffusion moléculaire seule. Ainsi, le régime de diffusion est moléculaire.

Des expériences avec les deux charges vont donc être menées sur les différentes alumines. La Figure III.3 reporte pour l'alumine A-10 0,422 mm, les courbes de van Deemter obtenues pour les deux molécules à 35 °C :

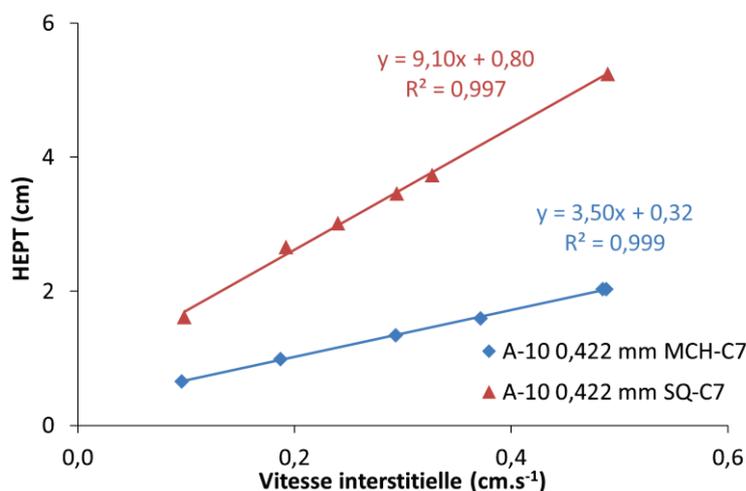


Figure III.3 : Courbes de van Deemter du MCH-C7 et du SQ-C7 sur A-10 0,422 mm à 35 °C

À nouveau, dans la gamme de débit étudié, la HEPT évolue linéairement avec la vitesse interstitielle. Par rapport au MCH, la pente de la courbe de van Deemter est supérieure pour SQ. Le SQ est donc soumis à davantage de résistance au transfert de matière. Afin de savoir si cette résistance est liée à l'évolution des coefficients de diffusion moléculaires ou à une contribution du régime de diffusion configurationnelle, nous allons estimer les tortuosités pour chacune des deux charges :

Tableau III.6 : Estimation de la tortuosité pour le MCH-C7 et le SQ-C7 à 35 °C sur l'alumine A-10 0,422 mm

	Pente de la courbe	$D_{i,eff}$	D_m	τ
	s	$10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	$10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	
A-10 0,422 mm MCH-C7	3,50	1,20	4,14	2,44
A-10 0,422 mm SQ-C7	9,10	0,463	1,61	2,47

Pour l'alumine A-10, les valeurs de tortuosité estimées sont identiques pour les deux molécules. Dans ces conditions, pour les molécules étudiées le régime de diffusion est moléculaire. La méthodologie ci-dessus a été déployée pour l'ensemble des alumines commerciales :

Tableau III.7 : Estimation de la tortuosité pour les alumines broyées par chromatographie inverse en fonction de la charge

	τ	
	MCH-C7 à 35 °C	SQ-C7 à 35 °C
A-7 0,458 mm	2,99	3,04
A-8 0,459 mm	2,75	2,78
A-9 0,446 mm	2,40	2,45
A-10 0,422 mm	2,44	2,47
A-18 0,426 mm	2,03	2,06

Les valeurs de tortuosités estimées pour les alumines vont de 2 à 3. Quelle que soit l'alumine caractérisée, les valeurs de tortuosités estimées sont identiques pour les deux charges. Le régime de diffusion de ces charges est donc la diffusion moléculaire. Même le squalane appartenant à la coupe DSV est soumis à ce régime de diffusion dans les alumines.

Pour notre étude, nous avons choisi des alumines de porosité identique, mais ayant des propriétés texturales, surface spécifique et distribution en taille des pores différentes. Les expériences ayant toutes été effectuées dans le régime de diffusion moléculaire. Nous allons donc pouvoir étudier l'influence du réseau poreux sur les valeurs de tortuosité.

La méthode expérimentale est maintenant au point. Pour des solides broyés dont nous connaissons la sphère de diffusion nous sommes en mesure d'estimer les propriétés de transfert de matière. Nous allons maintenant tester la précision des expériences de chromatographie inverse.

III.1.4 PRÉCISION DES TORTUOSITÉS ESTIMÉES

III.1.4.1 RÉPÉTABILITÉ DES EXPÉRIENCES DE CHROMATOGRAPHIE INVERSE

L'incertitude sur les tortuosités des solides mésoporeux estimées par chromatographie inverse est très difficile à évaluer. En effet, la valeur de la tortuosité dépend d'un nombre conséquent de paramètres pouvant contribuer à cette incertitude :

- Le coefficient de diffusion moléculaire.
- Le volume poreux estimé depuis l'isotherme d'adsorption d'azote.
- La densité structurale mesurée par pycnométrie à l'hélium.
- Les volumes de vide et de solide dans la colonne.
- Le débit volumique des expériences de chromatographie inverse.
- La température (via la contribution sur le coefficient de diffusion moléculaire, la densité des liquides et l'indice de réfraction).

En outre de l'incertitude sur ces paramètres, la méthode d'exploitation (MDL) utilise les moments. Or les moments d'une courbe de perçage dépendent du nombre de points composant ces courbes. Néanmoins, il est possible d'estimer la répétabilité des tortuosités évaluées par chromatographie inverse.

Des études de répétabilités des expériences de chromatographie inverse ont été effectuées pour 4 alumines commerciales. Les alumines ont été broyées et tamisées, et la sphère de diffusion interne a de nouveau été estimée par granulométrie laser. Ensuite, des expériences de chromatographie inverse avec du SQ-C7 à 35 °C ont été réalisées. Le Tableau III.8 présente les tortuosités obtenues pour 4 alumines caractérisées respectivement dans deux colonnes :

Tableau III.8 : Répétabilité des mesures de tortuosité par chromatographie inverse avec le SQ-C7 à 35 °C

	Première colonne		Seconde colonne	
	R_p	τ	R_p	τ
A-7	0,458 mm	3,04	0,461 mm	2,96
A-9	0,446 mm	2,45	0,470 mm	2,37
A-10	0,422 mm	2,47	0,303 mm	2,48
A-18	0,426 mm	2,06	0,402 mm	1,98

La différence maximale est de 4 % pour l'alumine la moins tortueuse (A-18). La répétabilité des expériences de chromatographie inverse est donc tout à fait satisfaisante. Les tortuosités mesurées sont faiblement dépendantes de la préparation des colonnes. Par chromatographie inverse, pour chaque alumine, nous avons plusieurs valeurs de tortuosités similaires (par MCH-C7, SQ-C7 et répétabilité de SQ-C7). Nous allons moyenner pour chaque alumine les tortuosités estimées par chromatographie inverse (Tableau III.9) :

Tableau III.9 : Tortuosité moyenne des alumines estimée par chromatographie inverse

	A-7	A-8	A-9	A-10	A-18
τ	3,00	2,77	2,41	2,46	2,02

III.1.4.2 COMPARAISON AVEC DES MESURES PAR PFG-RMN ^1H

Par RMN-PFG, on peut déterminer le coefficient de diffusion effectif de molécules sondes de la même manière que les coefficients de diffusion moléculaire. Des mesures sur les supports à 25 °C ont été réalisées par le laboratoire R053-5 à l'IFPEN. La séquence utilisée est identique à celle utilisée pour les liquides (voir partie II.3.2.1). Les extrudés ont été placés dans les tubes RMN en présence de toluène deutéré (permettant le lock). Le nombre de gradient a été augmenté à 64 pour un ajustement plus précis de l'atténuation de l'intensité. Les alumines commerciales broyées ainsi que l'alumine A-12 synthétisée à l'IFPEN ont été caractérisées par RMN-PFG ^1H . Les spectres 1D et 2D obtenus dans le cas du support A-12 sont reportés sur la Figure III.4 :

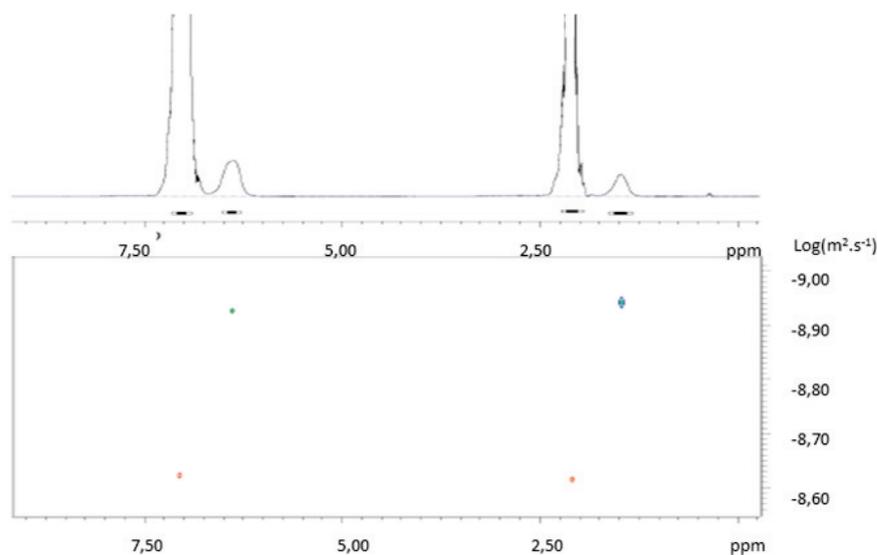


Figure III.4 : Spectres RMN 1D et 2D ^1H DOSY de l'échantillon A-12

On observe deux régions distinctes appartenant au toluène : les protons aromatiques vers 6,5-7 ppm et les protons aliphatiques à environ 1,5-2 ppm. Les molécules confinées ressentent un champ magnétique plus faible que les molécules libres présentes en dehors des extrudés, ce qui dédouble chacune des régions. L'analyse de l'atténuation du signal RMN permet de déterminer séparément le coefficient d'autodiffusion des molécules contraintes et libres. En RMN-PFG ^1H , la tortuosité est le facteur de proportionnalité entre ces deux coefficients de diffusion :

$$\tau = \frac{D_m}{D_{i,eff}}$$

Équation III.8 : Tortuosité mesurée par RMN-PFG ¹H

À partir du coefficient de diffusion et du temps de diffusion $\Delta = 140$ ms, on peut aussi déterminer le déplacement carré moyen $\langle r^2(t) \rangle$ des molécules lors d'une mesure selon la formule : $\langle r^2(t) \rangle = 6 \cdot D_{i,eff} \cdot \Delta$ ^[76]. Le Tableau III.10 présente les coefficients de diffusion estimés, ainsi que les facteurs de tortuosité et les déplacements moyens associés :

Tableau III.10 : Tortuosité et déplacement moyen associé mesurés dans les supports par RMN-PFG ¹H en utilisant le toluène comme molécule diffusante

	D_m $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_{i,eff}$ $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	τ	$\langle r(t) \rangle$ μm
A-7	2,5	0,70	3,5	24
A-8	2,6	0,86	3,0	27
A-9	2,0	0,78	2,6	26
A-10	2,4	1,0	2,4	29
A-18	2,3	1,4	1,7	34
A-12	2,4	1,2	2,0	32

Le déplacement moyen des molécules de toluène confiné est de l'ordre de 20-35 μm . Ce déplacement est inférieur par rapport au diamètre des extrudés (entre 0,7 et 2,5 mm). On peut donc considérer que les molécules des catégories libres et contraintes se sont peu échangées. En revanche, ce déplacement est très grand par rapport à la taille des pores (entre 6 et 18 nm), les molécules ont donc exploré une partie représentative du réseau poreux. Enfin, la tortuosité de l'alumine A-12 a pu être estimée.

La littérature mentionne que pour des espèces ayant de fortes interactions avec un solide, les valeurs de tortuosité mesurées par RMN-PFG ¹H sont faussées. Agostino *et al.* ont montré que les valeurs de tortuosité mesurées pouvaient être altérées par la présence d'hétéroéléments. Il conseille l'utilisation d'alcane pour obtenir une valeur de tortuosité dite « vraie »^[104]. L'alumine possédant la surface la plus importante (A-7) a été caractérisée par RMN-PFG ¹H avec du *n*-heptane deutéré. La valeur de tortuosité mesurée (3,3) en utilisant du *n*-heptane est proche de celle observée en diffusion de toluène (3,5). Les interactions entre les molécules de toluène et l'alumine n'ont donc pas d'influence sur la mesure de facteur tortuosité par RMN PFG ¹H. Le régime de diffusion du toluène correspond bien à la diffusion moléculaire, confortant les tortuosités obtenues par RMN.

Les valeurs de tortuosité obtenues en RMN-PFG ¹H sont comparées à celles estimées par chromatographie inverse sur la Figure III.5 et dans le Tableau III.11 :

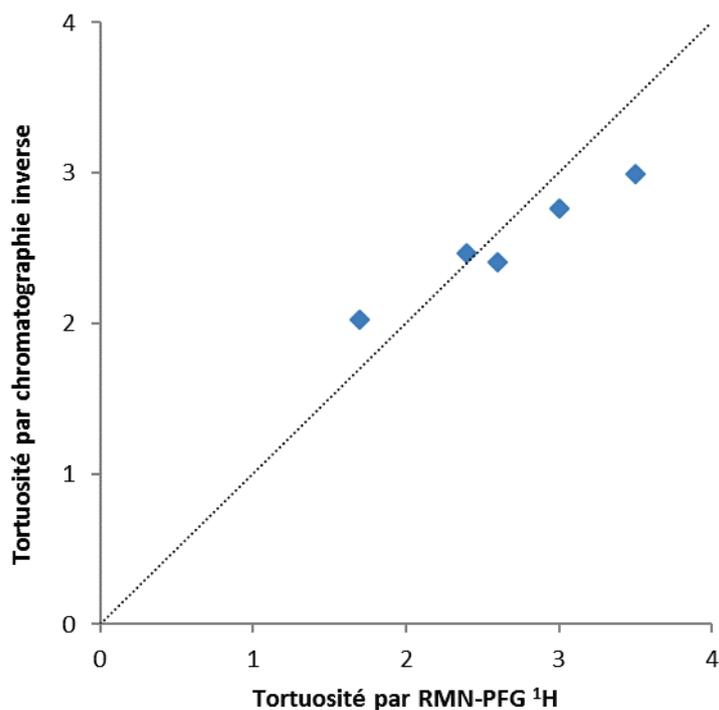


Figure III.5 : Comparaison entre les tortuosités estimées par chromatographie inverse et par RMN-PFG ¹H

Tableau III.11 : Comparaison entre les tortuosités estimées par chromatographie inverse et par RMN-PFG ¹H

	τ par RMN-PFG ¹ H	τ par chromatographie inverse	Différence (%)
A-7	3,5	3,00	17 %
A-8	3,0	2,77	8 %
A-9	2,6	2,41	8 %
A-10	2,4	2,46	3 %
A-18	1,7	2,02	19 %

On constate sur la Figure III.5 que les tortuosités estimées par les deux méthodes expérimentales sont corrélées. L'écart entre les différentes tortuosités est cependant plus important en RMN-PFG ¹H. L'alumine la plus tortueuse en chromatographie inverse est encore davantage tortueuse d'après la RMN-PFG ¹H. De même, l'alumine la moins tortueuse en chromatographie inverse est encore moins tortueuse en RMN-PFG ¹H. Les écarts entre les valeurs sont liés aux incertitudes inhérentes aux deux méthodes de mesure. Cependant, la différence entre les tortuosités mesurées par les deux techniques est suffisamment faible pour valider notre méthode expérimentale.

Maintenant que nos méthodes expérimentales ont été validées, nous allons pouvoir faire le lien entre les valeurs de tortuosités et les propriétés texturales des différents solides. Mais auparavant, nous souhaitons caractériser le transfert de matière dans des objets mis en forme.

III.1.5 DIFFUSION DANS UN SOLIDE MIS EN FORME

III.1.5.1 DIFFUSION DANS L'ALUMINE A-12 CYLINDRIQUE

L'alumine A-12 a été synthétisée à l'IFPEN par le département R064, mais pas en quantité suffisante pour être étudiée sous la forme de solide broyé. Sa mise en forme a été effectuée avec une filière cylindrique de 0,8 mm de diamètre. La tortuosité de ce solide a été mesurée en autodiffusion par RMN-PFG ^1H . En revanche, le rayon de diffusion, nécessaire à la caractérisation par chromatographie inverse, n'est pas connu. Nous allons tenter de l'estimer en transformant le cylindre en sphère équivalente et nous comparerons les valeurs de tortuosité obtenues à la tortuosité mesurée par RMN-PFG ^1H . Une analyse par imagerie a été réalisée sur 505 extrudés cylindriques. Le Tableau III.12 répertorie les moyennes des distributions géométriques ainsi que leur écart-type :

Tableau III.12 : Caractérisation des cylindres d'alumine A-12 par imagerie

	Moyenne	Écart-type
Longueur droite	2,42	0,78
Longueur courbée	2,46	0,82
Largueur projetée	0,64	0,03

Nous allons maintenant caractériser cette alumine par chromatographie inverse. Nous faisons l'hypothèse que la diffusion du MCH-C7 obéit à la diffusion moléculaire. La Figure III.6 représente la courbe de van Deemter à 35 °C du MCH-C7 dans l'alumine A-12 :

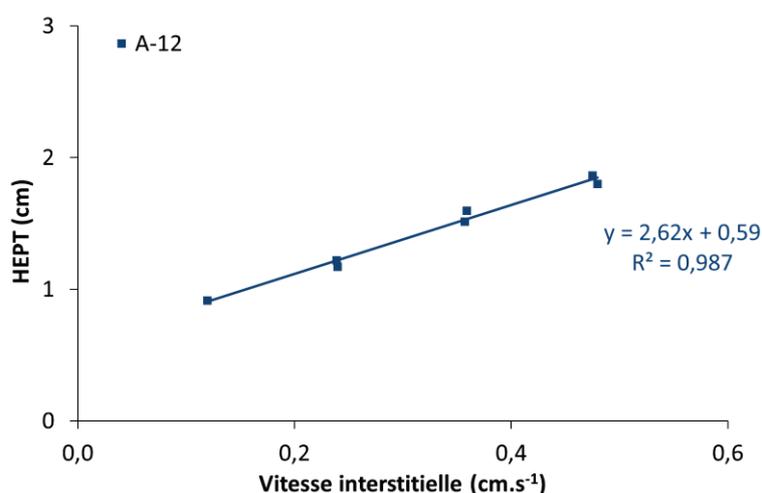


Figure III.6 : Caractérisation de l'alumine A-12 sous forme de cylindre par chromatographie inverse du MCH-C7 à 35 °C

Le rayon de la sphère équivalente a été estimé en considérant un cylindre 4 fois plus long que son diamètre, selon le facteur correctif (1,32) déterminé par van Genuchten^[119]. Le Tableau III.13 reporte le rayon

estimé par cette méthode ainsi que la tortuosité résultante et compare cette dernière à la valeur estimée par RMN-PFG :

Tableau III.13 : Estimation de la tortuosité de l'alumine A-12 en fonction de la méthode d'estimation du rayon des grains

	Sphère équivalente à un cylindre	PFG-NMR ¹ H
R_p (mm)	0,42	
τ	1,93	2,0

Les valeurs de tortuosités déterminées sont très proches. Ce résultat valide la méthodologie, utilisant les travaux de van Genuchten, permettant d'estimer la sphère équivalente à un cylindre fini, en fonction de ces dimensions géométriques.

III.1.5.2 DIFFUSION DANS UN TRILOBE

Une colonne remplie d'extrudés A-7 trilobes triés entre 3 et 6 mm a été caractérisée par chromatographie inverse. Nos estimations précédentes par chromatographie inverse ont montré que cette alumine broyée a une tortuosité d'environ 3. Si l'on caractérise par chromatographie inverse une distribution de trilobes de cette alumine, on peut déterminer la sphère équivalente de diffusion interne. Cette sphère équivalente sera comparée à la sphère équivalente à un trilobe proposée dans la partie II.5.5. On rappelle que la méthodologie nécessite deux transformations :

- Les travaux de Mesnier *et al.*^[120] permettant d'estimer le cylindre de diffusion équivalent à un trilobe.
- On peut estimer la sphère équivalente à un cylindre de grandeur finie via un facteur basé sur les longueurs géométriques du cylindre^[119].

Cette méthode appliquée aux mesures par imagerie estimait que le rayon de la sphère équivalente à notre population de trilobes est de 1,10 mm.

Pour les trilobes extrudés avec une filière de 2,5 mm, la dimension de diffusion est bien plus importante que pour les solides précédemment caractérisés. Pour les premières expériences réalisées à 35 °C, les HEPT étaient du même ordre de grandeur que la longueur de la colonne. Sous ces conditions, il n'était pas possible d'estimer les propriétés diffusives. Afin d'augmenter la vitesse de diffusion dans la colonne, les expériences de chromatographie inverse ont été réalisées à 90 °C. La corrélation de Hayduk et Minhas a de nouveau été utilisée pour estimer le coefficient de diffusion moléculaire du MCH-C7. À 90 °C avec un coefficient de $7,51 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, la diffusion moléculaire est pratiquement deux fois plus élevée qu'à 35 °C ($4,14 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). La Figure III.7 représente l'évolution de la HEPT en fonction de la vitesse interstitielle pour l'alumine A-7 sous forme de trilobes, caractérisée par chromatographie inverse avec la charge MCH-C7 à 90 °C :

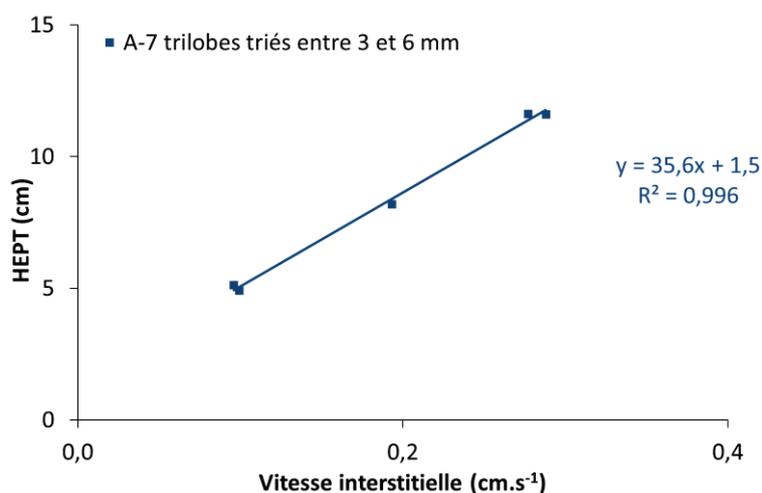


Figure III.7 : Courbe de van Deemter de l'alumine A-7 sous forme trilobés caractérisée par chromatographie inverse avec la charge MCH-C7 à 90 °C

Connaissant la tortuosité du solide, nous pouvons déterminer le rayon de la sphère équivalente de cette population de trilobes et le comparer à la méthodologie proposée pour estimer la sphère de diffusion des trilobes :

Tableau III.14 : Rayon de la sphère de diffusion interne dans un trilobe

	Rayon de la sphère de diffusion selon la méthodologie du chapitre II	Rayon équivalent de diffusion estimé par chromatographie inverse	Différence (%)
A-7 trilobes triés entre 3 et 6 mm	1,10 mm	1,64 mm	49 %

La différence entre les deux rayons est très importante. Avec la caractérisation des trilobes, le remplissage aléatoire de la colonne est moins homogène et l'influence des bords de la colonne sur l'écoulement pourrait se faire davantage ressentir. Cependant, ces phénomènes ne semblent pas en accord avec une augmentation du rayon équivalent de diffusion (diminution du transfert de matière) déterminé par chromatographie inverse.

Le rayon déterminé par chromatographie inverse est le rayon représentatif du transfert de matière dans nos conditions. Il n'est pas possible que derrière cette augmentation du temps caractéristique de diffusion soit masquée une contribution de la diffusion externe. En effet, le rayon a énormément augmenté et par conséquent la contribution de la résistance interne aussi.

La caractérisation dans les trilobes montre que la méthodologie employée pour déterminer la sphère équivalente d'une population de trilobes n'est pas satisfaisante. Il est possible que la transformation de trilobes en cylindres puis en sphère équivalente repose sur des critères non compatibles avec nos expériences de chromatographie inverse :

- Cependant, la transformation de cylindre en sphère équivalente proposée par van Genuchten^[119] a permis, dans le paragraphe précédent, la caractérisation du transfert de matière interne pour l'alumine A-12.
- Il est possible que le critère utilisé par Mesnier^[120] : l'équivalence de la concentration en fonction du temps au centre des lobes, pour établir la relation entre un cylindre et un trilobe, ne soit pas compatible avec nos expériences de chromatographie inverse.

Le rayon de diffusion interne de l'échantillon d'alumine A-7 estimé par chromatographie inverse devrait être extrapolable à tous les trilobes de même rayon et longueur moyenne. Désormais, cet échantillon sera intitulé A-7 1,64 mm et sera utilisé dans le chapitre IV. Il aurait été extrêmement intéressant de poursuivre l'étude des propriétés de diffusion dans les trilobes. En effet, ce paragraphe ouvre de nombreuses perspectives à la caractérisation d'extrudés industriels.

III.1.6 CONCLUSIONS

Nous avons caractérisé l'adsorption et le transfert de matière d'hydrocarbures saturés dans différents supports aluminiques de catalyseurs. Dans un premier temps, nous avons montré par bilan matière que les quantités adsorbées sont négligeables dans nos conditions opératoires. En faisant varier la taille des grains de catalyseur, nous avons pu situer la limitation au transfert de matière à l'intérieur des grains de catalyseur. Enfin, des expériences avec des molécules de différentes tailles nous ont permis de montrer que le mécanisme de diffusion dans le réseau poreux est de type diffusion moléculaire.

L'ensemble de ces propriétés nous permet d'établir une relation simple entre les deux premiers moments des courbes de perçage et le facteur de tortuosité du solide, via la pente de la courbe de van Deemter :

$$\tau = \frac{A_3 \cdot 5 \cdot D_m \cdot \varepsilon_p}{R_p^2 \cdot X}$$

Équation III.9 : Estimation de la tortuosité en utilisant la courbe de van Deemter

Nous disposons maintenant d'une méthodologie expérimentale simple, permettant d'évaluer les tortuosités de supports aluminiques. Cette méthodologie expérimentale a été validée :

- Par des mesures de répétabilité sur les valeurs de tortuosités avec un excellent accord.
- Par comparaison satisfaisante avec des valeurs obtenues par RMN-PFG ¹H, permettant d'évaluer notre incertitude expérimentale à +/- 20 % relatif.

Finalement, le transfert de matière dans des objets mis en forme a été caractérisé. La méthodologie permettant d'estimer la sphère de diffusion d'un cylindre semble au point. En revanche, la sphère de diffusion interne d'un trilobe n'a pu être déterminée qu'à partir d'expériences effectuées sur un échantillon broyé. Ce dernier point ouvre des perspectives quant à la caractérisation expérimentale du transfert dans les trilobes.

III.2 RÉSEAU POREUX ET TORTUOSITÉ

Nous disposons à présent d'une méthodologie validée pour estimer la tortuosité des supports aluminiques par chromatographie inverse. La tortuosité est un paramètre macroscopique représentatif de la cinétique globale de transfert de matière dans un grain d'alumine. C'est donc une information essentielle pour prédire les performances d'un catalyseur. Elle est, en revanche insuffisante, si l'on souhaite orienter la synthèse des supports afin de maximiser leur cinétique de transfert de matière. Pour ce faire, il est nécessaire de faire le lien avec leurs propriétés texturales. C'est l'objet de la seconde partie de ce chapitre.

Dans un premier temps, les valeurs des tortuosités obtenues par chromatographie inverse seront comparées aux valeurs théoriques obtenues par différentes corrélations ou modèles disponibles dans la littérature. Nous pourrions ainsi montrer que les tortuosités évaluées pour nos supports sont nettement plus élevées que toutes les valeurs issues de la littérature et que, selon toute probabilité, l'ensemble du réseau poreux ne participe pas de manière équivalente à la résistance au transfert de matière. Sur la base de ce constat, nous tenterons, dans un second temps, de complexifier notre modèle de transfert de matière, en tenant compte :

- D'une possible monocouche adsorbée immobile en surface.
- D'une structuration du solide sous forme en différents réseaux poreux hiérarchisés.

La validité des deux hypothèses sera testée en comparant à nouveau les tortuosités obtenues à celles de la littérature.

III.2.1 COMPARAISON DES TORTUOSITÉS AVEC LA LITTÉRATURE

Les tortuosités obtenues pour l'ensemble des aluminés par chromatographie inverse, ainsi que les propriétés texturales associées, sont résumées dans le Tableau II.12 :

Tableau III.15 : Propriétés texturales et tortuosités estimées par chromatographie inverse

Nom	Surface BET $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Diamètre moyen des pores BJH nm	ϵ_p $\text{m}^3.\text{m}^{-3}$	τ
A-7	340	7,1	0,70	3,00
A-8	300	8,0	0,70	2,77
A-9	290	9,0	0,72	2,41
A-10	270	9,6	0,71	2,46
A-18	160	17,6	0,73	2,02
A-12	270	11,5	0,72	1,93

On constate que pour nos aluminés de même porosité qui se différencient principalement par leurs surfaces spécifiques et leurs distributions en taille et pore, les tortuosités estimées par chromatographie inverse varient. Comme on peut le voir sur la Figure III.8, il semble, en effet, exister un lien entre la tortuosité et :

- Le diamètre moyen des pores (déterminé avec la méthode BJH appliquée à la branche de désorption de l'isotherme d'azote) (Figure III.8.a).
- La surface spécifique obtenue par la méthode BET (Figure III.8.b).

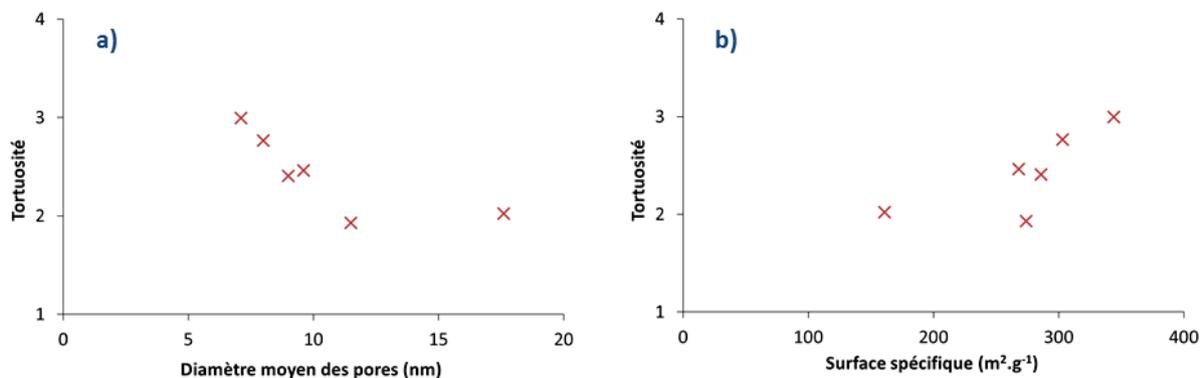


Figure III.8 : Tortuosités estimées par chromatographie inverse en fonction : (a) du diamètre moyen des distributions en taille des pores ; (b) de la surface spécifique

Il est néanmoins très probable que le lien entre la tortuosité et ces deux paramètres texturaux ne soit qu'indirect, car cette interprétation est incohérente avec ce qu'on sait de la physico-chimie du système :

- Nous avons montré, au début de ce chapitre, que le régime de diffusion est moléculaire. Il ne peut donc pas y avoir une influence du diamètre des pores sur la diffusion.
- L'adsorption des composés saturés est négligeable, impliquant que la surface spécifique n'a pas d'impact sur les valeurs de tortuosité estimées.

Il est donc probable qu'un autre phénomène soit « caché » derrière ces apparentes corrélations. Pour essayer de comprendre, nous allons nous comparer à la littérature.

Sur la Figure I.20 du chapitre I, nous avons présenté des corrélations permettant d'estimer la tortuosité à partir de sa porosité. Nous allons utiliser les corrélations théoriques basées sur des empilements d'objets. La Figure III.9 reporte les tortuosités mesurées par chromatographie inverse par rapport à ces corrélations issues de la littérature :

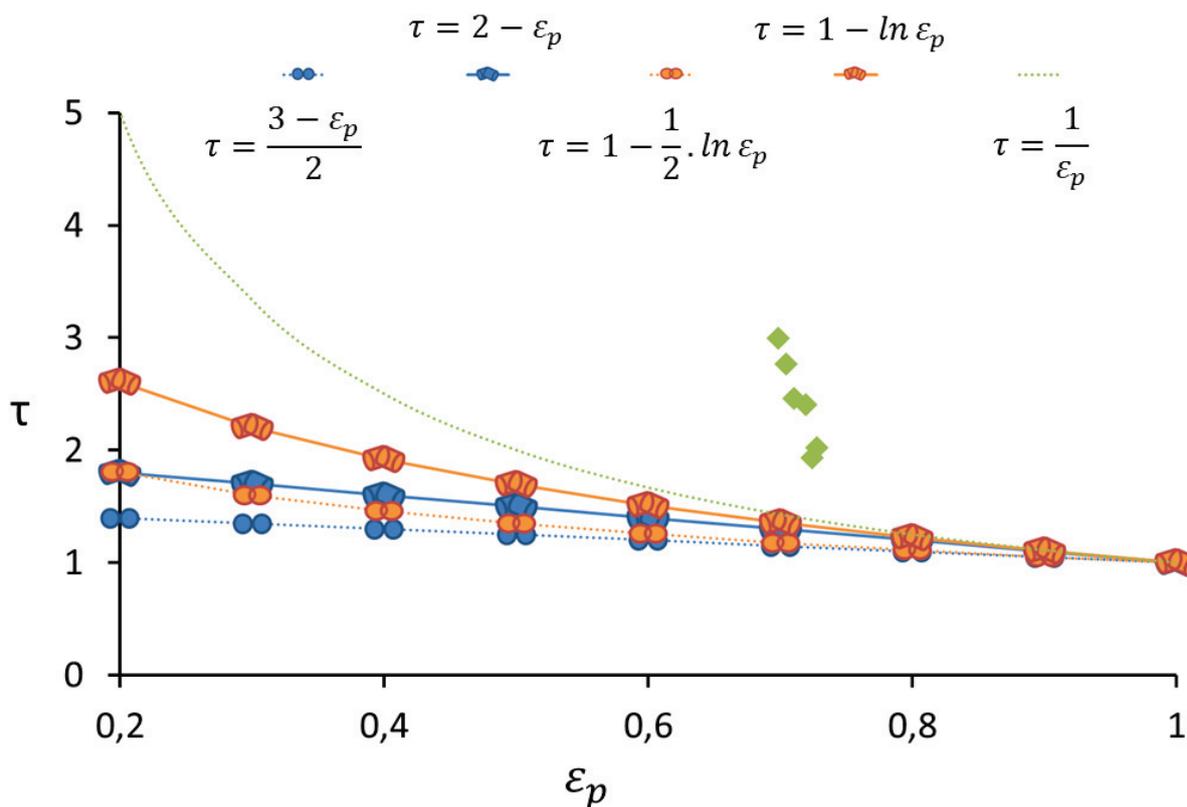


Figure III.9 : Comparaison entre les tortuosités estimées à partir des corrélations d’empilements d’objets et les valeurs obtenues par chromatographie inverse ◆

D’après les corrélations théoriques de la littérature, pour un taux de vide de 70 %, les valeurs de tortuosité devraient être comprises entre :

- 1,15 pour un empilement de sphères.
- 1,45 pour un empilement de pavés droits.

Ainsi, pour 70 % vide, ces corrélations prévoient des valeurs de tortuosités faibles et comprises dans un intervalle de valeur restreint. Les valeurs de tortuosité mesurées par chromatographie inverse sont bien supérieures à cet intervalle de valeur. De plus, pour des porosités très similaires, les valeurs sont très dispersées.

Les corrélations de la littérature ne sont pas en accord avec nos estimations de tortuosités. Cela signifie que les hypothèses sur lesquelles sont basées ces corrélations ne sont pas représentatives de nos réseaux poreux.

Pour les aluminés caractérisés, les tortuosités sont bien supérieures à celles qui auraient été obtenues à partir des corrélations. Soit nos aluminés sont loin d’être représentatives d’un empilement d’objets et contiennent des structures qui augmentent la tortuosité, telles que des « bouteilles d’encre »^[39,122]. Soit la porosité utile pour les processus diffusifs est inférieure à la porosité totale du solide.

Lors de la synthèse, des particules d’alumine sont dispersées pour donner naissance au réseau poreux. Pour les solides que nous avons étudiés, la porosité totale est de 70 %. De notre point de vue, il est difficile d’imaginer des structures provoquant une augmentation importante de la tortuosité globale. Nous avons préféré

des raisonnements considérant des réseaux utiles de diffusion inférieurs aux porosités totales. Néanmoins, il existe probablement dans les alumines des zones hétérogènes provoquant une augmentation locale de la tortuosité.

Par chromatographie inverse, nous avons estimé des valeurs de tortuosités en considérant que la totalité de la porosité participait au transfert de matière. Dorénavant, nous faisons l'hypothèse que seule une partie de la porosité y participe. Nous décidons de l'appeler la porosité utile $\varepsilon_{p_{utile}}$. La diminution de la porosité totale pour la porosité utile a pour conséquence une diminution des valeurs de tortuosité estimées. Nous appellerons ces nouvelles valeurs de tortuosité τ_{diff} .

III.2.2 INFLUENCE DES PROPRIÉTÉS DU RÉSEAU POREUX

Dans cette partie, nous allons proposer deux modèles de transfert de matière pour tenter d'expliquer nos valeurs de tortuosité. Dans les deux cas, une partie du réseau poreux est « inutile » pour le transfert de matière :

- Les molécules adsorbées à la surface du solide diminuent la porosité accessible au flux diffusif. Dans la partie précédente, nous avons mentionné que l'adsorption était négligeable. Ce que nous avons réellement montré, c'est qu'il n'y a pas de sélectivité d'adsorption entre les molécules de la charge et les molécules du solvant. Cela signifie que les concentrations des espèces sont les mêmes dans les phases adsorbées et fluide. Cependant, on peut imaginer que la couche adsorbée soit représentative de la phase fluide en concentration mais qu'elle ne participe pas au transfert de matière.
- Les alumines sont constituées de deux réseaux poreux organisés dans l'espace, que l'on peut représenter par deux résistances au transfert de matière en série. Le premier niveau d'organisation est constitué d'amas de nanoparticules élémentaires. Le deuxième niveau résulte de l'agrégation de ces amas. Chacun de ces niveaux possède une porosité intrinsèque, mais une seule des résistances au transfert de matière associée est limitante.

Afin d'éclaircir les différences impliquées par ces deux interprétations, nous avons réalisé une représentation schématique (Figure III.10). En haut, se trouve la représentation de l'alumine que nous avons utilisée dans le début de ce chapitre. Le solide est composé de plaquettes élémentaires provoquant un niveau de porosité. Entre ces différentes plaquettes, se trouvent des molécules en régime de diffusion moléculaire (en bleu). À gauche de ce schéma, nous avons représenté la première interprétation. Les molécules en interaction avec la surface (en orange) diminuent la porosité accessible au flux diffusif. La seconde interprétation (à droite) considère que les plaquettes d'alumine forment des agrégats. La résistance au transfert de matière se situerait entre ces agrégats, la diffusion à l'intérieur des agrégats ne serait pas limitante car la taille des agrégats est petite devant la taille des grains.

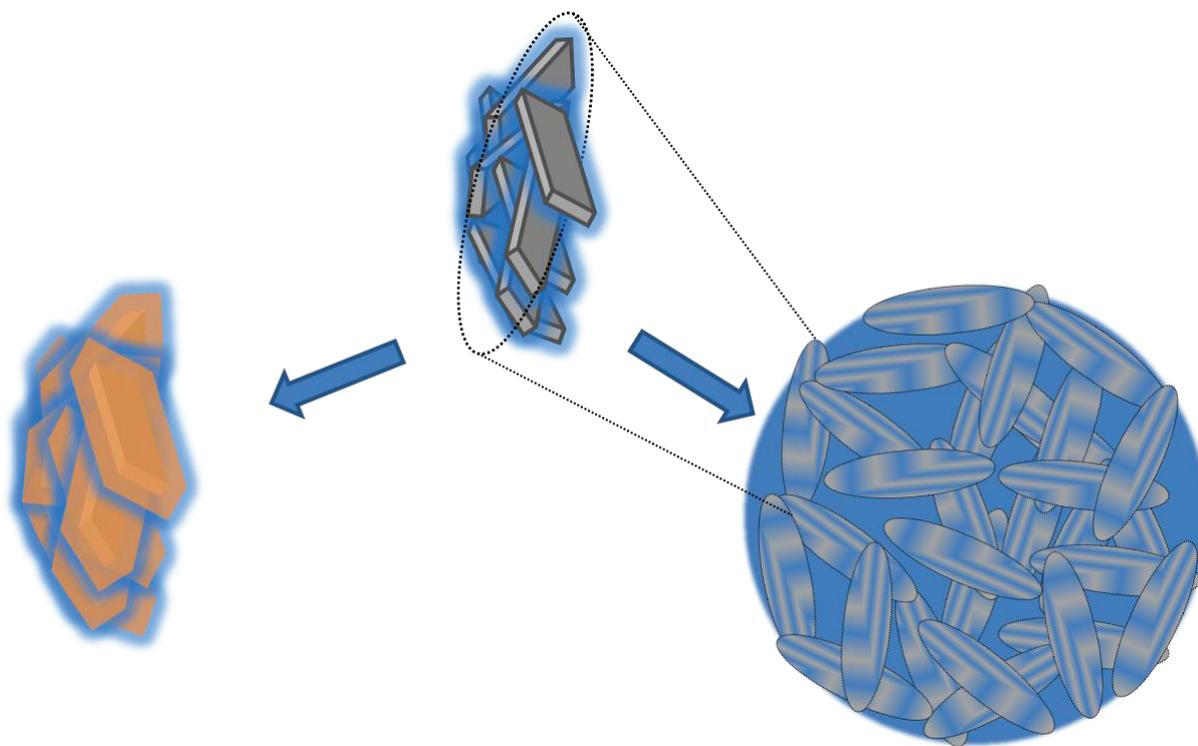


Figure III.10 : Représentation schématique des deux interprétations proposées d'un réseau diffusif inférieur à la porosité totale de l'alumine

Nous allons maintenant évaluer la validité de chacune des deux interprétations. Pour ce faire, les porosités utiles $\varepsilon_{p_{utile}}$ et les valeurs de tortuosités diffusives τ_{diff} seront à nouveau évaluées et comparées à la littérature.

III.2.3 HYPOTHÈSE D'UNE MONOCOUCHE ADSORBÉE

Nous proposons d'estimer pour chaque support le volume occupé par une monocouche de molécules adsorbées sur les différents solides. Les hypothèses sont les suivantes :

- Les molécules sont sphériques.
- Seul le C7 est adsorbé. On a montré qu'il n'y avait pas de différence de composition entre la phase adsorbée et la phase fluide, il est donc plus facile d'estimer le volume occupé par une monocouche de solvant. Il faut, tout de même, avoir à l'esprit que le SQ s'adsorbe préférentiellement au C7, même si cette différence n'a pas été vue dans nos conditions.
- La surface projetée peut être estimée à partir du volume molaire V_m des molécules en phase adsorbée. Ne le connaissant pas, nous considérerons que les volumes molaires en phase liquide et en phase adsorbée sont identiques.
- Les sphères sont adsorbées sur une surface plane. Comme pour un empilement de sphères, le pourcentage de vide entre les sphères est de l'ordre de 40 %.

Selon ces hypothèses, le nombre maximum de molécules par nm^2 peut être calculé selon l'équation suivante :

$$nb_{nm^2} = \frac{1}{\left(\frac{V_m}{N_A} \cdot \frac{3}{4 \cdot \pi}\right)^{\frac{1}{3}} \pi \cdot (1 - 0,4)}$$

Équation III.10 : Nombre maximum de molécules par nm²

Connaissant la surface BET, il est possible de calculer le volume occupé par cette monocouche de molécules sphériques par gramme de catalyseur :

$$V_{mono} = \frac{nb_{nm^2} \cdot S_{BET} \cdot V_m}{N_A}$$

Équation III.11 : Volume occupé par gramme de catalyseur par une monocouche de molécules stagnantes

Une fois le volume de la monocouche évalué, on peut calculer les valeurs de porosité utile (Équation III.12) et de tortuosité diffusive (Équation III.13) :

$$\varepsilon_{p_{utile}} = \frac{V_{poreux} - V_{mono}}{V_{poreux} + \frac{1}{\rho_s}}$$

Équation III.12 : Porosité utile

$$\tau_{diff} = \varepsilon_{p_{utile}} \cdot \frac{\tau}{\varepsilon_p}$$

Équation III.13 : Tortuosité diffusive

Notons que, dans cette interprétation, les porosités utiles sont inversement proportionnelles à la surface spécifique. C'est, d'ailleurs, la seule propriété texturale nécessaire au calcul. En conséquence, deux alumines, caractérisées par la même surface spécifique et la même porosité totale, devraient avoir des tortuosités très proches.

Le Tableau III.16 reporte le nombre maximum de molécules de *n*-heptane adsorbées par nm² d'alumine :

Tableau III.16 : Nombre maximum de molécules adsorbées par nm² d'alumine

Masse volumique à 35 °C	Masse molaire	Nombre maximum de molécules par nm ²
g.nm ⁻³	g.mol ⁻¹	molécules.nm ⁻²
0,67.10 ⁻¹⁸	100,2	1,26

Le Tableau III.17 compare les données texturales obtenues par les caractérisations classiques aux valeurs estimées par cette interprétation :

Tableau III.17 : Réseau utile dans le cas de l'interprétation par une monocouche de molécules adsorbées

	V_{poreux}	$\rho_s(\text{He})$	Surface BET	ϵ_p totale	Volume de la monocouche par gramme de solide	$\epsilon_{p_{utile}}$	τ_{diff}
	mL.g ⁻¹	g.mL ⁻¹	m ² .g ⁻¹		mL.g ⁻¹		
A-7	0,71	3,25	340	0,73	0,11	0,59	2,55
A-8	0,72	3,29	300	0,71	0,09	0,61	2,40
A-9	0,78	3,30	290	0,72	0,09	0,64	2,13
A-10	0,74	3,30	270	0,70	0,08	0,63	2,19
A-18	0,77	3,46	160	0,70	0,05	0,68	1,89
A-12	0,79	3,31	270	0,72	0,09	0,65	1,72

On remarque que les porosités utiles déterminées par cette interprétation sont plus faibles que les porosités totales. Le volume occupé par une monocouche, si elle a lieu, serait non négligeable.

La Figure III.11 reporte les valeurs de tortuosités obtenues en fonction des porosités utiles et les compare aux tortuosités déterminées par les modèles d'empilement :

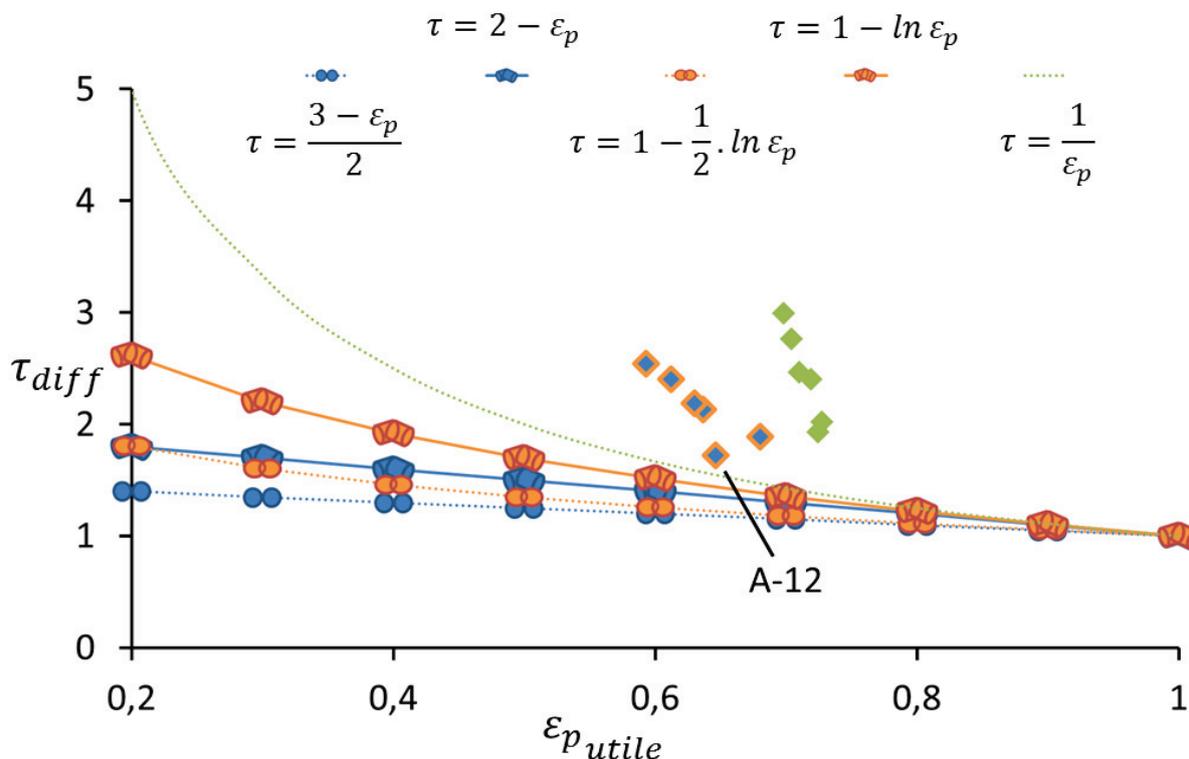


Figure III.11 : Tortuosités estimées à partir des corrélations d'empilements d'objets et obtenues par chromatographie inverse à partir de la porosité totale \blacklozenge et la porosité utile dans l'hypothèse d'une monocouche adsorbée ne participant pas au transfert de matière \blacklozenge

Contrairement aux résultats précédents, on observe une diminution de la tortuosité diffusive avec la porosité utile. En revanche, les valeurs de tortuosités restent élevées par rapport aux porosités utiles et ne sont pas en accord avec les modèles d'empilement. Cette méthode d'interprétation n'est donc pas entièrement satisfaisante.

On remarque aussi avec cette interprétation que l'alumine A-12 synthétisée à l'IFPEN est significativement moins tortueuse que les autres alumines. Cela est dû à son temps caractéristique de diffusion faible et à sa surface spécifique élevée. Un élément dans l'organisation du réseau poreux de cette alumine est donc différent des autres alumines commerciales.

III.2.4 HYPOTHÈSE D'UN RÉSEAU POREUX HIÉRARCHISÉ

Dans cette interprétation, nous allons supposer que les grains d'alumine sont constitués de plusieurs niveaux de porosité hiérarchisés. En effet, comme mentionné dans la partie I.3.3.2, de récents résultats proposent que les alumines soient organisées en plusieurs porosités^[62-64]. Une interprétation possible des valeurs de tortuosités importantes est donc que l'un de ces réseaux ne soit pas limitant vis-à-vis du transfert de matière.

Les alumines de notre étude sont des matériaux purement mésoporeux, ainsi des pores du même ordre de grandeur constituent ces différents réseaux poreux. Il est donc extrêmement difficile d'évaluer ces différents volumes et de savoir lequel ne serait pas limitant. Nous allons utiliser les informations contenues dans les isothermes d'adsorption d'azote afin d'évaluer ces différents réseaux.

III.2.4.1 DÉCOMPOSITION DES DISTRIBUTIONS EN TAILLE DES PORES

Afin de simplifier l'exposition de cette interprétation, la Figure III.12 présente les différents éléments constitutifs de la porosité de l'alumine :

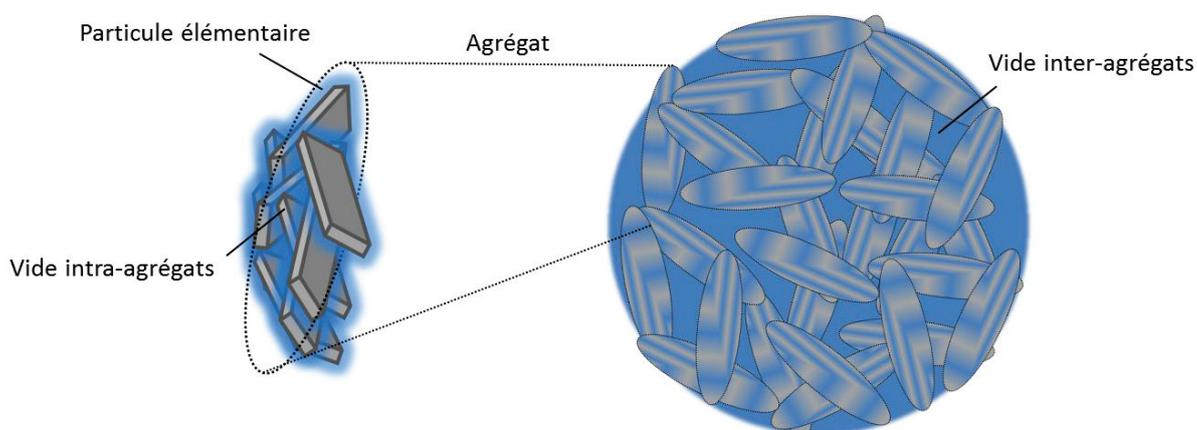


Figure III.12 : Alumine contenant un réseau poreux organisé

Dans cette interprétation, nous considérons que le vide inter-agrégats est le réseau poreux correspondant à la porosité utile. Nous allons utiliser les distributions en taille des pores obtenues par la méthode BJH pour décomposer la porosité de l'alumine en deux réseaux poreux.

Les hypothèses sont les suivantes :

- Les particules élémentaires d'alumine sont agglomérées en agrégats eux même agglomérés. Le volume total de vide est donc la somme du volume de vide intra-agrégats (entre les particules élémentaires) et inter-agrégats. Le réseau intra-agrégats est noté réseau n°1 et le réseau inter-agrégats réseau n°2.
- Les distributions en volume suivent une loi normale en fonction de la taille des pores pour les deux réseaux poreux. On a donc pour le premier réseau :

$$V_1(d) = \frac{V_1^T}{\sigma_1 \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{d - d_1}{\sigma_1}\right)^2\right)$$

Équation III.14 : Loi normale de la distribution en volume de la taille des pores du premier réseau

d_1 : Diamètre moyen des pores du réseau 1 (m)

σ_1 : Écart type de la taille des pores du réseau 1 (m)

V_1^T : Fraction du volume total de vide dans le réseau 1 (%vol_{distribution1}.%vol_{total}⁻¹)

- Il en est de même pour le second réseau :

$$V_2(d) = \frac{V_2^T}{\sigma_2 \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{d - d_2}{\sigma_2}\right)^2\right)$$

Équation III.15 : Loi normale de la distribution en volume de la taille des pores du second réseau

d_2 : Diamètre moyen des pores du réseau 2 (m)

σ_2 : Écart type de la taille des pores du réseau 2 (m)

V_2^T : Fraction du volume total de vide dans le réseau 2 (%vol_{distribution2}.%vol_{total}⁻¹)

- $V_1^T + V_2^T = 1$.
- Les distributions en taille des pores de chaque réseau sont donc entièrement caractérisées par la valeur moyenne, l'écart type et la proportion entre ces deux distributions.
- Les particules sont considérées sphériques et de rayon identique. Le diamètre de ces particules peut être estimé à partir de la surface spécifique et de la densité structurale du solide selon la relation :

$$D_{particule} = 2 \cdot \frac{3}{S_{BET} \cdot \rho_s}$$

Équation III.16 : Diamètre des particules

- D'après les modèles d'empilement de sphère, le diamètre moyen des pores dans les agrégats est identique au diamètre moyen des particules : $D_{particule} = d_1$ ^[58].

- La méthode BJH effectuée sur la branche de désorption de l'isotherme d'azote représente la purge de pore sans phénomène de percolation. Cette hypothèse nous permet de disposer d'une valeur expérimentale de la distribution du volume du réseau poreux total en fonction du diamètre des pores

L'ensemble de ces hypothèses nous permet finalement d'écrire : $V_{BJH} = V_1(d) + V_2(d)$.

Le paramètre d_1 est calculé à partir de l'Équation III.16, 5 paramètres sont inconnus : $d_2, V_1^T, V_2^T, \sigma_1$ et σ_2

Ces paramètres sont estimés par minimisation de la différence entre le modèle présenté ci-dessus et la courbe de distribution en taille des pores obtenue à partir de la méthode BJH appliquée à la branche de désorption de l'isotherme d'azote. Cette estimation paramétrique a été effectuée simplement grâce au solveur Excel® en utilisant la méthode du GRG (Generalized Reduced Gradient).

Une fois les proportions de chacun des réseaux poreux estimées par cette interprétation, il est possible d'estimer la porosité de chacun des réseaux :

$$\varepsilon_{p1} = \frac{V_1^T \cdot \varepsilon_p}{V_1^T \cdot \varepsilon_p + 1 - \varepsilon_p}$$

Équation III.17 : Porosité du réseau intra-agrégats

$$\varepsilon_{p2} = \varepsilon_{p_{utile}} = V_2^T \cdot \varepsilon_p$$

Équation III.18 : Porosité du réseau diffusif (inter-agrégats)

Et finalement, la tortuosité est estimée à partir de la relation :

$$\tau_{diff} = \varepsilon_{p_{utile}} \cdot \frac{\tau}{\varepsilon_p}$$

Équation III.19 : Tortuosité diffusive

III.2.4.2 RÉSULTATS

Dans un premier temps, les diamètres moyens de pores ont été calculés à partir de la surface spécifique et de la densité structurale selon l'Équation III.16. Les diamètres moyens estimés pour la porosité intra-agrégats sont reportés dans le Tableau III.18 :

Tableau III.18 : Diamètre moyen de la porosité intra agrégats

	Surface BET	$\rho_s(\text{He})$	Diamètre moyen des pores BJH	d_1
	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	$\text{g}.\text{mL}^{-1}$	nm	nm
A-7	340	3,25	7,1	5,37
A-8	300	3,29	8,0	6,02
A-9	290	3,30	9,0	6,36
A-10	270	3,30	9,6	6,78
A-18	160	3,46	17,6	10,77
A-12	270	3,31	11,5	6,62

Les diamètres moyens du réseau intra-agrégats estimés appartiennent aux distributions des tailles des pores des différentes aluminés (Figure II.7.b). De plus, on remarque que le centre des distributions en taille des pores de la porosité intra-agrégats est toujours plus faible que le diamètre moyen des pores. Ainsi, les pores de la porosité inter-agrégats sont plus gros. Ce résultat est logique, car, d'après notre interprétation, ces pores sont issus de l'empilement d'agrégats et donc de diamètre supérieur aux pores à l'intérieur des agrégats, issus de l'empilement de particules élémentaires.

Le modèle théorique a ensuite été ajusté sur les points BJH et les différents paramètres ont été estimés. La Figure III.13 présente les résultats de l'estimation paramétrique pour l'ensemble des solides :

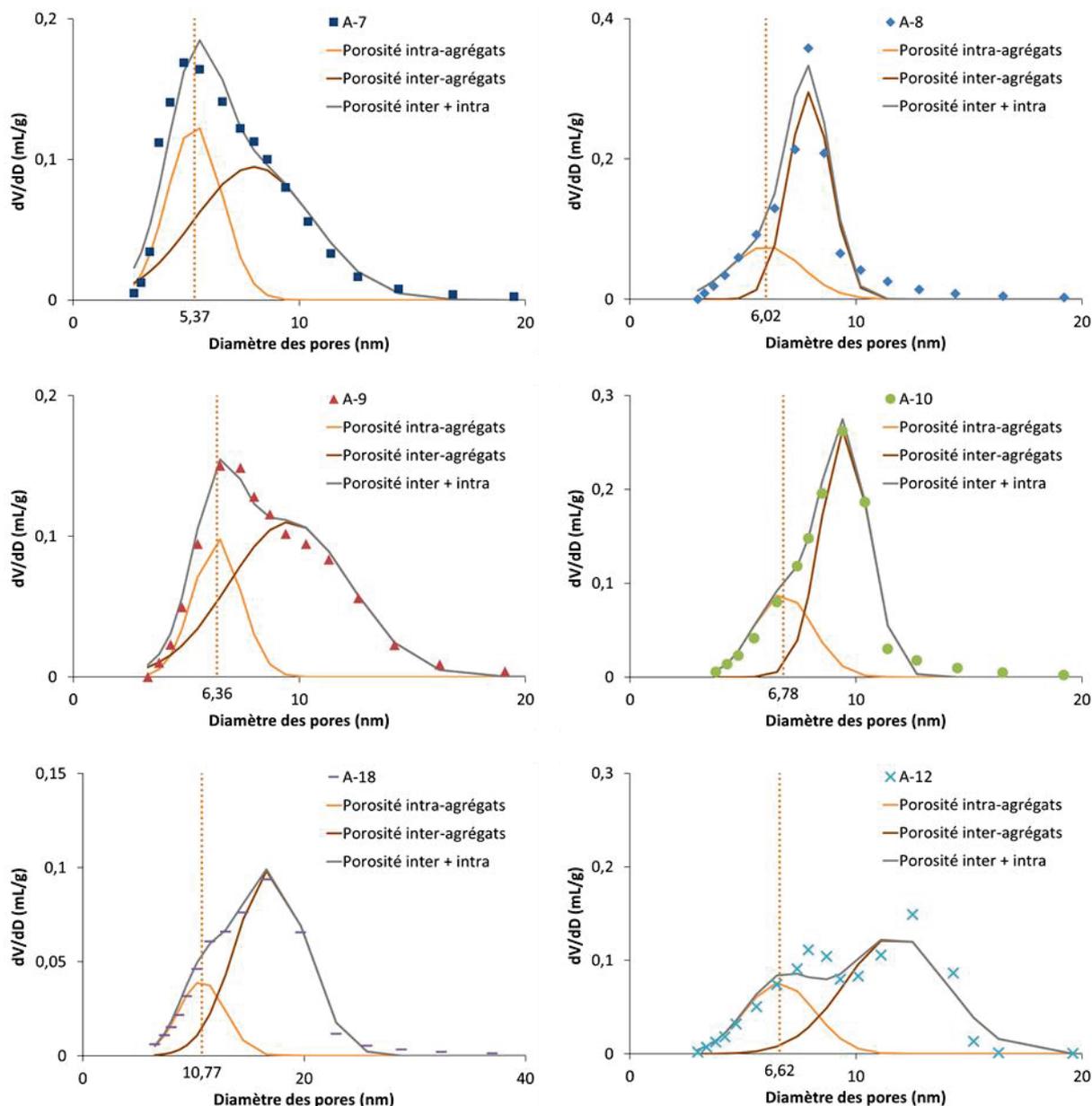


Figure III.13 : Décomposition des distributions en taille des pores pour l'ensemble des aluminés

Pour toutes les aluminés, cette interprétation associe les petits pores au réseau intra-agrégats (en orange).

Pour les aluminés commerciales, la somme des distributions en taille des pores inter et intra-agrégats se superpose de manière satisfaisante avec la distribution totale. Le centre de la distribution intra-agrégats est situé au même diamètre que l'un des minimums de la dérivée de la distribution totale. On remarque aussi que les proportions entre la porosité inter-agrégats et la porosité totale semblent augmenter avec la taille moyenne des pores.

Dans le cas de l'alumine synthétisée A-12, les correspondances sont beaucoup moins bonnes. Le milieu de la distribution du réseau intra-agrégats ne se superpose pas avec le premier maximum de la distribution poreuse totale, situé aux alentours de 8 nm. La somme des deux lois normales attribue même à ce diamètre un

minimal local. Une fois encore, cette alumine présente une organisation particulière de sa porosité. Afin de décomposer la distribution en taille des pores de cette alumine, nous lui ajoutons une troisième porosité que nous associerons au réseau diffusif :

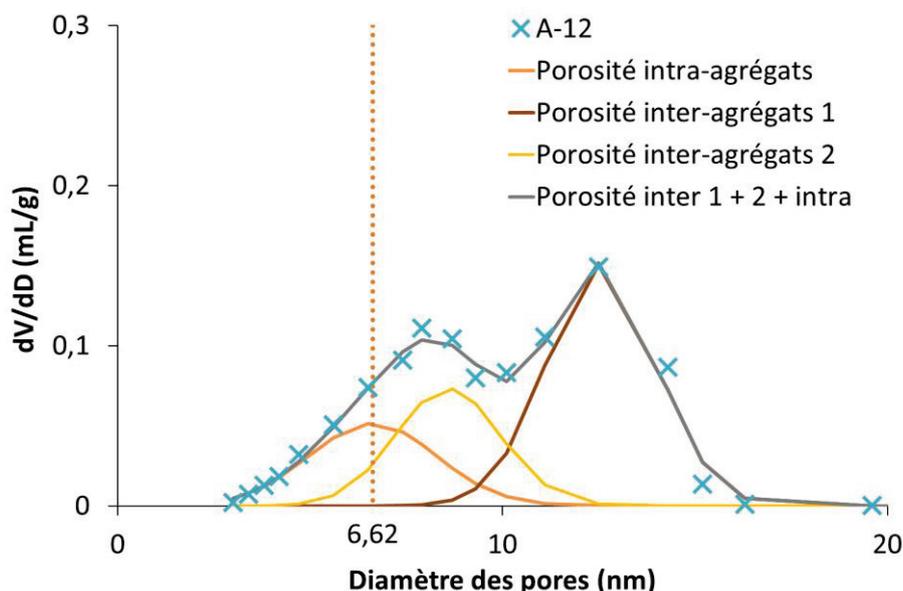


Figure III.14 : Décomposition de la distribution en taille des pores en trois porosités pour l’alumine A-12

L’ensemble des paramètres issus de cette estimation est donné dans le Tableau III.19 :

Tableau III.19 : Réseau utile dans le cas de l’interprétation par une décomposition de la porosité

	d_1	d_2	σ_1	σ_2	V_1^T	V_2^T	ϵ_{p_1}	$\epsilon_{p_{utile}}$	τ_{diff}
	nm	nm	nm	nm	(%vol ^{distr} ibution2.% vol ^{total} -1	(%vol ^{distr} ibution2.% vol ^{total} -1			
A-7	5,37	7,99	1,21	2,62	0,38	0,62	0,47	0,44	1,87
A-8	6,02	7,94	1,60	0,94	0,30	0,70	0,42	0,49	1,93
A-9	6,36	9,57	1,07	2,67	0,26	0,74	0,40	0,53	1,77
A-10	6,78	9,50	1,30	1,07	0,29	0,71	0,42	0,50	1,75
A-18	10,77	17,00	2,11	3,18	0,21	0,79	0,36	0,57	1,60
A-12*	6,62	8,58 12,58	1,66	1,35 1,42	0,21	0,53 0,24	0,36	0,57	1,52

* : Le réseau poreux de l’alumine A-12 a été simulé via 3 porosités, dont deux sont associées au réseau diffusif

Il faut, néanmoins, rester prudent, les valeurs estimées via cette méthode d’interprétation sont soumises à d’importantes incertitudes. La courbe décomposée est la courbe dérivée de l’isotherme d’adsorption d’azote. En tant que dérivée, elle contient moins d’information que la courbe dont elle est originaire. De plus, les

particules sont considérées sphériques. Enfin, pour correspondre à cette interprétation, l'alumine A-12 a nécessité la présence d'une troisième porosité pour pouvoir être décomposée.

Pour tester la validité de notre modèle de réseau hiérarchisé, la Figure III.15 reporte les valeurs des tortuosités des réseaux diffusifs obtenues cette interprétation, et les compare, aux tortuosités déterminées par les modèles d'empilement d'objets :

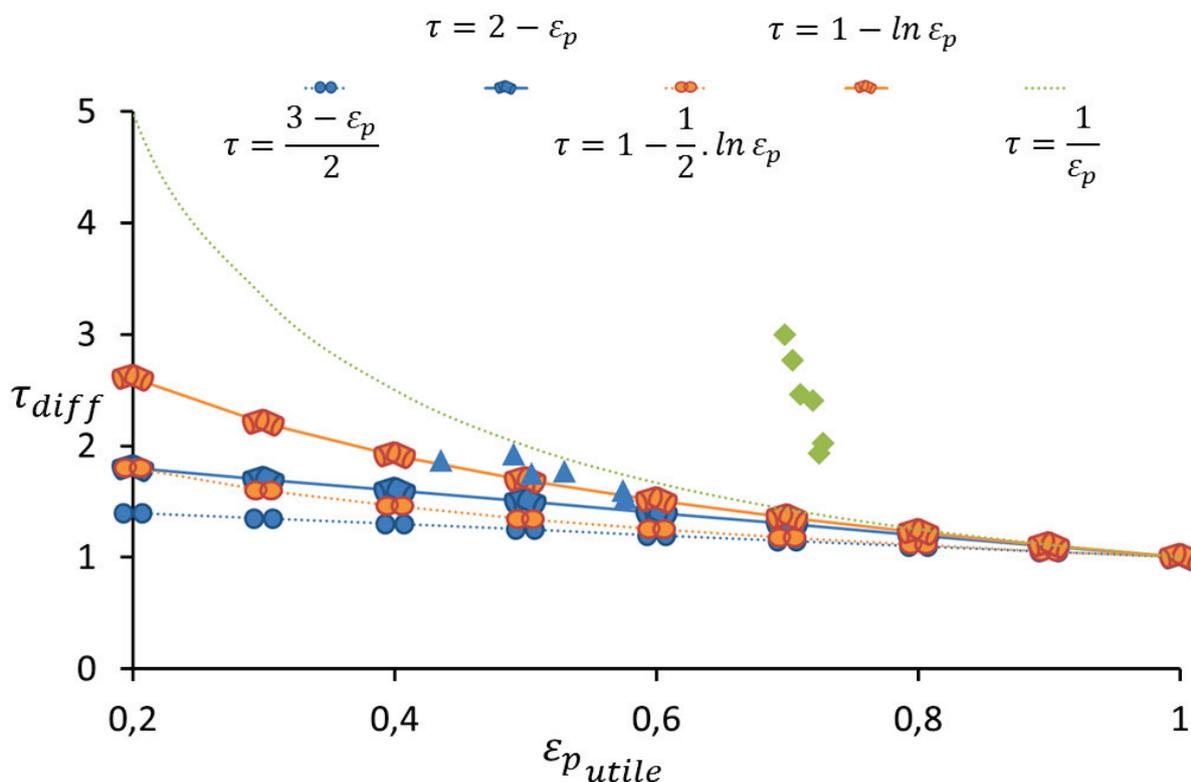


Figure III.15 : Tortuosités estimées à partir des corrélations d'empilements d'objets et obtenues par chromatographie inverse à partir de la porosité totale \blacklozenge et la porosité utile issue de la décomposition des distributions en taille des pores \blacktriangle

À nouveau, l'interprétation proposée permet d'observer une diminution de la tortuosité diffusive avec la porosité utile. De plus, on constate que l'interprétation du réseau poreux de l'alumine en deux réseaux poreux, l'un intra-agrégats et l'autre inter-agrégats, limitant d'un point de vue transfert de matière, permet aux valeurs de tortuosités estimées d'être en accord avec les modèles d'empilement.

La décomposition de la porosité de l'alumine en deux réseaux pourrait donc expliquer les différences de tortuosités initiales. Ce résultat est fort intéressant puisqu'il remet en cause la classification des aluminés comme étant des solides homogènes vis-à-vis des propriétés de transfert^[123].

Dans cette partie, on a estimé des porosités utiles par décomposition des distributions en taille des pores. D'après cette interprétation, la cinétique de diffusion dans les aluminés obtenues par assemblage de particules élémentaires est compatible avec les modèles d'empilement. Bien que soumise à des incertitudes non négligeables, la méthode d'exploitation développée dans cette partie semble prometteuse. Elle permet

d'estimer des propriétés de transfert de matière dans les alumines à partir des isothermes d'adsorption d'azote et l'utilisation des modèles d'empilement théorique.

III.2.4.3 CORRÉLATION AVEC LES COURBES DE BALAYAGE DE L'ISOTHERME

Il est possible d'améliorer notre compréhension de l'organisation du réseau poreux d'une alumine en étudiant plus en détail les isothermes d'adsorption d'azote. Nous allons nous intéresser à une méthode expérimentale appelée balayage en désorption. Cette méthode consiste à quadriller l'intérieur de la boucle d'hystérèse en effectuant une adsorption partielle et à étudier la désorption^[48,49]. Cette méthode avait été déployée à l'IFPEN dans le cadre d'un projet de recherche ayant 4 solides en commun avec notre étude. Généralement, l'exploitation de ces courbes de balayage repose sur les théories liées à l'hystérèse décrite dans le chapitre I (forme des ménisques, barrière de nucléation ou percolation). Ces théories associées à la forme des branches des courbes de balayage (linéaire ou concave) permettent d'interpréter des propriétés du réseau poreux sous de nombreuses hypothèses^[124]. Dans cette étude, nous allons appliquer la méthode BJH aux courbes de désorption débutées à différentes valeurs de P/P_0 . La Figure III.16 représente l'étude par balayage de l'isotherme d'azote de l'alumine A-8 et compare l'application de la méthode BJH à ces courbes et la porosité intra-agrégats déterminée par notre interprétation :

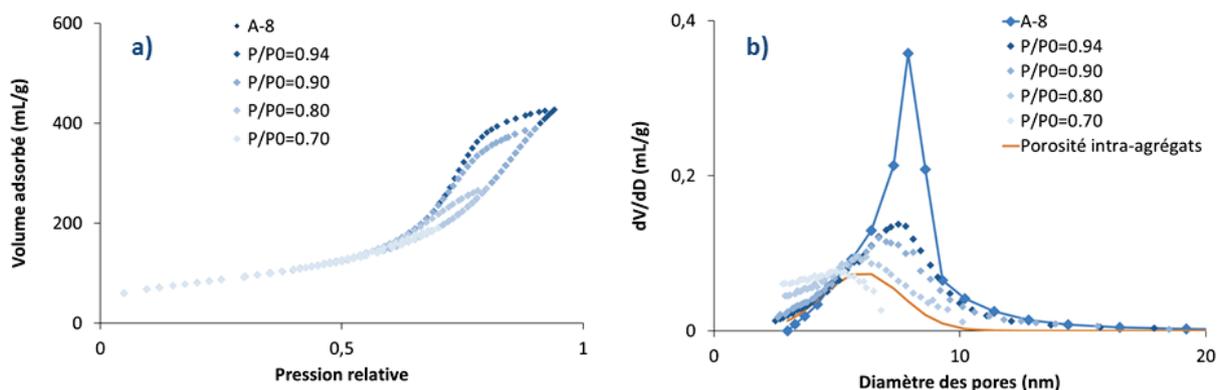


Figure III.16 : a) Courbes de balayage en désorption du solide A-8 ; b) Applications de la méthode BJH à ces courbes et comparaison avec la porosité intra-agrégats

Les distributions en taille des pores obtenues depuis les courbes de balayage de P/P_0 décroissantes s'approchent de la porosité intra-agrégats obtenues par décomposition. Cela montre que le réseau diffusif doit se vider avant que le réseau intra-agrégats ne puisse se vider. Les solides A-9, A-10 et A-18 ont, eux aussi, été caractérisés par balayage de l'isotherme d'azote :

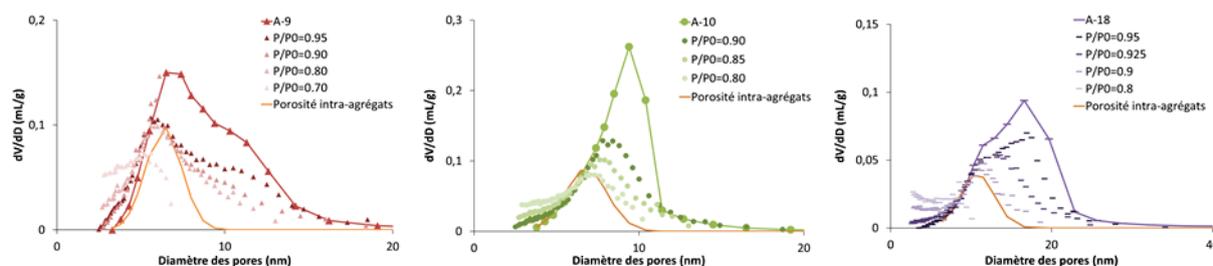


Figure III.17 : Applications de la méthode BJH aux courbes de balayage de l'isotherme d'azote et comparaison avec la porosité intra-agrégats pour les aluminés A-9, A-10 et A-18

La tendance observée pour le solide A-8 est confirmée pour ces aluminés. Les distributions en taille des pores obtenues en diminuant la pression s'approchent de la porosité intra-agrégats déterminée par décomposition.

Pour étudier les isothermes d'adsorption d'azote, on utilise parfois les théories de percolation, qui considère un réseau homogène constitué de petits pores empêchant des pores plus gros de se vider. Dans notre interprétation, la comparaison, des courbes de balayage de l'isotherme d'adsorption avec le réseau intra-agrégats estimé, propose que ce réseau doit attendre que le réseau inter-agrégats soit purgé, pour pouvoir se vider.

Il aurait été fort intéressant d'avoir les balayages des isothermes d'adsorption d'azote des aluminés A-7 et A-12. Le solide A-7 aurait probablement eu un comportement similaire. Dans le cas du solide A-12, ce balayage aurait, peut-être, permis de valider ou bien de modifier la position de la porosité intra-agrégats déterminée à partir de la surface spécifique.

III.2.5 BILAN SUR L'INFLUENCE DU RÉSEAU POREUX SUR LES TORTUOSITÉS

Nous avons mesuré la diffusion effective en régime de diffusion moléculaire pour des aluminés de même porosité globale. Pour une porosité donnée, les tortuosités globales sont trop élevées par rapport aux corrélations des modèles d'empilement. Nous avons donc proposé deux modèles de transfert de matière alternatifs, basés sur l'hypothèse d'une porosité utile inférieure à la porosité totale :

La première interprétation considère qu'une monocouche de molécules adsorbées diminue la porosité utile. Selon cette interprétation, les aluminés possédant une surface spécifique importante ont un réseau diffusif réduit. Cette interprétation diminue les valeurs de tortuosité, mais ces dernières restent trop importantes par rapport aux corrélations des modèles d'empilement.

La seconde interprétation est basée sur la littérature récente^[62-64]. Elle propose que l'alumine soit constituée de différents réseaux poreux. Un premier réseau constitue l'espace intra-agrégats. La seconde porosité, constituée de l'espace entre ces agrégats, serait le réseau limitant vis-à-vis de la diffusion. L'interprétation par décomposition des distributions en taille des pores a permis d'obtenir des porosités utiles. Cette fois, les tortuosités obtenues sont en accord avec les modèles d'empilement. Ce résultat remet en cause

la classification des aluminés comme étant des solides homogènes^[123]. La décomposition et l'attribution du réseau intra-agrégats ont été renforcées par l'étude des courbes de balayage de l'isotherme d'azote. Ces résultats sont soumis à des incertitudes importantes. L'utilisation d'outil de modélisation pour décomposer les isothermes d'adsorption d'azote des aluminés et non leurs dérivées serait une perspective intéressante.

On notera que la diminution de la porosité utile permet d'obtenir des valeurs de tortuosité davantage en accord avec les modèles d'empilement. Cependant, l'estimation des porosités utiles étant soumise à d'importantes incertitudes, les valeurs de tortuosité ne peuvent être estimées avec précision. C'est pourquoi, pour la suite, on préférera estimer les coefficients diffusifs du matériaux (CDM) :

$$CDM = \frac{D_{i,eff}}{D_m} = \frac{\varepsilon_p}{\tau}$$

Équation III.20 : Coefficient diffusif du matériau (CDM)

Le Tableau III.20 reporte les CDM estimés par chromatographie inverse pour les différentes aluminés :

Tableau III.20 : CDM estimés par chromatographie inverse pour les différentes aluminés

Nom	CDM
A-7	0,23
A-8	0,25
A-9	0,30
A-10	0,29
A-18	0,36
A-12	0,37

III.3 CONCLUSION SUR LA DIFFUSION DANS LES ALUMINES

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé les propriétés diffusives des alumines de notre étude dans le cas où l'interaction solide-fluide est négligeable. La première partie de ce chapitre était consacrée à la mise au point des expériences de chromatographie inverse. La comparaison des porosités, explorées par les expériences de chromatographie inverse aux caractérisations texturales par isothermes d'adsorption d'azote et pycnométrie à l'hélium, a montré que l'adsorption de l'heptane (C7), du méthylcyclohexane (MCH) et du squalane (SQ) était négligeable et que ces molécules ont accès à toute la porosité de l'alumine. En faisant varier le rayon des grains, on a pu montrer que l'influence de la résistance externe sur le transfert de matière est négligeable.

La caractérisation de la diffusion dans les alumines par chromatographie inverse a ensuite été réalisée. Dans un premier temps, avec des petites molécules sondes (MCH-C7), des valeurs de tortuosités ont été estimées. En obtenant des valeurs de tortuosités pour des molécules sondes plus grosses comme le SQ-C7, on a montré que pour les molécules qui n'interagissaient pas avec le solide, le régime de diffusion était la diffusion moléculaire. Ce point démontre :

- La bonne utilisation du terme tortuosité dans nos mesures.
- Que le régime de diffusion d'une molécule de DSV aliphatique est la diffusion moléculaire.

De plus, il a été montré que les tortuosités mesurées étaient répétables et en accord avec les valeurs estimées par RMN-PFG ^1H .

La seconde partie a permis de faire le lien entre les propriétés texturales et l'organisation du réseau poreux. Pour nos alumines de porosités identiques, la tortuosité varie significativement. De plus, les valeurs estimées sont plus élevées que celles calculées par les différentes corrélations de la littérature qui lient la porosité à la tortuosité pour des modèles d'empilement^[57]. Une interprétation considérant une organisation de la porosité de l'alumine en un réseau diffusif inférieur au réseau poreux global a été proposée. La décomposition des courbes de distribution en taille des pores en plusieurs distributions et l'attribution de ces distributions à différents réseaux ont été proposées. Les valeurs de porosité utiles et de tortuosité obtenues sont en accord avec les modèles d'empilement. La pertinence de cette décomposition et l'existence d'un réseau intra-agrégats ont été renforcées par l'étude des courbes de balayages des isothermes d'adsorption d'azote. Cette méthode d'interprétation est extrêmement prometteuse car elle montre que :

- L'alumine ne devrait plus être considérée comme un solide homogène vis-à-vis de ces propriétés diffusives.
- Il semble possible d'estimer les propriétés de transfert de matière d'une alumine à partir de sa caractérisation par isotherme d'adsorption d'azote et l'utilisation des corrélations d'empilement d'objets.

L'organisation de l'alumine en deux réseaux de porosité a des conséquences sur les mesures effectuées par RMN-PFG ^1H . Dans ces travaux, la caractérisation des tortuosités par RMN-PFG ^1H a été corrélée à un seul

réseau poreux. Mais les propriétés diffusives estimées par RMN-PFG ^1H pourraient être corrélées à plusieurs réseaux poreux en modifiant le temps de séjour et donc la distance parcourue par les molécules. Il semble possible d'analyser, de manière plus ou moins indépendante, les différents réseaux, sans obtenir une tortuosité globale. Cette démarche a été effectuée très récemment par Forman *et al.*^[64]. Dans leurs travaux, les propriétés diffusives des aluminés sont corrélées à deux réseaux poreux. En revanche, les distances parcourues (5 μm) sont beaucoup trop importantes pour estimer les propriétés diffusives du réseau intra-agrégats seul.

On rappelle que le but de ces travaux est la caractérisation de la diffusion des distillats sous vides en conditions d'hydrotraitement. L'évolution vers ces conditions expérimentales est au cœur du prochain chapitre. Cependant, il aurait été extrêmement intéressant de continuer la caractérisation des propriétés diffusives des aluminés en étudiant davantage de solides. La caractérisation de solides mésostructurés est même une des premières perspectives qu'impliquent ces travaux. Leur étude permettrait de confirmer ou non les interprétations exposées dans ce chapitre.

CHAPITRE IV : L'HDS DES DSV, PERÇAGES ET PURGES NON LINÉAIRES

L'un des objectifs de cette thèse est de caractériser les phénomènes de diffusion lors de l'hydrotraitement des distillats sous vide. Dans le chapitre III, on a montré qu'en absence d'interactions avec l'alumine, le régime de diffusion du squalane dans le *n*-heptane était la diffusion moléculaire. Cela nous a permis d'estimer des valeurs de tortuosité des alumines et de proposer différentes interprétations dans l'organisation du réseau poreux. Ces interprétations proposent des volumes poreux, participant à la résistance au transfert de matière, inférieurs aux volumes totaux poreux de l'alumine. Nous avons donc introduit des coefficients diffusifs des matériaux (CDM). Ces coefficients représentent le rapport du coefficient de diffusion dans le solide sur le coefficient de diffusion moléculaire.

Dans ce chapitre nous allons tenter de nous rapprocher du système réel. Lorsque les molécules diffusives sont insaturées, les interactions avec la surface de l'alumine deviennent plus importantes. L'adsorption de molécules peut avoir plusieurs influences sur le transfert de matière, une partie de la porosité peut devenir inaccessible. De plus, la diffusion de surface peut contribuer au transfert de matière global. Par ailleurs, la présence de la phase active, va augmenter les interactions entre les molécules présentes dans les charges et le solide caractérisé.

Nous souhaitons caractériser les propriétés diffusives lorsque les molécules et les solides ont une affinité marquée. Le solide A-7 est le solide contenant la surface spécifique la plus importante et les pores les plus étroits. C'est pour ce solide que l'influence des propriétés d'adsorption sur le transfert de matière devrait être la plus marquée. C'est pourquoi, ce chapitre sera consacré essentiellement à ce solide.

IV.1 PROPRIÉTÉS D'ADSORPTION DE COMPOSÉS AROMATIQUES

IV.1.1 ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN FONCTION DU VOLUME ÉLUÉ

L'alumine A-7 a été caractérisée par chromatographie inverse dans la colonne A-7 0,458 mm, à 35 °C à l'aide de binaires composés de toluène et de *n*-heptane. Le toluène a une forte affinité avec l'alumine. Afin d'étudier l'influence de son adsorption sur la caractérisation par chromatographie inverse, les expériences suivantes ont été réalisées :

- Perçage et purge d'une charge constituée de toluène dans le *n*-heptane, TOL-C7 (Figure IV.1.a).
- Perçage et purge d'une charge constituée de *n*-heptane dans le toluène, C7-TOL (Figure IV.1.b).

Des expériences ont été réalisées à différents débits et concentrations. Les concentrations en fonction du volume élué soustrait du volume de vide total de la colonne et du volume hors colonne sont représentées sur la Figure IV.1 pour les expériences de perçage et de purge.

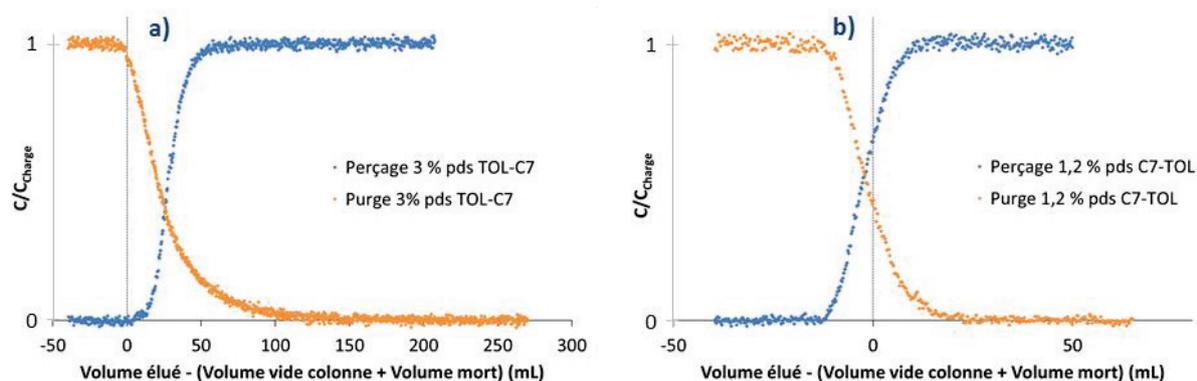


Figure IV.1 : Influence des molécules adsorbées sur les formes des courbes de chromatographie inverse : (a) 3,0 % pds TOL-C7 ; (b) 1,2 % pds C7-TOL

Lorsque le toluène perce ou est purgé dans une colonne remplie de *n*-heptane (Figure IV.1.a), les fronts de concentration sortent pour un volume élué supérieur au volume de vide de la colonne. Cela signifie que le toluène s'adsorbe, retardant ainsi la sortie du front de concentration. Lors de la purge, l'affinité du toluène avec l'alumine est suffisamment importante pour que l'heptane ait du mal à « chasser » le toluène. La courbe de purge résultante est très fortement dispersée. Les perçages et purges ne sont plus situés dans le domaine linéaire de l'isotherme d'adsorption.

Si les conditions sont inversées, *n*-heptane dans une colonne remplie de toluène (Figure IV.1.b), les fronts de concentration sortent pour un volume élué inférieur au volume de vide de la colonne. Dans ce cas, le toluène empêcherait le *n*-heptane d'accéder à une partie de la porosité.

À 35 °C, pour les binaires composés de toluène et de *n*-heptane, les quantités de toluène adsorbées sont importantes. En effet, des expériences à concentration plus faible en toluène ont montré que même un écart de 0,3 % pds de toluène dans du *n*-heptane ne donnait pas une réponse linéaire. Aussi, l'interprétation des courbes de perçage ne peut plus être effectuée à l'aide du modèle simple utilisé précédemment. Ces expériences nécessitent le développement d'un modèle non linéaire nécessitant une résolution numérique. Néanmoins, préalablement, il est possible d'effectuer les bilans de matière afin d'obtenir les propriétés d'adsorption du toluène sur le solide.

IV.1.2 BILAN DE MATIÈRE

IV.1.2.1 SOLUTÉ NON ADSORBABLE DANS UN SOLVANT ADSORBABLE (C7-TOL)

Pour les expériences de chromatographie inverse, le produit du temps de rétention (μ_1) et du débit volumique permet d'obtenir le volume exploré. L'organisation des volumes de la colonne A-7 0,458 mm a été décrite dans le chapitre III. Par comparaison avec ces volumes, il est possible d'estimer le volume non accessible à l'heptane dans une colonne préalablement saturée en toluène :

Tableau IV.1 : Volume poreux non accessible dans la colonne A-7 0,458 mm par le binaire 1,2 % pds C7-TOL

Volume colonne	Volume de vide interstitiel	Volume de vide macro / mésoporeux	Volume de vide total	Volume de vide exploré par le binaire C7-TOL	Volume non accessible
mL	mL	mL	mL	mL	mL
41,3	18,3	16,1	34,4	31,9	2,5

Lors de cette étude par chromatographie inverse où le solide est préalablement saturé en toluène, un volume de 2,5 mL ne serait pas accessible au *n*-heptane.

Pour comparer ce volume au volume occupé par une monocouche de toluène, nous proposons d'estimer, avec la même méthodologie que dans le chapitre précédent, le volume occupé par une monocouche de molécules adsorbées. Les hypothèses sont les suivantes :

- Seul le toluène est adsorbé.
- Les molécules sont sphériques.
- La surface projetée peut être estimée à partir du volume molaire V_m des molécules en phase adsorbée. Ne le connaissant pas, nous avons considéré que les volumes molaires en phase liquide et en phase adsorbée sont identiques.
- Les sphères sont adsorbées sur une surface plane. Comme pour un empilement de sphères, le pourcentage de vide entre les sphères est de l'ordre de 40 %.

Selon ces hypothèses, le nombre maximum de molécules par nm^2 peut être calculé selon l'équation suivante :

$$nb_{\text{nm}^2} = \frac{1}{\left(\left(\frac{V_m}{N_A} \cdot \frac{3}{4} \cdot \pi\right)^{\frac{1}{3}}\right)^2 \pi \cdot (1 - 0,4)}$$

Équation IV.1 : Nombre maximum de molécules par nm^2

Connaissant la surface BET et la quantité de solide dans la colonne, il est possible de calculer le volume, dans la colonne, occupé par cette monocouche de molécules considérées sphériques :

$$V_{\text{ads}} = \frac{nb_{\text{nm}^2} \cdot S_{\text{BET}} \cdot m_{\text{solide}} \cdot V_m}{N_A}$$

Équation IV.2 : Volume occupé par une monocouche de molécules adsorbées

Le Tableau IV.2 reporte le nombre maximum de molécules de toluène adsorbées sur une surface plane par nm^2 ainsi que le volume occupé par cette monocouche dans le cas de la colonne A-7 0,458 mm :

Tableau IV.2 : Détermination du volume occupé par une monocouche de toluène à 35 °C sur A-7 0,458 mm

Masse volumique à 35 °C	Masse molaire	Nombre maximum de molécules par nm ²	Volume occupé par la monocouche
g.nm ⁻³	g.mol ⁻¹	molécules.nm ⁻²	mL
0,85.10 ⁻¹⁸	92,1	1,6	2,2

À 35 °C, pour cette colonne, on estime que le volume occupé par une monocouche de toluène est d'environ 2,2 mL. Ce volume est relativement proche du volume non accessible au *n*-heptane (2,5 mL). On estime donc que le toluène diminue par son adsorption le volume poreux de l'alumine. Et donc sa porosité.

IV.1.2.2 SOLUTÉ ADSORBABLE DANS UN SOLVANT NON ADSORBABLE (TOL-C7)

Afin de caractériser les propriétés d'adsorption du toluène à 35 °C sur l'alumine A-7, des expériences de chromatographie inverse ont été effectuées à différentes concentrations de toluène dans la charge et le solvant (Tableau IV.3) :

Tableau IV.3 : Composition des expériences de chromatographie inverse de TOL-C7 à 35 °C

Expériences	Solvants		Charges	
	% pds de TOL	% pds de C7	% pds de TOL	% pds de C7
0,3 % pds TOL-C7	0	100	0,3	99,7
3,0 % pds TOL-C7	0	100	3,0	97,0
7 -> 10 % pds TOL-C7	7,0	93,0	10,0	90,0

Pour chaque concentration, des expériences de chromatographie inverse ont été réalisées à différents débits. En effectuant les bilans de matière à partir du temps de rétention associé à chaque expérience, il est possible de déterminer les quantités de matière adsorbée m_{ads} selon l'équation suivante :

$$m_{ads} = (\mu_1 \cdot Q_{vol} - V_{vide\ total}) \cdot \rho_0 \cdot C_0$$

Équation IV.3 : Quantité de matière adsorbée

m_{ads} : Quantité de matière adsorbée (g)

ρ_0 : Masse volumique de la charge (g.mL⁻¹)

C_0 : Concentration de toluène dans la charge (g.g⁻¹de liquide)

En dérivant cette quantité de matière adsorbée par rapport à la concentration, on peut obtenir les pentes des isothermes d'adsorption du TOL-C7 en fonction de la concentration. Les volumes de charge éluée nécessaires pour sortir le front de concentration, ainsi que les valeurs des pentes de l'isotherme d'adsorption, ont été mesurés pour chaque expérience (Tableau IV.4) :

Tableau IV.4 : Volumes élués et pentes de l'isotherme d'adsorption des expériences de chromatographie inverse de TOL-C7 à 35 °C sur A-7 0,458 mm

Expérience	Volume de charge élué pour sortir le front de concentration mL	Pente de l'isotherme d'adsorption du toluène sur l'alumine A-7
0,3 % pds TOL-C7	93,5	39,7
3,0 % pds TOL-C7	62,1	18,6
7 -> 10 % pds TOL-C7	42,7	5,58

Les pentes de l'isotherme d'adsorption varient avec la concentration. Il est nécessaire de tenir compte de cette évolution afin d'estimer les propriétés diffusives des binaires de TOL-C7 dans l'alumine. Pour représenter cette évolution, nous avons choisi d'utiliser une isotherme d'adsorption de Langmuir. On rappelle l'équation d'une pente d'isotherme d'adsorption de Langmuir :

$$\frac{dq_i}{dC_i} = \frac{q_{m,i} \cdot b_i}{(1 + b_i \cdot C_i)^2}$$

Équation IV.4 : Pente d'isotherme d'adsorption de Langmuir

q_i : Concentration en phase adsorbée (mol.m⁻³ de solide)

$q_{m,i}$: Concentration adsorbée à saturation (mol.m⁻³ de solide)

b_i : Coefficient thermodynamique de Langmuir (m³.mol⁻¹ de solide)

En utilisant la méthode du GRG (Generalized Reduced Gradient) du solveur d'Excel®, les paramètres de Langmuir représentant au mieux l'isotherme d'adsorption du toluène à 35 °C sur l'alumine A-7 ont été déterminés (Tableau IV.5).

Tableau IV.5 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir du toluène à 35 °C sur A-7

$q_{m,i}$	q_m	b_i
mol.m ⁻³	molécule.nm ⁻²	m ³ .mol ⁻¹
962	1,73	4,17.10 ⁻³

D'après ces valeurs, la quantité maximale de toluène adsorbée dans la colonne A-7 0,458 mm à 35°C est de 962 mol.m⁻³ de solide. Ce qui représente 1,73 molécule par nm². On rappelle (partie IV.1.2.1) que le nombre de molécules de toluène adsorbées formant une monocouche est d'environ 1,6 molécule par nm². La valeur de $q_{m,i}$ obtenue pour représenter une isotherme de Langmuir semble en accord avec l'hypothèse d'une monocouche de molécule de toluène adsorbée. Les paramètres estimés pour l'adsorption du toluène q_m et b vont être utilisés dans le modèle développé dans le paragraphe suivant.

IV.2 MODÉLISATION DU TRANSFERT DE MATIÈRE AVEC ADSORPTION

IV.2.1 PRÉSENTATION DU MODÈLE

Dans les cas où l'adsorption est non linéaire $q_i \neq K_i \cdot C_i$, il a été nécessaire de construire un modèle dynamique non linéaire que l'on a noté MDNL.

Comme discuté dans la partie I.3.3.2, les supports mésoporeux étudiés sont composés de particules élémentaires d'alumines dont l'agencement pourrait être organisé. Mais, comme dans le cas de l'exploitation des courbes par la courbe de van Deemter (MDL), nous supposerons un seul niveau de porosité dans l'alumine. La colonne chromatographie peut donc être divisée en deux niveaux de porosité qui correspondent à deux échelles de résistance au transfert de matière :

- La phase fluide, dans laquelle a lieu l'écoulement extra-granulaire, caractérisée par la porosité interstitielle ε_i .
- La phase poreuse, qui correspond à l'espace entre les particules élémentaires d'alumines, caractérisée par une porosité monodisperse ε_i .

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- Les volumes hors colonne en amont et en aval de la colonne sont soustraits des données brutes. La dispersion dans ces volumes est considérée comme négligeable par rapport à la dispersion dans la colonne.
- Les mélanges de charge et de solvant sont considérés comme des mélanges idéaux.
- Les grains dans la colonne sont considérés sphériques, de rayon diffusif R_p .
- La colonne est considérée isotherme et la température égale à la température fixée dans l'étuve.
- L'écoulement dans le lit est représenté par un modèle piston avec dispersion axiale.
- La résistance au transfert de matière externe est représentée par le modèle du film. Elle est caractérisée par le temps de diffusion externe $t_{film} = R_p/k_c$.
- La résistance au transfert de matière dans le grain est représentée par la loi de Fick (La force motrice de la diffusion est le gradient de concentration). Elle est caractérisée par un temps de diffusion interne $t_{diff} = R_p^2/D_{i,eff}$.
- Les relations d'équilibres liquide – solide sont représentées par un modèle de Langmuir monomoléculaire :

$$q_i = \frac{q_{m,i} \cdot b_i \cdot C_i^s}{1 + b_i \cdot C_i^s}$$

Équation IV.5 : Modèle de Langmuir

L'écriture du bilan de matière dans le solide conduit au système d'équations suivant pour un composé *i*.
Pour la phase fluide :

$$\frac{\partial C_i^f}{\partial t} = -\frac{\partial(v_i \cdot C_i^f)}{\partial z} + D_L \frac{\partial^2 C_i^f}{\partial z^2} - \frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i} \cdot \frac{3}{t_{film}} \cdot (C_i^f - C_i^s|_{r=R_p})$$

Équation IV.6 : Bilan de matière dans la phase fluide pour la modélisation des expériences de chromatographie inverse

Condition limites en $z = 0$: égalité des flux de part et d'autre de l'entrée de la colonne :

$$D_L \frac{\partial C_i^f}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = v_{i(z=0^+)} \cdot C_{i(z=0^+)}^f - v_{i(z=0^-)} \cdot C_{i(z=0^-)}^f$$

Équation IV.7 : Condition limites en $z=0$

Condition limites en $z = L_{col}$: la concentration ne varie plus à la sortie de la colonne :

$$\frac{\partial C_i^f}{\partial z} \Big|_{z=L_{col}} = 0$$

Équation IV.8 : Condition limites en $z=L_{col}$

Bilan de matière dans le solide :

$$\left(\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \cdot \frac{q_{m,i} \cdot b_i}{(1 + b_i \cdot C_i^s)^2} \right) \cdot \frac{\partial C_i^s}{\partial t} = D_{i,eff} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial(r^2 \cdot \frac{\partial C_i^s}{\partial r})}{\partial r}$$

Équation IV.9 : Bilan matière dans le solide pour la modélisation des expériences de chromatographie inverse

Condition limites en $r = 0$: symétrie sphérique au centre du grain :

$$\frac{\partial C_i^s}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$$

Équation IV.10 : Condition limites en $r=0$

Condition limites en $r = R_p$: continuité des flux entre la phase externe et l'intérieur du solide :

$$\frac{\partial C_i^s}{\partial r} \Big|_{r=R_p} = \frac{t_{diff}}{t_{film} \cdot R_p} \cdot (C_i^f - C_i^s|_{r=R_p})$$

Équation IV.11 : Condition limites en $r = R_p$

$C_i^{s\text{ ou }f}$: Concentration de l'espèce i à l'intérieur du grain (s) ou dans la phase externe (f) ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ de liquide)

Les bilans de matière sur les composés ont donné lieu à un système d'équations aux dérivées partielles. Pour la résolution, les dérivées partielles spatiales axiale et radiale ont été préalablement approximées par la méthode des différences finies. Le système obtenu, après l'approximation des dérivées partielles, est un système d'équations différentielles ordinaires, résolu par une méthode de Runge-Kutta. La méthode d'optimisation pour l'estimation des paramètres est la méthode de Levenberg-Marquardt basée sur la méthode du Gradient et du Hessien^[125].

Le software utilisé pour l'intégration du système d'équations différentielles ordinaires et l'estimation des paramètres est Matlab® et les routines ode (Ordinary Differential Equations) et lsqnonlin (Nonlinear Least-Squares) respectivement. Le nombre d'intervalles, dans l'axe axial et l'axe radial, nécessaire pour assurer la convergence, est 30. La valeur du Peclet est de 160.

Ce modèle permet de simuler et d'optimiser un perçage et une purge simultanément. La démarche d'estimation choisie est la suivante : l'estimation des paramètres se fait pour des débits donnés de perçage et de purge, les autres débits sont utilisés pour la validation. Les paramètres estimés sont le temps de diffusion interne et les paramètres de l'isotherme de Langmuir. Dans le cas où ces derniers sont connus, seul le temps de diffusion interne est estimé.

IV.2.2 CONDITIONS OPÉRATOIRES DES EXPÉRIENCES À 35 °C

Le Tableau IV.6 reporte les conditions opératoires des différentes expériences modélisées dans cette partie.

Toutes les expériences de la partie IV.2 ont été réalisées à 35 °C sur la colonne A-7 0,458 mm.

Tableau IV.6 : Conditions opératoires des expériences modélisées dans la partie IV.2

	Run	Débits mL.min ⁻¹	Concentration d'entrée	Concentration initiale
Perçage	P1	2,0	3,0 % pds de SQ 97 % pds de C7	100 % pds de C7
	P2	10,1 / 6,1 / 1,9	0,30 % pds de TOL 99,7 % pds de C7	100 % pds de C7
	P3	10,1 / 5,9	3,0 % pds de TOL 97 % pds de C7	100 % pds de C7
	P4	10,1	10,0 % pds de TOL 90,0 % pds de C7	7,0 % pds de TOL 10,0 % pds de C7
	P5	8,1 / 6,1 / 2,1	1,2 % pds de C7 98,8 % pds de TOL	100 % pds de TOL
Purge	D1	3,8	100 % pds de C7	3,0 % pds de SQ 97 % pds de C7
	D2	10,1 / 5,8 / 3,9	100 % pds de C7	0,30 % pds de TOL 99,7 % pds de C7
	D3	7,8 / 1,9	100 % pds de C7	3,0 % pds de TOL 97 % pds de C7
	D4	10,0	7,0 % pds de TOL 10,0 % pds de C7	10,0 % pds de TOL 90,0 % pds de C7
	D5	10,1 / 8,0 / 6,0	100 % pds de TOL	1,2 % pds de C7 98,8 % pds de TOL

Ces expériences seront référencées dans la suite par le numéro de Run, les lettres P pour les perçage et D pour les purges.

IV.2.3 VALIDATION DU MODÈLE

Le modèle a été validé avec les expériences de chromatographie inverse du SQ-C7 à 35 °C sur la colonne A-7 0,458 mm. En effet, ces mêmes expériences ont été traitées avec le modèle linéaire (méthode par HEPT) dans la partie III.1.3. Dans ces conditions, on a montré que les quantités adsorbées très faibles étaient de l’ordre de l’erreur expérimentale et qu’elles n’avaient donc pas pu être estimées.

Avec le modèle MDNL développé précédemment, pour ces expériences de perçage / purge, les paramètres de Langmuir et le temps de diffusion interne ont été estimés. La Figure IV.2 représente le perçage et la purge optimisés pour le Run 1 :

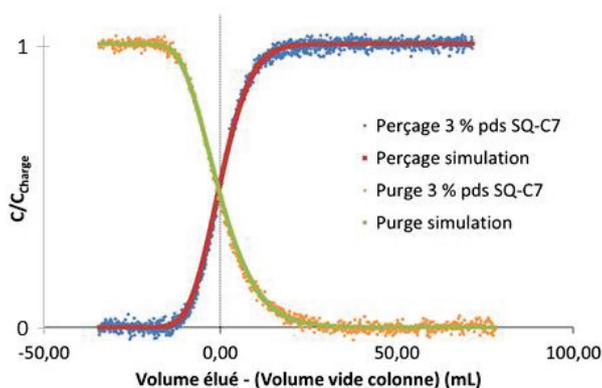


Figure IV.2 : Courbes expérimentales et simulées des expériences de chromatographie inverse de SQ-C7 à 35 °C sur la colonne A-7 0,458 mm : Run P1 à 2,0 mL.min⁻¹ et D1 à 3,8 mL.min⁻¹

Les courbes simulées et les courbes expérimentales se superposent de manière très satisfaisante. Les paramètres estimés pour ces expériences avec le modèle MDNL et le modèle simplifié utilisant la HEPT sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau IV.7 : Paramètres estimés des expériences de chromatographie inverse de SQ-C7 à 35 °C sur la colonne A-7 0,458 mm

$q_{m,i}$	b_i	t_{diff}	m_{ads}	$D_{i,eff}$	$CDM = \frac{D_{i,eff}}{D_m}$	$D_{i,eff}$ par HEPT	$CDM = \frac{D_{i,eff}}{D_m}$ par HEPT
mol.m ⁻³	m ³ .mol ⁻¹	min	g	10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹		10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹	
411	0,49.10 ⁻³	9,2	0,020	0,38	0,24	0,37	0,23

La quantité adsorbée calculée avec la simulation du modèle MDNL est de 0,02 gramme, une quantité faible correspondant aux incertitudes expérimentales. Les coefficients de diffusion effectifs et les CDM estimés par les deux modèles sont équivalents. Le modèle MDNL semble valide, il va maintenant être utilisé pour modéliser les expériences de chromatographie inverse en présence d’adsorption.

IV.2.4 PERÇAGE DU TOLUÈNE DANS LE *N*-HEPTANE À 35 °C

Les expériences de chromatographie inverse dans le cas des binaires de TOL-C7 à 35 °C à différentes concentrations et débits ont été simulées avec le modèle MDNL. Les paramètres de Langmuir ont été déterminés dans le paragraphe IV.1.2.2. Dans ce cas, seul le temps de diffusion interne t_{diff} est estimé. Les courbes expérimentales et les courbes simulées sont reportées Figure IV.3 pour les Run 2,3 et 4 :

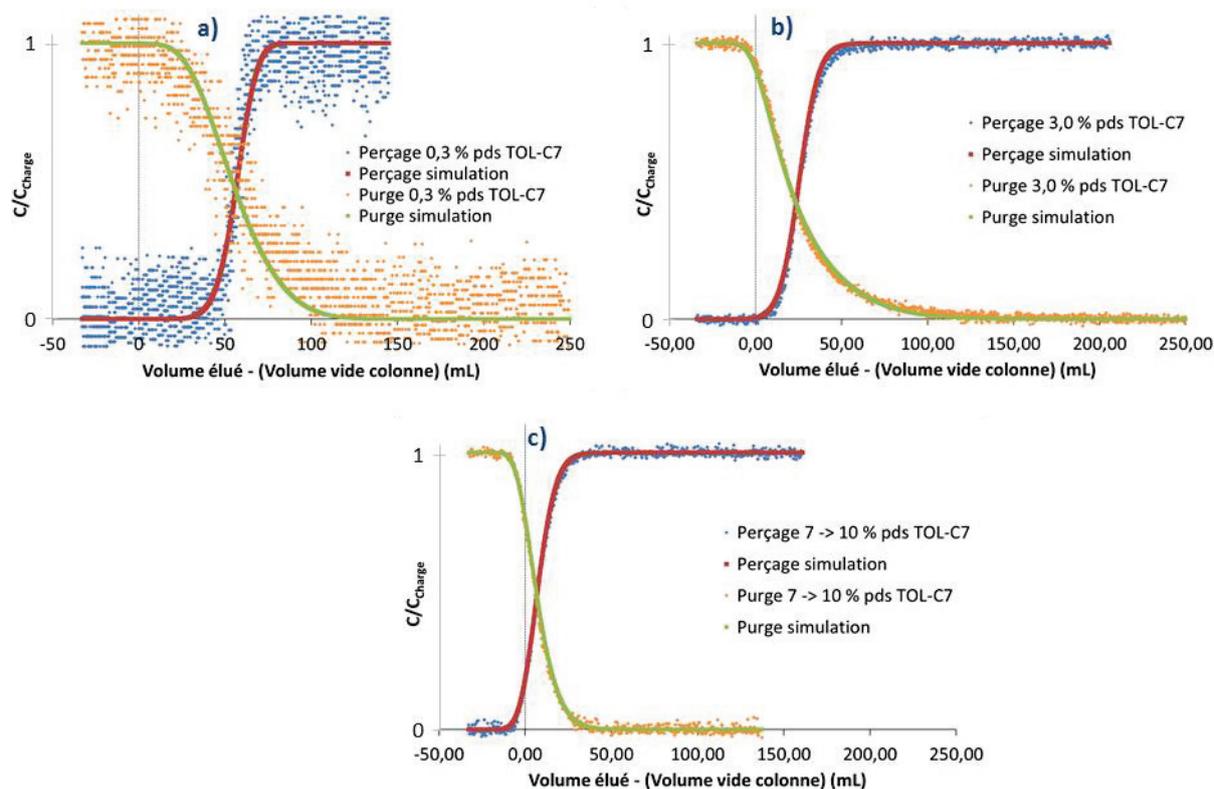


Figure IV.3 : Courbes expérimentales et simulées des expériences de chromatographie inverse de TOL-C7 : (a) Run P2 à 1,9 mL.min⁻¹ et D2 à 3,9 mL.min⁻¹; (b) Run P3 à 10,1 mL.min⁻¹ et D3 à 7,8 mL.min⁻¹; (c) Run P4 à 10,1 mL.min⁻¹ et D4 à 10,0 mL.min⁻¹

Pour un écart très faible des concentrations en toluène (Run 2), le bruit des courbes expérimentales est extrêmement important. Pour les autres concentrations les courbes simulées se superposent bien aux courbes expérimentales. La validation des simulations sur les autres débits est représentée en annexe (voir partie IV.5) pour les Run 2 et 3 (Figure IV.10 et Figure IV.11 respectivement). Le temps de diffusion simulé pour P4 et D4 n'a pas été validé pour d'autres débits, mais ce dernier est identique au temps du P3 et D3 (Tableau IV.8).

Le coefficient de diffusion moléculaire du toluène infiniment dilué dans le *n*-heptane a été calculé à l'aide de la corrélation de Hayduk et Minhas. Il est de $4,62 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Il faut noter que pour les expériences de 7 à 10 % pds de TOL-C7, la condition infiniment diluée n'est plus satisfaite. Les temps de diffusion interne estimés et les propriétés de diffusion associées à ces expériences sont comparés aux valeurs sans adsorption (SQ-C7) :

Tableau IV.8 : Propriétés diffusives des expériences de chromatographie inverse de TOL-C7 à 35 °C

Expérience	t_{diff} minutes	$D_{i,eff}$ $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CDM} = \frac{D_{i,eff}}{D_m}$
0,3 % pds TOL-C7	1,4	2,6	0,56
3,0 % pds TOL-C7	1,9	1,8	0,40
7 -> 10 % pds TOL-C7	1,9	1,8	0,39
SQ-C7	9,2	0,38	0,24

Le temps de diffusion interne de l'expérience 0,3 % pds TOL-C7 est inférieur aux deux autres concentrations de TOL-C7, probablement dû à la dispersion des points expérimentaux correspondant à un fort bruit du signal de sortie (Figure IV.3). Ainsi, la confiance en cette valeur est très faible. En revanche, pour les expériences réalisées à plus forte concentration, les CDM sont identiques.

On remarque, par rapport aux expériences sans adsorption, que le CDM augmente avec l'adsorption du toluène. Ce résultat n'est pas compatible avec le régime de diffusion moléculaire.

L'interprétation de ce phénomène qui se traduit par l'amélioration d'un point de vue global (considération d'une seule porosité) des propriétés diffusives du matériau, lors de la présence de toluène dans du *n*-heptane, est difficile avec les données dont nous disposons. Afin d'avoir d'autres données qui nous permettraient de mieux comprendre, d'autres expériences ont été modélisées : les expériences de perçage du *n*-heptane dans le toluène dans la même colonne à 35 °C.

IV.2.5 PERÇAGE DU N-HEPTANE DANS LE TOLUÈNE À 35 °C

Les expériences de chromatographie inverse du *n*-heptane dans le toluène ont été traitées (Figure IV.4) comme pour les expériences du toluène dans le *n*-heptane.

Comme discuté dans la partie IV.1.2.1, un phénomène physique lié au toluène impliquerait qu'un volume de 2,5 mL de volume poreux du solide ne serait pas accessible au *n*-heptane. Si le phénomène est l'adsorption, ce volume correspondrait à une monocouche d'atome de toluène adsorbé. Pour l'estimation du temps de diffusion, le volume poreux accessible sera donc le volume poreux total moins le volume de 2,5 mL. La porosité accessible devient 0,57 (pour une porosité totale de 0,70). Dans ces conditions, l'adsorption du *n*-heptane étant négligeable, les paramètres de Langmuir ont été fixés à zéro.

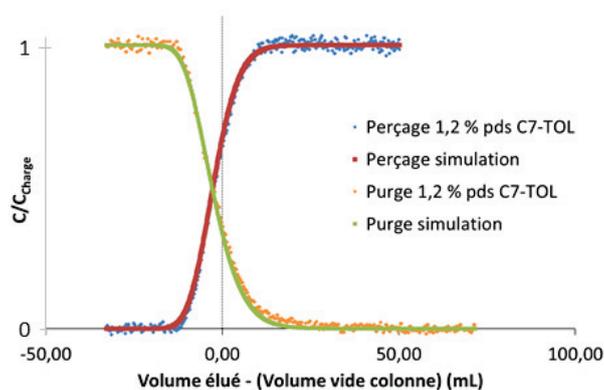


Figure IV.4 : Courbes expérimentales et simulées des expériences de chromatographie inverse C7-TOL à 35 °C : Run P5 à 6,1 mL.min⁻¹ et D5 à 10,1 mL.min⁻¹

Les expériences où le *n*-heptane diffuse dans un solide préalablement saturé en toluène (perçage) sont simulées de manière satisfaisante par le modèle MDNL. La superposition devient moins satisfaisante lorsque le toluène chasse le *n*-heptane (purge). La validation des simulations sur les autres débits est représentée en annexe (IV.5) pour le Run 5 (Figure IV.12). Le coefficient de diffusion moléculaire, calculé par la corrélation de Hayduk et Minhas, est de $2,83 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Le temps de diffusion interne estimé et les propriétés de diffusions associées à ces expériences sont donnés dans le Tableau IV.9 :

Tableau IV.9 : Propriétés diffusives des expériences de chromatographie inverse de C7-TOL à 35 °C

Expérience	t_{diff}	$D_{i,eff}$	$CDM = \frac{D_{i,eff}}{D_m}$
	minutes	$10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
C7-TOL	3,2	1,1	0,38
TOL-C7	1,9	1,8	0,40
SQ-C7	9,2	0,38	0,24

Les CDM obtenus par les binaires composés de C7 et de TOL dans l'alumine sont équivalents. De plus, ils sont supérieurs à celui estimé pour des expériences sans adsorption (SQ-C7), alors qu'ils devraient être constant si le régime de diffusion était moléculaire.

IV.2.6 DISCUSSION

L'influence d'interactions entre les molécules et l'alumine a pour conséquence une augmentation des propriétés diffusives estimées. Voici certaines hypothèses ne pouvant expliquer ces différences :

- Une erreur sur les coefficients de diffusion moléculaire. Nous avons vu, dans la partie 3.2.2 du chapitre II, que les liquides constitués d'heptane et de toluène n'étaient pas des liquides idéaux. Les travaux de Thiel *et al.*^[118] ont montré que les corrélations peuvent surestimer les coefficients de diffusion moléculaire de l'ordre de 40 %^[118]. Cependant, une diminution du coefficient de

diffusion moléculaire n'irait pas dans le bon sens et augmenterait encore davantage le coefficient diffusif du matériau.

- La porosité disponible pour diffuser. La porosité de l'alumine a été caractérisée par isotherme d'adsorption d'azote et il n'est pas possible que le toluène ait accès à une part de porosité supérieure.

Certaines hypothèses pouvant expliquer ces différences :

- Contribution de la diffusion de surface. Il est possible que la diffusion moléculaire ne soit plus l'unique contribution au transfert de matière. On peut envisager une contribution de la diffusion de surface accélérant le transfert dans l'alumine.
- Organisation du milieu poreux. Il est possible que les résultats du chapitre III, sur la hiérarchisation du réseau poreux, doivent être pris en compte dans le cas du transfert de composés adsorbables. Cette hypothèse n'a pas été prise en compte dans le modèle et nécessiterait la prise en compte de la bidispersité du solide et de l'existence de résistance au transfert de matière en série et/ou en parallèle.

En complément, nous avons utilisé la RMN-PFG ^1H pour caractériser les propriétés diffusives de ces binaires dans ce solide.

IV.2.7 CARACTÉRISATION PAR LA RMN-PFG ^1H

Les propriétés de diffusion dans l'alumine A-7 d'un mélange constitué de toluène et de *n*-heptane ont été caractérisées par la RMN-PFG ^1H . Cette technique permet de mesurer simultanément le coefficient de diffusion moléculaire et le coefficient de diffusion effectif. Pour un régime de diffusion moléculaire, le rapport de ces deux coefficients donne accès à la tortuosité du solide.

Afin de pouvoir comparer les valeurs mesurées estimées par RMN-PFG ^1H aux valeurs obtenues par chromatographie inverse, les valeurs de tortuosités des expériences de chromatographie inverse sont présentées. Il faut néanmoins rester extrêmement prudent vis-à-vis de l'utilisation de ces valeurs pour deux raisons principales :

- Il est possible que le régime de diffusion ne soit pas moléculaire avec des composés adsorbables.
- Ces valeurs de tortuosités ont été déterminées à partir de la porosité totale des alumines (sans adsorption).

Les coefficients de diffusion obtenus par RMN-PFG ^1H et les tortuosités associées sont présentés dans le Tableau IV.10 et comparés aux expériences de chromatographie inverse :

Tableau IV.10 : Propriétés diffusives des mélanges de TOL et de C7 dans l'alumine A-7 par RMN-PFG

Interactions	Technique	Expérience	D_m	$D_{i,eff}$	τ
			$10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
Sans différence d'affinité entre les molécules sondes et l'alumine	RMN-PFG ^1H	TOL	2,5	0,7	3,5
	RMN-PFG ^1H	C7	3,3	1,0	3,3
	Chromatographie inverse	SQ-C7	1,61 *	0,38	3,0
Avec une différence d'affinité entre les molécules sondes et l'alumine	RMN-PFG ^1H	10 % pds de C7-TOL	2,3	1,3	1,8
	RMN-PFG ^1H	20 % pds de C7-TOL	2,3	1,3	1,8
	Chromatographie inverse	TOL-C7	4,62 *	1,8	1,8
	Chromatographie inverse	C7-TOL	2,83 *	1,1	1,8

* : Valeur obtenue par la corrélation de Hayduk et Minhas

Les tortuosités du matériau par RMN-PFG ^1H pour le C7 ou le TOL purs ou par chromatographie inverse lorsque les molécules n'ont pas d'affinité particulière avec le solide (SQ-C7) sont proches.

En revanche, les coefficients de diffusion effectifs $D_{i,eff}$ augmentent de manière non négligeable pour les mélanges de molécules ayant des affinités différentes avec l'alumine. Ainsi, les tortuosités sont bien plus faibles dans le cas d'un mélange de molécules adsorbées et non adsorbables.

L'augmentation des coefficients de diffusion effectifs, dans les solides pour les mélanges de molécules ayant des propriétés d'adsorption différentes, a été observée avec les deux techniques utilisées. Pour approcher les conditions d'hydrotraitement de DSV, des expériences de perçage – purge, avec le couple toluène et *n*-heptane ont été effectuées à plus haute température. Ces expériences sont décrites dans le paragraphe suivant.

IV.3 CHROMATOGRAPHIE INVERSE À PLUS HAUTE TEMPÉRATURE

L'hydrotraitement des distillats sous vide se fait industriellement à des températures comprises entre 340 et 425 °C. Pour cela, des expériences de chromatographie inverse sur la même alumine avec, dans un premier temps, des binaires composés de toluène et de *n*-heptane à 80 °C, puis, dans un second temps, avec composés relativement représentatifs de l'HDS des DSV à haute température, ont été effectuées et analysées. Enfin, nous avons caractérisé les propriétés de transfert de matière dans le cas des catalyseurs oxydes.

IV.3.1 INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

IV.3.1.1 CONDITIONS OPÉRATOIRES DES EXPÉRIENCES À 80 °C

Les propriétés de transfert de matière de l'alumine A-7 en présence de binaires constitués de toluène et de *n*-heptane ont été caractérisées, à 80 °C. À une température plus élevée, la diffusion des molécules dans le solide va s'accélérer par l'augmentation du coefficient de diffusion moléculaire. Afin d'avoir des colonnes suffisamment dispersées, nous avons utilisé la colonne A-7 1,64 mm. Pour rappel, cette colonne contient l'alumine A-7 sous forme de trilobes triés entre 3 et 6 mm. Le rayon de la sphère équivalente a été estimé dans la partie III.1.5.2, connaissant la tortuosité à l'aide de MCH-C7. Le Tableau IV.11 reporte les conditions opératoires des différentes expériences traitées dans cette partie.

Tableau IV.11 : Conditions opératoires des expériences modélisées dans la partie IV.3.1

	Run	Débits mL.min ⁻¹	Concentration d'entrée	Concentration initiale
Perçage	P6	10,7 / 2,2	1,0 % pds de TOL 99,0 % pds de C7	100 % pds de C7
	P7	10,6 / 6,3	2,0 % pds de C7 98,0 % pds de TOL	100 % pds de TOL
Purge	D6	10,6 / 8,5	100 % pds de C7	1,0 % pds de TOL 99,0 % pds de C7
	D7	8,4 / 4,3	100 % pds de TOL	2,0 % pds de C7 98,0 % pds de TOL

De nouveau, ces expériences seront référencées dans la suite par le numéro de Run, les lettres P pour les perçages et D pour les purges.

IV.3.1.2 BILAN DE MATIÈRE DES BINAIRES TOL ET C7 À 80 °C

À 80 °C, sur la colonne A-7 1,64 mm, des expériences de chromatographie inverse ont été effectuées avec différentes compositions du binaire toluène - *n*-heptane. Comme dans le paragraphe 1.2, les bilans de matière à partir du temps de rétention de chaque expérience permettent de déterminer les quantités de toluène

adsorbées q_i ou le volume non accessible au *n*-heptane. Afin d'estimer les paramètres d'adsorption, une expérience contenant 2 % pds de toluène sur la colonne A-7 0,458 mm à 80 °C, très faiblement dispersée, a pu être utilisée pour faire un troisième point.

À partir des quantités de matière adsorbée, les pentes expérimentales des isothermes d'adsorption ont été calculées et comparées aux pentes calculées par une isotherme de Langmuir pour estimer les paramètres d'adsorption :

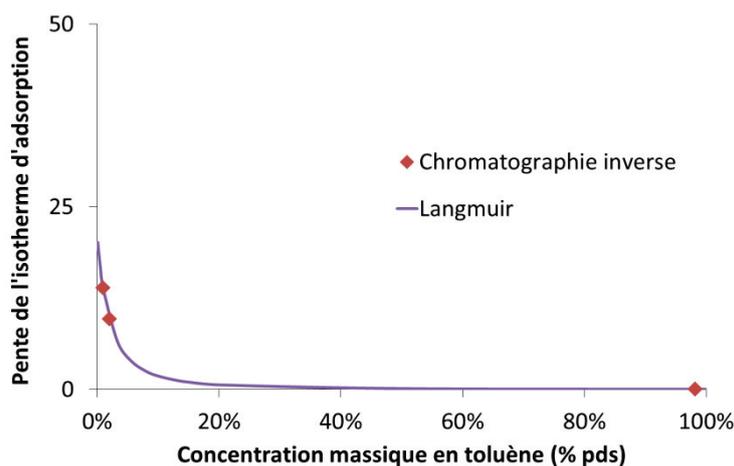


Figure IV.5 : Pentes de l'isotherme d'adsorption du toluène à 80 °C sur A-7

Les résultats de la comparaison sont montrés Figure IV.6 et les paramètres d'adsorption estimés sont donnés dans le Tableau IV.12:

Tableau IV.12 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir du toluène à 80 °C sur A-7

$q_{m,i}$	q_m	b_i
mol.m ⁻³	molécules.nm ⁻²	m ³ .mol ⁻¹
418	0,75	3,48.10 ⁻³

Par rapport aux valeurs obtenues à 35 °C (partie 1.2), la quantité maximale de toluène adsorbée a diminué pour passer de 1,7 à 0,75 molécule/nm². Les paramètres d'adsorption estimés ci-dessus pourront être utilisés afin d'estimer l'impact de la température sur le transfert de matière.

À 80 °C, dans le cas du *n*-heptane qui diffuse dans un solide préalablement saturé en toluène, le volume inaccessible au *n*-heptane est de 2,8 mL. La masse volumique du toluène diminue légèrement avec l'augmentation de la température, de 35 °C à 80 °C elle passe de 0,85 g.mL⁻¹ à 0,81 g.mL⁻¹. En considérant qu'une monocouche de toluène occupe toute la surface du solide, l'Équation III.11 permet d'estimer que le volume occupé par cette monocouche est de 2,2 mL. La porosité accessible aux molécules est donc de 0,57 (pour une porosité totale de 0,70). L'adsorption du C7 étant encore plus négligeable dans ces conditions, les paramètres de Langmuir seront de nouveau fixés à zéro pour les estimations du temps de diffusion du C7 dans l'alumine A-7 préalablement saturé en TOL.

IV.3.1.3 TEMPS DE DIFFUSION DES BINAIRES TOL ET C7 À 80 °C

Les paramètres de l'isotherme de Langmuir à 80 °C du toluène sur l'alumine A-7 ayant été estimés (voir Tableau IV.IV.13), seul le temps de diffusion a été estimé :

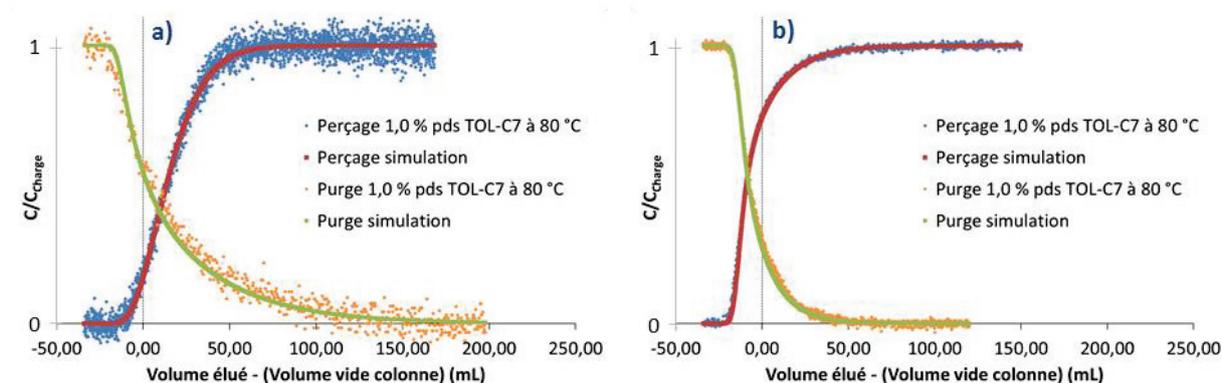


Figure IV.6 : Courbes expérimentales et simulées des expériences de chromatographie inverse de TOL-C7 : (a) Run P6 à 2,2 mL.min⁻¹ et D6 à 10,6 mL.min⁻¹ ; (b) Run P7 à 6,3 mL.min⁻¹ et D7 à 4,3 mL.min⁻¹ ;

Avec les paramètres d'adsorption estimés dans la partie IV.3.1.2, les courbes expérimentales et simulées se superposent de manière satisfaisante. La validation des simulations sur les autres débits est représentée en annexe (IV.5) pour les P et D 6 et 7 (Figure IV.13).

Les coefficients de diffusion moléculaire ont de nouveau été déterminés avec la corrélation de Hayduk et Minhas. Le temps de diffusion interne estimé et les CDM associés à ces expériences ainsi que les résultats à 35 °C sont donnés dans le Tableau IV.IV.14 :

Tableau IV.15 : CDM des expériences de chromatographie inverse des binaires composés de C7 et TOL en fonction de la température

Expérience	Température	D_m $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_{i,eff}$ $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CDM} = \frac{D_{i,eff}}{D_m}$
	°C			
TOL-C7	80	7,57	2,4	0,31
C7-TOL	80	5,03	1,5	0,30
TOL-C7	35	4,62	1,8	0,40
C7-TOL	35	2,83	1,1	0,38
SQ-C7	35	1,61	0,38	0,24

L'élévation de la température a augmenté les coefficients de diffusion moléculaire et effectif. Cependant, l'augmentation du coefficient de diffusion effectif n'est pas proportionnelle à l'augmentation des coefficients de diffusion moléculaire. L'affinité du toluène avec le solide diminue avec l'augmentation de la température mais pas suffisamment pour retrouver la valeur du CDM dans le cas où il n'y a pas d'adsorption. Les valeurs obtenues

en augmentant la température se rapprochent des valeurs estimées dans le cas du régime de diffusion moléculaire sans adsorption, mais restent néanmoins supérieures. À 80 °C, le toluène est encore en quantité adsorbée suffisante pour perturber le transfert de matière.

IV.3.2 MOLÉCULE MODÈLE D'HDS À HAUTE TEMPÉRATURE

Des expériences de chromatographie inverse dans des conditions plus représentatives de l'hydrotraitement de DSV ont été effectuées. Une charge et un solvant adéquats ont été retenus. Pour le solvant, le squalane a été choisi car sa température d'ébullition est de 422 °C et son coût est abordable.

La molécule soufrée, $C_{40}S$, synthétisée et utilisée pour les tests catalytiques, décrite dans chapitre II, aurait dû être utilisée pour ces expériences, mais la quantité de matière importante nécessaire nous ont fait renoncer à ce choix. L'utilisation de molécules commercialement disponibles s'impose. Pour garder une interaction forte avec le solide, une molécule assez aromatique a été choisie. Parmi les molécules soufrées et aromatiques disponibles dans le commerce, on retient deux molécules : le dibenzothiophène (DBT) et le 4,6-diméthyl-dibenzothiophène (4,6-DMDBT). Le 4,6-DMDBT étant très peu soluble dans le squalane, n'a pas pu être utilisé. C'est pourquoi la charge modèle représentant une charge de DSV étudiée par chromatographie inverse sera constituée de DBT dans du SQ. On notera, tout de même, qu'avec une température d'ébullition de 333 °C, le DBT est légèrement trop léger pour appartenir à la coupe DSV.

Des expériences de chromatographie inverse sur la colonne A-7 1,64 mm ont été réalisées avec 2,6 % pds de DBT-SQ à 360 °C :

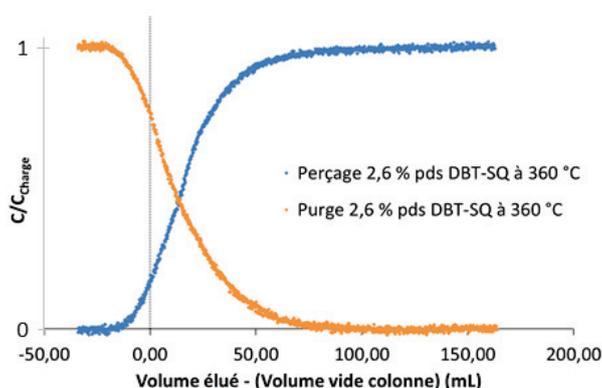


Figure IV.7 : Courbes expérimentales de chromatographie inverse pour 2,6 % pds de DBT-SQ à 360 °C

Les courbes expérimentales de chromatographie inverse du DBT-SQ à 360 °C montrent un léger retard du premier moment par rapport au volume de la colonne. À partir de ce premier moment, il est possible d'estimer la quantité de DBT adsorbée. Dans ces conditions, environ 0,3 g de DBT a été adsorbé, ce qui correspond à 0,15 molécule de DBT par nm^2 de support. La quantité adsorbée du DBT à 360 °C est donc plus faible que pour le toluène à 35 ou 80 °C. Contrairement aux expériences avec le toluène, les fronts de concentration des purges semblent aussi dispersés que pour les perçages. Ainsi, les expériences pourraient être bien plus proches du domaine linéaire de l'isotherme et l'utilisation d'une méthode de résolution linéaire (MDL) devient envisageable.

La Figure IV.8 représente l'utilisation des courbes de van Deemter pour décrire le transfert de matière du DBT-SQ à 360 °C sur A-7 1,64 mm :

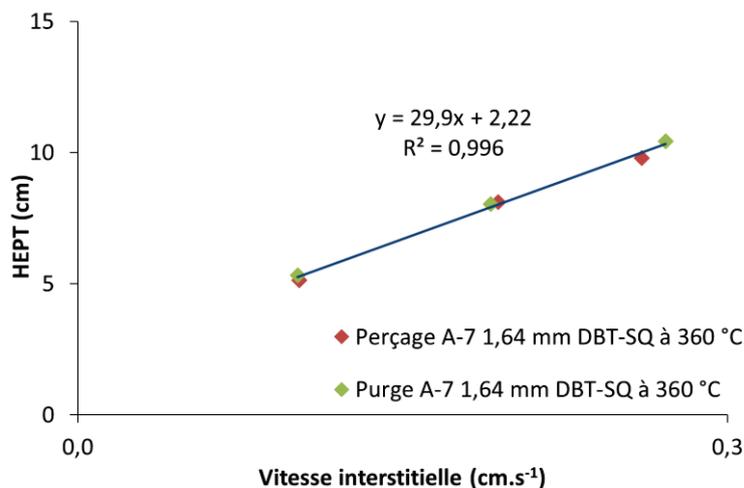


Figure IV.8 : Courbe de van Deemter du DBT-SQ à 360 °C sur A-7 1,64 mm

Effectivement, en utilisant la courbe de van Deemter, les points calculés à partir des perçages et des purges sont alignés. Les expériences de DBT-SQ à 360 °C sont donc réalisées dans le domaine linéaire de l'isotherme d'adsorption. Le temps de diffusion et les propriétés diffusives associées peuvent donc être estimés suivant la méthodologie MDL. Le coefficient de diffusion moléculaire a été estimé à partir de la corrélation de Hayduk et Minhas. Le Tableau IV.16 compare les CDM du DBT-SQ à 360 °C (adsorption faible) aux expériences de chromatographie inverse avec le binaire SQ-C7 ne présentant pas d'affinité avec le solide :

Tableau IV.16 : Propriétés diffusives des expériences de DBT-SQ à 360 °C

Expérience	D_m $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_{i,eff}$ $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CDM} = \frac{D_{i,eff}}{D_m}$
DBT-SQ à 360 °C	9,32	2,10	0,23
SQ-C7 à 35 °C	1,61	0,38	0,24

Les résultats présentés dans le Tableau IV.16 montrent que les CDM sont identiques pour les deux binaires. A 360 °C, l'affinité du DBT pour le solide devient négligeable et bien qu'il soit plus volumineux et plus « rigide » que le squalane ou le *n*-heptane, il a accès à toute la porosité de l'alumine.

Dans des conditions opératoires de température s'approchant de l'hydrotraitement des DSV, les propriétés diffusives sont similaires à celles obtenues à plus basse température pour un binaire qui ne présentait pas d'affinité avec le solide. Les molécules de DBT ont accès à la totalité de la porosité et le régime de diffusion est la diffusion moléculaire. A cette température, l'affinité des molécules de DBT est faible vis à vis du solide. Les résultats sont cohérents pour tous les cas où les molécules et le solide n'ont pas d'affinité entre eux.

Pour finir cette étude, des expériences de chromatographie inverse ont été effectuées pour un solide imprégné de phase active.

IV.3.3 INFLUENCE DU PRÉCURSEUR DE PHASE ACTIVE

Dans cette dernière partie, nous allons caractériser l'influence d'une phase NiMoP oxyde sur les propriétés de transfert de matière. À cause de la présence de composés ferromagnétiques comme le nickel, la RMN-PFG ^1H , utilisée précédemment de manière classique, ne pourra plus être appliquée pour caractériser les propriétés diffusives.

L'alumine A-7 a été broyée puis imprégnée par une phase NiMoP. Le rayon moyen des grains de la sphère de diffusion mesuré par granulométrie laser est de 0,460 μm . Les analyses texturales (isotherme d'adsorption d'azote et pycnométrie à l'hélium) pour ce solide ont été présentées dans la partie II.4.2 du chapitre II. Pour rappel, la porosité a légèrement diminué (de 0,70 à 0,65) avec l'imprégnation de la phase oxyde, et la distribution de la taille des pores ainsi que la surface volumique sont restées identiques. En revanche, l'imprégnation en forte quantité de MoO_3 , NiO et P_2O_5 va modifier l'état de surface du solide. L'affinité des molécules sondes avec la surface sera donc différente entre l'alumine et le catalyseur oxyde.

Pour caractériser l'impact du précurseur de phase active sur les propriétés de transfert de matière, des expériences de chromatographie inverse avec 3,6 % pds de MCH-C7 à 35 °C ont été réalisées. L'imprégnation de cette phase active augmente l'affinité entre les molécules et le solide. En effet, le binaire MCH-C7 qui n'avait aucune affinité sur l'alumine, s'adsorbe faiblement en présence de phase active. Cette affinité entre les molécules et le catalyseur est suffisante pour que la méthode des moments, basée sur le modèle MDL, ne puisse pas être utilisée pour l'estimation des paramètres. Les paramètres de l'isotherme d'adsorption et le temps de diffusion ont été estimés à partir du modèle MDNL.

Le Tableau IV.17 reporte les conditions opératoires des différentes expériences modélisées dans cette partie.

Tableau IV.17 : Conditions opératoires des expériences de chromatographie inverse sur un catalyseur oxyde modélisées

	Run	Débits $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	Concentration d'entrée	Concentration initiale
Perçage	P8	10,2 / 6,1	3,6 % pds de MCH 96,4 % pds de C7	100 % pds de C7
Purge	D8	7,8 / 3,9	100 % pds de C7	3,6 % pds de TOL 96,4 % pds de MCH

La Figure IV.9 représente le perçage et la purge modélisés pour P8 et D8 :

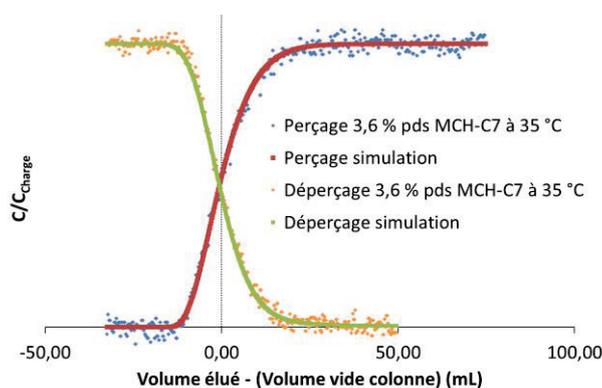


Figure IV.9 : Courbes expérimentales et simulées des expériences de chromatographie inverse de 3,6 % pds MCH-C7 à 35 °C sur CA-7 0,460 mm : Run P8 à 10,2 mL.min⁻¹ et D8 à 7,8 mL.min⁻¹

Les courbes de chromatographie inverse expérimentales et simulées présentées Figure IV.9 se superposent de manière satisfaisante. La validation de l'optimisation sur d'autres débits est présentée en annexe (IV.5) pour P8 et D8 (Figure IV.14)

Les paramètres estimés sont donnés dans le Tableau IV.IV.18. Les paramètres de transfert de matière sont comparés à ceux obtenus dans la partie III.1.3, pour ce support en l'absence de phase active et pour des molécules sans affinité avec le solide (SQ-C7).

Tableau IV.19 : Paramètres de transfert estimés des expériences de chromatographie inverse de 3,6 % pds MCH-C7 à 35 °C sur CA-7 0,460 mm

	$q_{m,i}$	b_i	t_{diff}	$D_{i,eff}$	D_m	$CDM = \frac{D_{i,eff}}{D_m}$
	mol.m ⁻³	m ³ .mol ⁻¹	min	10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹	10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹	
MCH-C7 sur CA-7 0,460 mm	15,7	1,47	4,0	0,88	4,14	0,21
SQ-C7 sur A- 7 0,458 mm			9,2	0,38	1,61	0,24

Les paramètres estimés montrent que, dans le cas du catalyseur oxyde, il y a une légère diminution du CDM. Cette diminution est probablement la conséquence de la diminution de la porosité du matériau. Les coefficients diffusifs restent, tout de même, relativement proches. La présence de la phase active a seulement augmenté l'affinité entre les molécules et le solide, mais le régime de diffusion reste moléculaire. La quantité de molécules adsorbées n'a pas affecté le transfert de matière dans le solide.

Des expériences de chromatographie inverse, pour le binaire DBT-SQ à 360 °C avec le solide imprégné en phase active, ont été tentées mais le craquage important du squalane, à ces conditions opératoires, ont rendu les courbes inexploitable. La molécule de squalane est tellement réactive qu'il est impossible d'obtenir une ligne de base stable. Enfin, il a été observé que la réactivité du squalane provoquait un cokage du solide dans la colonne. Ainsi la porosité va évoluer au cours du temps. Afin de caractériser le transfert de matière sur un

catalyseur oxyde dans des conditions proches de l'HDS de DSV, il aurait été nécessaire de trouver une molécule pour remplacer le squalane.

IV.4 CONCLUSION SUR LE TRANSFERT DE MATIÈRE EN HDS DE DSV

Dans ce chapitre, nous avons présenté les expériences de chromatographie inverse où les molécules et le solide présentaient une affinité. Dans ce cas, le modèle dynamique linéaire (MDL), associé à la méthode des moments pour l'estimation des paramètres d'adsorption et du temps de diffusion, n'a pas pu être utilisé. Un modèle dynamique non linéaire (MDNL) a été développé et associé à une méthode du modèle (moindre carré) pour l'estimation des paramètres.

Dans le chapitre précédent, nous avons conclu que lorsque la réponse est linéaire (faible affinité des molécules au solide), la porosité totale du solide est visitée par les molécules et les résultats concernant le CDM sont identiques pour toutes les molécules. Le régime de diffusion est la diffusion moléculaire (MCH et SQ dans C7 par chromatographie inverse ou bien C7 et TOL seul par RMN)

Dans le cas d'un soluté non adsorbable dans un solvant adsorbable, une diminution de la porosité accessible a été observée, due probablement à la couche de molécules adsorbées. De plus, les CDM obtenus sont systématiquement supérieurs aux CDM estimés lorsque l'affinité entre les molécules et le solide est faible. De même, dans le cas d'un solide adsorbable dans un solvant non adsorbable, les CDM obtenus sont toujours supérieurs. Tous ces résultats obtenus par chromatographie inverse ont été confirmés par RMN-PFG ^1H . L'augmentation de la température et, par conséquent, la diminution des affinités entre les molécules et le solide, diminue le CDM et le rapproche du CDM des cas linéaires du chapitre III.

Les propriétés diffusives du catalyseur imprégné de phase active oxyde ont été caractérisées. Avec de petites molécules MCH-C7 peu adsorbables, il a été montré que le CDM a très légèrement diminué avec l'imprégnation de la phase active. La diminution de la porosité de (0,70 à 0,65) avec l'imprégnation de la phase active est probablement l'explication de cette légère diminution de la diffusion. Ainsi, le régime de diffusion du MCH-C7 dans le catalyseur oxyde semble être la diffusion moléculaire. Dans des conditions d'HDS de DSV (DBT-SQ à 360 °C) sur un catalyseur oxyde, le squalane subit des réactions de craquage, il n'a donc pas été possible d'estimer le CDM.

IV.5 ANNEXE DU CHAPITRE IV : SIMULATIONS DES PARAMÈTRES OPTIMISÉS

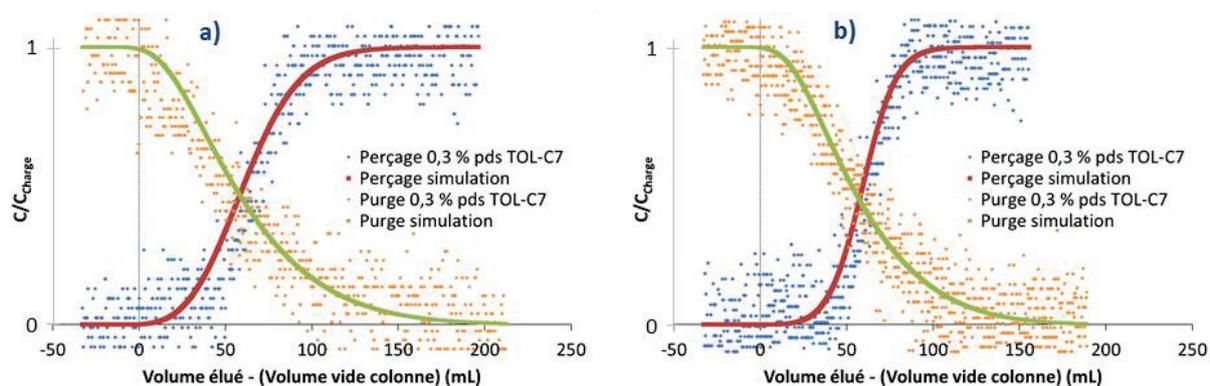


Figure IV.10 : Courbes expérimentales et simulées des expériences de chromatographie inverse de TOL-C7 à 35 °C sur la colonne A-7 0,458 mm : (a) Run P2 à 10,1 mL.min⁻¹ et D2 à 10,1 mL.min⁻¹; (b) Run P2 à 6,1 mL.min⁻¹ et D2 à 5,8 mL.min⁻¹

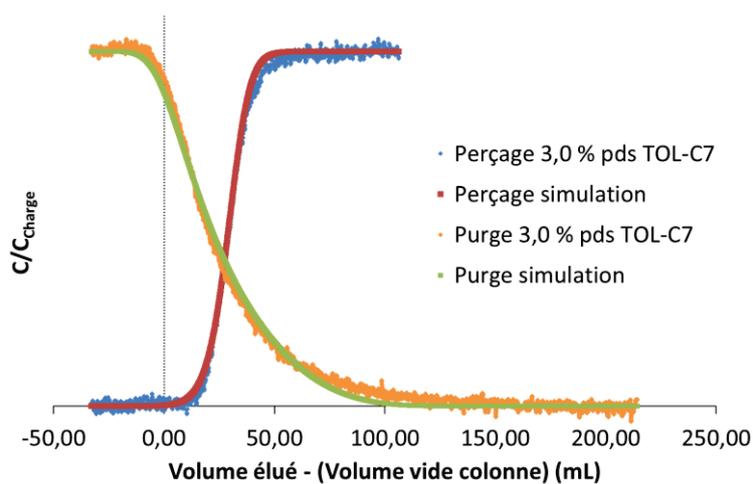


Figure IV.11 : Courbes expérimentales et simulées des expériences de chromatographie inverse de TOL-C7 à 35 °C sur la colonne A-7 0,458 mm : Run P3 à 5,9 mL.min⁻¹ et D3 à 1,9 mL.min⁻¹

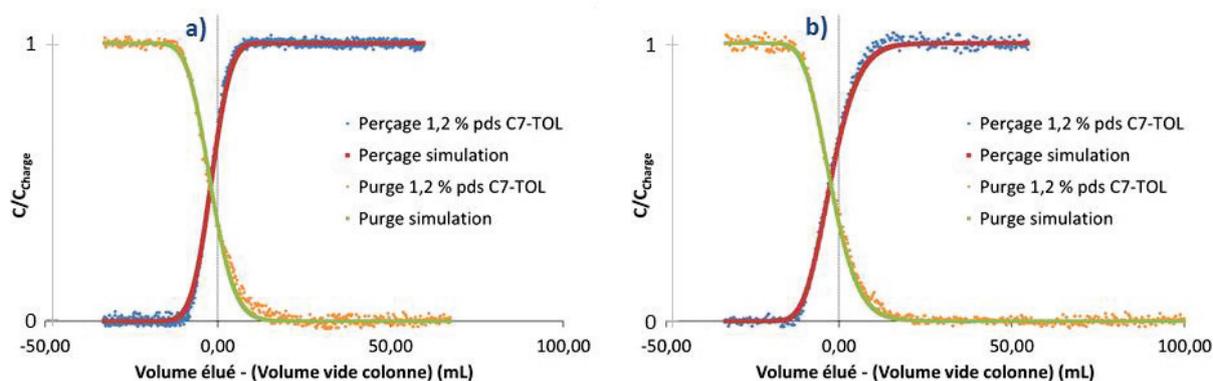


Figure IV.12 : Courbes expérimentales et simulées des expériences de chromatographie inverse de 1,2 % pds C7-TOL à 35 °C sur la colonne A-7 0,458 mm : (a) Run P5 à 2,1 mL.min⁻¹ et D5 à 6,0 mL.min⁻¹ ; (b) Run P5 à 8,1 mL.min⁻¹ et D5 à 8,0 mL.min⁻¹

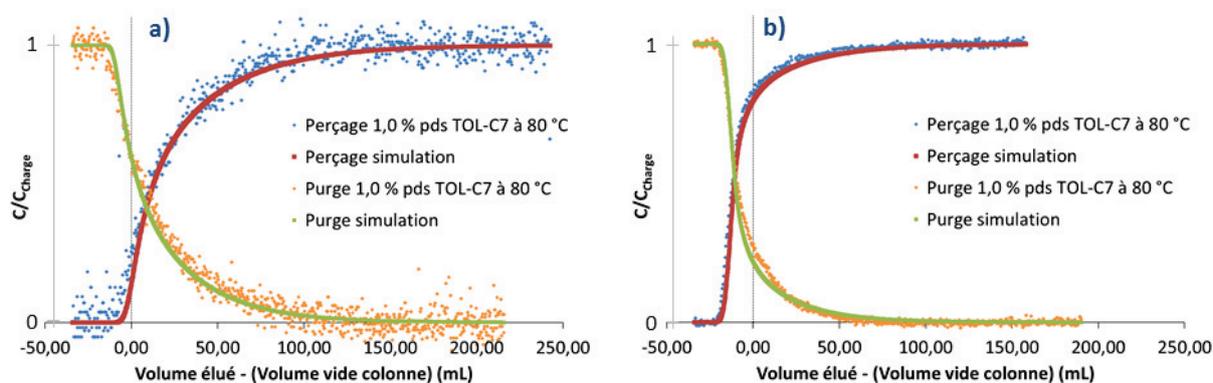


Figure IV.13 : Courbes expérimentales et simulées des expériences de chromatographie inverse de TOL et C7 à 80 °C sur la colonne A-7 1,64 mm : (a) Run P6 à 10,7 mL.min⁻¹ et D6 à 8,5 mL.min⁻¹ ; (b) Run P7 à 10,6 mL.min⁻¹ et D7 à 8,4 mL.min⁻¹ ;

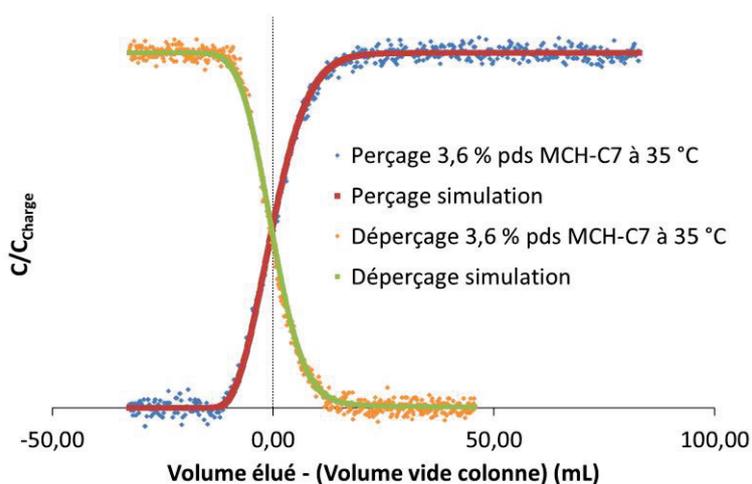


Figure IV.14 : Courbes expérimentales et simulées des expériences de chromatographie inverse de 3,6 % pds MCH-C7 à 35 °C sur CA-7 0,460 mm : Run P8 à 6,1 mL.min⁻¹ et D8 à 3,9 mL.min⁻¹

CHAPITRE V : TRANSFERT DE MATIÈRE EN CONDITIONS RÉACTIVES

V.1 OBJECTIFS ET CONDITIONS OPÉRATOIRES DES TESTS CATALYTIQUES

Les attentes liées à ces tests catalytiques ont déjà été décrites dans le chapitre de méthodologie expérimentale (chapitre II). Dans ce paragraphe, nous allons rappeler brièvement ces enjeux et la mise au point de ces expériences.

V.1.1 RAPPEL DES OBJECTIFS

Les principaux objectifs de ce chapitre sont :

- Évaluer la cinétique de transfert de matière en conditions réactives similaires aux conditions industrielles d'hydrotraitement de DSV.
- Conclure sur la portabilité des résultats de chromatographie inverse dans des conditions opératoires très différentes : température, phase sulfure, composition du milieu réactionnel, présence d'hydrogène et réacteur batch.

Pour évaluer l'impact de la diffusion interne en condition réactive, il faut que celle-ci soit limitante. On rappelle que la cinétique globale est dépendante de trois facteurs :

- La diffusion externe.
- La diffusion interne.
- La cinétique chimique.

La diffusion externe est liée à l'hydrodynamique et, par conséquent, au procédé. Afin que sa contribution soit la plus faible possible, il est possible d'augmenter la vitesse d'agitation du fluide et le coefficient de transfert de matière externe. Nous disposons pour nos tests de l'unité T143, où la vitesse d'agitation maximale est de 1200 tr.min⁻¹. Les tests seront donc effectués à cette vitesse d'agitation et la résistance au transfert externe sur la cinétique globale sera considérée négligeable.

Afin de comparer la cinétique chimique du transfert de matière interne, nous allons utiliser le module de Thiele introduit dans la partie 5.3 du chapitre I. Pour rappel, le module de Thiele ϕ est un nombre adimensionnel qui indique le processus limitant entre la diffusion des réactifs dans le grain (temps de diffusion) et la cinétique chimique (temps de chimie) :

- Si $\phi \ll 1$, régime chimique, la résistance diffusionnelle est insuffisante pour limiter la cinétique de réaction. On considère donc que la concentration du réactif i dans le grain C_i^p est proche de la concentration à la surface du grain C_i^s . En l'absence de limitation externe, cette concentration est égale à la concentration dans la phase fluide C_i^f .
- Si $\phi \gg 1$, régime diffusionnel, la résistance diffusionnelle provoque un profil de concentration dans le grain et diminue la cinétique globale.

La molécule soufrée et sa synthèse ont été présentées dans la partie 2.4.3 du chapitre II. Cependant, cette molécule n'a jamais été caractérisée en HDS. La cinétique chimique de la réaction n'est pas connue et devra être déterminée.

Afin d'être limité par le transfert de matière interne ($\phi \gg 1$) nous avons choisi une molécule soufrée possédant une cinétique chimique a priori rapide.

Premièrement, pour déterminer la cinétique chimique, les grains de catalyseurs sont broyés très finement. La réactivité chimique deviendra limitante ($\phi \ll 1$) et il sera alors possible de la déterminer.

En augmentant le rayon des grains, la diffusion interne devrait devenir l'étape limitante ($\phi \geq 1$) et il devrait être possible de déterminer la cinétique physique. Cependant, comme mentionné dans la méthodologie expérimentale, si la cinétique chimique est trop rapide devant le transfert de matière ($\phi \gg 1$), la réaction aura lieu trop rapidement. Dans ce cas, seule une partie du catalyseur sera utilisée et comme le rayon des grains n'est alors pas maîtrisé, il ne sera pas possible de déterminer les propriétés de transfert de matière.

Enfin, nous sommes confrontés à une contrainte de temps. De par l'unité à notre disposition, il est nécessaire que les différentes cinétiques soient compatibles avec une expérimentation en autoclave avec des prélèvements manuels, c'est-à-dire entre 2000 et 20000 secondes environ.

V.1.2 CONDITIONS OPÉRATOIRES DES EXPÉRIENCES DE CATALYSE

Les principaux éléments à notre disposition et retenus pour les tests catalytiques, présentés dans le chapitre II, sont les suivants :

- Un réacteur agité de type Robinson-Mahoney a permis de réaliser des réactions triphasiques mais uniquement la phase liquide peut être prélevée.
- L'agitateur muni d'une turbine auto-aspirante assurant un bon transfert gaz-liquide, on considérera ainsi que l'apport d'hydrogène n'était pas limitant.
- Le catalyseur étudié à chaque test est 1 g du même catalyseur NiMoP sulfuré.
- La charge est principalement constituée de la molécule soufrée modèle synthétisée, le 2,5-bis-(octadecyl)thiophène ($C_{40}H_{76}S$) et de squalane. La quantité de $C_{40}H_{76}S$ est choisie pour atteindre 500 ppm soufre.
- Pour représenter la part en composés peu réfractaires et avoir une pression partielle en H_2S relativement constante, des composés précurseurs d' H_2S (DMDS) et de NH_3 (aniline ou *tert*-butylamine) sont ajoutés au milieu réactionnel. Les quantités de précurseurs ajoutées permettent d'atteindre 10000 ppm de soufre au total et 1000 ppm d'azote.
- La pression est ajustée avec de l'hydrogène à 55 barg, une fois la température de consigne atteinte.

Pour tous les tests effectués dans ce chapitre, le protocole opératoire a été présenté dans le chapitre II. Différentes expériences ont ensuite été réalisées afin de mettre au point les expériences de catalyse.

V.1.3 MISE AU POINT DES EXPÉRIENCES DE CATALYSE

Les premières expériences de catalyse ont été réalisées afin d'étudier la conversion du $C_{40}H_{76}S$ et d'optimiser les conditions opératoires. Dans un premier temps, les expériences ont été réalisées à $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec le catalyseur CA-10 sous forme de trilobes, pour lesquels la diffusion pourrait être limitante. Ce choix a été fait, car l'étude d'extrudés limite la perte de matière due au broyage. Les objectifs de cette mise au point expérimentale sont les suivants :

- Identifier les produits formés au cours de la réaction d'HDS du 2,5-bis-(octadecyl)thiophène ($C_{40}H_{76}S$) et proposer un schéma réactionnel.
- Évaluer la contribution de la conversion thermique.
- Caractériser, le cas échéant, la conversion des autres molécules du milieu réactionnel.

V.1.3.1 MOLÉCULES SOUFRÉES

Les composés ont été identifiés par chromatographie phase gaz (CPG) équipée d'un détecteur FID à l'aide d'étalon ou qualitativement par couplage avec un spectromètre de masse. Les conditions d'analyse des compositions des tests catalytiques sont présentées dans le chapitre II. La Figure V.1 donne un exemple de chromatogramme obtenu au bout de 3 heures à $350\text{ }^{\circ}\text{C}$:

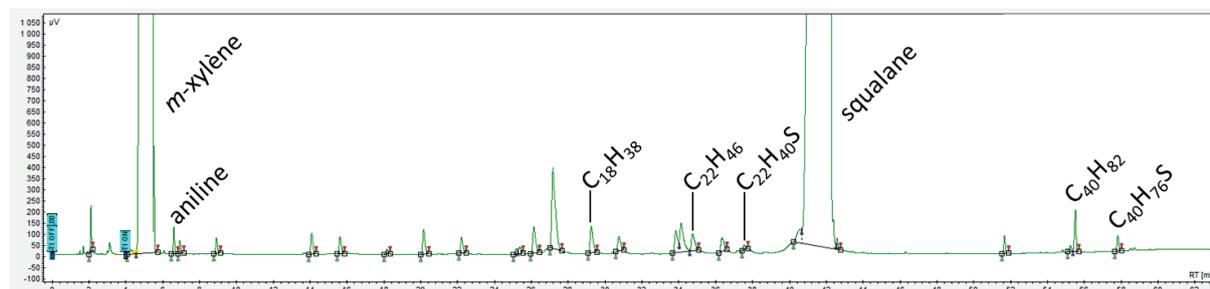


Figure V.1 : Exemple de chromatogramme d'identification des produits à $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ en 3 heures

On remarque sur le chromatogramme qu'au bout de 3 heures, le nombre d'espèces présentes dans le milieu est très important et que l'aniline est, elle aussi, présente. Ces points seront commentés respectivement dans les parties V.1.3.2 et V.1.3.4. On rappelle que le *m*-xylène est utilisé en tant qu'étalon interne.

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'identification des produits soufrés :

Le $C_{40}H_{76}S$ possède le temps de rétention le plus long et est, par conséquent, facilement identifiable. Lors de sa conversion, une espèce possédant le second temps de rétention le plus long apparaît. L'utilisation d'un mélange de paraffines a montré que ce produit était le tétracontane ($C_{40}H_{82}$). Cet alcane linéaire possédant 40

atomes de carbone est le produit majoritaire lors de la conversion de l'espèce soufrée. Les nombres de moles de $C_{40}H_{82}$ initiale et $C_{40}H_{76}S$ finale correspondent à 10 % près.

Des produits secondaires, le $C_{22}H_{40}S$ et le $C_{22}H_{46}$, ont pu être identifiés. Ces produits sont la conséquence du craquage de la molécule soufrée synthétisée. Ces pics sont relativement mal définis car mélangés à des molécules issues du craquage du squalane. Ces produits secondaires sont présents en faibles quantités (< 10 % molaires de la concentration en réactif).

On peut imaginer que la seconde ramification de la molécule synthétisée peut, elle aussi, être craquée. Le thiophène n'a cependant pas été observé dans les prélèvements liquides. De même que les « hydrothiophènes » issus de réactions d'hydrogénation.

Nous proposons le schéma réactionnel théorique suivant pour la conversion de notre molécule soufrée :

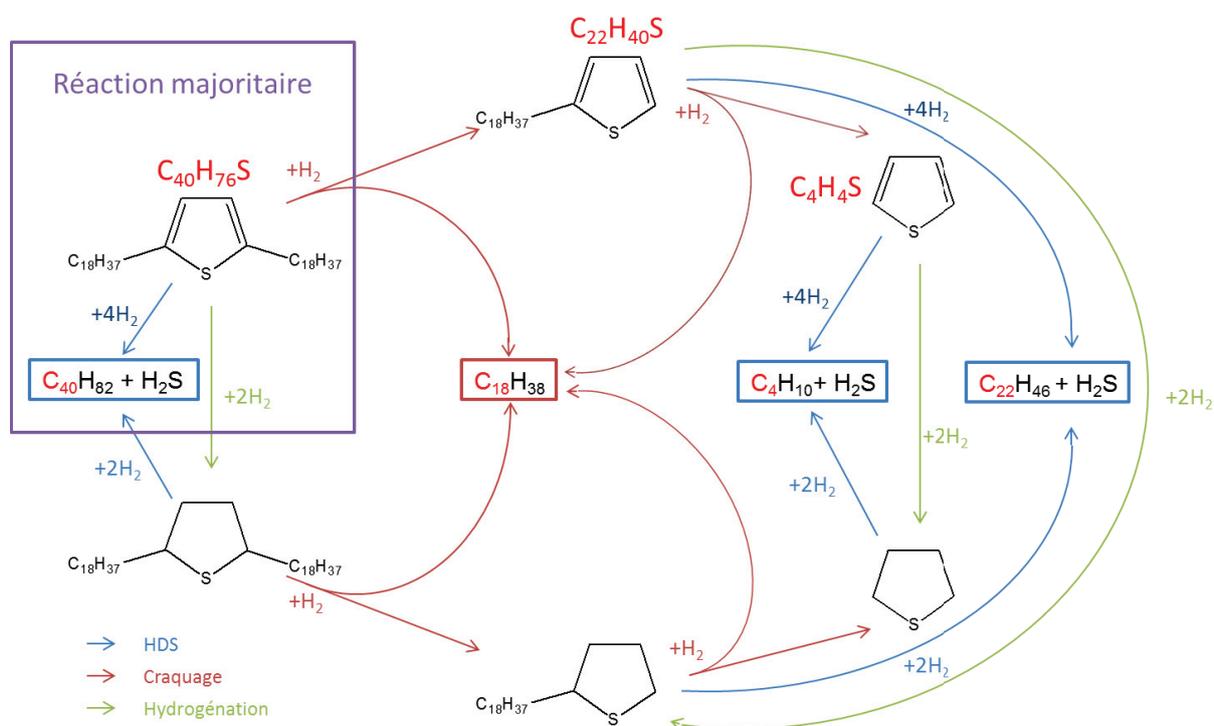


Figure V.2 : Proposition de schéma réactionnel de conversion du $C_{40}H_{76}S$

Au bout de 6 heures à 350 °C, la molécule soufrée est totalement convertie, ce temps de conversion est tout à fait convenable avec les prélèvements manuels.

V.1.3.2 CRAQUAGE DU SQUALANE

Outre les molécules issues de la conversion de la molécule soufrée, le nombre de composés dans la phase liquide augmente de manière très significative entre les prélèvements de début de test et ceux de fin de test. Ces espèces sont formées par craquage du squalane ; la réactivité du squalane avait déjà été constatée sur le catalyseur oxyde à 360 °C lors des expériences de chromatographie inverse (chapitre IV).

Une expérience a été réalisée sans molécule soufrée afin d'étudier ces produits de craquage du squalane. A 350 °C, en 6 heures, au moins 3 % pds (molécules présentes dans la phase liquide) des molécules squalane ont été craquées. De nombreux pics de CPG dépassent la contribution des espèces soufrées mineures et sortent à des temps de rétention similaires. Afin de diminuer la quantité de squalane craquée, nous avons décidé de réduire la température de réaction. Le Tableau V.1 reporte la quantité de squalane craquée ainsi que la conversion du $C_{40}H_{76}S$ au bout de 6 heures en fonction de la température.

Tableau V.1 : Craquage du squalane en fonction de la température

Température	% pds de squalane craqué	Conversion du $C_{40}H_{76}S$ en 6 heures
250	0	30 %
340	1	100 %
350	3	100 %

Afin de rester dans des conditions représentatives de l'hydrotraitement des DSV et de posséder une conversion totale de la molécule soufrée en 6 heures, nous décidons d'effectuer nos futures expériences à 340 °C.

V.1.3.3 CONVERSION THERMIQUE

Une expérience sans catalyseur a été réalisée, le but était de confirmer que la conversion était bien catalytique et non une décomposition thermique de la molécule soufrée. La Figure V.3 compare les conversions catalytique et thermique de la molécule soufrée synthétisée :

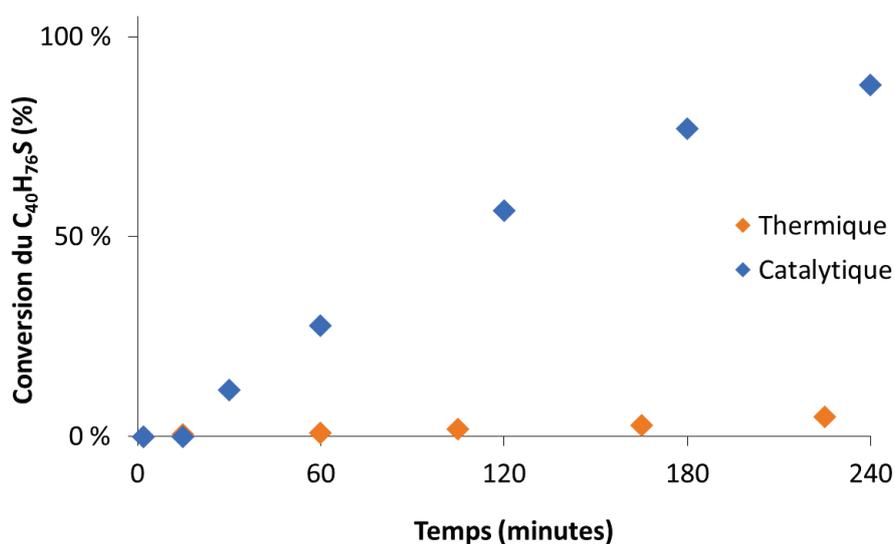


Figure V.3 : Conversion catalytique et thermique du $C_{40}H_{76}S$

La conversion thermique est beaucoup plus faible que la conversion catalytique. Au bout de deux heures, la conversion catalytique est de l'ordre de 60 % alors que la conversion thermique est d'environ 2 %. La transformation du $C_{40}H_{76}S$ est donc essentiellement catalytique. On remarque que, dans le cas de la conversion

catalytique, au bout de 15 minutes la conversion est toujours égale à 0 ; ce n'est pas logique. Ce phénomène a été observé pour les différentes réactions effectuées avec des extrudés ; sans explication.

V.1.3.4 DÉCOMPOSITION DE L'ANILINE

L'aniline est ajoutée car c'est un précurseur de NH_3 qui est aussi un inhibiteur des catalyseurs d'hydrotraitement. L'ajout d'inhibiteur au milieu réactionnel permet d'être plus représentatif de l'HDT de DSV. La Figure V.1 montre que de l'aniline était toujours présente dans le milieu réactionnel au bout de 3 heures de tests à 350 °C.

Généralement, les molécules choisies, comme le DMDS, se décomposent lors de la montée en température et sont totalement converties avant le début du test. De cette manière, les pressions partielles en H_2S et NH_3 sont quasiment constantes au cours du test. Pour le DMDS, effectivement les premiers prélèvements de chacun des tests montrent que le DMDS a été totalement transformé. En revanche, ce n'est pas le cas de l'aniline. La Figure V.4 montre l'évolution de la quantité de matière molaire d'aniline dans la phase liquide en fonction du temps :

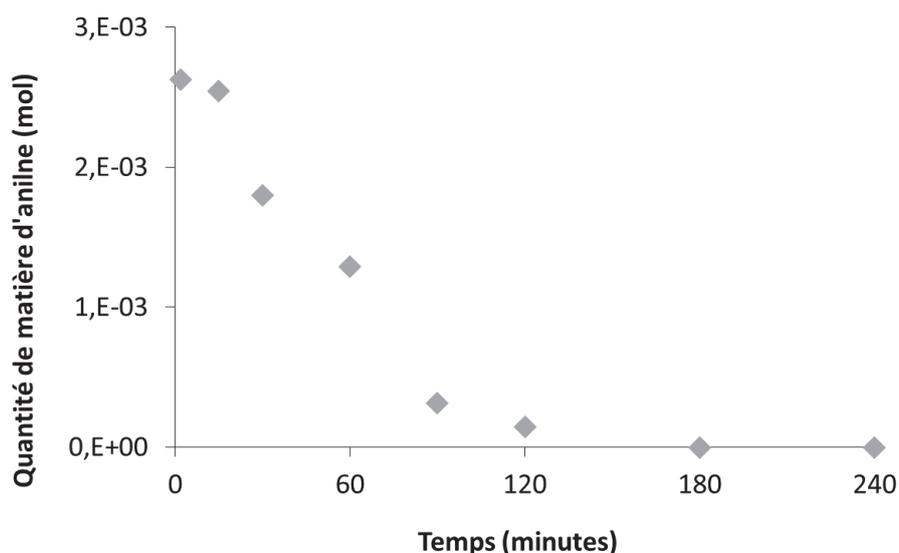


Figure V.4 : Quantité de matière d'aniline au cours du temps

On constate que la quantité de matière d'aniline diminue au cours du test. Ainsi, la réaction catalytique étudiée n'est pas une réaction d'HDS, mais une compétition entre une réaction d'HDS et d'HDN. L'aniline a donc été remplacée par de la *tert*-butylamine. Ce composé est totalement converti lors de la montée en température et n'est pas détecté dans le milieu réactionnel.

V.1.4 CONCLUSION SUR LA MISE AU POINT DES EXPÉRIENCES DE CATALYSE

Avant d'étudier l'impact de la taille des grains sur la conversion du $\text{C}_{40}\text{H}_{76}\text{S}$, des expériences préliminaires de catalyse ont été effectuées à 350 °C. Ces expériences ont permis de proposer un schéma réactionnel. La réaction prédominante est la conversion du $\text{C}_{40}\text{H}_{76}\text{S}$ en alcane linéaire $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$.

L'analyse du milieu réactionnel a montré un craquage de la molécule de squalane et une décomposition lente de l'aniline au cours de la réaction. Afin de limiter le craquage du squalane, la température a été diminuée à 340 °C. L'aniline, quant à elle, a été remplacée par de la *tert*-butylamine. Ce composé est entièrement décomposé avant le début du test, lors de la montée de la température. Enfin, on a montré que la conversion thermique de la molécule soufrée était négligeable.

Pour des extrudés à 340 °C, la molécule soufrée est totalement convertie au bout de 6 heures. La conversion est suffisamment lente pour pouvoir être mesurée précisément, et suffisamment rapide pour effectuer des tests à la journée.

Nous pouvons désormais commencer l'étude de l'influence de la taille des grains sur la conversion de la molécule soufrée.

V.2 ÉVALUATION DU TRANSFERT DE MATIÈRE EN CONDITIONS RÉACTIVES

V.2.1 INFLUENCE DE LA TAILLE DES GRAINS

Le catalyseur CA-10 a été broyé et tamisé à différentes granulométries.

On rappelle que pour des extrudés trilobes triés entre 3 et 6 mm de long, les mesures par chromatographie inverse dans la partie III.1.5.2 ont montré que le rayon de la sphère théorique était de 1,64 mm. En l'absence d'alternative, on utilisera ce rayon pour la sphère de diffusion des trilobes, en restant précautionneux, car l'incertitude sur cette valeur pourrait être très importante. Pour le solide broyé et tamisé entre 800 et 900 μm , le rayon de la sphère de diffusion estimé par granulométrie laser est dans l'intervalle des résultats précédents. Pour les grains broyés très finement, l'estimation de la sphère de diffusion n'a pas été effectuée. Cependant, on peut supposer qu'elle est comprise entre 0,05 et 0,1 mm. Les rayons estimés des sphères de diffusion sont reportés dans le Tableau V.2 :

Tableau V.2 : Rayon de la sphère de diffusion des différents échantillons de CA-10

Échantillon	Tamissage	Caractérisation	Rayon de la sphère de diffusion
CA-10 1,64 mm	Triés entre 3 et 6 mm de long	Chromatographie inverse	1,64 mm
CA-10 0,413 mm	800-900 μm	Granulométrie laser	0,413 mm
CA-10 très fins	50-100 μm	-	0,05-0,1 mm

Ces solides ont ensuite été sulfurés, stockés dans une boîte à gants, avant d'être chargés dans le réacteur, et caractérisés par catalyse. Le solide broyé le plus finement sort du panier catalytique et se retrouve en suspension dans le milieu réactionnel. Dans ce cas, il est nécessaire d'enlever la crépine car elle se retrouve bouchée par les grains de catalyseurs les plus fins. Aussi, quelques grains sont retirés du milieu réactionnel lors de chaque prélèvement ; les volumes prélevés sont donc réduits au minimum pour cette expérience. Pour les grains très fins, les prélèvements sont donc réduits à 0,3 mL et quelques grains de solides (de l'ordre de 10 mg) là où ils étaient de 2,0 mL pour les conditions standards.

L'impact des trois granulométries sur la conversion de la molécule soufrée a été caractérisé (Figure V.5). L'expérience avec le CA-10 0,413 mm a été doublée.

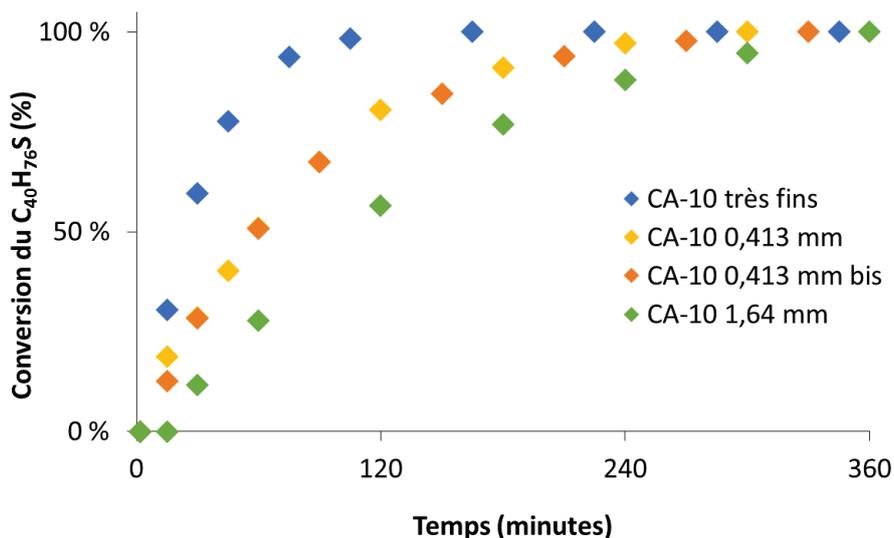


Figure V.5 : Influence du rayon de la sphère de diffusion sur la conversion du $C_{40}H_{76}S$

Plus le rayon de la sphère de diffusion est important, plus la conversion de la molécule soufrée est lente. La répétabilité des expériences est satisfaisante. À nouveau, dans le cas des trilobes, la conversion semble nulle au bout de 15 minutes, sans explication. La Figure V.6 reporte l'évolution de $\ln(C)$ en fonction du temps :

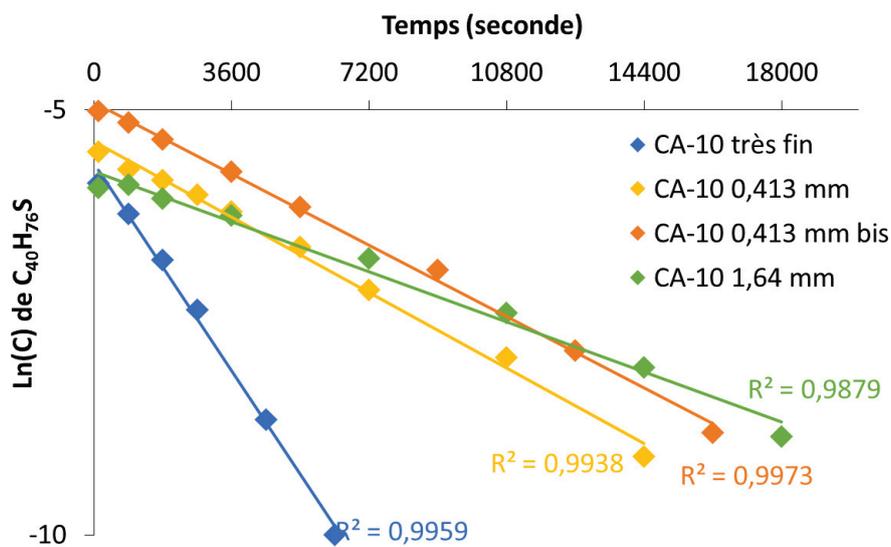


Figure V.6 : Cinétique d'ordre 1 pour la conversion en régime chimique du $C_{40}H_{76}S$

Pour toutes les conversions, un ordre 1 apparent est observé. Nous allons maintenant modéliser ces expériences de catalyse afin de pouvoir déterminer la constante cinétique apparente et le coefficient de diffusion.

V.2.2 MODÈLE DU RÉACTEUR CATALYTIQUE

La réaction que nous souhaitons modéliser a lieu en réacteur agité. Le réacteur est constitué de trois phases. Dans le modèle développé, seules les phases liquide et solide sont représentées. Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- La température est constante.
- L'apport d'hydrogène n'est pas limitant.
- Les grains de catalyseur ont une géométrie sphérique de rayon R_p et contiennent une porosité totale ε_p permettant l'accès aux sites actifs.
- La cinétique chimique de disparition du $C_{40}H_{76}S$ est d'ordre 1.
- L'adsorption est linéaire.
- La diffusion intragranulaire a lieu selon le régime de diffusion moléculaire.
- Afin d'utiliser un modèle très simple, la résistance au transfert de matière est reportée à la frontière et est représentée par un film avec un coefficient de transfert de matière k_f . Cette démarche est approximative et n'est pas représentative du système réel. Cependant, elle simplifie le modèle.
- L'écriture des bilans de matière conduit au système d'équations suivant :

$$\frac{dC_i^f}{dt} = -\frac{3 \cdot k_f}{R_p} \cdot \frac{V_{Solide}}{V_{Liquide}} \cdot (C_i^f - C_i^p)$$

Équation V.1 : Bilan de matière dans la phase fluide

$$\frac{dq_{solide}}{dt} = -\frac{3 \cdot k_f}{R_p \cdot \varepsilon_p} \cdot (C_i^f - C_i^p) - k_r \cdot q_{solide}$$

Équation V.2 : Bilan de matière dans les grains

V_{Solide} : Volume occupé par la phase solide (m^3)

$V_{Liquide}$: Volume occupé par la phase liquide (m^3)

C_i^f : Concentration dans la phase liquide ($mol \cdot m^{-3}$)

C_i^p : Concentration dans le grain ($mol \cdot m^{-3}$)

q_{solide} : Quantité adsorbée ($mol \cdot m^{-3}$ de solide)

k_f : Coefficient de transfert de matière dans le film ($m \cdot min^{-1}$)

k_r : Constante cinétique apparente (min^{-1})

Si l'on considère une adsorption linéaire $q_{solide} = K_{ads} \cdot C_i^p$, on obtient l'équation suivante dans les grains :

$$\frac{dC_i^p}{dt} = -\frac{3 \cdot k_f}{K_{ads} \cdot R_p \cdot \varepsilon_p} \cdot (C_i^f - C_i^p) - k_r \cdot C_i^p$$

Équation V.3 : Bilan de matière dans les grains

Pour la suite, on prendra $K_{ads} = 1$. Le système d'équations ci-dessus contient deux inconnues : la constante cinétique apparente k_r (min^{-1}) et le temps caractéristique de diffusion dans le film $\frac{3 \cdot k_f}{R_p}$ (min^{-1}). Le logiciel utilisé pour la résolution des équations différentielles est Scilab®. L'estimation des paramètres est effectuée par optimisation à l'aide de la fonction optim (non-linear optimization routine).

Afin de déterminer le coefficient de transfert de matière, on suppose l'équivalence entre les temps caractéristiques de diffusion dans le film et dans les pores^[72] :

$$\frac{R_p}{3 \cdot k_f} = \frac{R_p^2}{15 \cdot D_{i,eff}} \quad \text{Équation V.4 : Temps de diffusion}$$

On obtient ainsi l'équation suivante pour le coefficient de diffusion effectif :

$$D_{i,eff} = \frac{R_p \cdot k_f}{5} \quad \text{Équation V.5 : Coefficient de diffusion effectif pour le modèle du réacteur catalytique}$$

En supposant que le régime de diffusion est la diffusion moléculaire, cette équation conduit pour le coefficient diffusif du matériau à l'équation suivante :

$$\frac{\varepsilon_p}{\tau} = \frac{R_p \cdot k_f}{5 \cdot D_m} \quad \text{Équation V.6 : Coefficient diffusif du matériau (CDM)}$$

V.2.3 ESTIMATION DE LA CONSTANTE CINÉTIQUE APPARENTE

Dans un premier temps, on va estimer la constante cinétique apparente k_r . On fait l'hypothèse que pour les grains broyés très finement la réaction a lieu en régime chimique. On fixe le facteur diffusionnel $\frac{3 \cdot k_f}{\varepsilon_p \cdot R_p}$ comme valant 10^6 min^{-1} et on procède à une estimation pour minimiser l'écart entre les concentrations simulées et expérimentales.

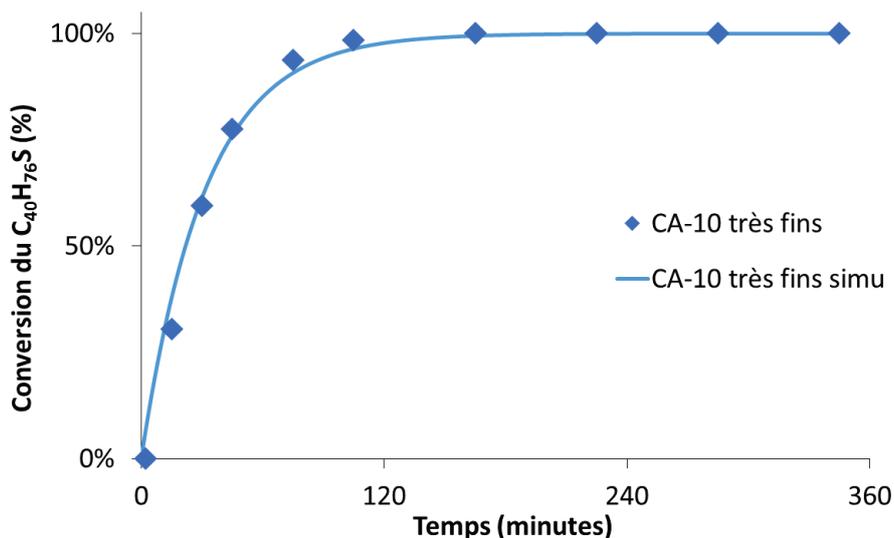


Figure V.7 : Courbes simulée et expérimentale de l'expérience de catalyse en régime chimique

Les points expérimentaux et simulés sont en bon accord pour une constante cinétique de réaction de $16,3 \text{ min}^{-1}$. Afin de vérifier l'hypothèse du régime chimique, il aurait été nécessaire d'effectuer une expérience avec un rayon inférieur. Cependant, cette expérience n'a pas pu être effectuée par manque de temps.

V.2.4 COEFFICIENT DE DIFFUSION DU MATÉRIAU

V.2.4.1 ESTIMATION DU TEMPS CARACTÉRISTIQUE DE DIFFUSION

La cinétique chimique déterminée et la constante cinétique estimée, le temps caractéristique de diffusion pour les deux granulométries supérieures a été estimé :

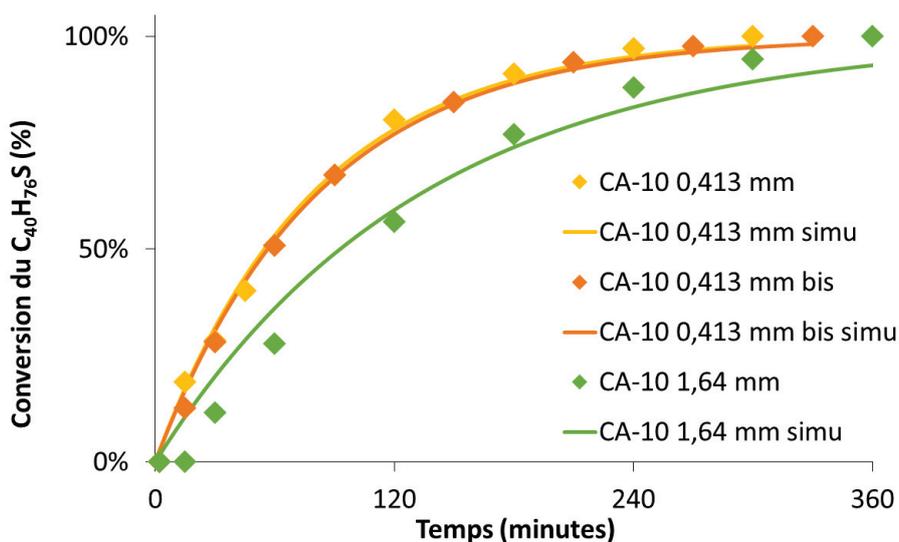


Figure V.8 : Courbes simulée et expérimentales des expériences de catalyse en régime diffusionnel limitant

Pour les expériences dont le rayon de la sphère de diffusion estimée est de 0,413 mm, les points expérimentaux et les courbes simulées sont en accord. L'accord est beaucoup moins satisfaisant dans le cas des

trilobes (1,64 mm), dû au retard observé expérimentalement et non pris en compte dans le modèle. Les temps caractéristiques de diffusion optimisés sont les suivants :

Tableau V.3 : Temps caractéristique de diffusion dans le film

Échantillon	$\frac{3.k_f}{\varepsilon_p.R_p}$ (min ⁻¹)
CA-10 0,413 mm	10,8
CA-10 0,413 mm bis	10,2
CA-10 1,64 mm	5,00

Les temps caractéristiques de diffusion ont été estimés, nous allons maintenant faire le lien avec les propriétés de transfert de matière.

V.2.4.2 PROPRIÉTÉS DE TRANSFERT DE MATIÈRE

Pour estimer les propriétés de transfert de matière, il est nécessaire de savoir si tout le grain participe à la réaction. Pour cela nous allons utiliser le module de Thiele. En fonction de la valeur du module de Thiele, trois cas illustrés sur la Figure V.9 peuvent être rencontrés. La Figure V.9 présente l'équivalence entre la résistance interne et le modèle du film, utilisé dans notre modèle.

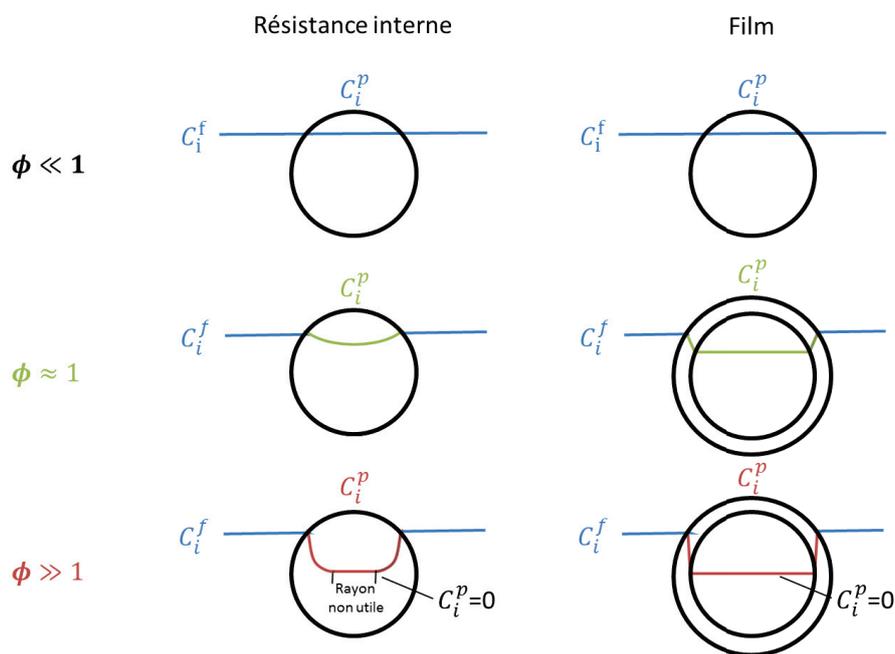


Figure V.9 : Effet du module de Thiele sur le profil de concentration dans le grain.

Le module de Thiele de chaque expérience peut être déterminé à partir de l'Équation V.V.7 :

$$\phi = \sqrt{\frac{R_p^2 \cdot k_r}{D_{i,eff}}}$$

Équation V.V.7 : Module de Thiele

D'après l'Équation V.5, la valeur du module de Thiele peut être estimée à partir de l'équation suivante :

$$\phi = \sqrt{\frac{5 \cdot R_p \cdot k_r}{k_f}}$$

Équation V.8 : Module de Thiele

Les valeurs de module de Thiele obtenues pour les réactions limitées par la diffusion sont reportées dans le Tableau V.4 :

Tableau V.4 : Valeur du module de Thiele

Échantillon	ϕ
CA-10 0,413 mm	6,0
CA-10 0,413 mm bis	6,2
CA-10 1,64 mm	8,8

Dans le cas d'une réaction irréversible, isotherme, isobare, d'ordre 1 se déroulant dans un grain de catalyseur sphérique de rayon R_p en régime permanent, le bilan de matière dans le grain :

$$k_r \cdot C_i^p = D_{i,eff} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial C_i^p}{\partial r} \right)$$

Équation V.9 : Bilan de matière dans le grain

Présente la solution analytique suivante, déjà présentée dans la partie 5.3 du chapitre bibliographique :

$$\frac{C_i^p}{C_i^s} = \frac{\sinh(\phi \cdot (r/R_p))}{(r/R_p) \cdot \sinh(\phi)}$$

Équation V.10 : Évolution de la concentration dans un grain sphérique en fonction du module de Thiele^[106]

r : Position dans le grain (m) avec $r = 0$ au centre du grain et $r = R_p$ à la surface du grain

La Figure V.10 représente l'évolution de la concentration dans le grain en fonction des valeurs du module de Thiele des différentes expériences :

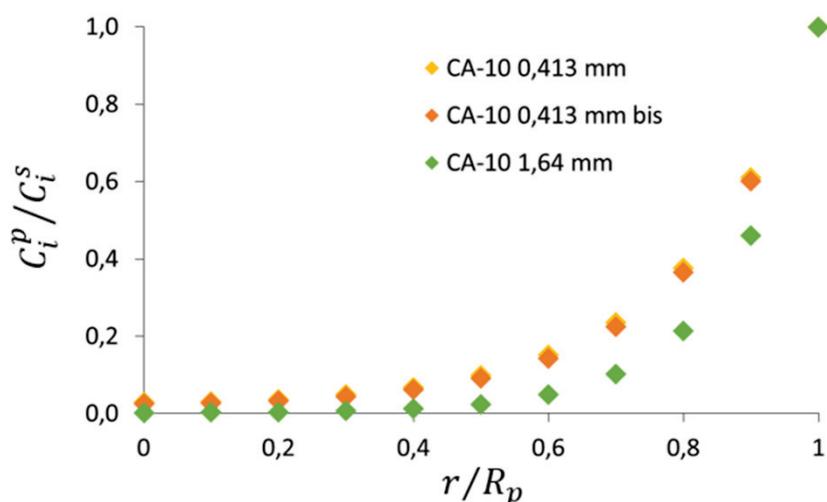


Figure V.10 : Effet du module de Thiele sur le profil de concentration dans le grain pour les expériences de catalyse

Pour les extrudés (1,64 mm), la concentration est nulle avant d'avoir atteint le centre du grain ($r/R_p = 0$). Il n'est donc pas possible d'utiliser cette expérience pour estimer les propriétés de transfert de matière. En revanche, pour les expériences dont la sphère de diffusion est de 0,413 mm, la concentration est non nulle au centre du grain. On peut donc utiliser ces expériences pour estimer les CDM à partir de l'Équation V.6. Le coefficient de diffusion moléculaire a été calculé en utilisant la corrélation de Hayduk et Minhas, sa valeur est de $3,45 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Le Tableau V.5 reporte les valeurs des CDM de CA-10 estimé dans cette partie et les compare à la valeur du support caractérisé par chromatographie inverse dans le chapitre III.

Tableau V.5 : CDM de CA-10 estimé par les expériences de catalyse et du support A-10 caractérisé par la chromatographie inverse

Échantillon	$\text{CDM} = \frac{D_{i,eff}}{D_m}$
CA-10 0,413 mm	0,37
CA-10 0,413 mm bis	0,35
A-10 par chromatographie inverse	0,29

Les valeurs de CDM obtenues par les expériences de catalyse sont supérieures à la valeur estimée pour le support par chromatographie inverse.

L'écart entre ces valeurs est d'environ 25 %, ce qui est faible au vu des différences entre les deux méthodes de caractérisation et aux hypothèses inhérentes à chacune d'entre elles. Voici une liste non exhaustive de points pouvant expliquer la différence entre les valeurs en conditions réactives par rapport aux expériences de chromatographie inverse :

- Une mauvaise estimation du coefficient de diffusion moléculaire par la corrélation de Hayduk et Minhas.
- Le catalyseur broyé très finement pourrait lui aussi être en régime diffusionnel.
- L'apport d'hydrogène pourrait avoir été limitant en début de réaction.
- La désactivation du catalyseur au cours du temps.

La caractérisation du transfert de matière en conditions réactives par la catalyse reste très encourageante.

V.3 CONCLUSION DES EXPÉRIENCES DE CATALYSE

Un catalyseur synthétisé à partir de l'alumine A-10 a été caractérisé par catalyse. Des expériences préliminaires ont été effectués sur des extrudés afin d'optimiser les conditions opératoires. Ces tests ont montré que :

- La conversion de la molécule soufrée en alcane linéaire est bien catalytique.
- À 350 °C le craquage du squalane est relativement important et diminue à 340 °C.
- À ces températures, la décomposition de l'aniline n'est pas totale avant le début du test. Pour avoir une pression partielle en NH_3 constante, un nouvel inhibiteur, la *tert*-butylamine a été choisi.

L'influence du rayon des grains a ensuite été caractérisée. Les catalyseurs présentent des limitations diffusionnelles importantes. La répétabilité de la méthodologie mise en place est tout à fait satisfaisante. Ainsi, la molécule soufrée synthétisée permet d'étudier une conversion catalytique limitée par le transfert de matière.

Les expériences de catalyses ont été modélisées. Pour les grains broyés le plus finement, le régime chimique a été supposé et la cinétique intrinsèque du catalyseur a pu être estimée. Ensuite les propriétés diffusives ont pu être estimées pour les catalyseurs présentant un rayon intermédiaire entre les grains broyés très finement et les extrudés. Les valeurs de coefficients diffusifs du matériau (CDM) estimées par catalyse en conditions réactives et par perçage sont relativement proches.

Cette caractérisation du transfert de matière en conditions réactives à l'aide d'un test catalytique est donc très encourageante. Elle vient conclure cette thèse en montrant que les mesures de chromatographie inverse permettent d'appréhender le transfert ayant lieu en conditions réactives.

Des expériences complémentaires effectuées avec d'autres catalyseurs et/ou granulométries sont en perspective.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était de caractériser le transfert de matière des molécules de distillats sous vide (DSV) dans les catalyseurs d'hydrotraitement et dans des conditions proches des conditions industrielles. La rationalisation des phénomènes liés au transfert de matière a nécessité d'étudier, dans un premier temps, des phénomènes simples (diffusion de petites molécules dans les supports sans adsorption ni réaction). Par la suite, le système a été complexifié afin d'aboutir à l'étude en hydrodésulfuration des propriétés de transfert de matière de molécules modèles représentatives de DSV.

La bibliographie nous a permis de mettre en évidence les enjeux de la coupe DSV. Le craquage de cette coupe et son hydrotraitement permettent de répondre aux besoins, sans cesse croissants, en carburants. Les recherches, effectuées depuis de nombreuses années sur l'amélioration de la phase active des catalyseurs d'hydrotraitement font que les limitations diffusionnelles internes ont pu devenir importantes. Ces limitations diffusionnelles ont lieu au sein du réseau poreux et, par conséquent, dépendent des supports utilisés qui sont en grande majorité de l'alumine. Les propriétés texturales des supports aluminiques sont obtenues par des caractérisations conventionnelles (isotherme d'adsorption d'azote, pycnométrie à l'hélium). Cependant, ces méthodes ne permettent pas d'estimer les propriétés de transfert de matière. C'est pourquoi, la fin du chapitre bibliographique a été consacrée au transfert de matière, ainsi qu'aux méthodes expérimentales permettant sa caractérisation.

Notre étude s'est divisée en 4 axes principaux :

- La caractérisation du régime de diffusion du squalane, une molécule modèle de DSV dans les supports aluminiques.
- La corrélation entre les propriétés diffusives et texturales pour différents supports.
- L'influence sur le transfert de matière de l'adsorption des molécules sur les solides.
- Caractérisation du transfert de matière d'une molécule soufrée représentative d'un DSV en conditions réactives.

Caractérisation du régime de diffusion d'un DSV dans un support aluminique :

Dans un premier temps, un montage de chromatographie inverse liquide a été conçu. Un réfractomètre en ligne a été choisi afin de caractériser en temps réel les concentrations en sortie de colonne. Ensuite, des expériences préliminaires ont été réalisées afin de montrer que l'adsorption de molécule saturées était négligeable sur les alumines. Dans ce cas, les propriétés de transfert de matière ont pu être estimées via l'utilisation d'un modèle dynamique linéaire (MDL). En faisant varier la taille des grains des supports, il a été montré que la résistance externe au transfert de matière était négligeable devant la résistance interne.

Au vu du rapport entre les tailles des molécules composant un DSV et la porosité d'une alumine, le régime de diffusion est probablement moléculaire. Ce régime a été vérifié dans ce travail par des expériences de chromatographie inverse qui ont permis d'estimer les coefficients de diffusion effectifs pour des molécules de tailles différentes. Les coefficients de diffusion effectifs varient proportionnellement aux coefficients de diffusion moléculaire. Ainsi, les valeurs de tortuosités ont pu être estimées pour toutes les aluminés. La caractérisation de ces valeurs de tortuosité est répétable et les valeurs obtenues sont proches des valeurs estimées par RMN-PFG ^1H .

Des supports mis en forme ont ensuite été caractérisés. Dans le cas d'une mise en forme cylindrique, l'estimation du rayon de la sphère de diffusion est possible à partir des travaux de van Genuchten^[119], donnant une valeur de tortuosité comparable à celle estimée par RMN-PFG ^1H . Dans le cas de trilobes réguliers, l'estimation du rayon de la sphère de diffusion a été possible seulement à partir des expériences de chromatographie inverse, connaissant déjà la tortuosité du solide. La caractérisation des propriétés de transfert de matière de polylobes (utilisés classiquement pour les catalyseurs d'hydrotraitement) est donc une perspective de ces travaux.

Corrélation entre les propriétés diffusives et texturales pour les différents supports sans adsorption des molécules :

Pour des aluminés de porosités identiques, les valeurs de tortuosité varient significativement et de manière proportionnelle avec le diamètre poreux et la surface spécifique. En l'absence d'adsorption et pour un régime de diffusion moléculaire, un lien indirect entre les valeurs de tortuosité et ces deux paramètres texturaux a été observé. De plus, les valeurs de tortuosités estimées à partir de la porosité totale (70 %) ont été trouvées très élevées par rapport aux corrélations de la littérature qui lient la porosité à la tortuosité via des modèles d'empilement d'objets^[57]. Des travaux récents proposent que la porosité des aluminés soit organisée^[62-64].

Cette organisation pourrait venir de l'empilement des cristallites élémentaires d'alumine en agrégats. Une interprétation considérant une organisation de la porosité de l'alumine en un réseau diffusif inférieur au réseau poreux global a été proposée. Le premier réseau, constitué de la porosité dans les agrégats, ne serait pas limitant à la vue de leurs tailles, vis-à-vis du transfert de matière par rapport au réseau entre les agrégats. Les courbes de distribution en taille des pores ont été décomposées en plusieurs distributions qui ont été attribuées à différents réseaux poreux. Les valeurs de porosité et de tortuosité estimées à partir de ces décompositions deviennent en accord avec les modèles d'empilement de la littérature. Ces décompositions et l'existence d'un réseau intra-agrégats ont été renforcées par l'étude des courbes de balayage des isothermes d'adsorption d'azote.

Ces résultats montrent que les aluminés ne peuvent plus être considérées comme des solides homogènes vis-à-vis des propriétés diffusives. Cependant, l'estimation des porosités utiles est soumise à d'importantes incertitudes, se reportant sur les valeurs de tortuosité estimées. C'est pourquoi, les coefficients diffusifs des matériaux (CDM) ont été introduits :

$$CDM = \frac{D_{i,eff}}{D_m} = \frac{\varepsilon_p}{\tau}$$

Notre compréhension de l'organisation de la porosité des alumines et la validation de l'interprétation proposée pourrait être effectuée via l'étude d'alumines modèles ou mésostructurés. De plus, l'unité de chromatographie inverse conçue et la méthodologie développée pourraient permettre de caractériser les propriétés de transfert de matière d'autres solides. Des travaux de recherche utilisant ces outils, sont d'ailleurs actuellement menés à l'IFPEN.

Corrélation entre les propriétés diffusives et texturales pour les différents supports avec adsorption des molécules :

Lorsque l'adsorption de molécules sur un solide n'est pas linéaire, l'estimation des paramètres de transfert de matière nécessite l'utilisation d'un modèle dynamique non linéaire (MDLN). Lorsque les molécules ont des affinités différentes avec l'alumine, les CDM déterminés par modélisation des expériences de chromatographie inverse et par RMN-PFG ¹H sont systématiquement supérieurs aux CDM estimés lorsqu'il n'y a pas d'adsorption des molécules sur le solide (cas linéaire).

L'augmentation de la température et, par conséquent, la diminution de l'affinité entre les molécules éluées et le solide entraîne une diminution des CDM et les rapproche des CDM des cas linéaires. Pour des conditions représentatives de l'hydrotraitement des DSV : DBT dans SQ à 360 °C, l'affinité avec l'alumine diminue suffisamment pour utiliser le MDL. Dans ces conditions, les CDM obtenus sont identiques aux cas sans adsorption.

L'influence de la phase NiMoP imprégnée sur le transfert de matière a ensuite été caractérisée pour une charge légère. Le CDM a très légèrement diminué, probablement à cause de la diminution de la porosité lors de l'introduction de la phase active dans la porosité. Ainsi, le régime de diffusion d'une charge légère dans un catalyseur oxyde est la diffusion moléculaire. La diffusion d'une charge représentative de l'hydrotraitement des DSV n'a, en revanche, pas été caractérisée avec succès. En effet, en présence d'un catalyseur oxyde, la molécule de squalane subit des réactions de craquage ne permettant pas d'estimer le CDM. Pour continuer la complexification de notre système, et aller vers des conditions représentatives de l'hydrotraitement d'un DSV, la définition d'une autre charge serait nécessaire.

Caractérisation du transfert de matière en conditions réactives :

Afin de caractériser le transfert de matière en conditions réactives, il est nécessaire d'être limité par le transfert. Généralement l'étude de l'hydrodésulfuration de charges lourdes se concentre sur le DBT et le 4,6-DMDBT. Ces composés étant réfractaires, il est donc difficile d'envisager être en régime diffusionnel en les étudiant. Le 2,5-bis-(octadecyl)thiophène (C₄₀H₇₆S), une molécule soufrée moins réfractaire et représentative d'un DSV a donc été synthétisée.

Des expériences catalytiques à 340 °C en réacteur batch ont mis en évidence l'influence du rayon des grains sur la conversion de cette molécule soufrée. Les expériences ont été modélisées. Pour les grains les plus fins, le transfert a été considéré comme non limitant et la cinétique intrinsèque a été déterminée. Pour les grains non broyés, les tests catalytiques se sont montrés limités par le transfert et le CDM a pu être estimé. L'écart entre les CDM obtenus par catalyse en conditions réactives et par chromatographie inverse pour le support seul est de 25 %. Ce résultat est très encourageant au vu des différences entre les deux méthodes de caractérisation et les nombreuses hypothèses faites, notamment, pour le modèle développé du réacteur catalytique. Des expériences complémentaires avec d'autres catalyseurs et/ou des granulométries différentes sont en perspectives.

Le transfert de matière, pour des molécules modèles de DSV dans des conditions proches des conditions industrielles a été caractérisé. Afin d'être plus représentatif des systèmes réels, une perspective intéressante pourrait être l'étude de matériaux en chromatographie inverse avec des DSV réels et en conditions réactives.

RÉFÉRENCES

- [1] N. Alazard-toux, *Heavy Crude Oils : From Geology to Upgrading - An Overview*, **2011**.
- [2] U.S Energy Information Administration, “World Energy Outlook,” **2013**.
- [3] H. Toulhoat, P. Raybaud, *Catalysis by Transition Metal Sulphides from Molecular Theory to Industrial Application*, **2013**.
- [4] I. Merdrignac, D. Espinat, *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. l'IFP* **2007**, 62, 7–32.
- [5] K. H. Altgelt, M. Boduszynski, *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions*, **1994**.
- [6] J.-P. Wauquier, *Le Raffinage Du Pétrole : Tome 1, Pétrole Brut-Produits Pétroliers - Schémas de Fabrication*, **1994**.
- [7] L. Boursier, Caractérisation et Réactivité En Hydrotraitement Des Composés Hétéroatomiques Présents Dans Les Distillats Sous Vide Du Pétrole, Thèse En Chimie Analytique de L'université Pierre et Marie Curie Sous La Supervision de Didier Thiébaud, **2014**.
- [8] J.-P. Wauquier, *Pétrole Brut-Produits Pétroliers - Schémas de Fabrication : Le Raffinage Du Pétrole*, **1994**.
- [9] P. Trambouze, *Le Raffinage Du Pétrole : Tome 4, Matériels et Équipements*, **1999**.
- [10] T. Kabe, A. Ishihara, Q. Zhang, *Appl. Catal. A Gen.* **1993**, 97, 1–9.
- [11] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, D. Lille, *Appl. Catal.* **1984**, 13, 127–159.
- [12] M. Daage, R. R. Chianelli, *Journal* **1994**, 149, 414–427.
- [13] J. J. Lee, H. Kim, S. H. Moon, *Appl. Catal. B Environ.* **2003**, 41, 171–180.
- [14] S. Eijsbouts, *Appl. Catal. A Gen.* **1997**, 158, 53–92.
- [15] T. Kubota, K. Sato, A. Kato, T. Ebihara, T. Fujikawa, Y. Araki, K. Ishida, Y. Okamoto, *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, 290, 17–24.
- [16] Y. Okamoto, K. Ochiai, M. Kawano, K. Kobayashi, T. Kubota, *Appl. Catal. A Gen.* **2002**, 226, 115–127.
- [17] R. Prins, in *Handb. Heterog. Catal.*, **2008**.
- [18] K. Marchand, C. Legens, D. Guillaume, P. Raybaud, *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. l'IFP* **2009**, 64, 719–730.
- [19] J. M. Lewis, R. A. Kydd, P. M. Boorman, P. H. Van, *Appl. Catal. A Gen.* **1992**, 84, 103–121.
- [20] T. Zhou, H. Yin, Y. Liu, S. Han, Y. Chai, C. Liu, *J. Fuel Chem. Technol.* **2010**, 38, 69–74.
- [21] E. Benavente, M. A. S. Ana, F. Mendiza, G. González, **2002**, 224, 87–109.
- [22] H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2002**, 207, 76–87.
- [23] J. V. Lauritsen, M. V. Bollinger, E. Lægsgaard, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* **2004**, 221, 510–522.
- [24] P. Raybaud, *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, 322, 76–91.
- [25] J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. Olesen, P. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J. Nørskov,

- B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Lagsgaard, *J. Catal.* **2007**, *249*, 220–233.
- [26] A. D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud, *Catal. Today* **2008**, *130*, 149–159.
- [27] E. Krebs, a. Daudin, P. Raybaud, *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. l'IFP* **2009**, *64*, 707–718.
- [28] H. Topsøe, B. S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup, *J. Catal.* **1981**, *68*, 433–452.
- [29] C. Wivel, R. Candia, B. S. Clausen, S. Mørup, H. Topsøe, *J. Catal.* **1981**, *68*, 453–463.
- [30] S. K. Maity, J. Ancheyta, L. Soberanis, F. Alonso, *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *253*, 125–134.
- [31] M. Mc Millan, J. S. Brinen, G. L. Haller, *J. Catal.* **1986**, *247*, 243–247.
- [32] C. Song, *Catal. Today* **2003**, *86*, 211–263.
- [33] E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, *Catal. Today* **1997**, *39*, 13–20.
- [34] M. Egorova, R. Prins, *J. Catal.* **2004**, *225*, 417–427.
- [35] B. C. Gates, H. Topsøe, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3213–3217.
- [36] M. Houalla, D. H. Broderick, A. V. Sapre, N. K. Nag, H. V. J. de Beer, B. C. Gates, H. Kwart, *J. Catal.* **1980**, *61*, 523–527.
- [37] D. R. Kilanowski, H. Teeuwen, H. V. J. de Beer, B. C. Gates, G. C. A. Schuit, H. Kwart, *J. Catal.* **1978**, *55*, 129–137.
- [38] N. K. Nag, A. V. Sapre, D. H. Broderick, B. C. Gates, *J. Catal.* **1979**, *57*, 509–512.
- [39] F. Dumeignil, K. Sato, M. Imamura, N. Matsubayashi, E. Payen, H. Shimada, *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *287*, 135–145.
- [40] T. B. Metcalfe, A. Ruangteprat, *Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.* **1974**, *70*.
- [41] Royal Society of Chemistry (GB), C. Kemball, A. D. Caunt, *Catalysis*, **1978**.
- [42] Avantium, “<https://www.avantium.com/catalysis/success-stories/>,” **2016**.
- [43] P. Imhof, *Catalytic Process Development for Renewable Materials*, **2013**.
- [44] F. E. Massoth, G. Muralidhar, J. MuShabtai, *J. Catal.* **1984**, *85*, 53–62.
- [45] M. F. L. Johnson, J. Mooi, *J. Catal.* **1968**, *10*, 342–354.
- [46] Y. Huang, A. White, A. Walpole, D. L. Trimm, *Appl. Catal.* **1989**, *56*, 177–186.
- [47] B. Kuchta, “Adsorption: Modelling of physisorption in porous materials,” can be found under bogdan.kuchta.perso.sfr.fr/Adsorption_Eng_1.ppt, **2010**.
- [48] H. Cohan, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 98–105.
- [49] G. Mason, **1982**, *88*, 36–46.
- [50] M. P. Das, *Condensed Matter: New Research*, **2007**.
- [51] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723–1732.
- [52] C. R. Bobin, *État de L'art Sur Les Méthodes Développées En Porosimétrie Mercure et En Physisorption D'azote Pour Une Meilleure Caractérisation Texturale Des Solides Poreux Ou Divisés*, **2011**.
- [53] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *93*.
- [54] F. Rouquerol, J. Rouquerol, S. W. Kenneth, G. Maurin, P. Llewellyn, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, **2014**.

- [55] A. Galarneau, D. Desplantier, R. Dutartre, F. Di Renzo, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 297–308.
- [56] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2004**, *226*, 54–68.
- [57] L. Shen, Z. Chen, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 3748–3755.
- [58] G. T. Nolan, P. E. Kavanagh, *Powder Technol.* **1994**, *78*, 231–238.
- [59] R. P. Zou, A. B. Yu, *Powder Technol.* **1996**, *88*, 71–79.
- [60] L. Alberts, G. J. Weltje, in *Annu. Conf. Int. Assoc. Math. Geol.*, **2001**.
- [61] S. Rémond, J. L. Gallias, a. Mizrahi, *Granul. Matter* **2008**, *10*, 157–170.
- [62] C. Morin, Préparation D'alumine À Porosité Contrôlée : Étude de L'interaction de La Boehmite Dans Les Solvants et Des Propriétés Fonctionnelles Des Matériaux Résultants, Thèse En Chimie Physique et Chimie Analytique de L'université Pierre et Marie Curie Sous La Sup, **2014**.
- [63] E. Weiland, Caractérisation Des Propriétés Texturales et de Transport de Supports de Catalyseurs : Apport de La RMN Du ¹²⁹Xe, Thèse En Physique et Chimie Des Matériaux, Sous La Direction de Antoine Gedeon, **2015**.
- [64] E. M. Forman, M. A. Trujillo, K. J. Ziegler, S. A. Bradley, H. Wang, S. Prabhakar, S. Vasenkov, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *229*, 117–123.
- [65] A. Miño, Nouveaux Supports Mésostructurés Pour La Catalyse D'hydrotraitement, Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), **2012**.
- [66] K. Soukup, M. Procházka, L. Kaluža, *Chem. Eng. Trans.* **2015**, *43*, 841–846.
- [67] J. Ancheyta, M. S. Rana, E. Furimsky, *Catal. Today* **2005**, *109*, 3–15.
- [68] E. Jolimaitre, Étude et Modélisation de L'adsorption et Du Transfert de Matière Dans Les Zéolithes de Structures MFI : Application À La Séparation Des Hydrocarbures Saturés Mono et Di-Branchés, **1999**.
- [69] J. Villiermaux, *Génie de La Réaction Chimique Conception et Fonctionnement Des Réacteurs*, **1993**.
- [70] M. P. Dudukovic, R. M. Felder, *Mixing Effects in Chemical Reactors 3, Dispersion Model. Sekharbhatta, Modular Instruction Series. American Institute of Chemical Engineers. Module E4.6.*, **2012**.
- [71] R. S. T. Choonk, W. R. Paterson, D. M. Scott, *Chem. Eng. Sci.* **1998**, *53*, 4147–4149.
- [72] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, **1984**.
- [73] R. Krishna, *Gas Sep. Purif.* **1993**, *7*, 91–104.
- [74] A. Abbasi, R. Eslamloueyan, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2014**, *132*, 39–51.
- [75] K. Miyabe, G. Guiochon, *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 1713–1734.
- [76] J. Kärger, D. M. Ruthven, D. N. Theodorou, *Diffusion in Nanoporous Materials*, **2012**.
- [77] D. Weber, A. J. Sederman, M. D. Mantle, J. Mitchell, L. F. Gladden, **2010**, 2619–2624.
- [78] D. S. Vuuren, C. M. Stander, D. Glasser, *Am. Inst. Chem. Eng.* **1984**, *30*, 593–599.
- [79] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. Connell, *The Properties Of Gases and Liquids*, **2001**.
- [80] C. R. Wilke, P. Chang, *J. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 592–596.
- [81] M. T. Tyn, W. F. Calus, *J. Chem. Eng. Data* **1975**, *20*, 2–5.
- [82] W. Hayduk, B. S. Minhas, *Can. J. Chem. Eng.* **1982**, 295–299.

- [83] E. G. Scheibel, *Ind. Eng. Chem.* **1954**, *3*, 2007–2008.
- [84] M. Barrande, R. Bouchet, R. Denoyel, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 9115–9121.
- [85] P. Kortunov, S. Vasenkov, J. Kärger, M. Fé Elía, M. Perez, M. Stöcker, G. K. Papadopoulos, D. Theodorou, B. Drescher, G. McElhiney, et al., *Magn. Reson. Imaging* **2005**, *23*, 233–237.
- [86] V. Wernert, R. Bouchet, R. Denoyel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *140*, 97–102.
- [87] J. M. Zalc, S. C. Reyes, E. Iglesia, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59*, 2947–2960.
- [88] T. Elias-Kohav, M. Sheintuch, D. Avnir, *Chem. Eng. Sci.* **1991**, *46*, 2787–2798.
- [89] E. E. Petersen, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **1958**, *4*, 343–345.
- [90] H. L. Weissberg, *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 2636–2639.
- [91] M. M. Tomadakis, S. V Sotirchos, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 616–626.
- [92] J. W. Beeckman, *Chem. Eng. Sci.* **1990**, *45*, 2603–2610.
- [93] N. Wakao, J. M. Smith, *Chem. Eng. Sci.* **1962**, *17*, 825–834.
- [94] K. A. Akanni, J. W. Evans, *Chem. Eng. Sci.* **1987**, *42*, 1945–1954.
- [95] N. Iversen, B. B. Jorgensen, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, *57*, 571–578.
- [96] S. C. Carniglia, *J. Catal.* **1986**, *102*, 401–418.
- [97] V. Wernert, R. Bouchet, R. Denoyel, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 2668–2679.
- [98] N. Forrer, A. Butté, M. Morbidelli, *J. Chromatogr. A* **2008**, *1214*, 59–70.
- [99] E. M. Renkin, *J. Gen. Physiol.* **1954**, *38*, 225–234.
- [100] F. Gritti, G. Guiochon, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 2723–2736.
- [101] T. F. Yen, G. V. Chilingarian, *Asphaltenes and Asphalts, 1*, **1994**.
- [102] M. Tayakout, C. Ferreira, D. Espinat, S. Arribas Picon, L. Sorbier, D. Guillaume, I. Guibard, *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65*, 1571–1583.
- [103] M. P. Hollewand, L. F. Gladden, *Chem. Eng. Sci.* **1995**, *50*, 309–326.
- [104] C. D. Agostino, J. Mitchell, L. F. Gladden, M. D. Mantle, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 8975–8982.
- [105] B. A. Kowert, M. B. Watson, N. C. Dang, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *2*–8.
- [106] M. E. Davis, R. J. Davis, *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*, **2008**.
- [107] F. Thielmann, *J. Chromatogr. A* **2004**, *1037*, 115–123.
- [108] F. Awum, S. Narayan, D. M. Ruthven, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 1511–1515.
- [109] N. Haq, D. M. Ruthven, *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *112*, 164–169.
- [110] G. Karaiskakis, D. Gavril, *J. Chromatogr. A* **2004**, *1037*, 147–189.
- [111] K. Soukup, M. Procházka, **2015**, *43*, 841–846.
- [112] J. R. Hufton, D. M. Ruthven, R. P. Danner, *Microporous Mater.* **1995**, *5*, 39–52.
- [113] H. W. Haynes, P. N. Sarma, *Am. Inst. Chem. Eng.* **1973**, *19*, 1043–1046.
- [114] A. K. J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg, *Chem. Eng. Sci.* **1956**, *6*, 271–280.
- [115] K. Lettat, Adsorption Multi-Composant Dans Les Zéolithes : Caractérisation Par Méthode Cyclique de La Co-Diffusion D'isomères Mono- et Di-Branchés de L'hexane Sur Silicalite En Présence D'un Composé À Cinétique Lente, Thèse En Génie Des

- Procédés de L'institut Nation, **2008**.
- [116] J. C. Swarts, E. H. G. Langner, N. Krokeide-Hove, M. J. Cook, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 434–443.
- [117] K. L. Williams, K. M. Masters, *Techniques Labs for Macroscale and Microscale Organic Experiments*, **n.d.**
- [118] P. Thiel, A. Paschke, J. Winkelmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 750–753.
- [119] M. T. van Genuchten, *A General Approach for Modeling Solute Transport in Structured Soils*, **1985**.
- [120] R. Mesnier, Thèse : Étude Des Liens Entre La Texture et Les Propriétés de Diffusion de Molécules Modèles Dans Des Milieux Poreux Bimodaux, **2008**.
- [121] A. B. Yu, N. Standish, *Powder Technol.* **1993**, *74*, 205–213.
- [122] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. Ramsay, K. S. W. Sing, K. Unger, *Pure Appl. Catal.* **1994**, *66*, 1739–1758.
- [123] L. Sun, F. Meunier, *Procédés Chimie - Bio - Agro / Opérations Unitaires. Génie de La Réaction Chimique*, **2003**.
- [124] G. A. Tompsett, L. Krogh, D. W. Griffin, W. C. Conner, *Langmuir* **2005**, *21*, 8214–8225.
- [125] F. Couenne, C. Jallut, M. Tayakout-Fayolle, *Comput. Chem. engineering* **2005**, *30*, 42–53.

RÉSUMÉ : Dans l'industrie du raffinage, les procédés de craquage catalytique permettent la production de carburants à partir de coupes pétrolières lourdes, telles que les distillats sous vides (DSV). Pour optimiser ces procédés, un hydrotraitement préalable est nécessaire. Ces dernières années, les travaux conséquents de R&D ont considérablement amélioré l'activité des catalyseurs d'hydrotraitement. Par conséquent, le transfert de matière interne peut devenir limitant, il doit donc être quantifié.

Une méthodologie utilisant la chromatographie inverse liquide a été développée afin de caractériser le transfert de matière dans des supports aluminiques de catalyseur. Le système a ensuite été déployé pour caractériser l'influence de l'adsorption, de la température et des précurseurs de la phase active. Dans des alumines mésoporeuses, le régime de diffusion est moléculaire pour des composés saturés allant des coupes essences au DSV. Ainsi, pour différentes alumines, des valeurs de tortuosité ont été estimées et corrélées aux propriétés texturales (porosité, surface spécifique et distribution en taille des pores). Ces relations montrent que les valeurs de tortuosité obtenues ne sont pas en accord avec un solide homogène vis-à-vis des propriétés de transfert de matière. Il y aurait donc une organisation dans la porosité des alumines.

Un test catalytique en réacteur agité a aussi été développé pour étudier le transfert de matière en conditions réactives. L'impact de la taille des grains sur l'hydrodésulfuration d'une molécule synthétisée a été caractérisé et modélisé. Ces résultats ont été comparés aux expériences de chromatographie inverse avec un bon accord.

MOTS-CLÉS : Distillats sous vide, hydrotraitement, alumine, chromatographie inverse liquide, limitation diffusionnelle interne, tortuosité, réseau poreux hiérarchisé, distribution en taille des pores.

Multi-technical study of diffusion phenomena in vacuum gas oil hydrotreatment

ABSTRACT: The catalytic cracking has an important role in fuels production taking as feed heavy oil cuts such as vacuum gas oil (VGO). To optimize these processes, a pre-hydrotreatment is required. The amount of work dealt by the research community in the last years has highly contributed to the enhancement of the catalyst's activity. Therefore, the internal mass transfer can become the limiting step and it must be quantified.

A methodology based on the inverse liquid chromatography has been developed to characterize the mass transfer within alumina catalyst supports. The experimental setup was also used to study the influence of several parameters into mass transfer properties such as, adsorption, temperature, and active phase precursors. In mesoporous aluminas, the diffusion regime undertaken by saturated compounds, going from gasoline to VGO is the molecular regime. For different alumina supports, tortuosity values were estimated and correlated to the textural properties (porosity, specific surface area and pore size distribution). These results showed that the alumina supports must not be considered as homogeneous supports given the estimated mass transfer properties. Thus, we assume that a hierarchical porous structure might be in cause.

A catalytic test promoted in a stirred reactor was also developed to study the mass transfer properties under reactive conditions. The impact of the particle grains size into the hydrodesulphurization of a synthesized molecule was characterized and modeled. A good agreement was found between the data obtained using the inverse chromatography experiments and the catalytic tests.

KEYWORDS: Vacuum gas oil, hydrotreatment, alumina, inverse liquid chromatography, internal diffusional limitation, tortuosity, hierarchical porous network, pore size distribution.