



HAL
open science

**Contrôle de la sélectivité des réactions
d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation en
hydrotraitement:Étude cinétique sur des essences
craquées modèles**

Noémie dos Santos

► **To cite this version:**

Noémie dos Santos. Contrôle de la sélectivité des réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation en hydrotraitement:Étude cinétique sur des essences craquées modèles. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2008. Français. NNT : . tel-00360195

HAL Id: tel-00360195

<https://theses.hal.science/tel-00360195>

Submitted on 10 Feb 2009

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.

THÈSE

présentée devant
l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1
pour l'obtention
du **DIPLÔME DE DOCTORAT**
(arrêté du 7 août 2006)
Spécialité : Génie des Procédés

présentée et soutenue publiquement le 10 Décembre 2008

par

Noémie DOS SANTOS

Contrôle de la sélectivité des réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation en hydrotraitement: Étude cinétique sur des essences craquées modèles

Directeur de thèse : Michel VRINAT

JURY :	Mme BRUNET Sylvette	Rapporteur
	M. DA COSTA Patrick	Rapporteur
	M. BIANCHI Daniel	Membre du jury
	M. KASZTELAN Slavik	Membre du jury
	M. VRINAT Michel	Membre du jury
	M. DULOT Hugues	Membre du jury

SOMMAIRE

INTRODUCTION	9
INTRODUCTION GÉNÉRALE	11
1. GÉNÉRALITÉS	13
1.1. Demande pétrolière.....	13
1.2. Contexte environnemental.....	14
1.3. Origine du soufre dans le pool essence.....	15
1.4. Composition d'une essence de FCC.....	16
2. LES PROCÉDÉS INDUSTRIELS DE DÉSULFURATION.....	18
2.1. L'hydrotraitement des essences.....	18
2.2. Les différents procédés d'hydrodésulfuration sélective.....	21
2.2.1. SCANfining (Exxon Mobil).....	21
2.2.2. La distillation catalytique (CD Tech).....	22
2.2.3. Prime G+ (Axens).....	23
CHAPITRE 1: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	25
1. CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT / NATURE DES SITES ACTIFS.....	27
1.1. Catalyseurs non promus.....	27
1.1.1. Origine de l'activité catalytique.....	27
1.1.2. Influence de l'empilement.....	30
1.1.3. Influence de la nature du support.....	32
1.2. Catalyseurs promus.....	34
1.2.1. Généralités	34
1.2.2. Interprétation du rôle du promoteur	35
1.2.3. CoMoS de type I et II.....	36
1.2.4. Nature des sites actifs.....	37
1.2.5. Effet de la nature du support ou des additifs sur la sélectivité	40
1.2.6. Influence de la surface spécifique du catalyseur	43
2. RÉACTIVITÉ DES OLÉFINES ET DES COMPOSÉS SOUFRÉS.....	44
2.1. Oléfines seules.....	44
2.2. Composés soufrés seuls.....	45
2.2.1. Effet des poisons.....	49
2.2.2. Effet de l'hydrogène sulfuré sur la réactivité.....	50
2.2.3. Influence des composés azotés	55
2.3. Réactivité des mélanges de molécules modèles et charges réelles.....	58
2.3.1. Études sans empoisonnement.....	58
2.3.2. Effet des poisons.....	61
3. ÉTUDE CINÉTIQUE	62
CONCLUSION DE L'ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	65
CHAPITRE 2: DESCRIPTION DE L'OUTIL EXPERIMENTAL	67
1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.....	69
2. CATALYSEUR ET MISE EN OEUVRE.....	71
3. RÉACTEUR UTILISÉ	72
4. MOLÉCULES MODÈLES ET PRÉCAUTIONS EXPÉRIMENTALES	73
5. CONDITIONS OPÉRATOIRES	75

6.	ANALYSES DES EFFLUENTS.....	76
6.1.	Quantification du soufre élémentaire par fluorescence X.....	76
6.2.	Quantification du soufre élémentaire aux faibles teneurs par fluorescence UV.....	77
6.3.	Quantification des composés soufrés par Détecteur à Photométrie de Flamme Pulsée (PFPD)	78
6.4.	Analyse de la composition des hydrocarbures par chromatographie gaz FID.....	79
6.5.	Analyse de la composition des effluents gazeux par chromatographie gaz FID couplée à un TCD	80
6.6.	Expression des résultats.....	80

CHAPITRE 3: IMPACT DE LA PRESSION PARTIELLE D'H₂S SUR LA SÉLECTIVITÉ HDS/HYD ... 83

1.	TRANSFORMATION DE L'HEXÈNE-1 EN PRÉSENCE D'H ₂ S.....	85
1.1.	Effet du temps de contact.....	85
1.2.	Les équilibres thermodynamiques.....	87
1.3.	Impact de la pression partielle en H ₂ S.....	90
1.4.	Expériences sans catalyseur.....	91
2.	TRANSFORMATION DU 3MT EN PRÉSENCE D'H ₂ S.....	96
2.1.	Effet du temps de contact.....	96
2.2.	Impact de la pression partielle en H ₂ S.....	98
3.	TRANSFORMATION DU 3MT ET DE L'HEXÈNE-1 EN PRÉSENCE D'H ₂ S.....	99
3.1.	Effet de l'hexène-1 sur l'HDS du 3MT.....	99
3.2.	Effet du 3MT sur l'hydrogénation de l'hexène-1.....	101
3.3.	Effet de la pression partielle en H ₂ S sur la sélectivité HYD/HDS.....	102
3.4.	Influence de la structure des oléfines sur leur transformation en présence d'H ₂ S.....	103
3.4.1.	Réaction d'hydrogénation.....	103
3.4.2.	Réaction de recombinaison entre les oléfines et l'hydrogène sulfuré.....	104
3.5.	Impact de la nature du composé soufré sur les réactions d'HDS et d'hydrogénation de l'hexène-1	105
4.	DISCUSSION.....	106
4.1.	Inhibitions et compétitions observées.....	106
4.1.1.	Effet de l'H ₂ S et du 3MT sur la transformation des oléfines.....	106
4.1.2.	Effet de l'H ₂ S et de l'hexène-1 sur la réaction de désulfuration du 3MT.....	110
4.2.	Approche de modélisation cinétique.....	113
4.2.1.	Oléfine seule + H ₂ S.....	114
4.2.2.	3MT seul+ H ₂ S.....	114
4.2.3.	3MT +oléfine + H ₂ S.....	115
4.3.	Impact de l'hydrogène sulfuré sur la sélectivité.....	116
5.	CONCLUSION.....	119

CHAPITRE 4: GÉNÉRALISATION DU RÔLE DE L'H₂S SUR LA SÉLECTIVITÉ HDS/HYD..... 121

1.	IMPACT DE COMPOSÉS INHIBITEURS AZOTÉS SUR LES RÉACTIONS D'HDS ET D'HYD.....	123
1.1.	Étude des réactions d'HDS et d'HYD en présence de pyridine.....	125
1.1.1.	Étude préliminaire de la transformation de l'hexène-1 et du 3MT (seuls ou en mélange) en présence de pyridine	125
1.1.2.	Impact de la teneur en pyridine sur une charge mixte 3MT-hexène-1.....	126
1.2.	Étude des réactions d'HDS et d'HYD en présence de pipéridine.....	128
1.3.	Impact des composés azotés sur la sélectivité HDS/HYD.....	130
2.	IMPACT DE MOLÉCULES AROMATIQUES (XYLÈNES) SUR LA SÉLECTIVITÉ HDS/HYD.....	135
3.	IMPACT DE LA PRESSION PARTIELLE D'HYDROGÈNE.....	137
4.	IMPACT DU CO SUR LA SÉLECTIVITÉ HDS/HYD.....	139

5.	TENTATIVE DE GÉNÉRALISATION SUR LA SÉLECTIVITÉ HDS/HYD	144
6.	APPROCHE MÉCANISTIQUE BASÉE SUR L'ADSORPTION DU 3MT	147
	CONCLUSION.....	147
CHAPITRE 5: MODÉLISATION CINÉTIQUE.....		151
1.	PRÉSENTATION DES MODÈLES CINÉTIQUES	153
1.1.	<i>Abréviations utilisées</i>	153
1.2.	<i>Hypothèses et simplifications utilisées</i>	154
1.3.	<i>Domaine de validité des modèles proposés</i>	156
2.	ÉQUILIBRES THERMODYNAMIQUES.....	156
2.1.	<i>Réaction d'isomérisation des oléfines</i>	156
2.2.	<i>Réaction de recombinaison</i>	158
3.	SCHÉMA CINÉTIQUE DU MODÈLE MONOSITE	160
3.1.	<i>Schéma réactionnel du modèle monosite</i>	161
3.2.	<i>Bilan de population de sites</i>	161
3.3.	<i>Équations cinétiques du modèle monosite</i>	162
3.3.1.	Réaction d'hydrogénation des oléfines.....	162
3.3.2.	Réaction de désulfuration	162
3.3.3.	Système d'équations différentielles à résoudre.....	163
4.	SCHÉMA CINÉTIQUE DU MODÈLE BISITE.....	164
4.1.	<i>Schéma réactionnel du modèle bisite</i>	164
4.2.	<i>Bilan de population des sites</i>	166
4.3.	<i>Équations cinétiques du modèle bisite</i>	166
4.3.1.	Site π	166
4.3.2.	Site σ	167
4.3.3.	Système d'équations différentielles à résoudre.....	167
5.	ESTIMATION DES PARAMÈTRES.....	168
6.	RÉSULTATS DES MODÈLES CINÉTIQUES TESTÉS	170
6.1.	<i>Résultats du modèle monosite</i>	170
6.2.	<i>Résultats du modèle bisite</i>	176
	CONCLUSIONS.....	183
CONCLUSION GÉNÉRALE		185
ANNEXES		191
	ANNEXE A : ÉTUDE DU RÉGIME DIFFUSIONNEL	193
A.1	<i>Introduction</i>	193
A.2	<i>Méthodologie suivie</i>	194
A.2.1	Approche expérimentale classique	194
A.2.2	Chargement et conditions opératoires	196
A.3	<i>Résultats</i>	198
A.3.1	Activités hydrodésulfurante et hydrogénante.	198
A.3.2	Sélectivité.....	200
A.3.3	Recombinaison des oléfines avec l'hydrogène sulfuré.....	200
A.4	<i>Exploitation des résultats expérimentaux</i>	201
A.4.1	Calcul des énergies d'activation.....	201
A.4.2	Calcul du critère de Weisz.....	204
A.5	<i>Conclusions</i>	206

ANNEXE B: DESCRIPTION DE L'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE ENTRE LES OLÉFINES ET LES MERCAPTANS	207
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	211

Remerciements

Cette thèse a été réalisée à l'IFP-Lyon au sein de la Direction « Conception Modélisation Procédés » et du département « Réactions et Modélisation de Réacteurs », en collaboration avec l'IRCELYON (Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de LYON).

Je tiens tout d'abord à remercier Sophie Jullian, Luc Nougier et Jean-François Joly pour m'avoir accueilli à l'IFP durant ces trois années.

Que serait une thèse sans un directeur de thèse? Pour ma part j'ai eu l'immense honneur/bonheur de travailler sous la direction de Michel Vrinat, Directeur de Recherches à l'IRCELYON, qui tout au long de ses trois années m'a tant apporté par sa présence et son intérêt pour mon travail. Je tiens à le remercier très chaleureusement de m'avoir fait part de son temps, de son savoir scientifique et littéraire (l'orthographe de quel que/quelque n'a plus de secret pour moi!) et de m'avoir guidé dans ce sujet avec tant de passion.

Nathalie Marchal a été à l'origine de ce sujet de thèse. Je la remercie pour m'avoir confié ce travail et m'avoir mis sur les rails. Je n'oublierai jamais sa disponibilité et nos nombreuses discussions et ce, malgré ses nouvelles fonctions.

Hugues Dulot a repris la promotion de ce sujet. Je le remercie pour m'avoir encadré au quotidien et avoir fait preuve de tant de patience. Merci d'avoir été si présent et tout particulièrement pour la partie de programmation informatique...Ce fut un réel plaisir d'apprendre à tes côtés.

Je voudrais remercier Mademoiselle Sylvette Brunet et Monsieur Patrick Da Costa qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail, Monsieur Slavik Kasztelan qui a bien voulu être examinateur ainsi que Monsieur Daniel Bianchi qui m'a fait l'honneur d'être président du jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel de l'IFP et de l'IRCELYON qui ont contribué à ce travail et en particuliers:

Thierry Danzo qui m'a formée sur les unités pilotes d'hydrotraitement et qui m'a appris avec patience et rigueur comment devenir autonome sur mon unité. Je le remercie infiniment pour toutes les pompes et les fûts qu'il m'a aidé à changer à des horaires pas forcément idéaux...

Un grand merci également à l'ensemble des techniciens de jour et des postés qui m'ont aidée à opérer "la 828" dans la bonne humeur et tout particulièrement à "maman" et son équipe...

Je voudrais remercier Marie Chauve, qui a été ma toute première stagiaire. J'espère lui avoir appris un peu pendant ces quelques mois, en tout cas cette expérience a été très enrichissante pour moi et j'espère ne pas t'avoir traumatisé Marie!

Merci aux personnes du laboratoire de chromatographie en phase gaz, qui m'ont aidé à caractériser mes produits: Fabrice Bertoncini, Annie Ducrozet, Sophie Henon, Nicolas Brodusch...

Je voudrais remercier Élodie Devers et Alain Forestière pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour nos nombreuses discussions.

Je n'oublierai pas de si tôt toutes les personnes que j'ai pu côtoyer quotidiennement, ingénieurs, techniciens ou thésards, qu'ils soient encore à présents ou partis vers d'autres horizons:

- Christophe Geantet, Dorothée et Céline qui m'ont toujours très bien accueilli à l'IRCELYON;
- Ana la meilleure collègue de bureau qu'on puisse avoir et auprès de qui j'ai beaucoup progressé en portugais, merci Ana pour tous ces bons moments passés ensemble;
- Katell, Marios, Maxime et Sébastien: les "anciens" grâce à qui il y avait toujours une ambiance folle à midi...
- Amine, Chehra, Emilie, Luc et Reda avec qui j'ai fait des milliers de km avec l'ADIFP et avec qui j'ai découvert le talentueux Jorge Cham qui devrait être le mentor de tout bon thésard qui se respecte...
- Vania, Samy, Stéphanie et Jonathan pour notre fabuleuse collocation lors de la semaine de formation sur les côtes anglaises
- Victor, Joana et Ricardo, Bertrand, Julien, Simon, Ghislain, Pierre, Javad, Cristina, Jörg, Nadège, Philippe (le tour du lac du Bourget à vélo? même pas peur...), Jean-Louis, Elena (je te promets que je te donnerai ma jolie robe d'Halloween si tu es sage!), Caroline (avec qui je partage ma passion pour le shopping londonien!), Karima, Mathieu (tu as eu une colloc IFP, tu vis avec une IFP....tu es un IFP!), PA et JP (pour leur atelier bière et leurs apéros si sympa au Nin-kasi)... J'ai partagé avec tout ce petit monde IFP-ien tant de bons moments au cours de ces trois ans...
- Nathalie (c'est mignon un chat sauvage...), Gonçalo (je te promets les sushis chez Fifi, j'arrête...) et Helena (The winner takes it all...) qui ont toujours été si gentils avec moi et avec qui j'ai traversé les sales moments de ma thèse, merci merci merci...
- Boula et Steph qui se sont laissés entre autre travestir pour mon petit plaisir!
- Patte Folle...évidemment

Et il y a eu aussi mon entourage et mes amis qui ont joué un rôle essentiel dans les moments les moins faciles de ma thèse, je pense notamment à

- Mes parents si attentionnés, ma formidable frangine (et mon beau-frère préféré!)
- Anne et mon petit Gibus (le jeudi soir c'est sacré!!)
- Comment oublier ma si chère Sophie qui est toujours là depuis plus de 15 ans déjà?
- Pauline et nos soirées "Ile de la Tentation"
- Virginie, Rabih et l'ensemble de la GP2Team
- Les "nancéens": Marc, Eric S (merci de m'avoir coachée la veille de la soutenance), ma bande de truites...
- Cédric, Christiane et Vivi, Marie et Manu, Audrey et la gendarmerie de Crémieu!

Ma responsable de DEA m'avait dit avant que je débute ce travail: "Une thèse c'est comme une longue traversée du désert avec des hauts mais aussi beaucoup de bas. La clé de la réussite c'est d'être bien entourée, tant sur ton lieu de travail qu'à l'extérieur...". A l'heure de faire le bilan de ces trois années, je mesure pleinement la véracité de ses propos et je me rends compte à quel point il est difficile de faire la liste exhaustive de tous ceux qui m'ont apporté leur aide tant sur le plan technique et que sur le plan moral...

Merci à tous.

Introduction

Dans une société se sentant de plus en plus concernée par l'écologie mais qui paradoxalement, ne peut pas envisager de se passer de l'utilisation de véhicules personnels, les lois se multiplient afin de préserver l'environnement. Les pétroliers et le monde scientifique se sont interrogés sur les origines de la pollution due aux carburants automobiles pour trouver des innovations technologiques permettant d'approcher le fameux "soufre zéro". Le challenge est de diminuer les émissions de SO_x et de NO_x dans l'atmosphère, tout en continuant à fournir une essence de qualité, c'est-à-dire à fort indice d'octane. Cet objectif s'est traduit au fil des années, par le développement de nouveaux catalyseurs de raffinage ainsi que de nouveaux procédés de traitement des coupes pétrolières.

La majorité du soufre provenant des essences de FCC, ce travail se propose d'étudier la cinétique des réactions mises en jeu lors de l'hydrotraitement de cette coupe pétrolière.

Les travaux antérieurs ont montré à quel point le système réactionnel était complexe et les différentes interprétations des résultats expérimentaux soulignent que malgré les avancés technologiques en matière d'analyses et de caractérisation des catalyseurs, la nature des sites actifs et la compétition entre les différentes réactions restent encore des domaines sujets à controverses.

Ce travail se propose de revisiter les réactions clés mises en jeu lors de l'hydrotraitement sélectif des essences craquées, à savoir l'hydrogénation des oléfines, l'hydrodésulfuration des composés soufrés et la recombinaison entre les oléfines et l'hydrogène sulfuré. Pour cela, une approche expérimentale, proche des conditions opératoires industrielles, via des molécules modèles a été retenue. Dans le but de tenter de mieux comprendre les mécanismes réactionnels et la nature des sites actifs présents sur le catalyseur utilisé, une discrimination des voies cinétiques a été réalisée à la fin de ce travail par modélisation.

Le premier chapitre de ce document décrit quelques concepts généraux sur la composition des coupes pétrolières et les processus de raffinage du pétrole. Un intérêt particulier est accordé à la description des procédés de désulfuration et tout particulièrement les procédés d'hydrotraitement.

Une étude bibliographique sur les catalyseurs d'hydrotraitement promus ou non ainsi que la nature des sites actifs est présentée dans le deuxième chapitre. La seconde partie de cet état de l'art concerne la réactivité des composés soufrés et des oléfines, seuls ou en compétition, en présence ou non de composés inhibiteurs. Pour finir, une synthèse des principales études cinétiques réalisées est présentée succinctement.

Le troisième chapitre présente l'outil expérimental qui a été mis au point au cours de ce travail. Il s'agit d'un réacteur pilote à lit fixe permettant de travailler sous pression et température. Ce type de réacteur permet de se rapprocher des conditions opératoires industrielles.

Le quatrième chapitre traite de l'impact de l'hydrogène sulfuré sur les réactions d'hydrodésulfuration du 3-méthylthiophène et sur l'hydrogénation de l'hexène-1. Ces deux molécules ont été retenues comme étant représentatives des essences de FCC. L'influence de la nature des oléfines (linéaires ou ramifiées) a été également étudiée en remplaçant l'hexène-1 par du 2,3-diméthyl-butène-2. Les réactions de recombinaison entre les oléfines et l'hydrogène sulfuré ont fait l'objet d'une attention toute particulière, dans la mesure où à l'heure de l'objectif "zéro soufre", les derniers ppm de soufre en sortie de l'hydrotraitement sont des produits de recombinaison. Ce chapitre s'est également focalisé sur l'impact de l'hydrogène sulfuré sur la sélectivité hydrodésulfuration/hydrogénation des oléfines (HDS/HYD).

Le cinquième chapitre aborde l'impact de différentes molécules naturellement présentes lors de l'hydrotraitement des essences de FCC telles que des composés azotés (pyridine, pipéridine), des composés aromatiques (xylènes), l'hydrogène et le monoxyde de carbone. Le but de ce chapitre est de tenter de mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu ainsi que le nombre de types de sites actifs présents sur le catalyseur.

La modélisation cinétique des réactions étudiées fait l'objet du dernier chapitre. Les différents travaux de la littérature portant sur l'étude cinétique des réactions d'hydrotraitement et de leurs compétitions et inhibitions mutuelles ont servi de base pour établir les schémas réactionnels utilisés. Le modèle cinétique développé dans ce travail est tout d'abord décrit puis les résultats obtenus après optimisation du système sont présentés.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1. Généralités

1.1. Demande pétrolière

La part du pétrole au sein de la demande mondiale de combustibles est très largement majoritaire devant les autres sources d'après l'Agence Internationale de l'Energie, puisque la principale utilisation des combustibles est destinée aux moyens de transport. Cette forte demande en pétrole tend à persister puisqu'une croissance de 1.3 % par an a été prédite entre 2005 et 2030 (Figure 1) [1].

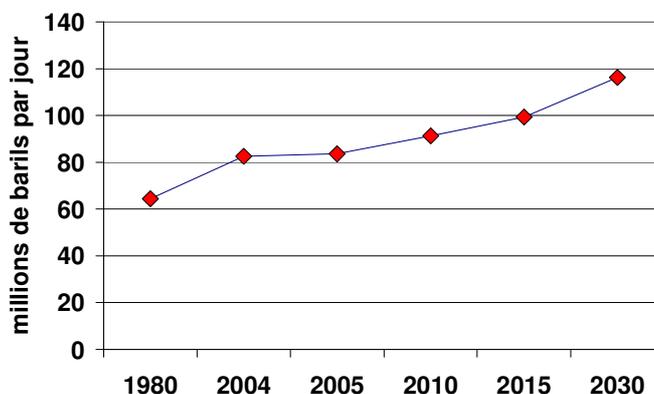


Figure 1: Évolution de la demande mondiale de pétrole en millions de barils par jour [2]

Le raffinage a pour objectif de transformer des pétroles bruts d'origine et de composition diverses (Figure 2) en produits pétroliers valorisables. Les propriétés physico-chimiques, dont la densité, la teneur en soufre, en azote, et en métaux, dépendent de l'origine du pétrole brut. Chaque coupe pétrolière est caractérisée par un intervalle de distillation, exprimé en température normale d'ébullition ou en nombre d'atomes de carbone.

On distingue généralement trois familles de coupes : les produits légers, les produits intermédiaires et les produits lourds. Les produits légers regroupent le naphta, l'essence et le GPL (gaz de pétrole liquéfié), les produits intermédiaires sont le gazole, le fuel-oil domestique ainsi que le kérosène tandis que les produits lourds rassemblent les bitumes, les fuels lourds, les huiles de bases, les cires et les paraffines. Depuis les chocs pétroliers des années 70, la de-

mande pétrolière mondiale s'oriente de plus en plus vers des produits légers et intermédiaires, très demandés pour la fabrication de carburants (Figure 3). Pour suivre l'évolution du marché contraire à la composition des bruts, les produits lourds sont transformés en produits légers au moyen de procédés de conversion tels que l'hydrocraquage, le craquage catalytique (Fluid Catalytic Cracking), la viscoréduction ou la cokéfaction.

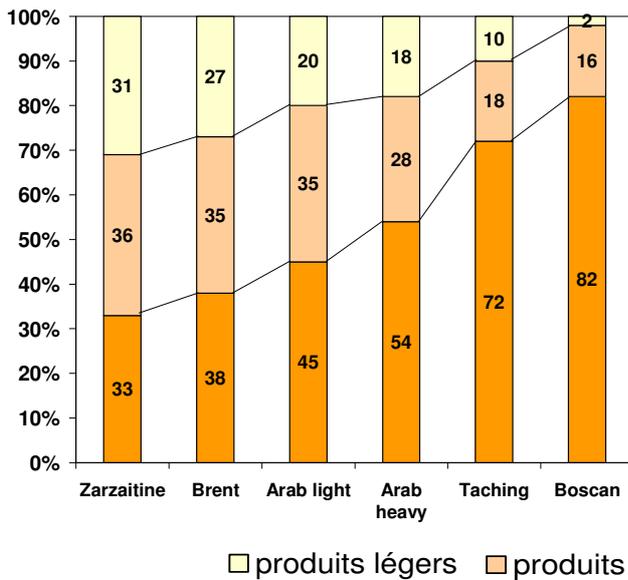


Figure 2: Composition de différents pétroles bruts (% poids) [2]

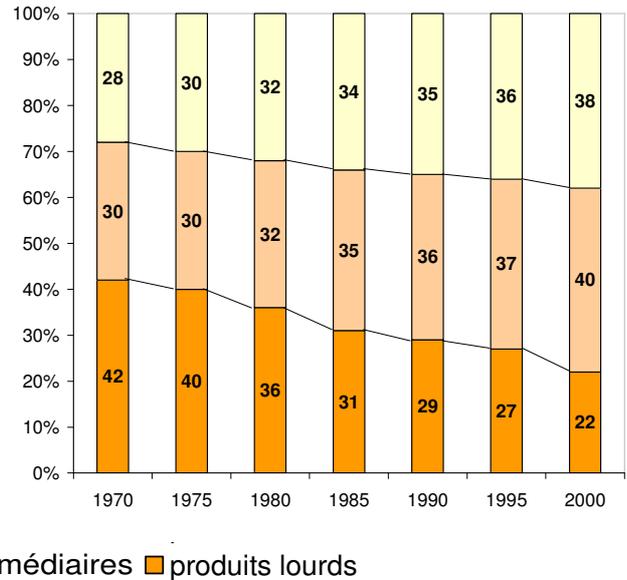


Figure 3: Évolution de la demande mondiale (% poids) [2]

1.2. Contexte environnemental

La pollution atmosphérique citadine est due en grande partie aux gaz d'échappement des nombreux véhicules en circulation qui produisent des composés azotés de type NO_x , ainsi que des composés soufrés SO_x . Les gaz d'échappement sont normalement traités par les pots catalytiques. Cependant les SO_x , produits à partir des composés soufrés contenus dans les carburants sont des poisons des catalyseurs nobles utilisés dans les pots catalytiques [3]. Les composés soufrés s'oxydent en sulfates qui se fixent sur les métaux nobles de manière irréversible, empêchant le traitement normal des effluents contenant des NO_x . Afin de limiter ce problème, les normes pour les carburants en matière de teneur en soufre ne cessent de se durcir globalement dans le monde [4]. Par exemple, la directive européenne EN228 (Tableau 1) montre que la teneur maximum autorisée en soufre dans l'essence sans plomb 95 sera divisée par 50 en 10 ans.

Tableau 1: Directive européenne 2003/17/CE du 3 Mars 2003 (spécifications EN228)

	1998	2000	2005	2009
Soufre (ppm)	500	150	50 (10*)	10
Benzène (% vol.)	5	1	1	1
Aromatiques (% vol.)	-	42	35	35
Oléfines (% vol.)	-	18	18	18
Oxygène (% mass.)	2.8	2.7	2.7	2.7
Plomb (g/L)	0.0013	0	0	0

*obligation de commercialiser de l'essence 10 ppm dans les pays membres "sur une base géographique judicieusement équilibrée"

Pour répondre à la sévèrisation des spécifications, les raffineurs se voient dans l'obligation d'éliminer le soufre naturellement présent dans les coupes pétrolières.

1.3. Origine du soufre dans le pool essence

L'essentiel du soufre présent dans l'essence a pour origine une coupe issue du FCC. Ainsi, bien qu'elle ne représente que 40% en volume du pool (Figure 4), cette fraction contribue à hauteur de 90% à la teneur en soufre globale (Figure 5). C'est pourquoi le traitement des essences de FCC est incontournable pour satisfaire aux spécifications soufre. Cependant, lorsque les raffineries possèdent un prétraitement de type hydrocraquage doux en amont de l'unité de FCC la teneur en soufre diminue et la contribution en soufre total des essences de FCC tombe à 40-50% [3]. Dans tous les cas, la coupe issue du FCC fournit une quantité de soufre très importante.

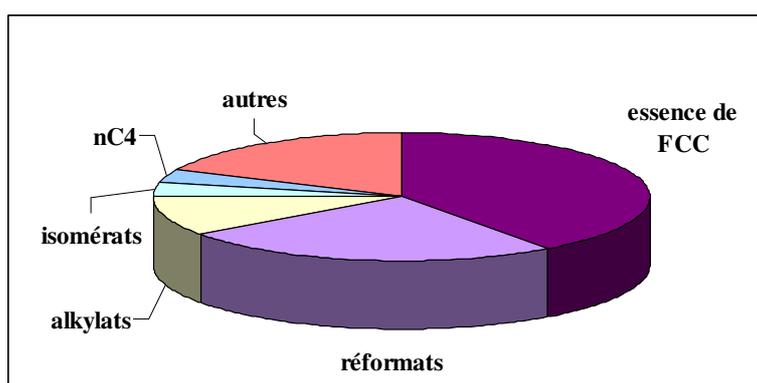


Figure 4: Composition volumique moyenne du pool essence

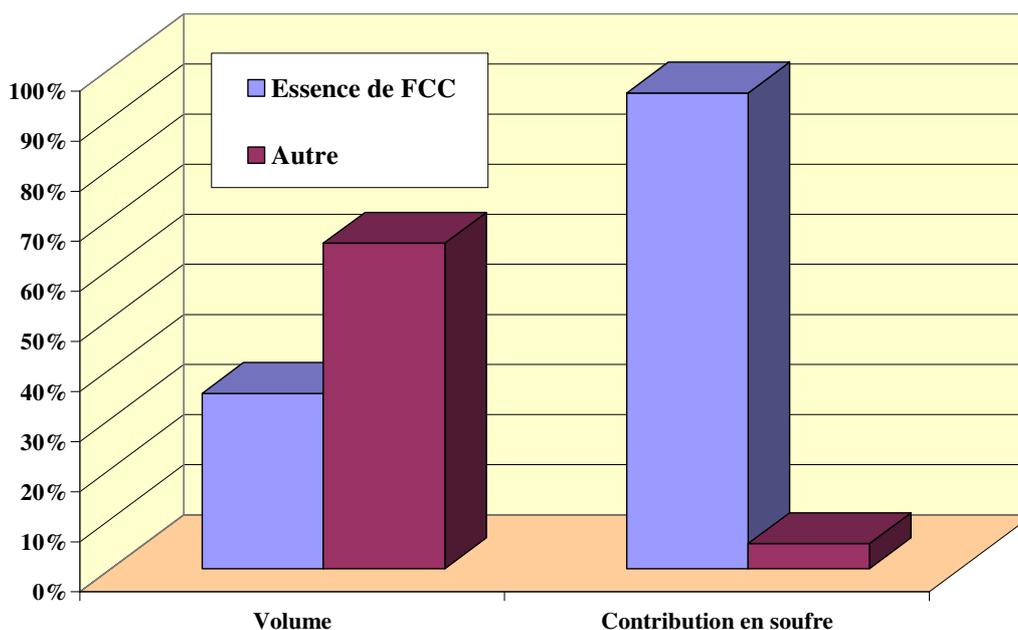


Figure 5: Composition d'un pool essence type des Etats Unis avant 2005

1.4. Composition d'une essence de FCC

Globalement, les essences issues du FCC, quelles que soient l'origine du brut et les conditions opératoires de l'unité de FCC, ont des compositions similaires en hydrocarbures et en composés soufrés et ne diffèrent que par leur teneur en soufre et leur point de coupe final.

Classiquement les constituants d'une essence de FCC [4, 5] sont:

- les paraffines et isoparaffines (~30% pds) et naphthènes (~10% pds)
- les oléfines (~20 à 40% pds) et les dioléfines (1 à 2% pds)
- les composés aromatiques (~20 à 40% pds)
- des impuretés soufrées (500 à 5000 ppm poids S) et azotées (de l'ordre de 50 à 150 ppm poids N environ)

Les composés soufrés présents dans les essences de FCC sont majoritairement de type thiophéniques ou benzothiophéniques (en fonction du point de coupe final de l'essence). Ces types de composés soufrés sont relativement peu réfractaires aux procédés classiques d'hydrotraitement. Les molécules soufrées majoritairement présentes sont le thiophène et ses dérivés méthylés courts (C1 à C4-Thiophène). Quelques ppm poids de soufre se trouvent sous forme de

mercaptans et de sulfures (de l'ordre de 10 à 30 ppm poids). Les mercaptans sont les produits primaires de la recombinaison (addition de l' H_2S sur les oléfines) et les sulfures les produits secondaires résultant de l'addition des mercaptans sur les oléfines, en effet lors du procédé de FCC, le craquage des composés thiophéniques et benzothiophéniques ne permet pas d'obtenir des mercaptans par ouverture de cycle ni des sulfures [6, 7]. La teneur en soufre total de l'essence dépend de la teneur en soufre de la charge traitée dans le FCC et des points de coupes de la fraction essence [4, 5].

Les variations de compositions sont liées principalement aux points de coupe de la fraction essence (Europe: 160 °C, USA: 210 °C). Quand le point de coupe final de l'essence est bas, les oléfines sont majoritaires. Quand le point de coupe est élevé, ce sont les aromatiques qui deviennent majoritaires. De plus, lorsque le point de coupe augmente, les teneurs en impuretés telles que le soufre et l'azote augmentent et des composés soufrés comme le benzothiophène et ses dérivés (méthylbenzothiophènes, dibenzothiophènes) deviennent présents dans la coupe essence.

L'indice d'octane mesure la résistance à l'auto-allumage de l'essence utilisée dans un moteur à allumage commandé. On dit qu'un carburant a un indice d'octane de 95 par exemple, lorsque celui-ci se comporte, au point de vue auto-allumage, comme un mélange de 95% d'iso-octane qui ne détone pas (son indice est de 100 par définition) et de 5% d'heptane, qui lui est très détonant (son indice est de 0 par définition).

Parmi les composés oléfiniques, les oléfines ramifiées sont majoritaires par rapport aux oléfines linéaires et cycliques. Les oléfines contribuent à l'indice d'octane, mais il s'agit de composés sensibles à l'hydrogénation. Il faut donc apporter une attention toute particulière afin de ne pas les transformer lors des étapes d'hydrotraitement. Les essences de craquage catalytique contiennent également des composés hautement insaturés de type dioléfiniques (1 à 2% pds) qui sont susceptibles de désactiver le catalyseur d'hydrotraitement suite à la formation de gommes.

2. Les procédés industriels de désulfuration

De nombreuses solutions ont été développées afin de réduire la teneur en soufre dans les essences de FCC, telles que l'adsorption réactive sur solide poreux sous hydrogène à haute température (procédé S-Zorb Phillips Petroleum), l'adsorption sélective sans H_2 à température ambiante (procédé SARS), l'extraction liquide-liquide, l'oxydation, la séparation par membrane [8, 9]. Bien que tous ces procédés revendiquent une meilleure désulfuration et un coût de fonctionnement très bas, industriellement ce sont les procédés d'hydrotraitement qui se sont imposés: l'hydrodésulfuration conventionnelle (OCTGain d'Exxon Mobil, ISAL d'UOP) et surtout l'hydrodésulfuration sélective (Selectfining d'UOP-Intevap, SCANfining d'Exxon Mobil, Prime G+ d'Axens, CD *Hydro* + CD *HDS* de CD Tech) [4, 10].

2.1. L'hydrotraitement des essences

L'intérêt majeur de l'hydrotraitement est d'ajuster la qualité des produits distribués par l'industrie pétrolière aux spécifications, et tout particulièrement celles des carburants. L'hydrotraitement est un procédé de raffinage qui permet l'élimination des hétéroatomes (S, O, N) en présence d'hydrogène et d'un catalyseur, à plus ou moins haute température et pression selon les caractéristiques des charges à traiter et la qualité du produit désirée. Les procédés d'hydrotraitement se situent à tous niveaux de la raffinerie, aussi bien pour le traitement des différentes coupes issues de la distillation directe que pour la valorisation des coupes lourdes en coupes plus légères (Figure 6, Figure 7). L'hydrodésulfuration des coupes pétrolières (réaction qui nous intéressera plus particulièrement au cours de ce travail) est la transformation des composés soufrés en hydrocarbures et en sulfure d'hydrogène.

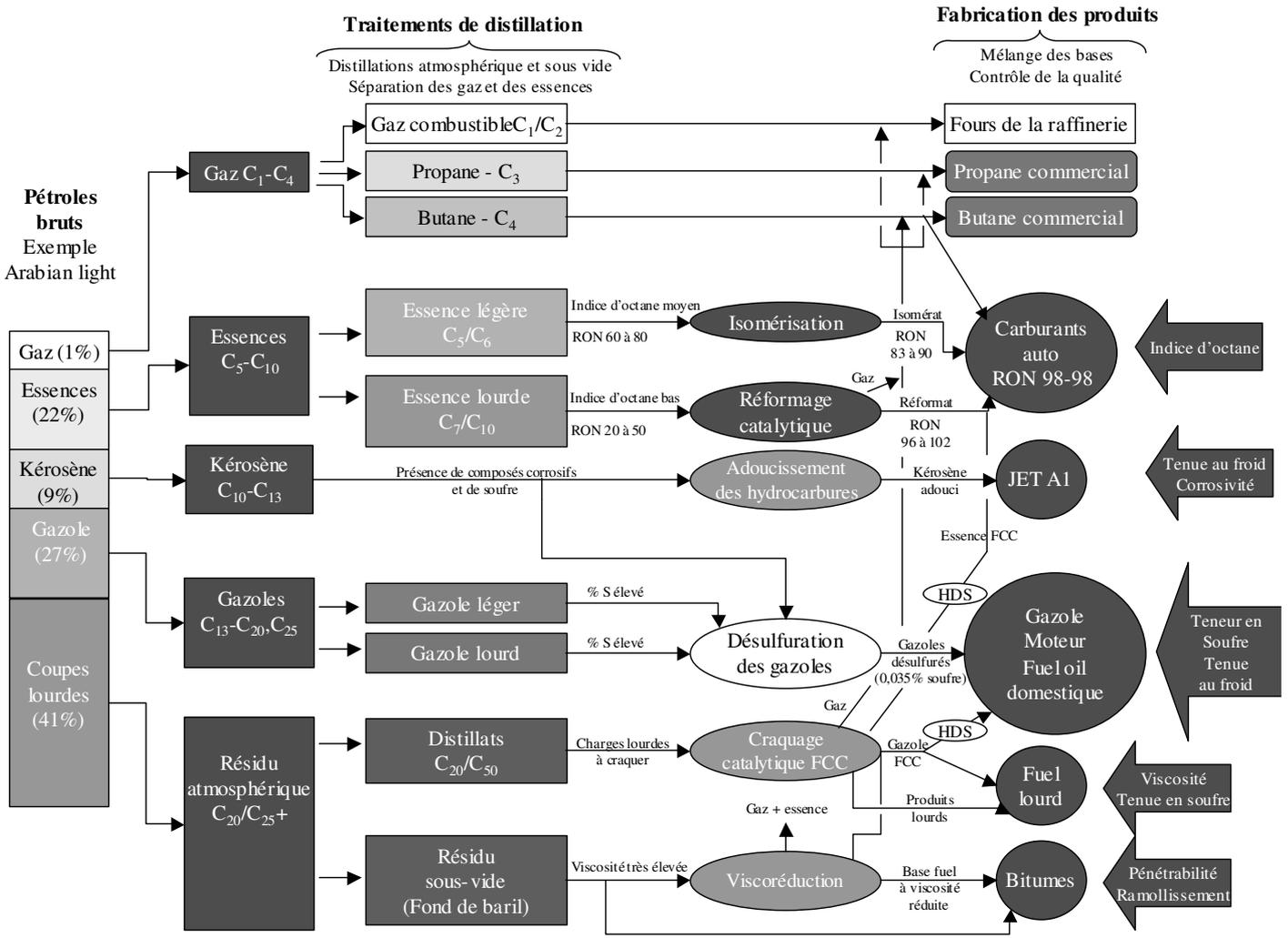


Figure 6: Schéma du raffinage d'un pétrole brut orienté pour le marché essences

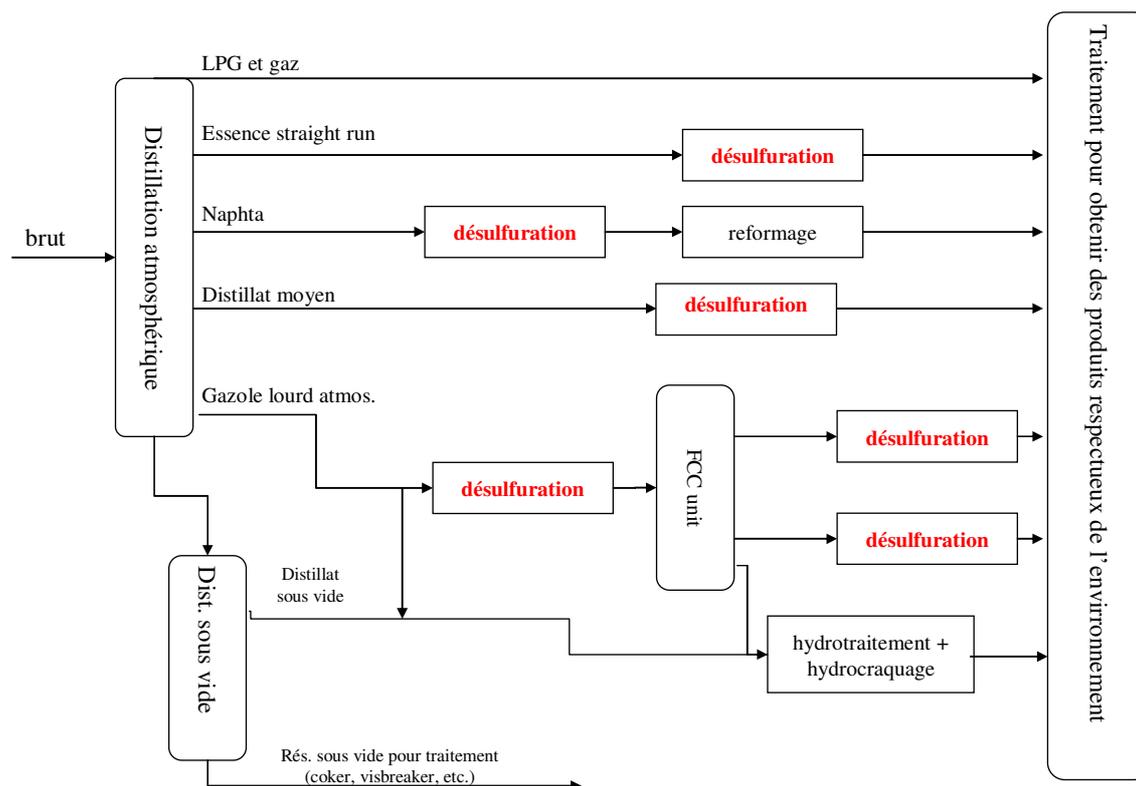


Figure 7 : Carte simplifiée par la localisation possible des unités de désulfuration dans une raffinerie

Les unités industrielles d'hydrotraitement utilisent essentiellement des réacteurs à lit fixe. Les catalyseurs d'hydrotraitement sont pour la plupart des sulfures de métaux de transition supportés sur alumine (CoMo, NiMo, NiW). L'alumine de haute pureté est généralement utilisée comme support pour son bon rapport surface BET/prix et sa grande résistance mécanique. De plus, l'alumine est régénérable (contrairement au carbone) et est généralement peu acide [11].

La composition classique de ces catalyseurs correspond à une teneur massique en oxyde de cobalt ou de nickel comprise entre 1 et 4%, en oxyde de molybdène entre 8 et 16% et en oxyde de tungstène entre 12 et 25%. La phase active de ce type de catalyseurs est la phase sulfure, c'est pourquoi tous ces catalyseurs subissent une étape de sulfuration in ou ex-situ pour les rendre actifs [12]. Le choix des métaux de la phase active dépend de l'application. Dans le cas de l'hydrodésulfuration des essences de FCC, le rapport entre l'activité en hydrotraitement et la sélectivité (hydrodésulfuration des composés soufrés/hydrogénation des oléfines) désirées vont orienter le choix du catalyseur. Les catalyseurs à base de CoMo sont

d'excellents catalyseurs d'hydrodésulfuration alors que les catalyseurs à base de NiMo quant à eux, sont très actifs en hydrogénation et hydrodésazotation [12] et sont donc utilisés pour des charges plus réfractaires ou plus azotées.

Les conditions opératoires (pression, température, temps de contact, débit relatif d'hydrogène) sont très variables et dépendent de la coupe pétrolière traitée et des produits attendus.

2.2. Les différents procédés d'hydrodésulfuration sélective

2.2.1. SCANfining (Exxon Mobil)

SCANfining d'Exxon Mobil est un procédé d'hydrodésulfuration sélective. L'alimentation (essence de FCC et hydrogène) entre dans le saturateur de dioléfines pour convertir les dioléfines afin d'éviter la production de gommes dans le four et le réacteur. Les effluents du saturateur sont chauffés et vaporisés puis traversent un réacteur de désulfuration à lit fixe rempli de catalyseur CoMo sur alumine (RT-225, développé conjointement par Exxon Mobil et Albemarle). En sortie de ce réacteur, l'effluent est refroidi pour condenser l'essence désulfurée et la séparer des composés légers dont l' H_2S . En 2002, la technologie SCANfining était conçue pour désulfurer les essences à 30 ppm. Afin de respecter les nouvelles normes (< 10 ppm), un couplage de ce procédé au procédé EXOMER (Extraction Of MERcaptan) est proposé [13]. Le procédé EXOMER permet d'extraire les mercaptans encore présents dans les essences de FCC par extraction liquide-liquide.

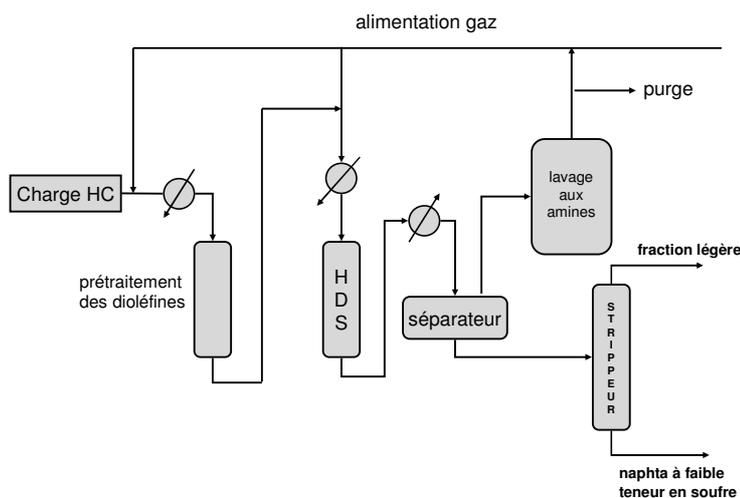


Figure 8: Procédé SCANfining d'Exxon Mobil [4]

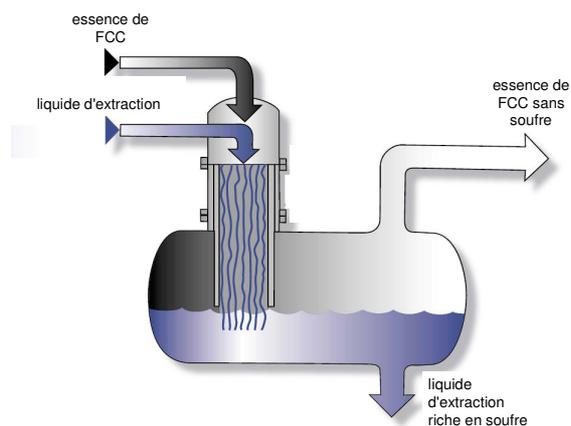


Figure 9: Mélangeur FIBER-FILM du procédé EXOMER. D'après [14]

2.2.2. La distillation catalytique (CD Tech)

Afin d'éviter une perte d'octane importante lors de la désulfuration poussée, l'essence de FCC peut être fractionnée par distillation avant l'étape de désulfuration et chaque fraction peut alors être désulfurée dans des conditions adaptées [15]. Cette distillation est d'autant plus intéressante que les oléfines sont principalement concentrées dans les fractions ayant un point d'ébullition bas alors que les composés soufrés sont principalement présents dans les fractions de haut point d'ébullition. Le procédé CDHDS de la société CD Tech allie distillation catalytique et hydrodésulfuration dans un même réacteur (Figure 10). Cette combinaison permet d'effectuer une désulfuration poussée jusqu'à 90% tout en ayant une perte en octane faible (moins de 1). La fraction des oléfines légères est désulfurée à des températures plus basses que les fractions plus lourdes, ce qui permet de minimiser la saturation des oléfines légères. La séparation des zones de désulfuration permet également d'éviter dans une certaine mesure la formation de mercaptans : en effet, en bas de la colonne, où la température est suffisamment élevée pour que la recombinaison soit favorisée par la cinétique, il n'y a pas d'hydrogène sulfuré grâce au stripage d' H_2 et peu d'oléfinés légères. Ce procédé fonctionne autour de 17 bars.

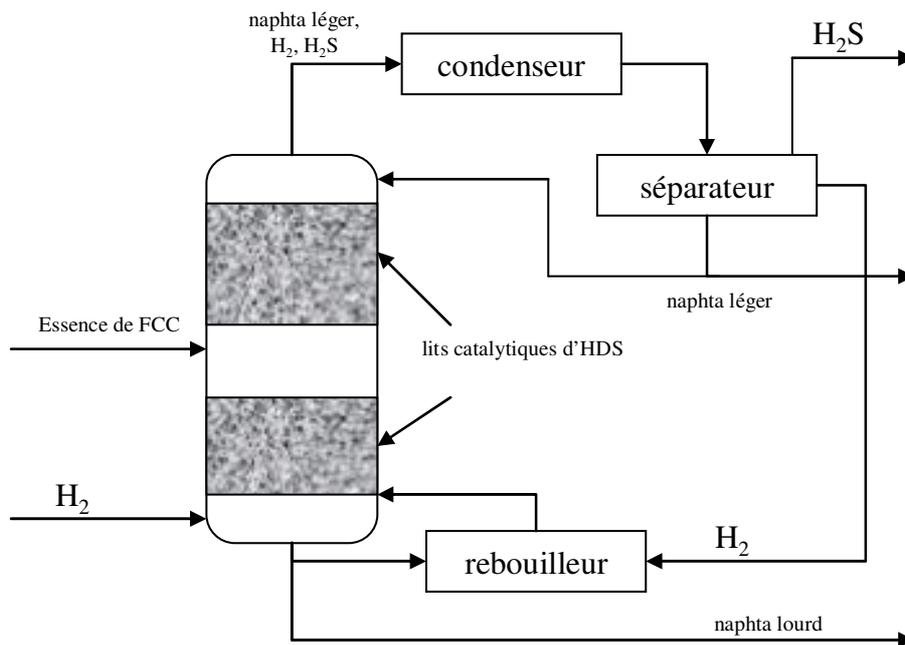


Figure 10: Procédé de distillation catalytique (CD Tech). D'après [15]

2.2.3. Prime G+ (Axens)

Industriellement, c'est le procédé Prime-G+ d'Axens qui s'est imposé avec 150 unités licenciées dans le monde en 2008. Ce procédé est décrit par la Figure 11. Il débute par un hydrotraitement en lit fixe qui permet une hydrogénation sélective des dioléfines (Selective Hydrogenation Unit) et un alourdissement des mercaptans. Une séparation est ensuite effectuée afin d'obtenir une fraction légère dépourvue de soufre (LCN), destinée au pool essence ou aux unités d'alkylation, et une fraction plus lourde (HCN) qui est désulfurée sélectivement [16] grâce à des réacteurs chargés de catalyseurs spécifiques.

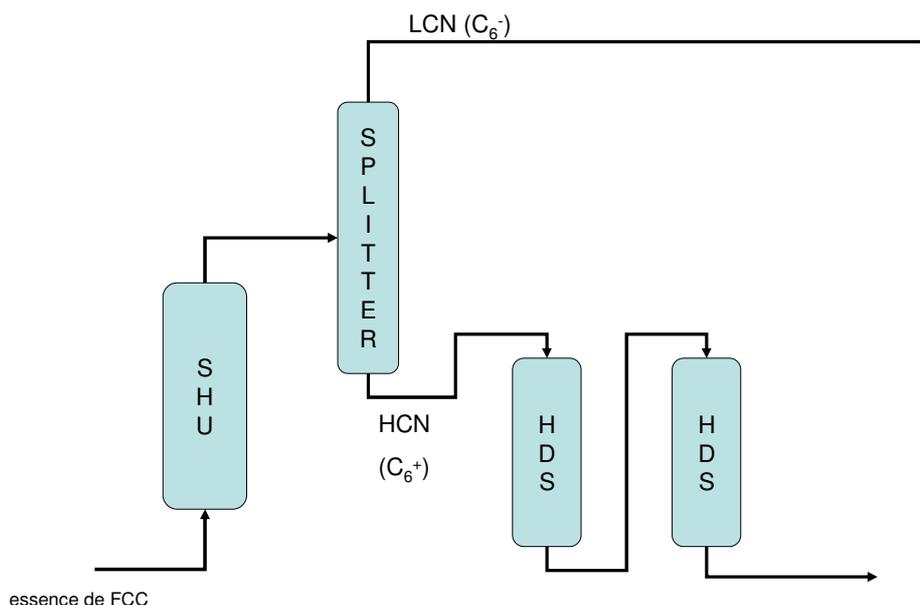


Figure 11: Procédé Prime G+ (Axens)

Une compréhension fine des mécanismes mis en jeu lors de l'hydrotraitement et des réactivités des différentes espèces est essentielle pour espérer optimiser les procédés d'hydrotraitement, d'autant plus que dans le cas des procédés sélectifs un hydrotraitement trop poussé dégrade la coupe. La sélectivité observée (hydrodésulfuration/hydrogénation des oléfines) a conduit les chercheurs à s'interroger sur la nature des sites actifs: existe-t-il un site unique effectuant les deux types de réactions ou bien plusieurs sites spécifiques à chaque type de réaction? Le chapitre suivant montrera, par une analyse de la bibliographie, la complexité de cette question.

CHAPITRE 1: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre présente l'état de l'art concernant les catalyseurs d'hydrotraitement (en particuliers les catalyseurs de type CoMo) et la nature de leurs sites actifs ainsi que les études cinétiques réalisées en hydrodésulfuration (HDS) et en hydrogénation (HYD) des oléfines (sur molécules modèles ou sur charge réelle) avec ou sans ajout d'inhibiteur. Un intérêt particulier sera porté à l'impact de l'hydrogène sulfuré sur les réactions d' HDS et d'HYD. Dans une dernière partie, les principaux modèles cinétiques développés dans la littérature seront présentés.

1. Catalyseurs d'hydrotraitement / Nature des sites actifs

Lors de l'hydrotraitement des essences, plusieurs types de réactions ont lieu:

- l'hydrodésulfuration des composés soufrés qui peut faire intervenir des réactions d'hydrogénation, des réactions d'hydrogénolyse et des réactions d'isomérisation,
- l'hydrogénation et l'isomérisation squelettale des hydrocarbures insaturés tels que les dioléfines et les oléfines; les conditions opératoires lors de l'hydrodésulfuration des essences étant trop douces pour permettre l'hydrogénation des aromatiques,
- la recombinaison entre l'hydrogène sulfuré et les oléfines pour former des mercaptans.

Compte tenu de la concentration en composés soufrés du milieu réactionnel, il est nécessaire d'utiliser des catalyseurs thio-résistants, c'est pourquoi les sulfures de métaux de transition (souvent à base de molybdène) sont généralement préférés.

La nature exacte et le nombre des sites actifs des catalyseurs à base de sulfure de métaux sont l'objet d'un large débat scientifique. L'influence des promoteurs et des supports sur la nature des sites actifs est également mal connue et sujet à controverses.

1.1. Catalyseurs non promus

1.1.1. Origine de l'activité catalytique

Les catalyseurs d'hydrotraitement non promus sont généralement à base de feuillets de sulfure de molybdène MoS_2 . D'après Prins [17], ces feuillets sont orientés de deux manières possibles sur l'alumine : soit parallèlement à la surface "basal bonding", soit perpendiculairement à la surface "edge bonding" (Figure 1- 1).

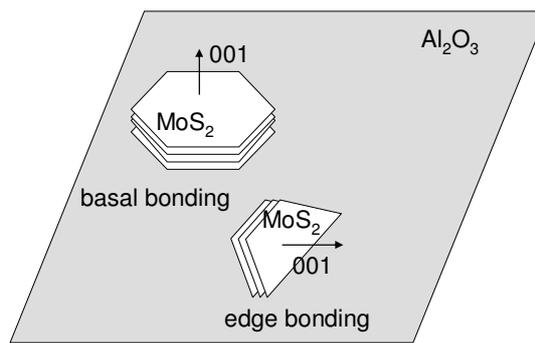
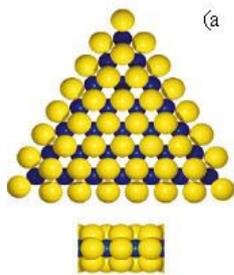
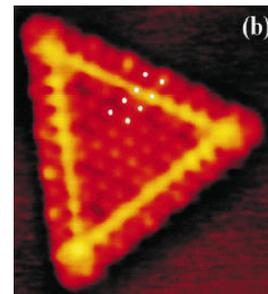


Figure 1- 1: Orientation des feuillets de MoS₂ sur la surface de l'alumine. D'après [17]

La composition de ces structures planes est à l'heure actuelle bien connue, notamment grâce à de nouvelles techniques d'imagerie à l'échelle atomique (Figure 1- 2) [18].



(a) Modèle de cluster triangulaire montrant des atomes de bord de Mo (bleu) et des atomes de bord de soufre (jaune).



(b) Image STM (scanning Tunneling Microscopy) d'un nanocluster monocouche de MoS₂ (48 Å * 53 Å)

Figure 1- 2: Feuillet de MoS₂. D'après [18].

Bachelier et coll. [19] ont étudié l'impact de la teneur en oxyde de molybdène (entre 3 et 21% poids) sur les catalyseurs de type MoS₂ /Al₂O₃. La réactivité d'un mélange composé de thiophène et de propène a montré qu'un maximum d'activité est observé pour 10% d'oxyde de molybdène. La sélectivité hydrogénation/hydrodésulfuration variant avec la teneur en molybdène, les auteurs en déduisent l'existence de deux sites actifs différents dont la distribution serait liée à la teneur en atome de molybdène.

Kasztelan [20] a permis de mieux comprendre l'activité et la nature des sites catalytiques présents sur les catalyseurs MoS₂ en étudiant les réactions d'isomérisation et d'hydrogénation de

diènes (cis-1,3-pentadiène à 50°C et à pression atmosphérique) sur catalyseur MoS₂ non promu. D'après l'auteur, ce sont les ions Mo qui sont actifs pour les réactions considérées. Compte tenu de la structure des cristaux de MoS₂, tous les ions molybdène présents dans ce plan sont identiques. Kasztelan en conclut donc que l'hydrogénation et l'isomérisation sont réalisées par les mêmes ions molybdène, et selon lui, la différenciation des sites catalytiques ne peut pas s'expliquer par des localisations différentes des ions Mo⁴⁺.

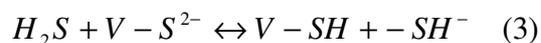
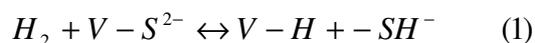
Le concept de dépendance de la nature de la réaction effectuée avec le degré d'insaturation de l'ion métallique a été proposé par Tanaka [21] pour l'hydrogénation des oléfines sur des sulfures : l'hydrogénation serait effectuée par un ion ayant trois insaturations de coordination tandis que l'isomérisation ne nécessiterait que deux insaturations de coordination. Selon cet auteur, c'est l'arrangement des ions sulfures et des lacunes à la surface qui déterminerait la réaction effectuée bien que tous les atomes de Mo soient identiques.

Certains auteurs mettent en avant la compétition souvent observée entre les réactifs et proposent que ceux-ci interagissent avec le même ion Mo⁴⁺ (site unique). D'autres notent que les sélectivités varient souvent différemment lorsque des paramètres de compositions ou de conditions de sulfuration changent et proposent l'existence de sites différents. En avançant une différence de sélectivité selon l'environnement de la molécule adsorbée et donc de l'état de surface de la phase active pendant la réaction, les théories de Kasztelan et de Tanaka se veulent "réconciliatrices" des interprétations de la littérature portant sur la nature des sites actifs en hydrotraitement.

Quel que soit le nombre de sites actifs, il a été largement reconnu que les lacunes en anions S²⁻ au niveau des feuillets de MoS₂ sont responsables de la formation de sites de coordination métalliques insaturés ("coordinatively unsaturated sites" CUS) [12, 22] et que ces derniers sont essentiels pour l'activité des catalyseurs aussi bien en hydrogénation qu'en hydrodésulfuration.

La revue de Breyse et coll.[23] rassemble un certain nombre de travaux relatant le rôle de la phase sulfure pour les catalyseurs de type MoS₂/Al₂O₃. Ainsi, la phase sulfure serait essentielle pour dissocier l'hydrogène hétérolytiquement (1) ou homolytiquement (2) grâce à des sites constitués de vacances et d'ions S²⁻, puis cet hydrogène adsorbé migrerait vers la phase alumine afin d'être stocké. La dissociation de l'hydrogène sulfuré (3) s'effectuerait sur les

même sites que dans le cas de l'hydrogène et ces deux molécules rentreraient en compétition directe.



Toujours selon les mêmes auteurs, en absence de phase sulfure, l'alumine seule n'est pas capable de réaliser la réaction d'hydrogénation alors que la réaction d'isomérisation est possible en partie. A l'inverse, une phase sulfure MoS₂ non supportée adsorbe 2.5 fois moins d'hydrogène que dans le cas d'un catalyseur supporté. Le rôle du support est donc très important même si selon ces auteurs il ne dispose pas de sites actifs permettant hydrogénation ou désulfuration.

1.1.2. Influence de l'empilement

1.1.2.1. Le modèle Rim-Edge

Dans les catalyseurs non promus, les atomes de molybdène sont présents dans des empilements de feuillets MoS₂ maintenus par des forces de Van der Waals [12]. Il a été établi [24] que les réactions d'hydrotraitement sur les catalyseurs non promus s'effectuaient sur des sites associés avec les plans de bord: c'est le modèle "Rim-Edge".

Ce modèle a été développé en étudiant les réactions se produisant à partir du dibenzothiophène sur un catalyseur MoS₂. Selon Daage et Chianelli [24], deux types de sites catalytiques existeraient (Figure 1- 3). Des sites "rim", actifs en hydrodésulfuration et en hydrogénation pour les grandes molécules comme le dibenzothiophène (3 lacunes de soufre), seraient présents au sommet et à la base des multi couches de MoS₂. Les couches contenues entre les extrémités présenteraient des sites "edge", actifs en hydrodésulfuration seulement (une seule lacune de soufre). La concentration des différents sites dépendrait directement de la morphologie des cristaux de MoS₂.

Cependant, ces conclusions sont basées sur l'étude du dibenzothiophène seul et l'encombrement stérique de cette molécule n'est pas pris en compte.

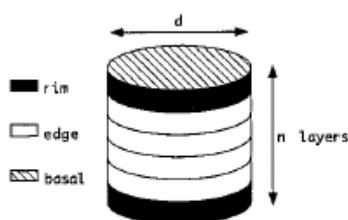


Figure 1- 3: Modèle Rim-Edge d'une particule MoS₂

1.1.2.2. Le degré d'empilement

En maîtrisant la croissance des empilements de cristaux, il paraîtrait donc envisageable de modifier la sélectivité d'un catalyseur, cependant, dans la pratique, il est très difficile de modifier significativement la morphologie d'un catalyseur et notamment son degré d'empilement. L'objectif des travaux de Da Silva [25] était d'étudier l'influence de la hauteur de l'empilement de feuillets de MoS₂ sur l'activité et la sélectivité du système catalytique MoS₂/Al₂O₃ pour des réactions d'hydrogénation, d'hydrodésulfuration et d'hydrodésazotation. Il s'est avéré impossible de faire varier l'empilement, seule la longueur des feuillets a pu être modifiée via la teneur en molybdène et la température de sulfuration. En travaillant sur l'hydrogénation du méthylnaphtalène et l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène, cet auteur a souligné à son tour le rôle prépondérant des atomes de molybdène de bord et de coin dans l'activité catalytique.

En revanche, Hensen et coll. [26] ont réussi à faire varier le degré d'empilement des feuillets de MoS₂ de manière significative: entre 1,4 et 2,7, en faisant varier le support du catalyseur (Tableau 1- 1, Tableau 1- 2). En opposition aux conclusions de Daage et Chianelli, Hensen et coll. ont observé qu'un degré d'empilement plus élevé ne modifiait pas la sélectivité HDS/HYD dans le cas de l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène (DBT) (Tableau 1- 2), car les deux réactions sont favorisées de la même manière avec l'augmentation du degré d'empilement. Ils en concluent que les réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation du DBT se réalisent via une adsorption planaire orientée. Dans le cas de molécules de taille plus petite comme le thiophène (Tableau 1- 1), seule la réaction d'hydrogénation est favorisée par l'augmentation du degré d'empilement. Les différences observées d'empilement et d'activités catalytiques pourraient être dues au changement de support. De plus les fractions d'atomes de mo-

lybdène disponibles à la surface catalytique sont très variables, ce qui rend difficilement interprétable les résultats expérimentaux de ce travail. En effet il a été établi que la quantité des atomes de molybdène est corrélée à l'activité catalytique [19]. Hensen conclut en insistant sur la complexité du système étudié car l'activité du catalyseur dépend de nombreux facteurs dont l'interaction métal-support, la morphologie de la phase MoS₂, le choix du support et la taille des réactifs.

**Tableau 1- 1: Paramètres cinétiques pour l'HDS du thiophène (623K, 1bar)
[d'après [26]]**

	Mo/C	Mo/Al	Mo-NTA/Al	Mo/Si	Mo/ASA
degré d'empilement moyen	-	1.4	1.7	2.7	2.5
fraction d'atomes de Mo disponibles	-	0.49	0.34	0.23	0.3
activité globale d'HDS (h ⁻¹)	3.69	0.95	1.2	0.9	1.3
Activité intrinsèque d'HDS (h ⁻¹)	4.9	2	3.5	3.9	4.3
k _{HDS} (10 ³ .(Pa.h) ⁻¹)	1.43	0.75	1.15	0.7	0.1
k _{HYD} (10 ³ .(Pa.h) ⁻¹)	0.25	0.023	0.07	0.11	0.32
k _{HDS} /k _{HYD}	5.72	32.61	16.43	6.36	0.31

**Tableau 1- 2: Paramètres cinétiques intrinsèques pour l'HDS du DBT (573K,
30bar, 200 ppm DBT) [d'après [26]]**

	Mo/C	Mo/Al	Mo-NTA/Al	Mo/Si	Mo/ASA
degré d'empilement moyen	-	1.4	1.7	2.7	2.5
fraction d'atomes de Mo disponibles	-	0.49	0.34	0.23	0.3
k _{HDS} (h ⁻¹)	33	31	51	96	53
k _{HYD} (h ⁻¹)	5.5	6.5	11	17	33
k _{HDS} /k _{HYD}	6.00	4.77	4.64	5.65	1.61

1.1.3. Influence de la nature du support

L'influence de la nature du support sur l'activité catalytique est unanimement reconnue, mais en ce qui concerne l'influence sur les sélectivités, des contradictions subsistent. Hensen et coll.[26] ont étudié cette influence sur les réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation du thiophène et du dibenzothiophène ainsi que l'hydrogénation du toluène sur des catalyseurs non promus. Ils ont pu observer que le changement de support faisait varier largement la dis-

persion des agrégats MoS_2 ainsi que leur morphologie en évaluant la fraction d'atomes de molybdène localisés sur les bords des feuillets de MoS_2 ainsi que l'empilement moyen. Alors que l'utilisation du nitrilotriacétate (NTA) permet d'améliorer le degré d'empilement par rapport au catalyseur de base Mo/Al, il fait diminuer considérablement la dispersion des agrégats MoS_2 , cet effet étant expliqué par la diminution de l'interaction support-métal. L'utilisation de la silice comme support permet d'obtenir un degré d'empilement plus élevé mais en revanche, la proportion des atomes de molybdène de bord est plus faible (les cristallites sont plus gros).

Zdrazil [27] a, quant à lui, observé une légère différence de sélectivité du taux d'hydrogénation / taux d'hydrogénolyse des liaisons C-S lors de l'hydrodésulfuration du benzothiophène (21 bars, 270°C) sur des catalyseurs MoS_2 sur alumine d'une part et carbone d'autre part. L'intermédiaire hydrogéné dihydrobenzothiophène (DHBT) est plus présent dans le cas du catalyseur dont le support est de type carbone. La différence serait attribuée à une meilleure dispersion de la phase active dans le cas de l'alumine.

L'ensemble de ces travaux semble montrer un effet important de la dispersion des agrégats et de la force des liaisons métal-support sur l'activité catalytique.

En revanche, Miller et coll. [28] n'ont pas observé de différence significative de réactivité, ni de sélectivité lors de l'étude de l'hydrodésulfuration d'une essence de FCC en faisant varier la nature des supports de catalyseurs de type MoS_2 . L'activité d'hydrodésulfuration sur le catalyseur supporté par la silice est du même ordre de grandeur que celle observée sur le catalyseur supporté par l'alumine. Quant à l'addition de césium, censé rendre le support plus basique, elle n'a eu aucun effet. Ces auteurs concluent que l'activité catalytique est indépendante de la composition du support et de ses propriétés physiques ainsi que de la taille des particules de MoS_2 . La sélectivité observée s'explique selon lui, par l'existence d'un seul type de site actif et par une adsorption préférentielle des composés soufrés sur ces sites, bloquant ainsi l'accès aux oléfines.

Les travaux récents de Benbelkacem et Bouchy [29] sur le dopage au lanthane de supports alumine vont dans le sens des travaux de Miller. Le dopage au lanthane a permis de diminuer l'acidité du support alumine gamma tout en conservant les propriétés électroniques de la phase MoS_2 . Les résultats obtenus n'ont pas montré d'effet bénéfique de la part du lanthane sur la sélectivité et l'activité hydrodésulfurante s'est vue diminuer. Ce dernier phénomène est attri-

bué à la diminution de la quantité de sites actifs sur le catalyseur dopé (hypothèse confirmée par l'analyse Infra Rouge d'adsorption de CO).

La connaissance des catalyseurs non promus et de la nature de leurs sites actifs apparaît loin d'être complète à l'heure actuelle. Depuis l'amélioration majeure des catalyseurs par l'ajout d'un promoteur, les catalyseurs de type MoS₂ non promus sont devenus assez peu intéressants aux yeux des industriels et les recherches se focalisent vers les catalyseurs de type CoMo ou NiMo, nettement plus actifs. Cependant, comprendre le système non promu est une première étape très importante pour les chercheurs afin de mieux comprendre les systèmes promus.

1.2. Catalyseurs promus

1.2.1. Généralités

Dans l'application d'hydrodésulfuration d'essences, les catalyseurs généralement utilisés sont de type sulfure contenant un élément du groupe VIb (Mo,W) associé à un promoteur à base d'un autre métal appartenant au groupe VIII (et plus particulièrement le cobalt ou le nickel) avec un ratio
$$\frac{\text{promoteur (Co ou Ni)}}{\text{promoteur (Co ou Ni) + métal (Mo)}} = 0.3$$
 [20, 22, 30-32].

Si l'effet observé du promoteur est clair, son mécanisme d'action l'est beaucoup moins. L'atome étranger favorise largement la formation de défauts dans la structure cristalline (création de lacunes d'atome de soufre). D'après Homma et coll. [33] plus de 60% des sites Mo de bord sont libres d'atomes de soufre dans le cas de catalyseurs promus. Le promoteur peut également changer la structure électronique du métal de base contenu dans le catalyseur et donc la force de chimisorption des sites actifs [34]. Il est maintenant admis que le promoteur est localisé à la périphérie des feuillets de MoS₂, en "décoration" (Figure 1- 4) [18].

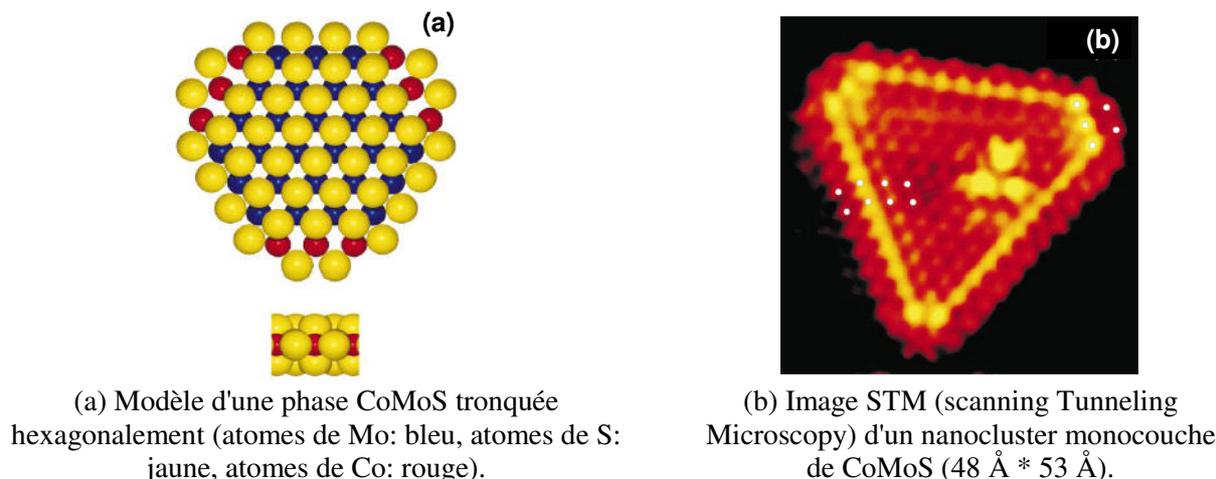


Figure 1- 4: Feuillet de CoMoS (d'après [18])

1.2.2. Interprétation du rôle du promoteur

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire l'effet de promotion :

- Le modèle du "Remote Control" de Delmon [31], ou contrôle à distance. Le catalyseur comporterait des cristallites de Co_9S_8 et de MoS_2 . le rôle de promoteur est expliqué par un effet de synergie à l'interface des deux types de cristallites (transfert électronique à la jonction Co_9S_8 - MoS_2) et fait intervenir le déplacement des espèces "hydrogènes spill over" à la surface du support.
- le modèle "CoMoS" de Topsoe [12] se base sur l'existence d'une phase mixte CoMoS où le cobalt se positionnerait en décoration des cristallites de MoS_2 . Le cobalt existerait sous trois formes distinctes (CoMoS , Co_9S_8 et CoAl_2O_4), mais seuls les sites CoMoS seraient actifs.

Les nouvelles technologies d'imagerie tendent à appuyer à l'heure actuelle le modèle de Topsoe (Figure 1- 4).

L'addition de cobalt ou de nickel ne modifierait pas les énergies d'activation des différentes étapes de la réaction responsables de la rupture de la liaison C-S lors de l'hydrodésulfuration, mais cet ajout a un effet sur la mobilité des atomes de soufre [22]. Les expériences à l'aide de soufre marqué ^{35}S ont permis de déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction d'élimination de la molécule d' H_2S sur des catalyseurs promus (au cobalt ou au nickel) ou non lors de la formation de sites de coordination métalliques insaturés ("Coordinatively Unsaturated Sites", CUS). Sur un catalyseur de type $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, l'énergie d'activation mesurée est

égale à 33 kJ/mol, sur un catalyseur de type CoMo/Al₂O₃, elle est égale à 31 kJ/mol alors que sur catalyseur non promu Mo/Al₂O₃ la valeur obtenue est de 42 kJ/mol. Cela prouverait que l'effet des promoteurs Co ou Ni est lié au moins pour partie à une meilleure mobilité du soufre sur les catalyseurs promus.

La formation d'une liaison métal-soufre entre l'atome de molybdène et l'atome de soufre de la molécule à désulfurer implique une interaction électronique selon Daudin [34, 35]. Cet auteur évalue l'énergie de la liaison métal-soufre pour la phase MoS₂ à 167.5 kJ.mol⁻¹. La rétrodonation d'électrons *d* du métal vers l'orbitale anti-liante (π^*) du thiophène affaiblit une liaison C-S du cycle thiophénique et aboutit à sa rupture. En ce sens, l'apport de densité électronique du promoteur vers le métal promu permet d'expliquer l'origine électronique de la promotion. Cet auteur a montré également qu'il était possible de corrélérer l'activité hydrogénante avec l'énergie des liaisons soufre-métal sous la forme de courbe volcan dans le cas de catalyseurs promus non supportés, ce qui avait été précédemment reporté par Topsoe et col. [36]. Selon ces auteurs, la concentration de sites CUS et de groupements –SH gouvernerait l'activité hydrodésulfurante.

1.2.3. CoMoS de type I et II

Dans les années 80, l'utilisation de la spectroscopie d'émission Mössbauer (MES) a permis de mieux connaître les configurations dans lesquelles se trouvait le cobalt dans les catalyseurs de type CoMo/Al₂O₃. Il s'avère que le cobalt est à la fois présent dans la matrice alumine (Co:Al₂O₃), sous la forme Co₉S₈ qui est l'état thermodynamiquement stable de l'association soufre-cobalt dans les conditions opératoires usuelles et également sous une phase mixte Co-Mo-S (Figure 1- 5). La proportion de chaque entité dépend fortement des paramètres de préparation du catalyseur comme le ratio Co:Mo et le mode de préparation. La promotion de l'activité hydrodésulfurante serait liée à la présence de la phase mixte Co-Mo-S, alors que la phase Co₉S₈ n'a pas d'effet significatif sur cette réaction [37].

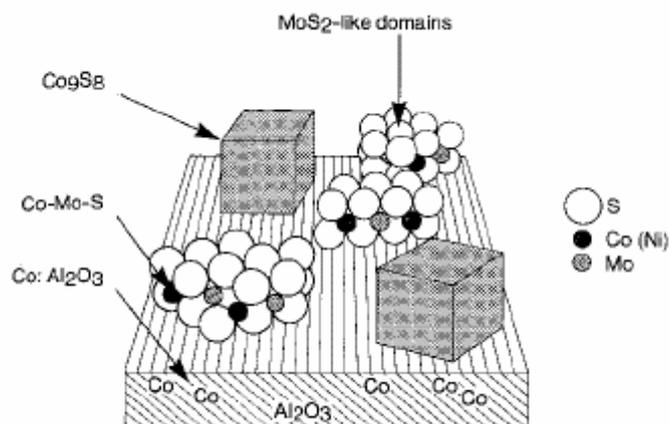


Figure 1- 5: Représentation schématique des différentes phases présentes sur un catalyseur de type CoMo/Al₂O₃ d'après Topsoe et coll. [37]

Selon la température de sulfuration (élevée ou non), deux types de phase mixte sont observées: une phase dite "Co-Mo-S de type I" (température de sulfuration autour de 400°C) et une phase "Co-Mo-S de type II" (température de sulfuration autour de 600°C). L'activité catalytique de la phase de type II est plus élevée que celle de type I. Bouwens et coll. [38] ont étudié les différences structurales entre une phase mixte Co-Mo-S type I sur un support alumine et des phases Co-Mo-S de type II sur différents types de supports (alumine, silice, et carbone). Ces auteurs en déduisent que la phase CoMoS de type I est composée de particules MoS₂ dispersées en monocouche alors que la phase de type II est une structure multicouche. Plus récemment il a été montré qu'un type de liaison particulier existait entre la phase Co-Mo-S de type I et le support alumine : Mo-O-Al [39]. Ce type de liaison, absente dans la phase de type II car rompu par la température élevée de sulfuration, modifierait les propriétés catalytiques de la structure Co-Mo-S.

1.2.4. Nature des sites actifs

Outre les sites "CUS", divers auteurs proposent l'implication dans l'acte catalytique d'autres espèces également situées sur les plans de bord des feuillets de MoS₂ et qui modifieraient les sites actifs, telles que des protons ou des groupes SH dans les réactions d'hydrotraitement.

C'est notamment le cas de Delmon et de sa théorie du "Remote Control"[31]. Li et Delmon [40] ont ainsi proposé que les réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation s'effectuent

sur deux types distincts de sites. Ces sites possèderaient trois lacunes en ions soufre par atome de molybdène avec pour les sites d'hydrodésulfuration, la présence d'un groupement SH vicinal (Figure 1- 6). Une interconversion serait possible entre ces différents sites, interconversion gouvernée par la pression partielle en H₂S et qui ferait varier le ratio entre le nombre de sites d'hydrogénation et le nombre de sites responsables de l'hydrogénolyse.

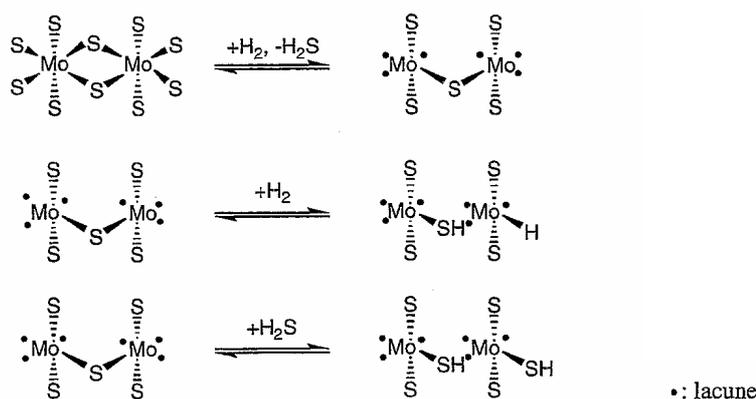


Figure 1- 6: les sites actifs selon Li & Delmon [40]

Pour les catalyseurs promus, comme pour les non promus, la question de la nature des sites reste donc sujet à discussion. Pour certains [41, 42], un seul type de centre actif est capable de réaliser les différentes réactions mises en oeuvre. Certains auteurs [43, 44] ont développé une théorie basée sur un nombre fixe de types de sites actifs indépendant des conditions réactionnelles et déterminé par la composition et le prétraitement du catalyseur. Mais cette théorie s'appuie seulement sur une étude expérimentale effectuée à faible pression partielle d'H₂S.

D'autres auteurs ont fait varier de manière plus importante cette pression partielle, notamment Froment qui a repris la théorie du Remote control, développée par Delmon pour les catalyseurs de type CoMo. Les sites actifs d'hydrogénation situés sur la phase de sulfure de molybdène seraient créés par un phénomène de "spill-over" de l'hydrogène généré par la phase de sulfure de cobalt. Le mécanisme proposé à partir de l'étude des réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation du thiophène prédit la variation d'activité de l'hydrodésulfuration et de l'hydrogénation en fonction de la pression partielle d'hydrogène sulfuré [45, 46]. Selon ces auteurs, le thiophène serait d'abord désulfuré sur des sites d'hydrogénolyse (sites σ) et les intermédiaires butènes formés seraient hydrogénés sur des sites d'hydrogénation (sites τ). L'ad-

sorption d' H_2S sur des sites τ pourrait les transformer en sites d'hydrogénolyse σ' , les coefficients d'adsorption sur les sites σ et σ' étant considérés comme équivalents. Les auteurs observent que la sélectivité pour l'hydrogénation diminue avec l'augmentation de la pression partielle en H_2S . Cela pourrait s'expliquer par une compétition d'adsorption d' H_2S sur les sites σ et τ et/ou par une interconversion contrôlée par la pression partielle d'hydrogène sulfuré entre ces mêmes sites.

Récemment, une nouvelle théorie sur la nature des sites actifs [39, 47, 48] a été développée grâce à l'émergence de nouvelles techniques de pointe telles que la microscopie à effet tunnel (STM) ou la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) capables de donner une résolution à l'échelle atomique des feuillets de MoS_2 . Selon ces auteurs, les sites CUS ($\text{Mo}\square$) ne sont pas les seuls à avoir une activité catalytique. Ainsi, des sites de bord appelés "brim", présents uniquement sur le feuillet du sommet de l'empilement des cristaux de MoS_2 , possèderaient un caractère métallique permettant aux molécules soufrées de s'adsorber de manière préférentielle. Deux types de sites sont distingués: les sites de bord Mo (Mo edge) et les sites de bord S (S edge) (Figure 1- 7). Les sites "Mo edge" auraient des propriétés à dominantes hydrogénantes alors que les sites "S edge" possèderaient des propriétés à dominantes hydrogénélysantes. Pour la première fois, des auteurs défendent le fait que la rupture de la liaison C-S lors de la réaction d'HDS peut également avoir lieu sur un site ne possédant pas de lacune.

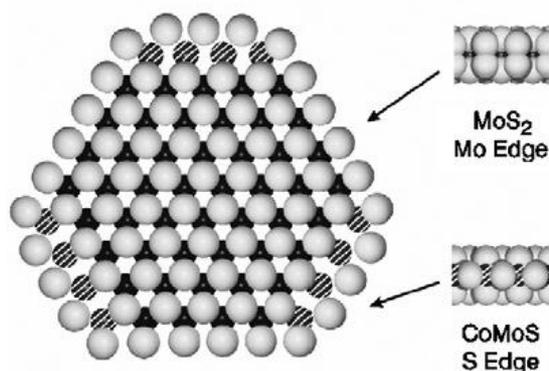


Figure 1- 7: Représentation d'un feuillet de type Co-Mo-S. Théorie des sites "BRIM". D'après [39]

1.2.5. Effet de la nature du support ou des additifs sur la sélectivité

Différentes équipes, indépendamment les unes des autres, ont étudié l'influence de l'addition d'alcalins sur des catalyseurs de type CoMo/Al₂O₃ [28, 49-52] mais les résultats diffèrent. L'effet des métaux alcalins sur la sélectivité hydrodésulfuration/hydrogénation dépend beaucoup des conditions de l'expérience: charge réelle (essence issue de FCC), molécules modèles ou essence synthétique, quantité de soufre dans l'alimentation, taux de conversion en hydrodésulfuration atteint...

1.2.5.1. Ajout d'un alcalin

L'origine de l'emploi du potassium pour doper le catalyseur est basée sur le fait que les supports acides sont connus pour promouvoir l'activité hydrogénante [10, 49, 51, 52]. C'est pourquoi certains auteurs dont l'équipe de Brunet et coll. [10, 50, 53, 54] ont émis l'hypothèse qu'un support basique pourrait inhiber l'hydrogénation. Afin de valider cette hypothèse, deux catalyseurs CoMo, avec et sans potassium (imprégné à sec directement sur le catalyseur de référence), présulfurés in situ à 400°C pendant 10h avec un mélange H₂S-H₂ (10% mol) à pression atmosphérique, ont été testés sur une essence synthétique de FCC dans les mêmes conditions opératoires [50]. La présence de potassium (2.7% poids K) a entraîné une baisse des activités en hydrodésulfuration ainsi qu'en hydrogénation mais globalement la sélectivité hydrodésulfuration (HDS)/hydrogénation des oléfines (HYD), définie par le rapport entre la conversion en hydrodésulfuration et la conversion en hydrogénation des oléfines, a été améliorée (\approx multiplié par 2).

Il est important de noter que ces résultats ont été obtenus pour des taux de conversion faibles (taux d'HDS < 12%). Le potassium modifie les propriétés électroniques de la phase sulfure du catalyseur ce qui pourrait expliquer en partie l'augmentation de sélectivité HDS/HYD. La diminution d'activité peut s'expliquer par le fait que la présence de potassium diminue le nombre de sites accessibles sur la phase sulfure. Ces modifications ont été mises en évidence par analyse Infra Rouge de l'adsorption de CO sur des catalyseurs CoMo et CoMoK: le $\Delta\nu_{CO}$ varie avec l'état électronique du molybdène et la quantité adsorbée de CO permet d'avoir une donnée quantitative sur le nombre de sites catalytiques disponibles. Il a été observé également que le potassium inhibait l'activité d'isomérisation. Mey reconnaît que ses résultats ne sont pas en adéquation avec la théorie des deux sites puisque tous les sites semblent être affectés par le

potassium. L'analyse Infra-Rouge par Transformée de Fourier (FTIR) ainsi que des analyses d'adsorption de CO et de CO₂ sur la phase active du catalyseur lui permettent de proposer une autre explication: l'ajout de potassium permettrait de diminuer l'acidité du support ainsi que le nombre et la force des sites de Lewis. Donc l'activité du catalyseur devrait diminuer vis-à-vis des réactions promues en milieu acide, en particulier pour les migrations de double liaison.

Par ailleurs, Mey a testé deux types de catalyseurs dopés au potassium: le premier en déposant le potassium directement sur le catalyseur oxyde et le second sur le support du catalyseur. Les deux catalyseurs ont montré une performance similaire sur les charges testées.

Mey conclut que les métaux alcalins peuvent avoir un effet positif sur la sélectivité hydrodésulfuration/hydrogénation des oléfines, si les conditions opératoires ne sont pas trop sévères, le cas échéant cet effet disparaît.

Zhao et coll. [51, 52, 55, 56] ont travaillé avec des catalyseurs CoMo sur différents supports (alumine (Al₂O₃); hydrotalcite (HT); Al₂O₃+HT) avec une charge modèle contenant du thiophène (1% vol.) et de l'hexène (10% vol.) dans du cyclohexane. L'hydrotalcite, de formule Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆·4(H₂O), a été choisie pour ses propriétés basiques. En effet, ce support possède un nombre de sites basiques très élevé par unité de surface. Certains catalyseurs ont été imprégnés par une solution de carbonate de potassium. Les travaux de l'équipe de Zhao ont montré que lorsque l'acidité du support diminue, l'activité désulfurante diminue (le taux de conversion en HDS passe de 98% à 47%) mais que la sélectivité HDS/HYD des catalyseurs augmente (de 0.88 à 5.18), ce qui est en adéquation avec les résultats obtenus par Mey: les catalyseurs avec Al₂O₃ comme support présentent une activité plus élevée en HDS et en hydrogénation des oléfines (HYD) mais une sélectivité HDS/HYD plus faible que les catalyseurs supportés sur hydrotalcite (HT) ou un support mixte HT/Al₂O₃. Dans le cas de catalyseur imprégné par du carbonate de potassium, pour obtenir une sélectivité comparable, il faut augmenter le ratio HT/Al₂O₃.

Miller et coll. [28] ont imprégné leur catalyseur CoMo/Al₂O₃ avec une solution de nitrate de potassium KNO₃ (2% poids K). Cette modification n'a eu aucun impact visible sur l'hydrotraitement de l'essence de FCC employée en terme de sélectivité HDS/HYD. Cette étude a été également réalisée sur des catalyseur non promus de type MoS₂ et les résultats observés ont été identiques: l'addition de potassium n'a pas modifié la sélectivité HDS/HYD. Selon ces auteurs, seul le promoteur aurait une influence sur la sélectivité. Cette équipe est la seule à

relater un tel résultat. En effet, les travaux précédemment cités, impliquant une addition d'un produit alcalin sur le catalyseur, ont montré des résultats très encourageants en matière de sélectivité HDS/HYD mais au détriment de l'activité catalytique.

1.2.5.2. Ajout d'étain

Choi et coll. [57] ont modifié la surface d'un catalyseur par dépôt d'étain sur le catalyseur de référence CoMo/Al₂O₃. Ces auteurs ont utilisé une essence synthétique représentative des essences de FCC (contenant du 3-méthyl-thiophène, de l'hexène-1 et du 2,3-diméthylbutène-2) et ont observé l'inhibition de l'hydrodésulfuration pour de faibles teneurs en étain en même temps qu'une nette progression de l'hydrogénation des oléfines à plus fortes teneurs en étain. L'ensemble de ces résultats expérimentaux amène ces auteurs à conclure à la présence de 3 types de sites différents:

- Des sites de coordination métalliques insaturés "CUS" sur lesquels l'hydrodésulfuration s'effectuerait,
- Des sites intrinsèques au support liés à la présence de groupements –OH et-Al³⁺ qui auraient pour principale fonction l'isomérisation de la double liaison des oléfines,
- Des sites non clairement identifiés (à la fois sur le support et sur la phase active du catalyseur) où l'hydrogénation se produirait.

1.2.5.3. Ajout de phosphore

Depuis de nombreuses années, des brevets décrivent la possibilité d'améliorer l'activité de désulfuration par l'ajout de phosphore [58, 59]. Celui-ci est généralement ajouté sous forme d'acide phosphorique dans la solution d'imprégnation lors de la préparation du catalyseur. Bouwens et coll.[60, 61] ont démontré que la teneur en phosphore influence l'effet dopant et que les meilleurs résultats sont obtenus à faible teneur de phosphore. En effet, pour de forte teneur en P (> 12% poids de P), un empoisonnement significatif a lieu et l'hypothèse avancée dans ces travaux, serait que le surplus de phosphore n'ayant pas pu se lier fortement au support, soit réduit lors de l'activation du catalyseur en phosphine qui empoisonne alors les sites actifs.

1.2.5.4. Impact du cokage

De par la nature des charges traitées, l'hydrotraitement est limité par la désactivation des catalyseurs par dépôt de coke. Des travaux de recherche [5, 62, 63] ont montré qu'un prétraitement contrôlé du catalyseur par cokage améliore l'hydrotraitement des carburants (meilleure sélectivité HDS/HYD). Dans le cas des essences de FCC la sélectivité HDS/HYD se voit améliorée sensiblement. Hatanaka se sert de ce résultat pour appuyer sa théorie concernant l'existence de trois sites différents (un site de désulfuration, un deuxième d'hydrogénation des n-oléfines, un troisième pour l'hydrogénation des iso-oléfines): le coke se déposerait préférentiellement sur les sites d'hydrogénation des isooléfines, ce qui paraît pourtant difficile à concevoir. Il est apparu [64] que pour des activités hydrodésulfurantes voisines, la saturation des oléfines est inférieure pour les catalyseurs contenant du carbone. Cependant des teneurs en carbone trop élevées induisent une perte d'activité en hydrodésulfuration conséquente sans augmenter significativement la sélectivité, le dépôt d'une quantité de carbone sur le catalyseur doit rester inférieur à 3% en poids pour être bénéfique à la sélectivité de catalyseurs CoMo ou NiMo sans trop réduire l'activité HDS [64].

D'autres travaux remettent en cause ces conclusions et tendent, au contraire, à montrer que le cokage n'aurait pas d'influence sur la sélectivité. Plus la durée d'hydrotraitement est longue, plus le taux de cokage est élevé, or les résultats obtenus ne montrent aucune tendance d'amélioration de la sélectivité [65]. Ces résultats rejoignent les travaux de Vrinat et coll. sur le vieillissement des catalyseurs industriels et leur sélectivité comparée [41].

Il existerait donc deux effets différents du coke selon l'échelle de temps observée: à très court terme (de l'ordre d'une centaine d'heures), le coke améliore la sélectivité du catalyseurs puis dans un second temps, les performances se stabilisent. Les deux effets pourraient être liés à la quantité de coke déposée sur le catalyseur.

1.2.6. Influence de la surface spécifique du catalyseur

Il a été revendiqué [64] qu'en diminuant la surface spécifique du support, un gain de sélectivité HDS/HYD était observé. La diminution de la surface spécifique entraînant une diminution différente des activités d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation des oléfines, ces résultats pourraient être un argument en faveur de l'existence de plusieurs sites actifs. Cependant en diminuant la surface spécifique du catalyseur la quantité d'oxyde de molybdène déposé a été

gardée constante ce qui implique que plus la surface est faible plus la densité d'atome de molybdène est grande. Le gain de sélectivité observé pourrait donc également être attribué à cette densification des atomes de molybdène et à une morphologie différente des cristallites de la phase sulfure.

2. Réactivité des oléfines et des composés sulfurés

2.1. Oléfines seules

Dans les conditions de l'hydrotraitement des essences, les oléfines peuvent réagir de différentes manières (Figure 1- 8). :

- avec l'hydrogène pour former des paraffines,
- avec l'hydrogène sulfuré pour former des mercaptans ou thiols,
- les oléfines peuvent également s'isomériser (isomérisie de la double liaison)

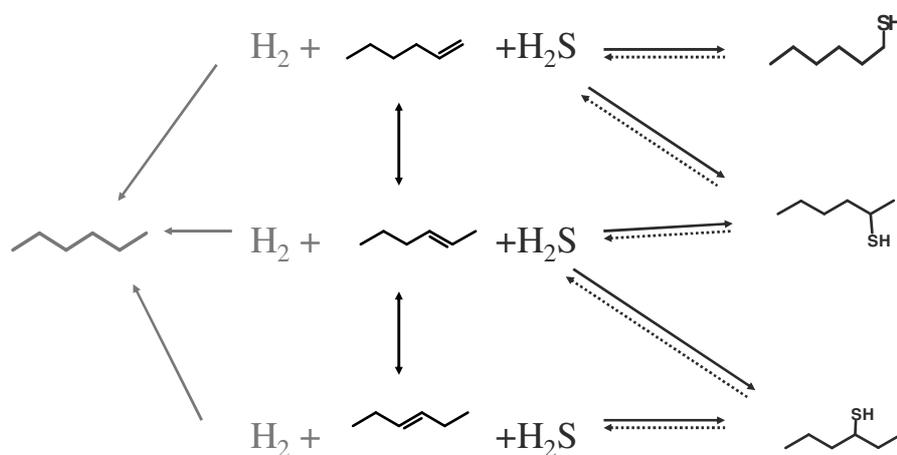


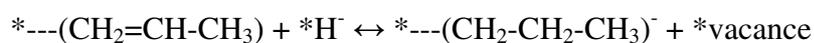
Figure 1- 8: Transformations possibles de l'hexène-1

Parmi les rares travaux concernant l'hydrogénation des oléfines seules, on trouve ceux de Bremaud et coll. sur l'hydrogénation du propène [30]. Le but de ces expériences était de vérifier l'effet de la présence de cobalt et de nickel sur l'activité hydrogénante des catalyseurs sulfures afin d'apporter de nouveaux éléments mécanistiques et de nouveaux arguments en

faveur de l'existence d'un site actif unique. La charge utilisée est composée de propène . Cette charge est traitée en présence de D₂S.

En admettant que l'hydrogène se dissocie hétérolytiquement, ces auteurs ont montré que l'hydrogène était absolument nécessaire à la réaction pour renouveler les groupements SH présents sur la phase active du catalyseur (D₂S ne peut donner que D⁺ et SD⁻, l'anion H⁻ nécessaire au mécanisme ne peut donc être apporté que par l'hydrogène qui se dissocie en H⁺ et H⁻)

Le mécanisme proposé par ces auteurs est le suivant [30] :



Plusieurs auteurs ont étudié la réactivité d'un mélange d'oléfines terminale et branchée [53, 66]. A partir de travaux effectués sur l'hexène-2 et le 2,3-diméthylbutène-2, tous ont conclu que l'isomérisation et l'hydrogénation des oléfines terminales étaient plus rapides que celles des oléfines branchées.

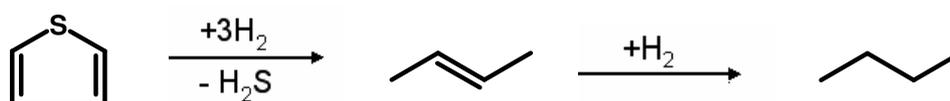
2.2. Composés soufrés seuls

L'hydrodésulfuration des composés soufrés consiste à retirer le soufre contenu dans une molécule pour l'éliminer sous forme d'hydrogène sulfuré.

En se basant sur l'observation de la vitesse de disparition des composés purs, l'ordre de réactivité apparent des composés soufrés dans les conditions classiques d'hydrotraitement est le suivant: les sulfures et les mercaptans sont les molécules les plus faciles à désulfurer d'une essence, suivies des composés thiophéniques et enfin des composés benzothiophènes qui sont les plus difficiles à attaquer.

Généralement les travaux portant sur la réactivité des oléfines ont également traité de la réactivité des composés soufrés présents dans les essences de FCC. La cinétique de l'HDS des composés soufrés sur catalyseurs sulfures a été étudiée et la majorité des auteurs s'entendent sur l'utilisation d'un modèle cinétique basé sur le modèle Langmuir-Hinshelwood quel que soit leur point de vue sur le nombre de sites actifs [28, 43, 44].

Certains auteurs [43, 44] ont développé une théorie basée sur un nombre fixe de sites actifs indépendant des conditions réactionnelles, et déterminé par la composition et le prétraitement du catalyseur. A partir de travaux sur l'hydrodésulfuration du thiophène sur un catalyseur CoMo/Al₂O₃ et son inhibition par l'hydrogène sulfuré, Satterfield et Roberts [44] ont proposé un mécanisme en deux étapes impliquant trois types de sites différents: un site où les composés soufrés s'adsorbent de manière compétitive avec l'hydrogène sulfuré, un site où seul l'hydrogène s'adsorberait et un site d'hydrogénation des oléfines. Dans le cas du thiophène, après une première étape de désulfuration, le butène se désorbe du site où il a été formé pour s'adsorber sur un site d'hydrogénation. Ce mécanisme a été proposé en considérant que le thiophène s'adsorbe de manière aussi forte sinon plus que le butène sans pour autant interférer sur la vitesse de formation du butane, ce qui pourrait être un argument en faveur de la présence de deux sites distincts entre hydrodésulfuration et hydrogénation.



Cependant ces travaux sont critiqués par Kawaguchi [67], pour ce qui concerne l'ordre de réaction par rapport au thiophène, du fait que l'étude expérimentale a été effectuée à faible pression partielle d'H₂S, dans une gamme de température étroite et au travers d'un nombre d'expériences limité. Il est bon ici de rappeler que la multiplication du nombre de sites permet de multiplier le nombre de paramètres des modèles cinétiques utilisés et facilite la concordance entre l'expérience et théorie.

L'influence de l'encombrement stérique de certaines molécules soufrées a été soulevée récemment par Dumeignil et coll. [22]. En comparant les énergies d'activation apparentes des réactions d'hydrodésulfuration du dibenzothiophène (23 kcal/mol) à celle du 4,6-diméthylidibenzothiophène (32 kcal/mol), ces auteurs n'ont pas trouvé d'autre explication plausible que celle impliquant l'encombrement stérique, pour justifier une telle différence. Ils concluent également que les molécules volumineuses obéiraient à un mode d'adsorption différent de celui qui prévaut pour les petites molécules.

L'ensemble des études concernant l'hydrodésulfuration de composés soufrés a montré l'existence de deux voies mécanistiques différentes: la voie dite de "désulfuration directe" (DDS) et la voie d'hydrogénation (HYD) [10]. Le mécanisme proposé dans la Figure 1- 9 permet de synthétiser les différentes voies de désulfuration décrites dans la littérature. Le passage par un

intermédiaire diène dans la voie de DDS est admis [68] bien que ce type de composé ne soit généralement pas détecté à cause de sa trop grande réactivité, en revanche pendant de longues années, la réaction de recombinaison entre les oléfines et l'hydrogène sulfuré n'a pas été prise en compte pour la formation des thiols [69]. En effet, la plupart des travaux sur molécules modèles se sont orientés sur l'HDS de composés sulfurés en absence d'oléfine et les travaux sur charges réelles utilisent le plus souvent des charges de type gazole, c'est-à-dire sans oléfine.

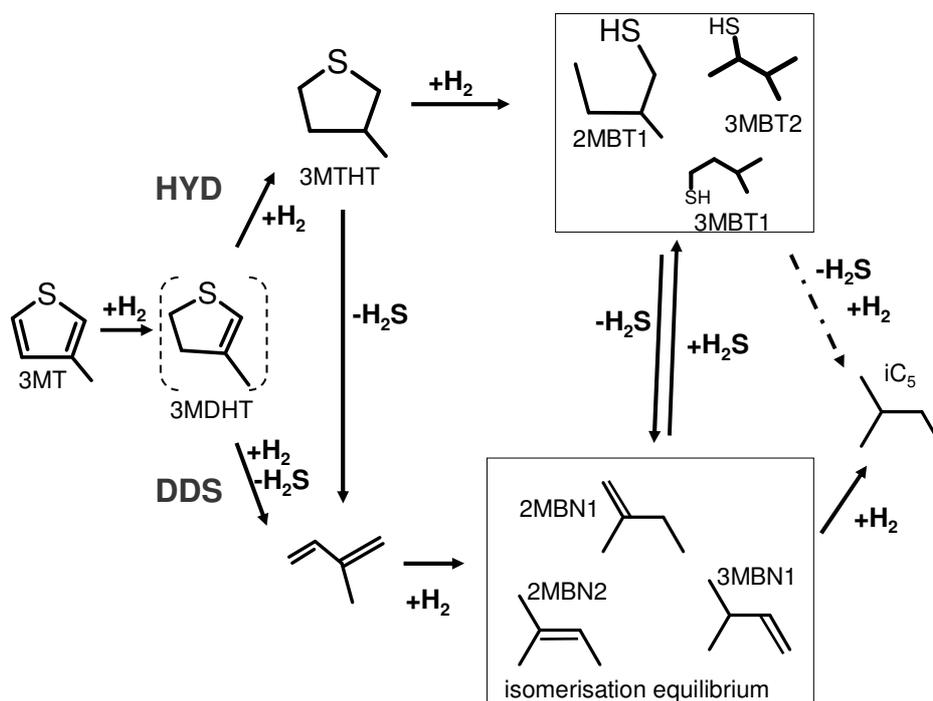


Figure 1- 9: Mécanisme de désulfuration du 3MT selon différentes voies

La Figure 1- 10 présente les dernières avancées en matière de proposition de mécanismes réactionnels pour l'HDS du thiophène basées sur la théorie des sites "brim" avec deux types de sites de bord distincts : les sites "S edge" (en haut de la figure) et les sites "Mo edge" (en bas de la figure).

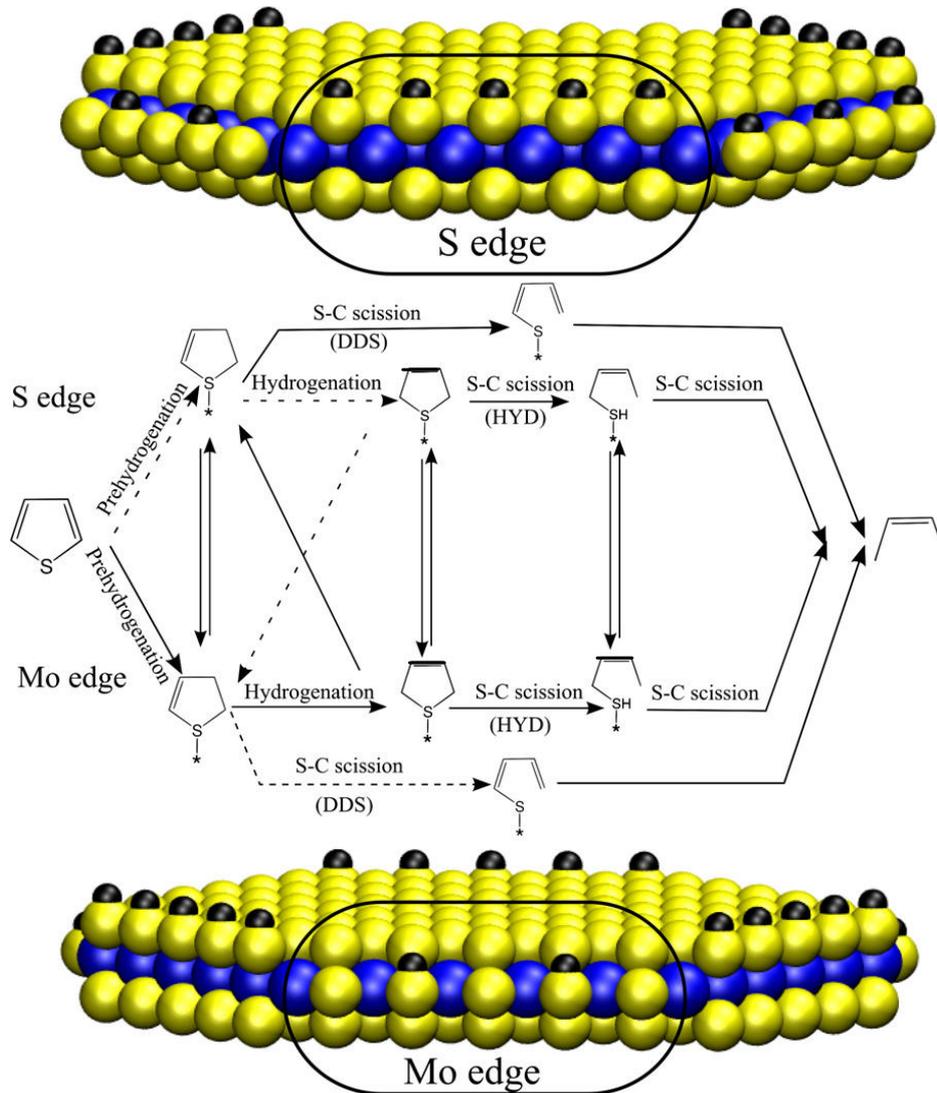


Figure 1- 10: Mécanisme réactionnel de l'HDS du thiophène mis en oeuvre sur un catalyseur de type MoS₂. Adapté d'après [48]. (code couleur: jaune: atome de soufre, bleu: atome de molybdène, noir: atome d'hydrogène)

Les auteurs de ces propositions [39, 47, 48, 70] ont montré grâce à la microscopie à effet tunnel (STM) que les intermédiaires réactionnels seraient mobiles et pourraient facilement se déplacer entre les sites de bord Mo et S. La Figure 1- 11 présente d'ailleurs une série de clichés STM montrant clairement un changement de lieu d'adsorption des espèces présentes sur un même feuillet lors de l'HDS du thiophène, indiquant ainsi une migration importante des intermédiaires réactionnels le long des bords à caractère métallique du feuillet.

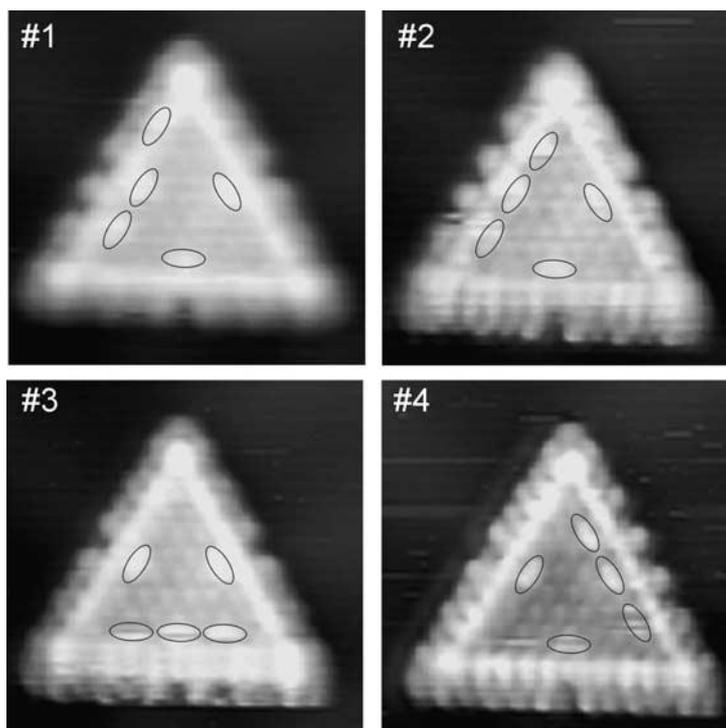


Figure 1- 11: Séquence d'images STM issues du même feuillet MoS₂ prises à 1 min d'intervalle montrant différentes espèces C₄H₇S adsorbées (ellipses). D'après Lauritsen et coll.[70]

Selon les mêmes auteurs, l'étape de préhydrogénation, commune aux deux voies DDS et HYD, se déroulerait préférentiellement sur un site de bord Mo puis la voie DDS aurait lieu majoritairement sur un site S edge alors que la voie HYD se déroulerait principalement sur des sites Mo. Moses et coll. [48] ont proposé une explication de ces phénomènes grâce à des calculs de DFT (théorie de la fonctionnelle de densité), l'hydrogénation serait énergétiquement défavorisée sur les sites de bord S, alors que la rupture de la liaison peut se produire sur les deux types de sites, le site de bord préféré dépendant des conditions opératoires. A forte pression partielle d'H₂S (> 0.1 bar) et faible pression partielle d'H₂ (< 80 bar), l'hydrogénolyse se déroulerait sur les sites de bord Mo tandis que les sites de bord S seraient plus actifs pour la rupture de la liaison C-S à faible pression partielle d'H₂S ou forte pression partielle d'H₂.

2.2.1. Effet des poisons

L'utilisation d'inhibiteurs est très courante afin de déterminer la nature des sites actifs des catalyseurs et les études réalisées apportent des informations précieuses bien qu'elles soient ré-

alisées généralement sur des molécules qui ne sont pas forcément représentatives dans les essences de FCC. Ainsi, Vrinat et coll. [41] ont étudié l'hydrodésulfuration du 4,6-diméthyl-dibenzothiophène (4,6DMDBT) sur des catalyseurs NiMo/Al₂O₃ et CoMo/Al₂O₃ en présence de composés susceptibles d'inhiber cette réaction: oléfine (cyclohexène), aromatique (1-méthyl-fluorène) et composés azotés (pyridine, quinoline, carbazole, acridine). Quel que soit l'inhibiteur, le ratio taux de conversion en hydrodésulfuration / taux de conversion en hydrogénation reste le même. L'ensemble de ces résultats semble indiquer qu'un seul type de site actif existerait pour les deux types de réactions du 4,6DMDBT. L'hydrogénation et l'hydrodésulfuration du 4,6DMDBT se feraient sur des sites lacunaires (Mo-CUS) où H₂ et H₂S pourraient également se dissocier. La voie utilisée dépendrait des effets stériques ou des propriétés acido-basique du solide. La désactivation serait seulement engendrée par l'effet d'inhibiteurs et correspondrait à une diminution du nombre de sites disponibles et pas à leur caractère propre.

Même si l'utilisation des poisons est le plus souvent rencontrée pour l'étude de molécules volumineuses comme les DBT et les DMDBT, cette approche a été parfois utilisée dans le cas des essences ou des molécules modèles représentatives des essences de FCC. Ainsi Lee et Butt ont utilisé la pyridine [43] et Bouwens et coll. [60] le phosphore, lors de la désulfuration du thiophène afin d'argumenter en faveur de l'existence ou non de plusieurs sites actifs. Dans les deux cas, le butène (produit intermédiaire de la décomposition du thiophène) continue à s'hydrogéner plusieurs heures après que la réaction du thiophène soit inhibée sous l'effet de la pyridine ou de la phosphine (forme sous laquelle le phosphore est un poison). Cela conforte les auteurs dans l'idée que si des ressemblances existent entre les sites d'hydrogénolyse et d'hydrogénation, ils n'en demeurent pas moins distincts.

L'un des inhibiteurs naturellement présent dans le milieu réactionnel lors de l'hydrotraitement des essences de FCC est l'hydrogène sulfuré libéré par la réaction d'hydrodésulfuration. Paradoxalement, c'est un des composés dont l'action inhibitrice est la plus difficilement expliquée.

2.2.2. Effet de l'hydrogène sulfuré sur la réactivité

L'hydrogène sulfuré est connu pour ses effets d'inhibition [44, 69, 71-76] sur l'action des catalyseurs sulfures. Il s'adsorbe sur les sites actifs en hydrodésulfuration, généralement décrit comme étant des vacances en soufre Mo□ [77] et empêche ainsi l'accès de ces mêmes sites

aux autres composés soufrés. Pourtant il existe des avis différents sur l'interprétation de l'effet de l'hydrogène sulfuré. Pour Topsoe [39], l'hydrogène sulfuré inhibe seulement la voie de désulfuration dite DDS mais n'inhibe pas la voie HYD, ce que confirment les travaux d'Egorova et Prins [78]. Selon d'autres auteurs [72], cette molécule aurait même un effet de promotion sur l'hydrodésulfuration. Les principaux travaux réalisés sur l'impact de l'hydrogène sulfuré sont réunis dans le Tableau 1- 3.

Kawaguchi et coll. [67] ont démontré l'influence de l'hydrogène sulfuré sur l'hydrodésulfuration du thiophène dans de l'heptane à travers une série d'expériences sur un catalyseur commercial NiMo/Al₂O₃, à pression atmosphérique pour des températures comprises entre 270 et 350°C. En absence d'hydrogène sulfuré aucune influence de la pression partielle en thiophène sur la cinétique d'hydrodésulfuration n'a été observée, en revanche, en présence d'hydrogène sulfuré plus la pression partielle en thiophène est importante plus la vitesse de réaction est grande. L'auteur propose deux explications: une adsorption compétitive entre le thiophène et l'H₂S et l'existence de sites en activité "passagère" (équilibre entre métal sulfuré et H₂S). Mais ces auteurs ont réalisé des expériences avec au maximum 2.9 kPa de pression partielle en thiophène. Satterfield et coll. ont montré avec des expériences utilisant des pressions partielles en thiophène plus élevées (jusqu'à 8 kPa) que non seulement l'hydrogène sulfuré inhibe la réaction de désulfuration du thiophène mais que des teneurs élevées en thiophène inhibent également la réaction. Cependant Lee et Butt [43] qui sont en accord avec la quasi-totalité des travaux de Satterfield n'ont pas observé de maximum pour la vitesse de disparition du thiophène en fonction de la pression partielle de celui-ci (expériences allant jusqu'à 16kPa).

Tableau 1- 3: Synthèse des principales études de l'impact de l'H₂S sur l'HDS des molécules sulfurées

catalyseur	Charge	T (°C)	P (MPa)	H₂S	Effets observés	Ref
Ru/Al ₂ O ₃ RuCs/Al ₂ O ₃	DBT	260	5	H ₂ S 0-30 kPa	H ₂ S s'adsorbe plus fortement que le DBT Effet différent selon le catalyseur : Ru<RuCs≤CoMo	[73]
Pd/ Al ₂ O ₃ Pt-Pd/Al ₂ O ₃	DBT	260	1-5	H ₂ S 0-12 kPa	Effet différent selon la pression partielle (limite : 5,2 kPa)	[75]
MoS ₂ non supporté	DBT	340	3	H ₂ S 0-20 kPa	<i>2 sites distincts</i> DDS inhibées par H ₂ S HYD inhibées par H ₂ S Adsorbant d'H ₂ S utilisé pour les points sans H ₂ S H ₂ S crée de nouveaux sites actifs Géométrie du réactif importante pour l'accès aux sites	[71]
NiMo/Al ₂ O ₃ NiW/Al ₂ O ₃	DBT 4,6DMDBT	200 320	5	H ₂ S 0-88 kPa	HDS du DBT plus inhibé que celle du 4,6DMDBT par H ₂ S Effet différent selon le catalyseur : NiMo<NiW<CoMo<<Mo	[74]
MoS ₂ non supporté CoMo/Al ₂ O ₃	DBT	300-380	3	H ₂ S 20 kPa	DDS favorisée sur CoMo HYD favorisée sur MoS ₂ HDS inhibée fortement par H ₂ S sur CoMo HDS promu par H ₂ S sur MoS ₂ Adsorbant d'H ₂ S utilisé pour les points sans H ₂ S <i>sites distincts. Nature des sites actifs dépend du catalyseur</i>	[72]
NiMoP/Al ₂ O ₃ CoMoP/Al ₂ O ₃	DBT 4,6DMDBT 1,4 kPa	280 340	2,5 5,5	DMDS précurseur P _{H₂S} =5,8- 100 kPa	H ₂ S inhibiteur <i>sites distincts OU sites semblables avec propriétés acido-basiques ≠ OU un seul site unique mais avec des EDV ≠</i>	[76]
CoMo/Al ₂ O ₃	THT n-butanethiol 2,3DHT	247-367		H ₂ S et thiophène pulses de qtités équivalentes aux produits sulfurés	<i>2 sites distincts:</i> <i>HYD: sites avec fortes propriétés acides</i> <i>HDS: sites avec faible affinité pour les électrons</i> H ₂ S et thiophène inhibent l'hydrogénation des butènes. Effet du thiophène dû à lui même ou H ₂ S produit lors de l'HDS? thiophène pourrait s'adsorber plus fort que l'H ₂ S	[69]
NiMo/Al ₂ O ₃ CoMo/Al ₂ O ₃ Mo/Al ₂ O ₃	DBT 4,6DMDBT 1 kPa	340	5	H ₂ S 0-100 kPa	DDS et rupture C-S de la voie HYD favorisées sur catalyseur promu H ₂ S effet inhibiteur sur les deux voies mais effet plus important sur la voie DDS Le mode d'adsorption sur le catalyseur gouverne la voie de désulfuration: adsorption σ de la molécule sulfurée → voie DDS adsorption π de la molécule sulfurée → voie HYD	[78]

Le Tableau 1- 3 montre l'importance de la pression partielle d'hydrogène sulfuré sur l'impact qu'il aurait sur les différentes réactions. L'effet du ratio H_2S/H_2 dans l'alimentation des réacteurs d'hydrotraitement est donc très important et pourtant encore mal connu. La présence d'hydrogène sulfuré entraîne un changement dans la sélectivité, traduisant un impact différent sur les réactions d'hydrogénolyse des liaisons C-N, C-S et sur les réactions d'hydrogénation. Ainsi, sur catalyseurs promus CoMo ou NiMo, une augmentation de la pression partielle d'hydrogène sulfuré dans l'alimentation du réacteur favorise l'hydrogénation au détriment de la rupture de la liaison C-S (Figure 1- 12). La Figure 1- 13 illustre tout à fait ce phénomène: une augmentation d' H_2S va augmenter la quantité de dihydrobenzothiophène que l'on retrouve en sortie de réacteur lors de l'hydrodésulfuration du benzothiophène alors que dans le cas de l'HDN de la pyridine, la pression partielle d' H_2S va favoriser la rupture de la liaison C-N [27].

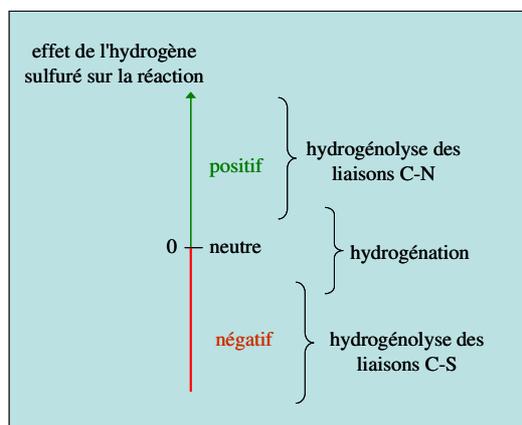


Figure 1- 12: Effet de la pression partielle en hydrogène sulfuré sur l'activité de différentes réactions d'hydrotraitement sur catalyseurs bimétalliques CoMo et NiMo [27]

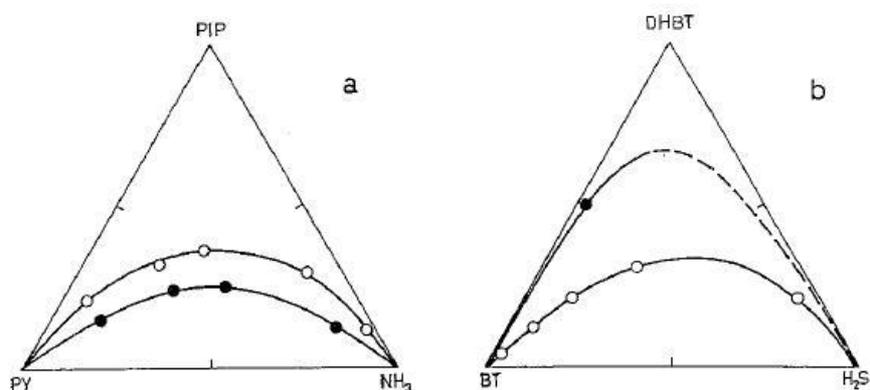


Figure 1- 13: Effet opposé de l' H_2S sur la formation d'hétérocycles non aromatiques en HDN de pyridine et HDS de benzothiophène. a) Formation de piperidine (PIP) dans l'HDN de la pyridine (PY); $P = 50$ bar, $T = 310^\circ C$, pression partielle d' H_2S : o: 40mBar, •: 320mBar. b) Formation de dihydrobenzothiophène (DHBT) au cours de l'HDS du benzothiophène (BT); $P = 10$ bar, $T = 200^\circ C$, pression partielle d' H_2S : o: rien, •: 5 Bar

Pour l'ensemble des réactions faisant intervenir des composés soufrés sur catalyseurs sulfures de type MoS_2 , $CoMoS$ ou $NiMoS$, l'hydrogène sulfuré a un effet inhibiteur, voire nul (Tableau 1- 4). Des travaux récents ont cependant montré la possibilité d'un effet positif de l'hydrogène sulfuré dans le cas de phases sulfures différentes comme NbS_x , Co_9S_8 [79].

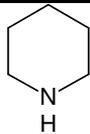
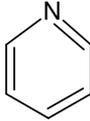
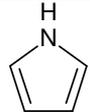
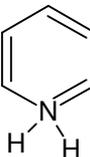
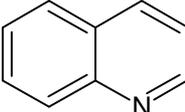
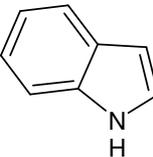
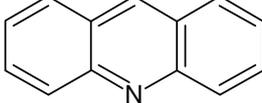
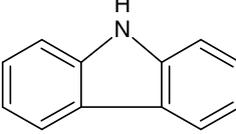
Tableau 1- 4: Ordres apparents par rapport à la pression partielle en H_2S (n_{H_2S}) pour différentes réactions à base de composés soufrés

Réaction	catalyseur	T (°C)	P (bar)	P_{H_2S} (bar)	n_{H_2S}	Réf.
HDS thiophène	Mo/C	300	1	0.01	-0.32	[80]
		400	1	0.01	-0.34	
	CoMo/C	300	1	0.01	-0.46	[81]
		400	1	0.01	-0.3	
	Mo/ Al_2O_3	300	1	"faible"	-0.31	[81]
		300	1	"forte"	≈ 0	
HDS DBT	MoS_2	300	50	0.13-0.66	-0.45	[82]
	Mo/Al_2O_3	250	45	0-0.025	-0.5	[81]
		250	45	> 0.025	-0.09	
	NiMo/ Al_2O_3	250	45	0-0.3	-0.01	[81]
		250	45	> 0.3	-0.52	
HDS 4,6-DMDBT	MoS_2	320	50	0.13-0.66	-0.05	[82]

2.2.3. Influence des composés azotés

Les composés azotés sont naturellement présents dans les produits pétroliers et par conséquent dans les essences de FCC. Le Tableau 1- 5 récapitule les principaux produits azotés utilisés comme inhibiteurs de réactions dans les études cinétiques, ainsi que leur masse molaire et leur température d'ébullition.

Tableau 1- 5: Composés azotés utilisés et leurs propriétés

Nom	Formule semi développée	Masse molaire (g/mol)	Teb (°C)
Pipéridine		85.19	106
Pyridine		79.10	115.2
Pyrrole		67.08	129.8
Aniline		93.13	184.1
Quinololine		126.19	238
Indole		117.15	253
Acridine		179.217	340
Carbazole		167.21	355

L'utilisation de composés azotés (notés par la suite "CN") en tant qu'inhibiteurs a le plus souvent été effectuée dans le cadre de l'étude de l'HDS des gazoles. Le Tableau 1- 6 résume les principaux résultats obtenus. Selon les conditions opératoires utilisées, les résultats obtenus sont très différents, notamment dans le cas de l'étude du 4,6DMDBT qui permet d'observer les deux voies de désulfuration (DDS et HYD) et de quantifier l'impact des composés azotés via la sélectivité DDS/HYD. Selon l'étude réalisée, les conclusions s'orientent en faveur d'un ou de deux sites actifs.

Si on prend l'exemple de la pyridine comme inhibiteur, il a été montré que la pyridine réagit très facilement avec un proton pour former un ion pyridium, susceptible de s'adsorber plus fortement sur les sites catalytiques que la pyridine. L'énergie d'adsorption du thiophène a été évaluée à -0.1 eV, significativement plus faible que celle de l'ion pyridinium estimée à -0.6 eV [83]. Ces valeurs permettent d'expliquer le mode d'inhibition des composés azotés.

De manière très surprenante, Hensen et coll. [84] ont même observé un effet positif de l'ammoniac introduit en faible teneur, sur l'HDS du thiophène réalisée sur un catalyseur de type CoMo/ASA. L'explication de ces auteurs s'appuie sur le fait que l'alumine amorphe possède des groupements hydroxyles qui seraient éliminés par adsorption de NH_3 . En revanche, si l'ammoniac est introduit en trop forte quantité, l'effet inhibiteur classiquement décrit dans la littérature est observé.

Tableau 1- 6: Tableau récapitulatif de l'influence des poisons azotés

Composés azotés étudiés	Catalyseur	Charge	Proportions	T °C	P MPa	Effets observés	Ref
Acridine Ocathydroacridine	NiMo/Al ₂ O ₃	4,6 DMDBT	0 à 0.5 $\frac{ppmN}{ppmS}$	340	2.5 5.5	-Force du poison indépendante de la basicité -variation sélectivité HYD/HDS selon CN promotion catalytique de la DDS	[85]
Quinoléine Carbazole	CoMo/Al ₂ O ₃	DBT 4 MDBT 4,6 DMDBT	inc	300	inc	-Quinoléine > Carbazole -DBT: DDS >HYD -4 MDBT et 4,6 DMDBT: HYD>DDS <i>bloccage des sites HYD</i> <i>↓ réactivité des composés méthylés</i>	[86]
Quinoléine Carbazole	CoMo/Al ₂ O ₃	4,6 DMDBT	0 à 0.25 $\frac{ppmN}{ppmS}$	300	4.5	-Quinoléine > Carbazole	[87]
Quinoléine Carbazole Acridine Pyridine	NiMo/Al ₂ O ₃ C oMo/Al ₂ O ₃	4,6 DMDBT	0.5 0.4 0.4 0.6 molN/molS	210	1.6	-DDS/HYD identique quelque soit le CN inhibition variable <i>Site unique</i> <i>sélectivité dépend du catalyseur et de l'encombrement des molécules à désulfurer</i>	[41]
pyridine pipéridine	Pt, Pd sur alumine amorphe	4,6DMDBT	0.02 à 0.5 molN/molS	300	5.0	-P _{PY} ou P _{PIP} ↑ => ↓ conversion -influence de la basicité des composés azotés	[88, 89]
2Mpyridine 2MPiperidine	NiMo/Al ₂ O ₃	4,6DMDBT	2 à 6 molN/molS	340	inc	-DDS >HYD <i>adsorption compétitive amine/4,6 DMDBT</i>	[90]
2Mpyridine 2MPiperidine	NiMo/Al ₂ O ₃ CoMo/Al ₂ O ₃	DBT	2 à 10 molN/molS	300 - 340	≈ 5.0	-2-MPY > 2-MPIP -P _{CN} ↑ => ↓ conversion -faible concentration => HYD bloquée -forte concentration => 2 voies bloquées <i>existence de deux sites distincts</i> <i>influence de la basicité</i>	[91]
indole indoline o-ethylaniline	CoMo/Al ₂ O ₃	DBT	0-18 ppm N	280 - 320	5.1	Indole<Indoline<o-ethylaniline indole se décompose en indoline et o-ethylaniline aux COP étudiées inhibition due à forte adsorption sur la surface du catalyseur des CN mais pas forcément à leur caractère basique	[92]
Pyridine	NiMo/Al ₂ O ₃	Thiophène	1 molN/molS	200 - 400	1.1 7.0	-limitation par l'eq thermo PY/PIP pour T>350°C disparition de la voie HYD <i>2 sites</i>	[93]
Pyridine	CoMo/Al ₂ O ₃	Thiophène	2%vol	250	inc	-HYD et HDS inhibées de manière différente <i>existence de deux sites distincts</i>	[43]
NH ₃	NiMo/Al ₂ O ₃	Thiophène	1 molN/molS	300 - 400	7.0	-force d'adsorption indépendante de la basicité -dépend de l'affinité avec les protons	[94]

NH ₃	CoMo/ASA	Thiophène	4%vol (dans	350	1	-effet positif de NH ₃ sur HDS du thiophène sur catalyseur CoMo/ASA à faible pression partielle de NH ₃	[84]
	CoMo/Al ₂ O ₃	BT	H ₂)				
	NiMo/Al ₂ O ₃	DBT	5% poids		30	-à plus forte pression de NH ₃ , effet inhibiteur et sur tous les autres catalyseurs NH ₃ toujours inhibiteur	
	CoMo/C		1% poids (dans dodécane)			-effet toujours inhibiteur de NH ₃ sur HDS du BT et du DBT	

2.3. Réactivité des mélanges de molécules modèles et charges réelles

2.3.1. Études sans empoisonnement

Si l'étude de la réactivité des oléfines seules et des composés soufrés seuls fournit de nombreux éléments de compréhension au niveau réactionnel, il s'avère que ces études doivent impérativement être complétées par l'étude de réactivité de mélanges représentatifs d'essences de FCC. En effet, des phénomènes de compétition apparaissent entre les molécules et les conclusions tirées à partir des travaux effectués sur des molécules seules peuvent être modifiées.

Hatanaka et coll. ont comparé l'hydrodésulfuration d'une essence de FCC, à l'hydrodésulfuration d'alkylthiophènes purs ou en présence d'oléfines sur un catalyseur CoMo/ γ -Al₂O₃ [5, 32]. Leurs expériences ont été réalisées en microréacteur à lit fixe sous 13 bars avec des températures plutôt modérées (entre 150 et 200°C) et ils ont maintenu un rapport H₂/charge égal à 1.6 (mol/mol). Ces auteurs sont les seuls à rapporter que les différences de réactivité observées entre les n- et les iso-oléfines peuvent être justifiées par l'existence de trois sites actifs différents:

- un site d'hydrodésulfuration permettant aux n- et iso-oléfines d'approcher la surface. Les réactions s'effectuant sur ce type de site sont défavorisées en présence d'hydrogène sulfuré et favorisées par les atomes de Cobalt.
- un site d'hydrogénation des n-oléfines. Les réactions d'hydrogénation sont défavorisées en présence d'H₂S et de Co sur ce type de site.
- un site d'hydrogénation des iso-oléfines. Les réactions y sont plus promues par l'hydrogène sulfuré que par les atomes de Cobalt.

Selon ces auteurs, les structures des sites actifs ne seraient pas entièrement rigides et ainsi des sites d'hydrodésulfuration pourraient se convertir en sites d'hydrogénation sous certaines

conditions (ce qui rejoint les travaux de Froment, et la théorie de l'interconversion de centres actifs). Il faut noter qu'aucune description structurale de ces trois types de sites n'est proposée.

Une autre explication de la différence de réactivité des oléfines a été fournie plus récemment par Brunet et coll. [95] remettant en cause la théorie de plusieurs sites actifs différents. Cette équipe a travaillé sur une essence de FCC synthétique composée de 2-méthylthiophène (2MT), 2,3-diméthylbut-2-ène (2,3-DMB2N) et d'orthoxylène dans du n-heptane avec des conditions opératoires relativement modérées (20 bar, 200°C) dans un microréacteur à lit fixe. Le catalyseur utilisé est à base de sulfure de CoMo avec ou sans potassium, présulfuré in situ à 400°C pendant 10h avec un mélange H₂S-H₂ à pression atmosphérique. Ces auteurs ont fourni une conclusion à leur travaux des plus intéressantes. D'après ces travaux, *les oléfines terminales s'hydrogènent plus facilement que les oléfines internes* (500 fois plus rapidement d'après Choi et coll. [57]) et donc l'hydrogénation du 2,3-DMB2N passe principalement par l'intermédiaire de son isomère, le 2,3-DMB1N, dont l'hydrogénation est très facile. Les travaux de Toba et coll. [96] ont appuyé ce résultat en montrant le même ordre de réactivité durant l'étude de l'hydrogénation de 17 oléfines à 6 carbones dans une essence de FCC.

En se basant sur l'hypothèse que l'étape d'isomérisation fait intervenir les propriétés acides du catalyseur CoMo/Al₂O₃, l'idée était de modifier celles-ci par imprégnation d'un alcalin (potassium) ou de déposer la phase CoMo sur un support basique (aluminat de lithium ou potassium, ou hydrotalcite). Le but était de limiter la vitesse d'isomérisation du 2,3-DMB2N et donc d'en diminuer la vitesse d'hydrogénation dans les conditions de l'hydrodésulfuration. Les résultats obtenus ont conforté cette équipe sur le bien-fondé de leur hypothèse.

Mey observe que la teneur en soufre initiale de la charge a une influence très importante sur la sélectivité observée HDS/HYD. Il compare deux essences synthétiques avec des teneurs en soufre, provenant de méthylthiophène, respectives de 1000 et 10000 ppm. Cela a permis de mettre en évidence une compétition d'adsorption entre les oléfines et les composés soufrés. En présence de 10000 ppm de soufre, les oléfines ont plus de mal à s'adsorber donc l'activité en hydrogénation est plus basse que pour 1000 ppm de soufre. Cependant, à notre connaissance, l'auteur ne précise pas si l'inhibition de l'hydrogénation des oléfines est due aux composés soufrés initiaux ou à l'hydrogène sulfuré libéré lors de la désulfuration de ces composés. En revanche, Toba et coll. [96] ont obtenu l'effet inverse en comparant l'hydrogénation des oléfi-

nes au sein de deux essences de FCC comportant respectivement 62 et 1983 ppm pds de soufre. Les auteurs n'arrivent pas à expliquer ce phénomène inattendu.

Mey et coll. [50] ont travaillé sur la même essence synthétique et dans les mêmes conditions opératoires que Brunet et coll.[95], en identifiant tous les produits de la transformation du 2MT et du 2,3-DMB2N. Ces auteurs ont pu proposer des schémas réactionnels à partir de ces résultats (Figure 1- 14, Figure 1- 15).

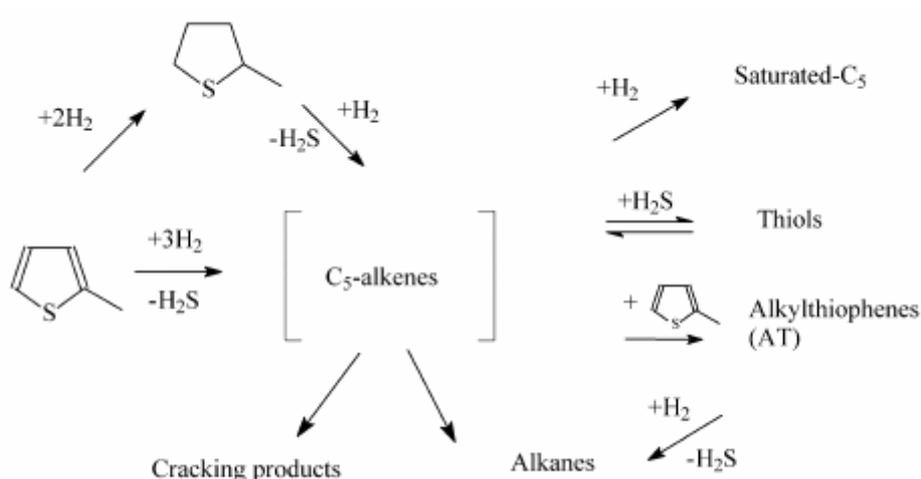


Figure 1- 14: Transformation du 2-méthylthiophène. D'après Mey et coll [50]

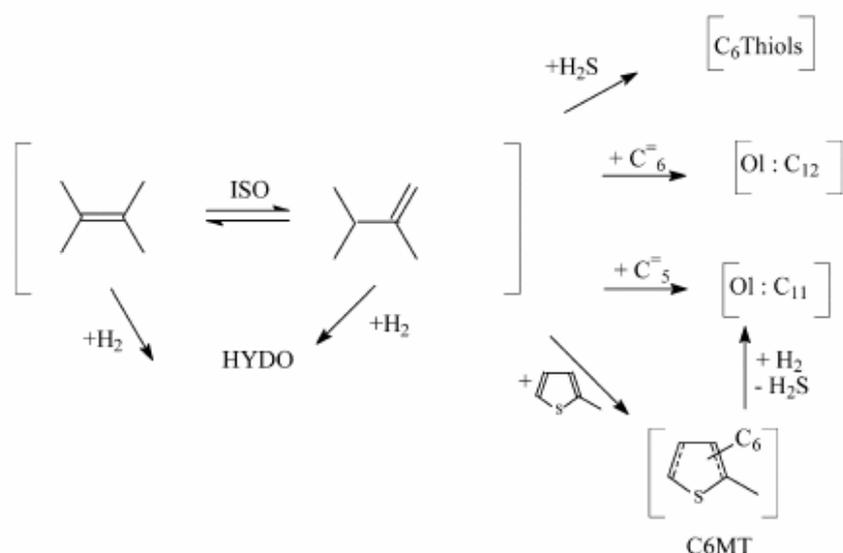


Figure 1- 15: Transformation du 2,3DMB2N. D'après Mey et coll. [50] HYD: hydrogénation, ISO: isomérisation, Ol: oligomères, C6MT: C6-méthylthiophène

2.3.2. Effet des poisons

2.3.2.1. Impact du CO

Lors de l'hydrotraitement des essences, il arrive que l'hydrogène injecté, qui est recyclé d'autres procédés, soit pollué par des traces de monoxyde de carbone. Il a été rapporté que ce composé a un effet inhibiteur sur les réactions d'HDS des essences [97] et du gazole lors d'un cotraitement de celui-ci avec des huiles de pyrolyse [98] et qu'un effet négatif sur la sélectivité était observé [99, 100]. A l'inverse, un brevet d'Exxon Mobil [101] revendique qu'un prétraitement du catalyseur d'hydrotraitement avant injection de la charge par un mélange contenant du monoxyde de carbone améliore de manière importante la sélectivité HDS/HYD. En inhibant l'hydrogénation des oléfines sans toucher à l'hydrodésulfuration, ces auteurs se positionnent en faveur de l'existence de deux sites actifs distincts.

2.3.2.2. Impact de l'hydrogène sulfuré

Les principales études de l'impact de l'hydrogène sulfuré sur charges mixtes ou industrielles sont regroupées dans le Tableau 1- 7. Ces études portent essentiellement sur des charges de type gazole ou des molécules représentatives des gazoles. Les effets observés sont très différents d'un catalyseur à l'autre, et si dans presque tous les cas l' H_2S est considéré comme inhibiteur de réaction, une étude a montré un effet promoteur dans le cas d'un catalyseur à base de sulfure de chrome [102]. L'action de cette molécule sur les réactions d'HDS et d'HYD reste délicate à interpréter et dépend de l'hypothèse faite sur la nature des centres actifs.

Tableau 1- 7: Synthèse des principales études concernant l'impact de l'H₂S

catalyseur	Charge	T (°C)	P (MPa)	H ₂ S ajouté	Effets observés	Ref
NiMo/Al ₂ O ₃	Light gasoil	320-385	5-10,9	H ₂ S	Impact fort à faible P _{H₂S} Impact plus faible à forte P _{H₂S}	[103]
CoMo/Al ₂ O ₃	Charge industrielle	350-370	5,4	H ₂ S	HDS et HDN inhibées par H ₂ S Effet moins important quand T ↑	[104]
Rh/Al ₂ O ₃ RhMo/Al ₂ O ₃	DBT 2%wt Naphtalène (NT) 3%wt	310	5	H ₂ S	≠ agents d'activation (N ₂ -H ₂ -H ₂ S/H ₂ -H ₂ S) H ₂ S présents dans les mélanges d'activation augmente la sélectivité HDS/HYD 2 sites sites HDS: sulfures de Rh sites HYD: Rh métal ou oxyde	[105]
Pt/Ru/Pd-Mo/Al ₂ O ₃ CoMo/Al ₂ O ₃	DBT 2%wt NT 3%wt	310	5	DMDS précurseur P _{H₂S} =10;30;50 kPa	H ₂ S inhibiteur et pas poison Inhibition attribuée à l'interconversion de sites HDS, HYD et sites inactifs H ₂ S régit l'interconversion	[106]
NiMo/Al ₂ O ₃ TiO ₂	Heavy gasoil de FCC	330-400	11,76	H ₂ S 0-23 kPa	H ₂ S inhibe HDS, HDA, HDN mais favorise HDM	[107]
MoS ₂ /Al ₂ O ₃ BuS ₂ /Al ₂ O ₃ NiMoS/Al ₂ O ₃ Rh ₂ S ₃ /Al ₂ O ₃ Cr ₂ S ₃ /Al ₂ O ₃	Toluène 5,6 kPa	350	3,5	H ₂ S 0,52-12 kPa	Effet de l'H ₂ S dépend de la nature du métal utilisé dans le catalyseur Effet inhibiteur pour tous les catalyseurs sauf dans le cas de Cr ₂ S ₃ /Al ₂ O ₃ où un effet promoteur a été constaté	[102]

2.3.2.3. Impact des composés azotés

L'impact des composés azotés sur charges réelles [108, 109] a confirmé les résultats obtenus sur molécules modèles [63, 110]. L'inhibition générée sur l'hydrogénation et l'hydrodésulfuration par les composés azotés est importante, mais l'origine de cet effet reste difficilement explicable.

3. Etude cinétique

Parallèlement à la chimie théorique, la cinétique chimique a développé des modèles visant à expliquer la réactivité de ces molécules en s'appuyant sur les mécanismes réactionnels. De nombreux modèles ont été développés dans les années 70-80 décrivant la cinétique de la réac-

tion d'hydrodésulfuration du thiophène [42]. Ces modèles diffèrent essentiellement par le mode d'adsorption du thiophène (noté "T"), la distinction entre les sites d'hydrogénation et d'hydrogénolyse, l'étape réactionnelle limitante et l'incorporation ou non d'un terme pour l'adsorption de l'hydrogène (noté "H"). L'équation générale est basée sur la théorie Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. Ces modèles proposent un simple effet inhibiteur de l'hydrogène sulfuré (noté "S") car soit la gamme de pression étudiée est restreinte soit l'hydrogène sulfuré provient uniquement de la désulfuration du thiophène. Les équations cinétiques peuvent être regroupées dans l'équation générale suivante:

$$r = k \frac{(k_T \cdot P_T)(k_H \cdot P_H)}{(1 + k_T \cdot P_T + k_S \cdot P_S)^n \cdot (1 + (k_H \cdot P_H)^m)^p}$$

avec $n = 1$ ou 2 ; $m = 0.5$ ou 1 ; $p = 1$ ou 2 .

De telles expressions sont insuffisantes pour décrire les résultats observés pour des conditions expérimentales plus étendues et en milieu industriel. Une faible pression d' H_2S peut, à température élevée, conduire à une accélération de la réaction d'hydrodésulfuration du thiophène alors qu'à forte pression d' H_2S il reste une activité résiduelle non nulle qui est indépendant de P_{H_2S} [111]. Ces résultats prouvent que l'effet de l'hydrogène sulfuré est plus complexe que celui d'un simple inhibiteur.

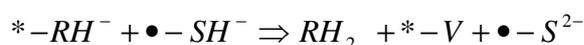
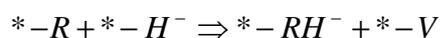
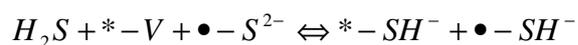
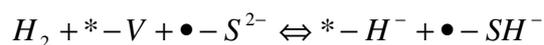
Quelques modèles plus récents ont tenté de décrire de manière plus complète cette influence (Tableau 1- 8) et de faire intervenir les phénomènes d'adsorption compétitive et d'inhibition. Il s'agit notamment des modèles d'hydrogénation du toluène de Kasztelan et Guillaume [112], de l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène de Olguin Orozco et Vrinat [81, 113] qui font intervenir les effets d' H_2 et d' H_2S sur la réactivité des catalyseurs, et du modèle de Li et Delmon [40].

Tableau 1- 8: Les différents modèles cinétiques récents développés dans le cadre de l'hydrodésulfuration.

<i>Modèle</i>	<i>Influence H₂S</i>	<i>Nombres de sites</i>	<i>Étape(s) limitante(s) proposée(s)</i>	<i>Réf.</i>
Remote Control HDS thiophène (Langmuir- Hinshelwood)	oui	Interconversion 2		[45] [46]
Remote Control HDS thiophène (Langmuir- Hinshelwood)	Oui mais pas étudié de façon indépendante	Interconversion 2 (τ ou "3-CUS" et σ ou "3-CUS ayant un groupement SH")	-Rupture de la liaison C-S du thiophène partiellement hydrogéné -Libération du site σ occupé par l'atome de soufre grâce à Hso (formation d'H ₂ S)	[40]
HYD du toluène (Langmuir- Hinshelwood)	oui	1, réaction selon l'environnement de la molécule	-Addition de H ⁺ sur le réactif à faible P _{H₂S} -Addition du proton à l'espèce semi- hydrogénée à P _{H₂S} élevée	[112]
HDS du DBT (Langmuir- Hinshelwood)	oui	1	-Addition de H ⁺ sur DBT à faible P _{H₂S} -Elimination du soufre de la molécule adsorbée à P _{H₂S} élevée	[113]

Le modèle de Li-Delmon repose sur le "remote control" et l'interconversion des sites [40]. Ce principe est déduit de la catalyse bifonctionnelle où la molécule activée sur un site (ou une phase) migre vers un autre site (ou phase) pour réagir et donner le produit final. Dans le cas des catalyseurs sulfures, ce modèle prend en compte deux types de phases distinctes: MoS₂ et Co₉S₈. Le sulfure de cobalt active l'hydrogène pour former de "l'hydrogène spill over" (noté Hso). Ce dernier se déplace vers le sulfure de molybdène qui est réduit partiellement pour créer des sites actifs. Par conséquent, ce modèle prévoit le contrôle de MoS₂ par CoS₈ par l'intermédiaire des "hydrogènes spill over Hso" [111]. L'influence de l'hydrogène sulfuré n'a pas été étudiée indépendamment. L'hydrogène sulfuré a été considéré comme un produit de la réaction devenant un inhibiteur par adsorption compétitive avec les réactifs sur les sites actifs.

Kasztelan et Guillaume [112] proposent un modèle cinétique pour déterminer l'influence de la pression d'H₂S sur la réaction d'hydrogénation du toluène sous une pression de 60 bars en régime dynamique. La température de la réaction est de 350°C et le catalyseur employé est du type MoS₂/Al₂O₃. Les molécules réagissent sur des lacunes (« V ») et des anions S²⁻. Ce modèle est basé sur la dissociation hétérolytique d'H₂ et d'H₂S et l'étape limitante dépendrait de la pression partielle en hydrogène sulfuré du milieu réactionnel:



Le principe de cette approche a été repris par Olguin Orozco et Vrinat [113] pour modéliser l'influence de la pression d' H_2S sur la réaction d'hydrodésulfuration du DBT sous 45 bars à 280°C sur différents types de catalyseurs (Mo, CoMo, NiMo, support alumine ou oxyde de titane).

Ces deux modèles proposent en définitive un changement d'étape limitante au cours de la réaction pour expliquer l'effet de l'hydrogène sulfuré différent selon que l'on se trouve à faible ou forte pression partielle de ce composé.

Conclusion de l'étude bibliographique

Ce chapitre a permis de faire la synthèse des connaissances actuelles concernant les catalyseurs d'hydrotraitement ainsi que la nature des sites actifs dans le cas de catalyseurs à base de sulfure de molybdène, promu ou non, sur alumine. Grâce à l'émergence de nouvelles technologies, dont la microscopie à effet tunnel, le modèle de Topsøe décrivant le rôle du promoteur grâce à la phase mixte CoMoS est aujourd'hui largement reconnu. Cependant, la nature et le nombre des sites actifs (un ou plusieurs sites, sites figés ou possibilité d'interconversion...), reste un sujet de débat dans le monde scientifique. L'amélioration de l'hydrodésulfuration des essences craquées ne peut se faire que par une meilleure connaissance de la nature des sites actifs. Si la nature des sites était déterminée de manière précise, un bon nombre de questions seraient résolues et parmi celles-ci, une question qui intéresse tout particulièrement la synthèse des catalyseurs industriels : est-il possible de préparer un nouveau catalyseur favorisant uniquement l'hydrodésulfuration et préservant totalement les oléfines tout en évitant les problèmes de recombinaisons de ces dernières en mercaptans?

Cette étude bibliographique a été également l'occasion de revisiter les études expérimentales réalisées sur la réactivité des composés soufrés et des oléfines, seuls ou en mélange, avec ou sans inhibiteur de réaction. Pour la majorité des catalyseurs étudiés, l'hydrogène sulfuré est

largement reconnu comme inhibiteur des réactions de désulfuration et d'hydrogénation, cependant son action reste encore mal connue. L'étude d'autres composés inhibiteurs, tels que les composés azotés, a révélé également un certain nombre de contradiction concernant l'origine de l'effet inhibiteur. L'étude des éléments gouvernant la sélectivité HDS/HYD s'avère donc délicate.

La littérature souffre d'un manque de données sur le sujet de l'hydrodésulfuration sélective des essences craquées, notamment pour ce qui concerne l'influence de l'hydrogène sulfuré sur la sélectivité hydrodésulfuration /hydrogénation des oléfines. Il est donc important de réaliser de nouvelles expériences afin d'étudier le comportement des oléfines seules, des composés soufrés seuls puis du mélange des deux en présence d'hydrogène sulfuré, le tout de manière très contrôlée. Cela permettra d'essayer de mieux comprendre les mécanismes mis en œuvre lors de l'hydrotraitement, ce qui est l'objectif principal du présent travail.

Ce travail se propose également de modéliser la cinétique des réactions de molécules modèles représentatives des essences de FCC en présence d'hydrogène sulfuré. Par discrimination d'équations cinétiques, nous tenterons de mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu et le nombre de type de sites actifs ainsi que d'appuyer les conclusions tirées de l'expérimentation réalisée.

CHAPITRE 2: DESCRIPTION DE L'OUTIL EXPERIMENTAL

1. Dispositif expérimental

L'unité pilote d'hydrotraitement utilisée dans le cadre de l'étude sur molécules modèles a été livrée au cours de l'année 2006 (Figure 2- 1). Après une active participation à sa conception, une mise au point technique a été nécessaire afin d'obtenir un pilote fonctionnel.



Figure 2- 1: Photographie de l'unité pilote U828

L'unité fonctionne en flux gazeux descendant. L'alimentation est composée de trois arrivées de gaz (hydrogène, azote et un mélange hydrogène sulfuré/azote) mélangés à la charge hydrocarbure liquide. L'ensemble est préchauffé et vaporisé avant de pénétrer dans le réacteur. Cette unité pilote dispose d'un réacteur d'une capacité totale de 100 cm^3 . En pratique, le réacteur est rempli de 50 cm^3 de catalyseur. L'espace restant est complété par des billes de verres en amont et en aval de la zone catalytique, de telle manière que la charge arrive dans la zone catalytique en ayant eu le temps d'être préchauffée par le four et la première zone de billes de verres et que la zone catalytique soit contrôlée par le plus de zones de chauffe indépendantes possible (Figure 2- 2).

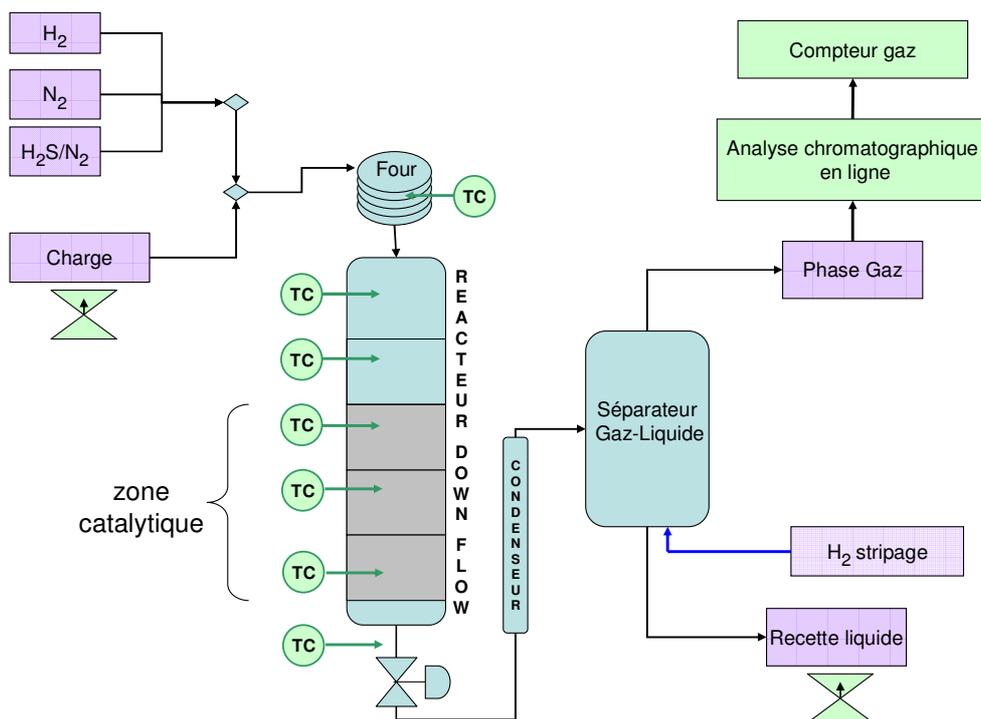


Figure 2- 2: Schéma de principe de l'unité pilote U828

Il a été choisi de travailler avec un mélange d'hydrogène sulfuré et d'azote plutôt que d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène afin de pouvoir faire varier la pression partielle en hydrogène sulfuré tout en gardant parfaitement fixe la pression partielle d'hydrogène. Seul le débit d'azote est alors modifié en fonction des modifications du débit de la bouteille pour ne faire varier qu'un seul paramètre à la fois. Une arrivée d'azote pure permet d'ajuster la pression totale à 2 MPa et ainsi de maintenir la pression partielle d'azote constante.

L'effluent gazeux issu de la zone catalytique est ensuite détendu, condensé puis séparé en deux fractions gaz et liquide. Le séparateur gaz-liquide est équipé d'un strippage à l'hydrogène qui permet d'éliminer l'hydrogène sulfuré dissous dans la phase liquide.

Chaque point expérimental se stabilise généralement en 3 jours. Un bilan matière est alors effectué grâce aux pots de charge et de recette qui se trouvent sur balance et aux débitmètres réglant les flux gazeux en entrée et à l'analyse du gaz en sortie d'unité qui passe à travers un compteur gaz rempli d'eau (compteur Ritter). Une tolérance de $\pm 3\%$ massique est considérée acceptable dans le cadre des essences légères. Au delà, le bilan doit être recom-

mencé après avoir identifié l'origine de l'écart (erreur humaine, fuite, défaut du niveau d'eau dans le compteur gaz...). En période estivale, on préférera effectuer les bilans de nuit pour limiter des pertes par évaporation.

$$\text{Bilan matière massique} = \text{masse}(\text{gaz} + \text{liquide})_{\text{sortie}} - \text{masse}(\text{gaz} + \text{liquide})_{\text{entrée}}$$

2. Catalyseur et mise en oeuvre

Le catalyseur utilisé tout au long de la thèse est un catalyseur métallique CoMo sur alumine.

Avant de débiter chaque nouveau test, le catalyseur est sulfuré à l'aide d'une charge composée de 2% pds de diméthylsulfure (DMDS) dans de l'heptane à la pression du test et à 350 °C pendant 6 h. Puis l'unité est rincée à l'heptane pour éliminer toute trace de DMDS avant l'injection de la charge à tester (Figure 2-3). Après sulfuration, la charge est injectée et la température du réacteur augmentée sensiblement pour coker partiellement le catalyseur pendant une centaine d'heures afin de le stabiliser.

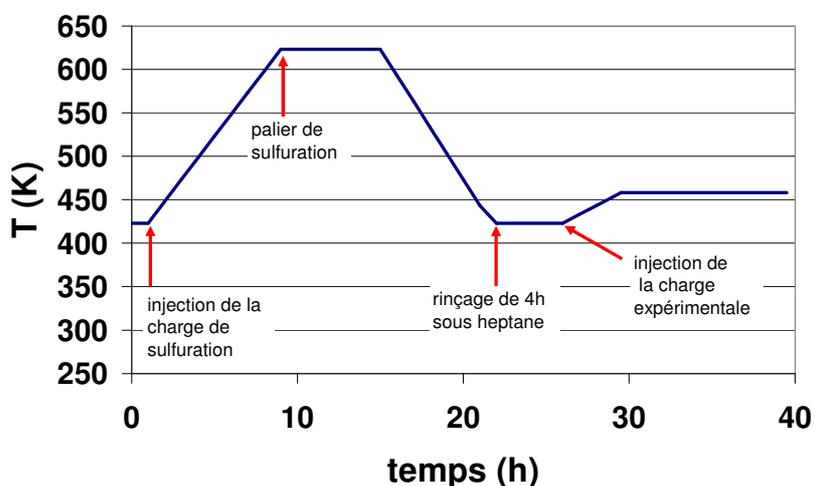


Figure 2-3: Procédure de sulfuration du catalyseur

3. Réacteur utilisé

Le réacteur est un tube en acier inoxydable dont les caractéristiques sont les suivantes:

- Longueur utile: 500mm
- Diamètre interne du réacteur: 16mm
- Diamètre externe de la canne thermométrique: 4.05mm
- Section utile du réacteur: 188.2 mm²

Une étude préliminaire a été réalisée afin de vérifier que les conditions opératoires dans lesquelles ce travail se déroule nous permettaient de nous affranchir de tout problème de limitations diffusionnelles intra et intergranulaire (cf. Annexe A).

Le schéma de remplissage du réacteur est présenté Figure 2-4. Sept thermocouples externes (TC0 à TC6) permettent de mesurer la température de peau du réacteur et du four. La régulation de la puissance de chauffe des coquilles est contrôlée grâce à une canne thermométrique se trouvant au centre du réacteur et qui permet d'avoir six points de contrôle de la température. La régulation de chaque coquille est indépendante. Un étalonnage annuel est effectué sur la canne thermométrique.

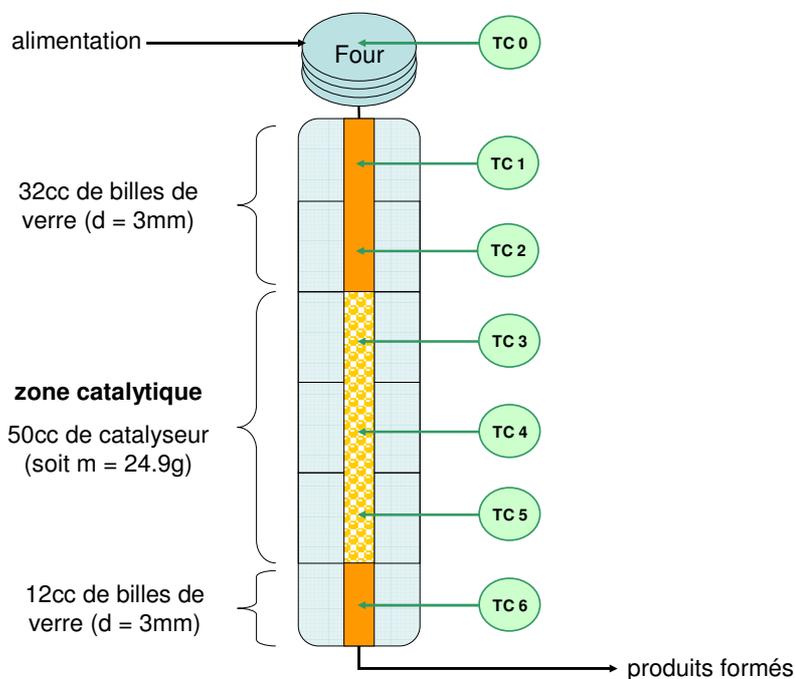


Figure 2-4: Chargement du réacteur

4. Molécules modèles et précautions expérimentales

Les charges d'hydrocarbures utilisées au cours de ce travail ont été composées à partir des molécules modèles (Tableau 2-1) avec pour solvant du n-heptane. Dans le but de mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu lors des réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation, des inhibiteurs ont été utilisés (Tableau 2-2) soit sous forme gazeuse (H_2S et CO) soit sous forme liquide directement additionnés à la charge d'hydrocarbures (composés azotés et aromatiques).

Tableau 2-1: Structure, température normale d'ébullition et masse molaire des molécules modèles utilisées comme réactifs [114, 115]

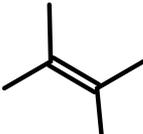
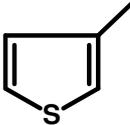
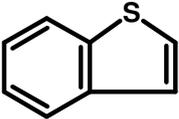
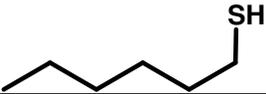
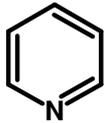
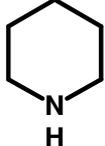
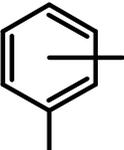
	Formule semi-développée	T eb (°C)	MM (g/mol)	Provenance
hexène-1		63.4	84.16	Acros
2,3-diméthylbutène-2		73.2	84.16	Acros
3-méthylthiophène		115.5	98.17	Fluka
benzothiophène		221.1	134.2	Acros
hexanethiol-1		151	118.24	Acros

Tableau 2-2: Structure, température normale d'ébullition et masse molaire des molécules modèles utilisées comme inhibiteurs [114, 115]

Nom	Formule semi-développée	Teb (°C)	MM (g/mol)	Provenance
hydrogène sulfuré	H ₂ S	-60.1	34.08	Air Liquide
monoxyde de carbone	CO	-191.4	28.01	Air Liquide
pyridine		115.2	79.10	Acros
pipéridine		106	85.19	Acros
xylènes		~ 140	106.17	Acros

Le but étant d'étudier la cinétique, les tests ont donc été réalisés à des températures suffisamment faibles pour ne pas avoir une conversion trop importante. Il a fallu cependant être attentif à ne pas descendre trop bas en température pour que le mélange reste gazeux aux conditions opératoires employées. Pour ceci, des courbes de rosée ont été tracées grâce à des simulations effectuées sur le logiciel ProII (Figure 2-5). La composition des différents mélanges représentés sur cette courbe est détaillée dans le Tableau 2-3. Les mélanges contiennent du 3-méthylthiophène (100ppm ou 1000ppm de S) et une oléfine (4% poids) dans un solvant heptane. Les quantités d'hydrogène et d'azote ont été déterminées en simulant un temps de contact de 0.25 h avec un rapport $H_2/HC = 360L_{std}/L_{15^\circ C}$. Il s'agit là de conditions opératoires utilisées fréquemment. Quel que soit le mélange, la courbe de rosée est quasiment la même, cela est dû à la forte quantité d'heptane dans les différents mélanges qui impose son comportement aux mélanges et à de la volatilité très semblable des molécules modèles. Sachant que la pression de travail choisie est égale à 2 MPa, il a été décidé de ne pas descendre en dessous de 175°C lors des tests pour être sûr de travailler en phase gazeuse. Dans la suite du travail, le milieu réactionnel sera considéré comme gazeux, la condensation capillaire dans les pores du réacteur ne sera pas tenue en compte.

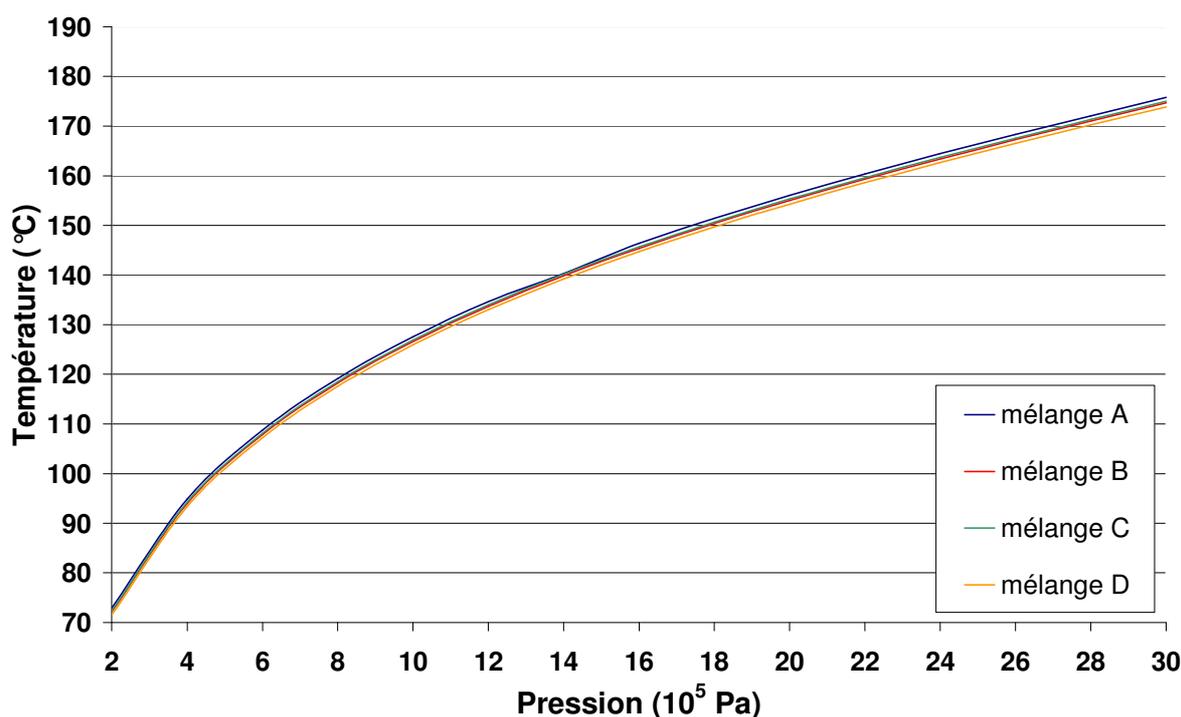


Figure 2-5: Courbes de rosée des différents mélanges synthétiques

Tableau 2-3: Composition des mélanges utilisés pour calculer les courbes de rosée

		A	B	C	D
heptane	g/h	139.76	134.4	134.4	128.8
H ₂	NL/h	72	72	72	72
N ₂	NL/h	32.4	32.4	32.2	32.2
3MT	g/h	0.43	0	0	0.043
H ₂ S	NL/h	0.07	0.078	0.078	0.078
hexène-1	g/h	0	5.6	0	5.6
2,3-DMBN2	g/h	0	0	5.6	5.6

5. Conditions opératoires

La totalité de l'expérimentation a été réalisée à une pression de 2 MPa, entre 175 et 210°C. Quelle que soit la composition de la charge, celle-ci a été injectée en présence d'hydrogène, avec un rapport volumique (en phase liquide à 298K) H₂/charge constant et égal à 360L_{std}/L_{15°C} soit 2.3mol/mol en entrée de réacteur.

Les temps de contact appliqués varient entre 10 et 60 min, ce qui correspond à une gamme de VVH (vitesse volumique horaire) comprise entre 1 et 6 h⁻¹.

Les pressions partielles de chaque composé sont donc fixées en entrée de réacteur et évoluent le long de celui-ci.

6. Analyses des effluents

A la sortie du réacteur, les effluents sont refroidis et séparés en deux phases. La phase gazeuse est analysée en ligne par chromatographie puis quantifiée grâce à un compteur à eau. La phase liquide est récupérée, pesée puis analysée ex-situ par une chromatographie en phase gaz couplée à un FID, par fluorescence X ou Ultra Violette (selon la teneur en soufre de l'échantillon) pour quantifier le soufre total et par un chromatographe en phase gaz équipé d'un détecteur spécifique de soufre pour analyser plus précisément les composés soufrés. Dans le cas de l'utilisation de composés azotés comme inhibiteurs de réaction une analyse par chimiluminescence est ajoutée pour quantifier la teneur de composés azotés des échantillons.

6.1. Quantification du soufre élémentaire par fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X dispersive en longueur d'onde permet de déterminer la teneur en soufre dans les produits pétroliers (type essence, gasoil...), pour des teneurs entre 0,001 % et 2,5 % poids (norme ISO 14596).

La spectrométrie de fluorescence X analyse le rayonnement de fluorescence émis par des solides, des liquides ou des échantillons pulvérulents, lorsqu'ils sont soumis au rayonnement X primaire d'un tube cathodique au Rhodium.

L'effluent liquide est mis dans une coupe dont le fond est un film polymère, l'analyse se fait sous hélium (pour éviter l'ébullition sous l'effet de la chaleur et du vide). Le tube et l'analyseur se trouvent sous l'échantillon. Si le film rompt durant l'analyse du liquide, cela peut endommager ces parties ; il convient donc d'adopter un film suffisamment résistant, il faut faire un compromis avec l'absorption des rayons X (puisque plus un film est épais et plus il est résistant) et la présence d'éléments perturbateurs dans le film (qui permettent au film de mieux résister à certains produits).

L'échantillon est irradié par un rayonnement X primaire. Les intensités des rayons X secondaires caractéristiques des atomes de soufre sont mesurées et comparées à celles obtenues sur des références, ce qui permet de quantifier l'élément soufre.

6.2. Quantification du soufre élémentaire aux faibles teneurs par fluorescence UV

En dessous de 10 ppm poids S, le dosage du soufre total dans les essences légères est réalisé par fluorescence Ultra Violette (ASTM D5453). L'échantillon est injecté dans un premier four soumis à un gradient de température, dans lequel il est d'abord pyrolysé puis brûlé sous oxygène (Figure 2-6). Les gaz de combustion sont ensuite balayés par le mélange O₂/He vers une deuxième zone de chauffe, dite de combustion sous oxygène. Les produits issus de cette combustion sont CO₂, H₂O, NO_x, SO₂. La conversion des espèces soufrées en SO₂ est stœchiométrique pour la plupart des composés pétroliers. Le dioxyde de soufre, formé lors de la combustion, est excité par une lampe UV et émet une fluorescence UV spécifique détectée par un photomultiplicateur. L'intensité des signaux obtenus est reliée à la concentration de soufre après un étalonnage préalable à l'aide de solutions de dibenzothiophène dans le toluène.

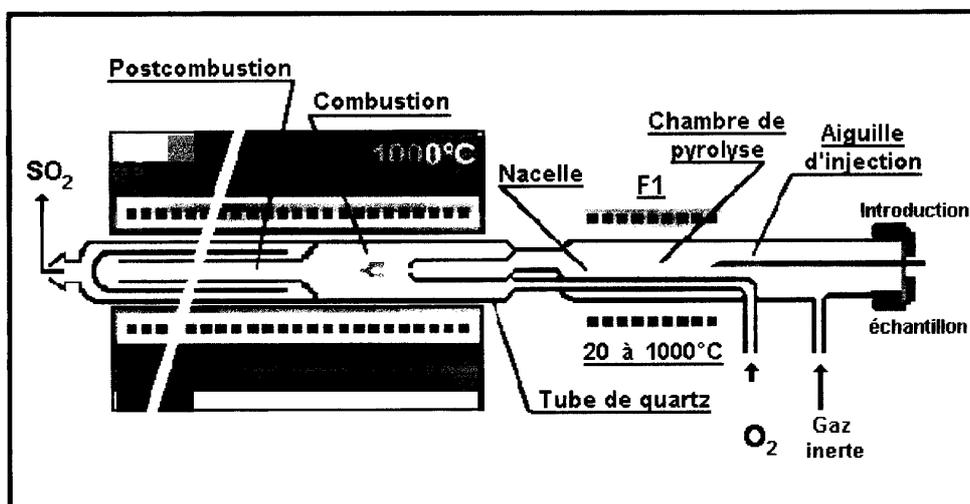


Figure 2-6: Dispositif de combustion de la fluorescence UV

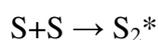
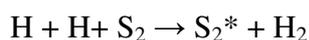
6.3. Quantification des composés soufrés par Détecteur à Photométrie de Flamme Pulsée (PFPD)

La quantification des composés soufrés se fait à l'aide d'une méthode couplant la chromatographie capillaire gaz à un détecteur spécifique. L'échantillon est injecté dans un chromatographe en phase gazeuse équipé d'une colonne capillaire de silice fondue greffée avec une phase stationnaire de méthylsiloxane contenant 7% de phényle et 7% decyanopropyle. Les caractéristiques de la colonne sont les suivantes: longueur: 60 m, diamètre interne: 0.25 mm, épaisseur de film: 0.50 μm . Les composés sont élués avec l'hélium gaz vecteur et détectés avec un détecteur spécifique à photométrie de flamme pulsée. Le signal du détecteur est traité par un ordinateur équipé d'un logiciel d'acquisition, d'intégration et d'identification des différents pics.

Le détecteur PFPD (détecteur à photométrie de flamme pulsée) a été développé dans les années 90 afin d'éliminer tous les phénomènes d'interférence entre les composés soufrés et la matrice qui existaient sur le PFD (détecteur à photométrie de flamme) [116, 117]. Comme son nom l'indique, ce détecteur fonctionne avec une flamme discontinue. Il est constitué de deux chambres: l'allumage d'un filament métallique a lieu dans la chambre d'ignition et la flamme se propage vers un tube en quartz dans la chambre de combustion où un tube luminescent, un tube photomultiplicateur et un filtre sont connectés. Le Détecteur PFPD est équipé d'une double arrivée d'air et d'hydrogène qui remplissent les deux chambres et passent à travers le PFPD de façon à générer des pulses successifs (2 à 10 injections par seconde) au lieu d'une flamme continue. Seule la réponse des composés soufrés est enregistrée.

Théoriquement l'émission relative aux hydrocarbures survient durant les six premières millisecondes et se traduit par la réaction suivante: $\text{OH}^* + \text{C}_2 \rightarrow \text{CH}^* + \text{CO}$

L'émission du soufre survient 6 millisecondes après le brûlage et dure environ 20 millisecondes:



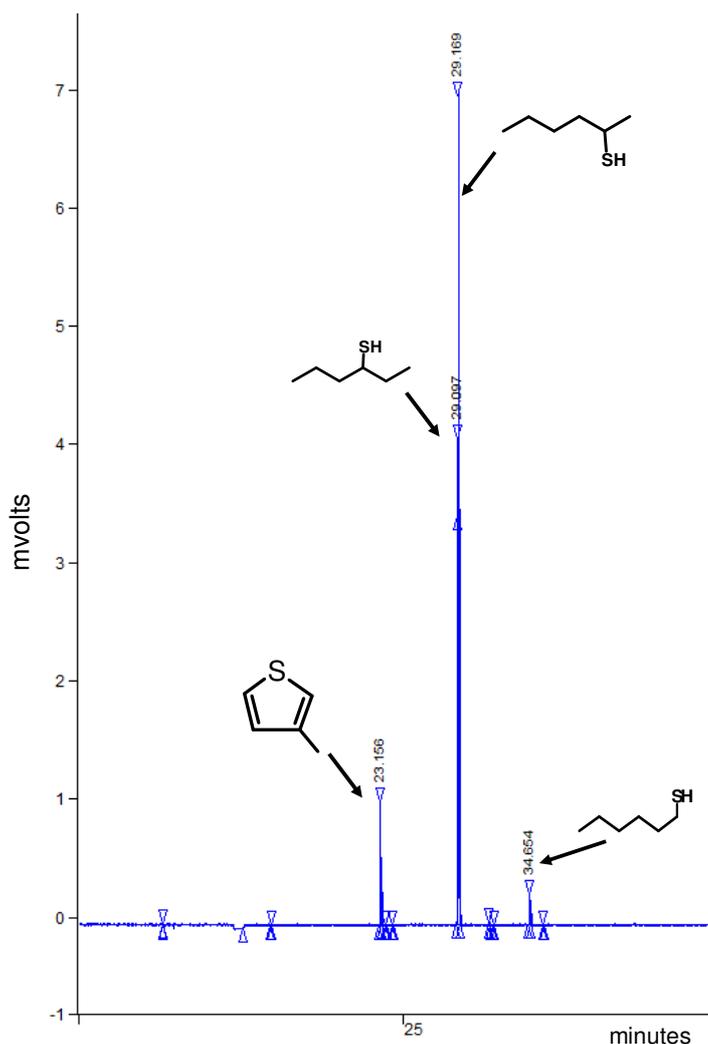


Figure 2-7: Exemple de chromatogramme obtenu par le PFPD

6.4. Analyse de la composition des hydrocarbures par chromatographie gaz FID

La détermination des hydrocarbures contenus dans la recette liquide est réalisée par chromatographie gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme (FID) selon une méthode proche de la norme ASTM D6733 qui permet l'identification de composés ayant une température d'ébullition inférieure à 498 K. La colonne PONA (Paraffines Oléfines Naphtènes Aromatiques) utilisée mesure 50 m. On peut grâce à cette méthode, obtenir le détail des espèces PONA jusqu'aux molécules possédant 7 carbones.

6.5. Analyse de la composition des effluents gazeux par chromatographie gaz FID couplée à un TCD

Cette méthode permet d'analyser l'hydrogène, l'air, l'hydrogène sulfuré, l'eau et les hydrocarbures de 1 à 8 atomes de carbone dans un gaz. L'ensemble de la méthode est constitué de 3 analyses différentes effectuées simultanément sur deux chromatographes, un traitement après analyse permet l'édition du bulletin analytique complet regroupant la synthèse des résultats. La première analyse est effectuée sur un premier chromatographe muni d'une colonne macrobore apolaire de 50 m avec un détecteur FID, elle permet d'analyser les hydrocarbures. La deuxième analyse est réalisée sur une colonne "porapak" de 4.3 m avec un détecteur catharomètre (TCD), elle permet de quantifier l'hydrogène sulfuré et l'eau. La dernière analyse est effectuée sur une colonne de 2 m remplie de tamis moléculaire 5A avec un détecteur catharomètre et permet de mesurer l'hydrogène et de valider l'ensemble des analyses. Les deux dernières analyses sont réalisées sur le même appareil.

6.6. Expression des résultats

Au cours de ce travail, les taux de conversions d'hydrogénation des oléfines (HYD), d'isomérisation (ISOM) de recombinaison (RSH) et d'hydrodésulfuration du 3MT (HDS) sont définis comme suit:

HYD	ISOM
$X_{HYD} = \frac{F_{hexane\ created} (mol.h^{-1})}{F_{1-hexene\ inlet\ reactor} (mol.h^{-1})} * 100$	$X_{ISOM} = \frac{F_{2-\& 3-hexene\ created} (mol.h^{-1})}{F_{1-hexene\ inlet\ reactor} (mol.h^{-1})} * 100$
RSH	HDS
$X_{RSH} = \frac{F_{1-\& 2-\& 3-hexanethiol\ created} (mol.h^{-1})}{F_{1-hexene\ inlet\ reactor} (mol.h^{-1})} * 100$	$X_{HDS} = \frac{F_{iC5\& C5-olefins\ created} (mol.h^{-1})}{F_{3MT\ inlet\ reactor} (mol.h^{-1})} * 100$

La notion de constante cinétique apparente [118, 119] sera utilisée en posant comme hypothèse que les vitesses des réactions (notées "r") d'HDS et d'hydrogénation s'écrivent avec un ordre égal à un pour les réactifs, c'est-à-dire sous la forme: $r = \frac{dF}{dm} = k.F$

En supposant un écoulement piston idéal, c'est-à-dire en l'absence de toute perte de charge et de limitation intra- et extra-granulaire au transfert, l'intégration de la loi cinétique précédente

le long du réacteur lit fixe (c'est-à-dire sur toute la masse de catalyseur), conduit à l'expression suivante de k :

$k = -\frac{F_0}{C_0 \cdot m} * \ln(1 - X)$, où F_0 est le débit molaire du réactif en mol.h^{-1} , C_0 est la concentration du réactif en mol.L^{-1} , m la masse de catalyseur utilisé en g et X la conversion.

Le temps de contact θ est la durée pendant laquelle la charge hydrocarbure est en contact avec le catalyseur, θ étant calculé par l'expression suivante: $\theta = \frac{\text{weight of catalyst (g)}}{\text{liquid flow rate (g.h}^{-1})}$. Il ne doit pas être confondu avec le temps de séjour qui caractérise une espèce non pas une charge.

La sélectivité S est définie par le ratio $S = \frac{k_{HDS}}{k_{HYD}}$ où k_{HDS} et k_{HYD} sont respectivement les constantes cinétiques apparentes des réactions d'HDS et d'hydrogénation de l'hexène.

CHAPITRE 3: IMPACT DE LA PRESSION PARTIELLE D'H₂S SUR LA SÉLECTIVITÉ HDS/HYD

Lors de l'hydrotraitement des essences craquées, l'H₂S est naturellement libéré dans le milieu réactionnel par désulfuration des molécules soufrées; c'est pourquoi une bonne compréhension de l'impact de cette molécule représente un enjeu crucial pour mieux comprendre ce qui gouverne la sélectivité HDS/HYD. Le présent chapitre traite donc de l'expérimentation réalisée pour déterminer l'influence de l'hydrogène sulfuré sur les réactions d'HDS du 3-méthylthiophène (3MT) et de l'hydrogénation de l'hexène-1 (HYD) de manière indépendante puis de façon couplée pour évaluer la variation de la sélectivité HDS/HYD en fonction de la teneur en hydrogène sulfuré du milieu. L'impact de la structure des composés soufrés et des oléfines a également été étudié en remplaçant de manière ponctuelle le 3MT par du benzothio-phène (BT) et l'hexène-1 par du 2,3-diméthyl-butène-2 (2,3DMBN2). L'unité pilote utilisée pour ce travail a été décrite dans le chapitre précédent.

1. Transformation de l'hexène-1 en présence d'H₂S

Dans un premier temps, la transformation de l'hexène-1 seul sera étudiée en nous attardant sur différents paramètres tels que le temps de séjour de la molécule sur le catalyseur, l'influence de la teneur en hydrogène sulfuré en entrée de réacteur sur les différentes réactions mises en jeu et l'impact du catalyseur utilisé sur les différentes réactions. Des calculs thermodynamiques seront également effectués pour mieux comprendre la répartition entre les oléfines et les mercaptans en sortie de réacteur.

1.1. Effet du temps de contact

La transformation de l'hexène-1 seul (4 % mol dans du n-heptane) a été tout d'abord étudiée. Les conditions de température et de pression ont été maintenues constantes tout au long de l'expérimentation: $T = 458 \text{ K}$ et $P_{\text{tot}} = 2 \text{ MPa}$. Toutes les pressions partielles à l'entrée du réacteur ont été fixées: $P_{\text{H}_2} = 1.15 \text{ MPa}$, $P_{\text{N}_2} = 477 \text{ kPa}$, $P_{\text{hexène-1}} = 24 \text{ kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{S}} = 2 \text{ kPa}$ et $P_{\text{C}_7} = 480 \text{ kPa}$. Le seul paramètre variable au cours de cette étude a été le temps de contact entre 0.17 et 1h.

Lors de la transformation de l'hexène-1 sous nos conditions opératoires, trois différentes réactions sont susceptibles de se produire (Figure 3- 1):

- L'isomérisation (ISOM) de l'hexène-1, qui est une oléfine terminale, en oléfines internes: hexène-2 (cis- et trans-) et hexène-3 (cis- et trans-),

- L'hydrogénation (HYD) des oléfines en hexane,
- La recombinaison (RSH) entre les oléfines et l'H₂S conduisant à la formation de mercaptans (hexanethiol-1, -2 et -3).

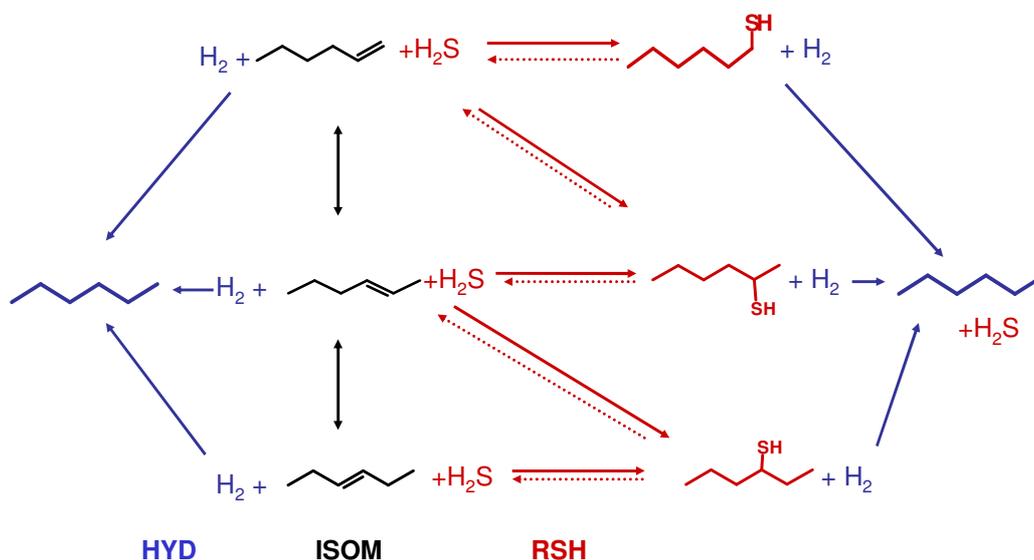


Figure 3- 1: Transformation de l'hexène-1 en présence d'H₂ et d'H₂S

La Figure 3- 2 présente l'évolution en fonction du temps de contact des trois réactions HYD, ISOM et RSH en terme de conversion. A faible temps de contact, le taux de conversion d'ISOM est le plus élevé par rapport aux réactions d'HYD et de RSH, ce qui signifie que les vitesses de réactions pour ces deux réactions sont plus lentes que celle de l'ISOM. Les conversions observées en sortie de réacteur en ISOM et en RSH diminuent lorsque le temps de contact augmente. Ces évolutions peuvent s'expliquer facilement en considérant le fait que les oléfines passent plus de temps en contact avec le catalyseur ainsi que l'hydrogène et qu'elles sont donc plus susceptibles d'être hydrogénées (la conversion en HYD croît avec le temps de contact), il y a donc moins d'oléfines disponibles dans le milieu réactionnel. La réaction d'hydrogénation est donc sous contrôle cinétique. Le taux de conversion de l'hexène en hexanethiol (RSH) est très faible par rapport aux réactions d'isomérisation et d'hydrogénation. La teneur en soufre associée à cette conversion est de l'ordre de la dizaine de ppm poids. Il y a peu, de telles concentrations auraient été simplement considérées comme des quantités négligeables mais avec les nouvelles

normes européennes se profilant pour 2009, chaque ppm supplémentaire de soufre dans les effluents de sortie devient un enjeu stratégique.

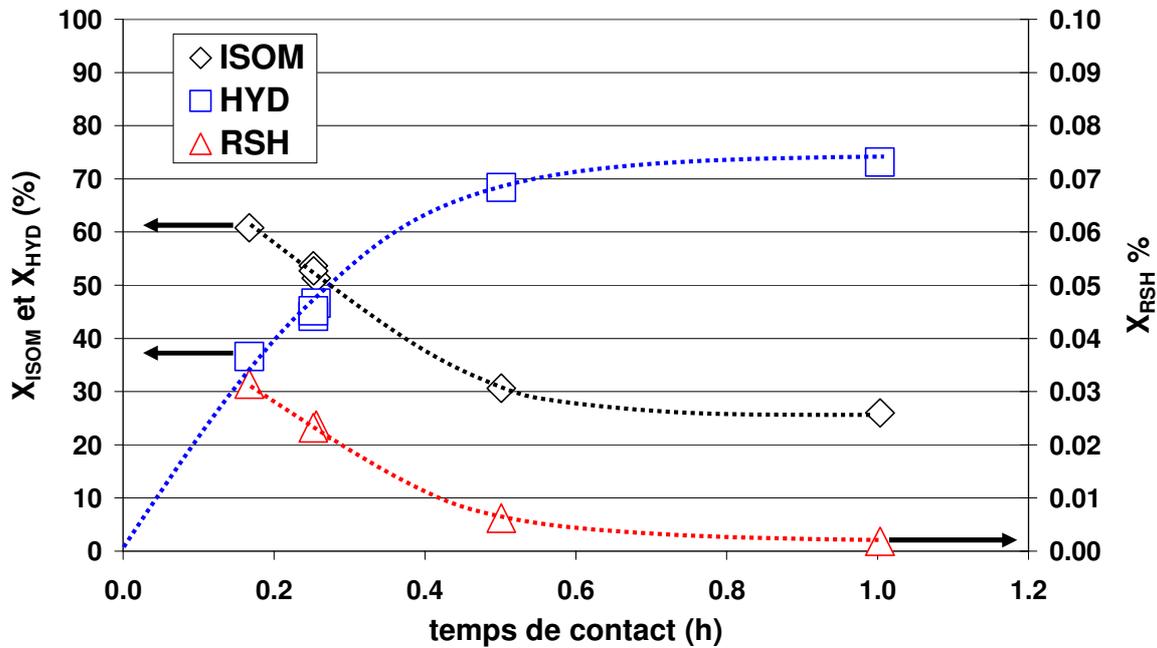
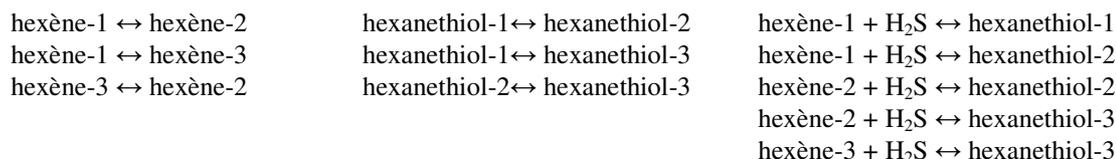


Figure 3- 2: Transformation de l'hexène-1 en fonction du temps de contact (Δ : RSH, \diamond : ISOM, \square : HYD) $T = 458 \text{ K}$, $P_{\text{H}_2} = 1.15 \text{ MPa}$, $P_{\text{N}_2} = 340 \text{ kPa}$, $P_{\text{hexène1}} = 24 \text{ kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{S}} = 200 \text{ Pa}$ et $P_{\text{C}_7} = 480 \text{ kPa}$

1.2. Les équilibres thermodynamiques

Force est de constater que la répartition entre les différentes oléfines et les différents thiols restait identique au cours de l'expérimentation réalisée. C'est pourquoi, les équilibres thermodynamiques impliqués dans le milieu réactionnel ont été calculés à 458 K grâce aux données C_p , ΔG_f , ΔH_f et S issues de la base thermodynamique DIPPR [115, 120], dans le but d'expliquer ces proportions constantes. Les équilibres étudiés sont les suivants:



Une moyenne des données expérimentales est comparée dans la Figure 3- 3 aux résultats obtenus par calcul théorique des équilibres thermodynamiques (cf. annexe B). Le calcul théorique a été réalisé en supposant que le milieu réactionnel est de type "gaz idéal". Les résultats montrent nettement que la répartition des oléfines et des mercaptans obtenue lors de l'expérimentation est gouvernée par l'équilibre thermodynamique. Ces résultats sont en accord avec de précédents travaux [121]. La réaction de recombinaison entre les oléfines et l'hydrogène sulfuré sur catalyseur est rapide et approche l'équilibre thermodynamique.

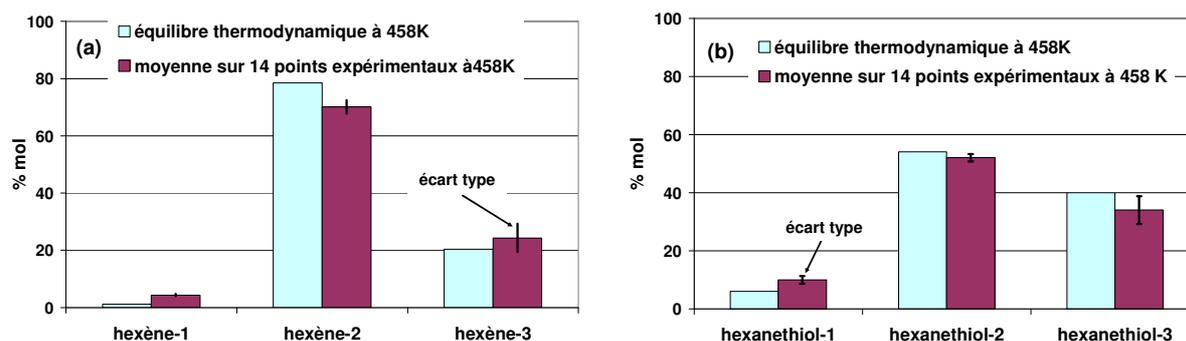


Figure 3- 3: Distribution des oléfines (a) et des thiols (b) à la sortie du réacteur en ayant fait réagir de l'hexène-1 avec de l'hydrogène sulfuré. Comparaison entre les données expérimentales et les calculs théoriques de la thermodynamique.

La quantité totale des mercaptans ne dépend quant à elle, que de la teneur en hydrogène sulfuré disponible dans le milieu réactionnel, en effet l'H₂S injecté est en défaut par rapport aux oléfines de la charge.

Afin de contrôler ces résultats, une charge composée de 0.3 % mol d'hexanethiol-1 dans du n-heptane a été injectée dans le réacteur à 448 K avec une pression partielle d'hydrogène égale à 1.15MPa et une pression totale 2MPa. La température a été déterminée par Pro II (cf. courbes de rosée du chapitre précédent) pour être la plus basse possible afin de voir le plus possible d'intermédiaires réactionnels, tout en étant suffisante élevée pour que le mélange soit en phase

gaz dans le réacteur. En sortie de réacteur, la distribution des oléfines et des mercaptans est la même que celle observée dans le cas de charges oléfiniques mises en contact avec de l'hydrogène sulfuré (Figure 3- 4). Ce résultat prouve que le mécanisme de désulfuration des mercaptans passe au moins en partie par un retour à un composé oléfinique, lequel est hydrogéné par réaction consécutive.

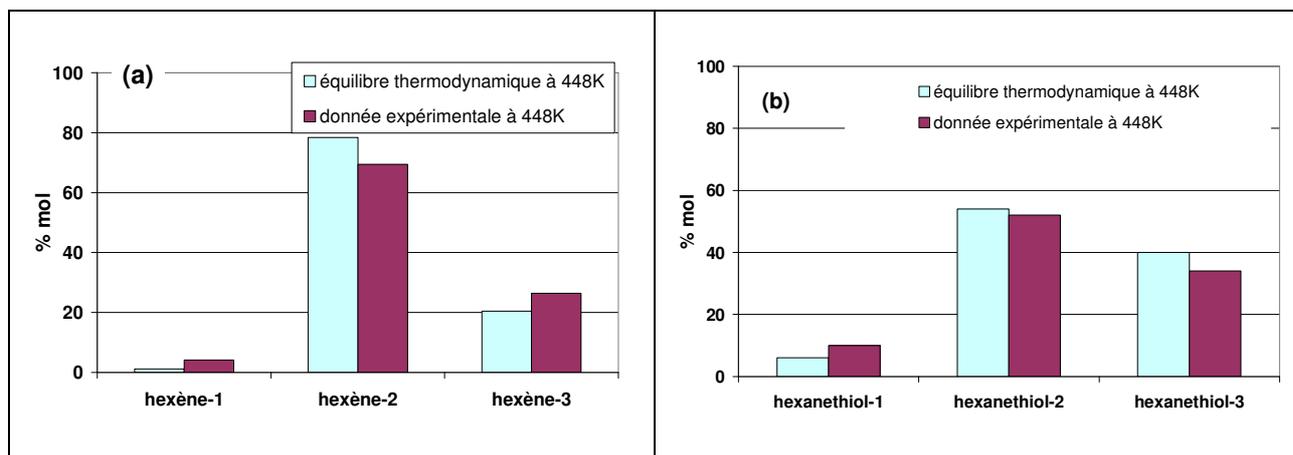


Figure 3- 4: Distribution des oléfines (a) et des thiols (b) en sortie de réacteur pour une charge composée d'hexanethiol-1. Comparaison entre les données expérimentales et les calculs théoriques de la thermodynamique.

Le taux d'HDS obtenu avec la charge d'hexanethiol-1 a été comparé avec une charge composée de la même quantité de composé soufré (0.3% mol) mais cette fois-ci en utilisant du 3MT (Figure 3- 5). Seule la température a différencié ces deux tests (448 K pour la charge d'hexanethiol et 463 K pour la charge de 3MT), les conditions de pression et de temps de contact étaient identiques. Le résultat prouve qu'il est beaucoup plus difficile de désulfurer une molécule thiophénique qu'un mercaptan, car malgré 15 K de plus pour la charge thiophénique le taux de désulfuration reste très inférieur à celui de la charge contenant des mercaptans.

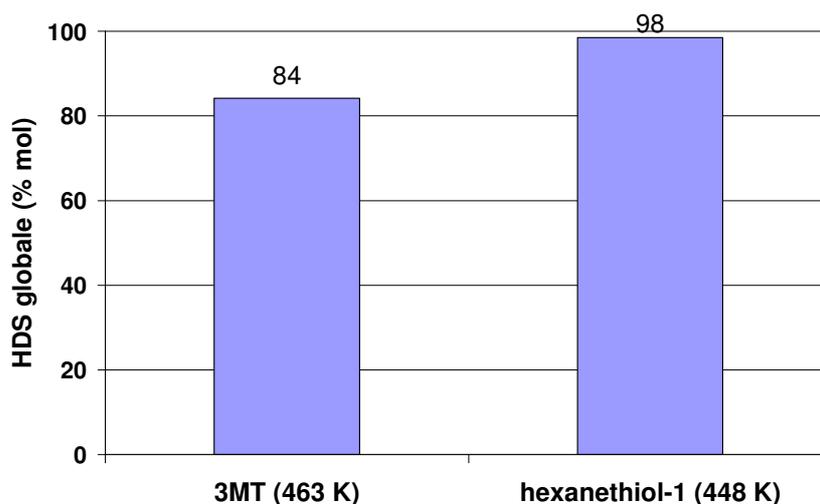


Figure 3- 5: Comparaison du taux de désulfuration obtenu pour une charge de 3MT à 463 K et pour une charge d'hexanethiol à 448 K toute autre condition opératoire étant égale.

1.3. Impact de la pression partielle en H₂S

L'impact de l'hydrogène sulfuré sur la transformation de l'hexène-1 a été étudié avec une charge composée de 4 % mol d'hexène-1 dans du n-heptane. La température de la zone réactionnelle est égale à 458 K. Le temps de contact est maintenu à 0.25 h dans le but de rester à de faibles taux d'hydrogénation et de pouvoir observer les produits issus des réactions d'hydrogénation et de recombinaison. Les pressions partielles suivantes ont été fixées à l'entrée du réacteur: $P_{H_2} = 1.15$ MPa, $P_{\text{hexène-1}} = 24$ kPa et $P_{C_7} = 480$ kPa. Seules les pressions partielles d'H₂S et d'azote ont varié durant l'expérimentation. La pression partielle d'hydrogène sulfuré a varié entre 0 et 2 kPa. La pression totale a été gardée constante et égale à 2 MPa en ajustant la pression partielle d'azote en entrée de réacteur.

La Figure 3- 6 rassemble l'impact de la pression partielle en H₂S sur la transformation de l'hexène-1 via les réactions d'HYD et de RSH. L'hydrogène sulfuré inhibe clairement la réaction d'hydrogénation. La constante cinétique apparente de recombinaison, quant à elle, est proportionnelle à la pression partielle d'hydrogène sulfuré. En effet, cette réaction étant à l'équilibre thermodynamique et les oléfines se trouvant en excès par rapport à l'hydrogène sulfuré, c'est ce dernier qui gouverne la teneur en mercaptans. Un point retour à la fin du test expérimental a permis de montrer que l'hydrogène sulfuré est un inhibiteur mais pas un poison puisque l'activité HYD a été complètement restaurée après quelques heures sans H₂S.

Les résultats expérimentaux ont permis d'obtenir des ordres partiels apparents de -0.49 par rapport à l'hydrogène sulfuré en hydrogénation et un ordre égal à 1 en recombinaison.

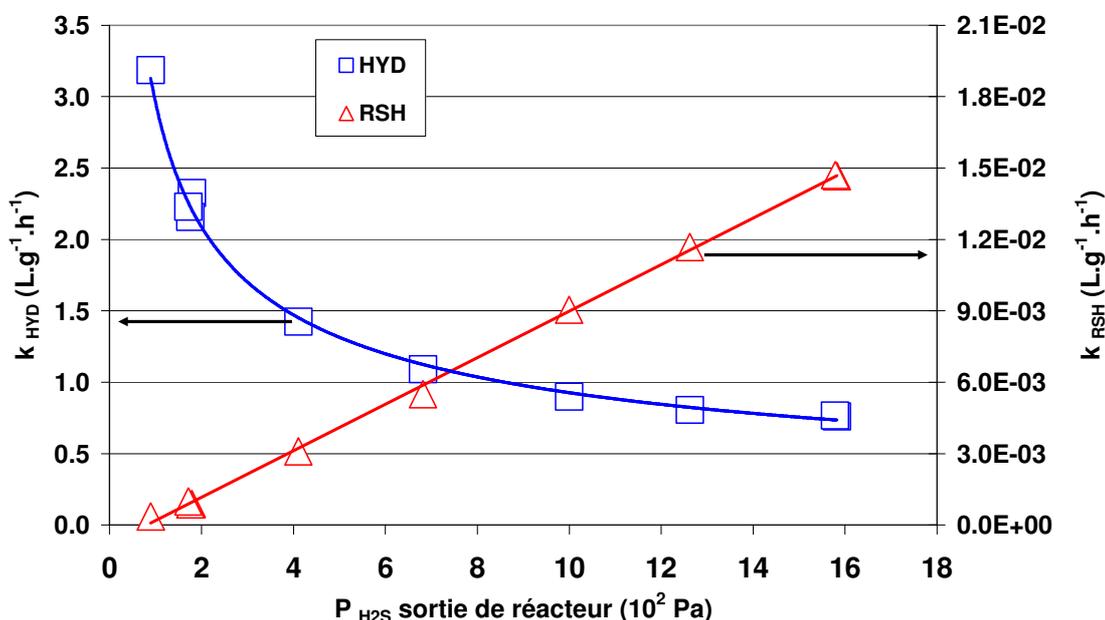


Figure 3- 6: Constante cinétique apparente d'ordre un pour la transformation de l'hexène-1 à 458 K en fonction de la pression partielle en H₂S. ▲ : RSH, □ : HYD. $P_{H_2} = 1.15$ MPa, $P_{N_2} = 340$ kPa, $P_{1-hexene} = 24$ kPa et $P_{C_7} = 480$ kPa

1.4. Expériences sans catalyseur

Des expériences ont été réalisées en remplissant le réacteur de billes d'alumine à la place du catalyseur. L'alumine utilisée est celle qui sert de support à notre catalyseur. Toutes les conditions opératoires utilisées étaient les mêmes que celles employées avec le catalyseur, y compris les phases de sulfuration et de stabilisation au début de l'expérimentation ; la température de la zone réactionnelle est maintenue égale à 458 K. La charge réactionnelle utilisée est composée de 4 mol % d'hexène-1 dans du n-heptane. Toutes les pressions partielles à l'entrée du réacteur ont été fixées : $P_{H_2} = 1.15$ MPa, $P_{N_2} = 340$ kPa, $P_{1-hexene} = 24$ kPa, $P_{C_7} = 480$ kPa et $P_{H_2S} = 2$ kPa. Le seul paramètre variable au cours de l'expérimentation a été le temps de contact (entre 0.25 h et 1.4 h).

La Figure 3- 7 compare l'évolution de la réaction de recombinaison entre les oléfines et l'hydrogène sulfuré en fonction du temps de résidence de la charge réactionnelle sur les billes d'alumine et sur le catalyseur. Sans catalyseur, à temps de contact égal (0.25 h), la conversion en RSH est six fois inférieure sur billes de verre par rapport à un point expérimental réalisé

dans les mêmes conditions opératoires mais sur catalyseur. En augmentant le temps de contact à un peu plus de 1.4 h sur billes de verre, la conversion obtenue reste 1.5 fois inférieure au point expérimental réalisé sur catalyseur à un temps de contact de 0.25 h. Ces résultats prouvent que la recombinaison est une réaction essentiellement catalytique qui se produit sur la phase sulfure du catalyseur.

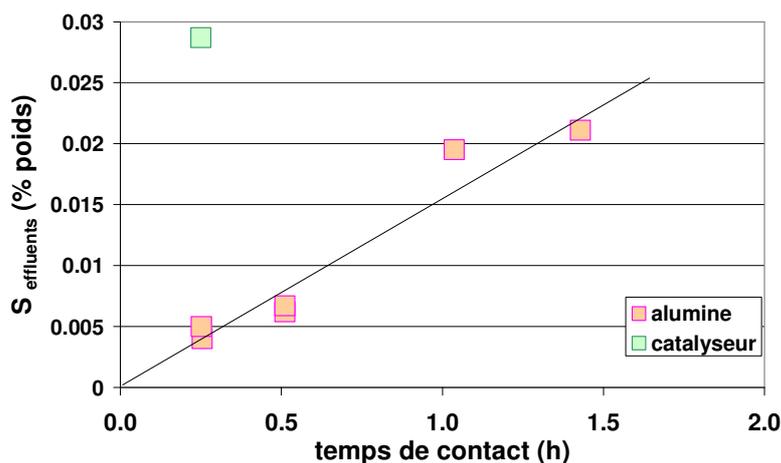


Figure 3- 7: Teneur en soufre (% poids) à la sortie du réacteur en fonction du temps de contact. T = 458 K, charge: 4 % mol d'hexène-1, P_{H₂} = 1.15 MPa, P_{N₂} = 340 kPa, P_{1-hexene} = 24 kPa, P_{C₇} = 480 kPa et P_{H₂S} = 2kPa

La Figure 3- 8 montre l'évolution des taux de conversions des réactions d'hydrogénation, de recombinaison et d'isomérisation en fonction du temps de contact sur l'alumine. La conversion en isomérisation est environ 5 fois moins élevée que sur catalyseur et pourrait se dérouler grâce à l'acidité de l'alumine, bien que celle-ci soit faible. Le très faible taux d'hydrogénation (< 0.5% mol) pourrait être attribué à un effet de paroi du réacteur.

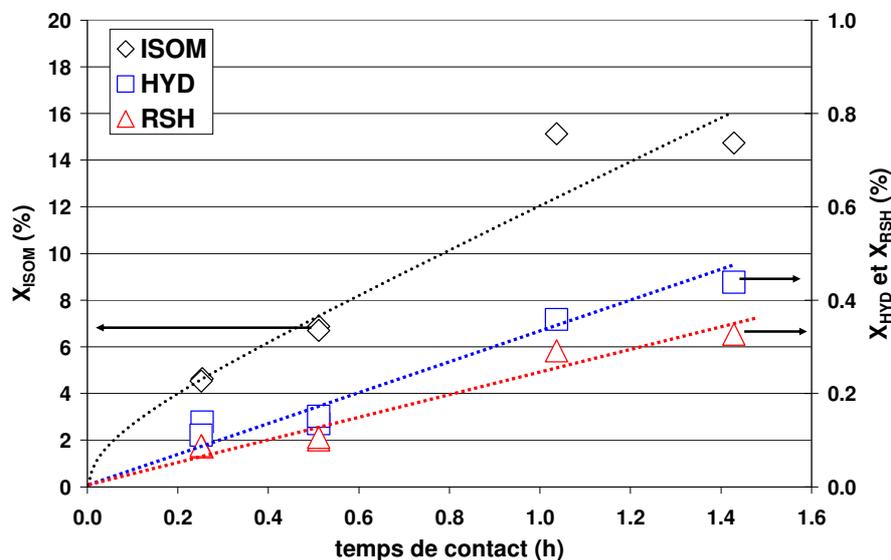


Figure 3- 8: Transformation de l'hexène-1 en fonction du temps de contact. Réacteur rempli de billes d'alumine, T = 458 K, P_{H₂} = 1.15 MPa, P_{N₂} = 340 kPa, P_{1-hexene} = 24 kPa, P_{C₇} = 480 kPa et P_{H₂S} = 2kPa

La Figure 3- 9 présente la répartition des différents hexènes en sortie de réacteur pour l'expérimentation réalisée sur alumine. En analysant en détails les effluents en sortie de réacteur, il s'est avéré que l'hexène-3 est absent en sortie de réacteur y compris pour les temps de séjour les plus grands, alors que l'hexène-1 reste très largement majoritaire. Le seul isomère de l'hexène-1 formé, est l'hexène-2 (moins de 20% mol). Ces proportions ne correspondent pas à celles de l'équilibre thermodynamique présenté précédemment dans la Figure 3- 3. La réaction d'isomérisation se déroule donc en très grande partie grâce à la phase sulfure du catalyseur (absente ici), l'acidité de l'alumine n'est pas suffisante pour atteindre l'équilibre thermodynamique.

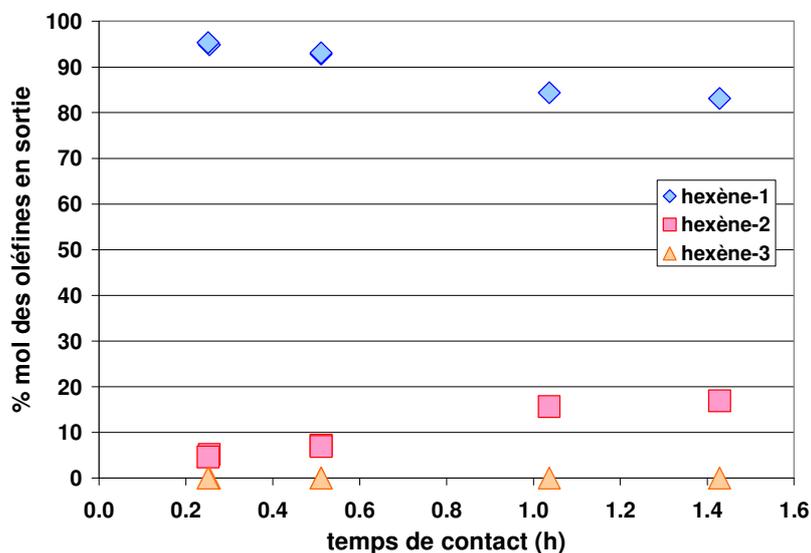


Figure 3- 9: Répartition des hexènes en sortie de réacteur pour l'expérimentation réalisée sur alumine

Lors de l'étude des composés soufrés en sortie de réacteur (résultats présentés Figure 3- 10), seuls l'hexanethiol-1 et -2 ont pu être détectés en sortie de réacteur. Aucune trace d'hexanethiol-3 n'a été observée. Dans nos conditions opératoires, l'hexène-2 présent n'a pas fourni d'hexanethiol-3. En revanche, des sulfures à 12 atomes de carbone ont été isolés de manière ponctuelle. Il pourrait s'agir de produits issus de la réaction de recombinaison secondaire entre des mercaptans et des oléfines.

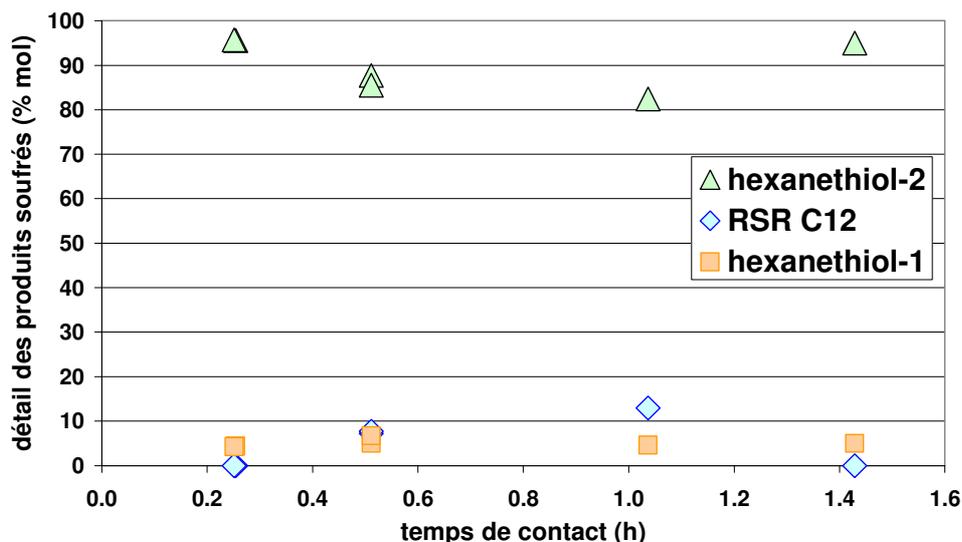


Figure 3- 10: Détail de la composition des produits sulfurés en sortie de réacteur en fonction du temps de séjour. Expérimentation réalisée sur billes de verre.

L'absence conjuguée de l'hexène-3 et de l'hexanethiol-3 prouve que la réaction de recombinaison entre oléfines et hydrogène sulfuré se produit sur toutes les oléfines et pas seulement sur l'hexène-1 (plus réactive que ses isomères). De plus la présence d'hexanethiol-3 ne serait pas due à une simple isomérisation des hexanethiol-1 et -2 (produits par réaction de l'hydrogène sulfuré sur l'hexène-1), mais proviendrait d'une réaction directe de l'hydrogène sulfuré sur l'hexène-3.

Cette expérimentation réalisée sur alumine permet de conclure que l'hydrogénation, l'isomérisation et la recombinaison se déroulent essentiellement sur la phase sulfure du catalyseur utilisé. Contrairement à Choi et coll. [122], il paraît difficilement envisageable de développer une théorie basée sur des sites intrinsèques au support. L'acidité de l'alumine permet certes, d'isomériser l'hexène-1 mais en quantité vraiment faible. L'ensemble des résultats obtenus sont en accord avec la synthèse de travaux réalisés par Breysse et coll. [23] dans laquelle il est relaté que la réaction d'hydrogénation ne peut avoir lieu sur une phase alumine pure contrairement à la réaction d'isomérisation qui peut avoir lieu en partie sur cette phase.

2. Transformation du 3MT en présence d'H₂S

La désulfuration du 3MT sur catalyseur CoMo en présence d'hydrogène conduit à la formation d'isopentane, d'oléfines à 5 atomes de carbone et d'hydrogène sulfuré. En sortie de réacteur, les espèces suivantes ont été observées: 3MT, 3-méthyl-tetrahydrothiophène (3MTHT), 2-méthylbutanethiol-1 (2MBT1), 3-méthylbutanethiol-1 (3MBT1), oléfines: 2-méthyl-butène-2 (2MBN2), 2-méthyl-butène-1 (2MBN1), 3-méthyl-butène-1 (3MBN1) et 2-méthylbutane (iC₅). Différentes expériences ont été réalisées afin d'étudier la désulfuration du 3MT. Les paramètres étudiés ont été la pression partielle en hydrogène sulfuré ainsi que le temps de contact.

2.1. Effet du temps de contact

L'influence du temps de contact a été tout d'abord étudiée en utilisant une charge composée de 0.36% mol de 3MT dans du n-heptane à 453 K. Toutes les pressions partielles en entrée de réacteur ont été fixées: P_{H₂} = 1.058 MPa, P_{N₂} = 477 kPa, P_{3MT} = 1.5 kPa, P_{H₂S} = 0.1 kPa et P_{C₇} = 464 kPa. L'unique paramètre variable est le temps de contact.

La Figure 3- 11 présente les taux de conversion obtenus en fonction du temps de contact de la charge sur le catalyseur. Aucun mercaptan n'a pu être observé même pour un faible temps de contact, en revanche le 3MTHT a pu être identifié parmi les produits de réaction et pourrait être l'intermédiaire hydrogéné avant la rupture de la liaison C-S.

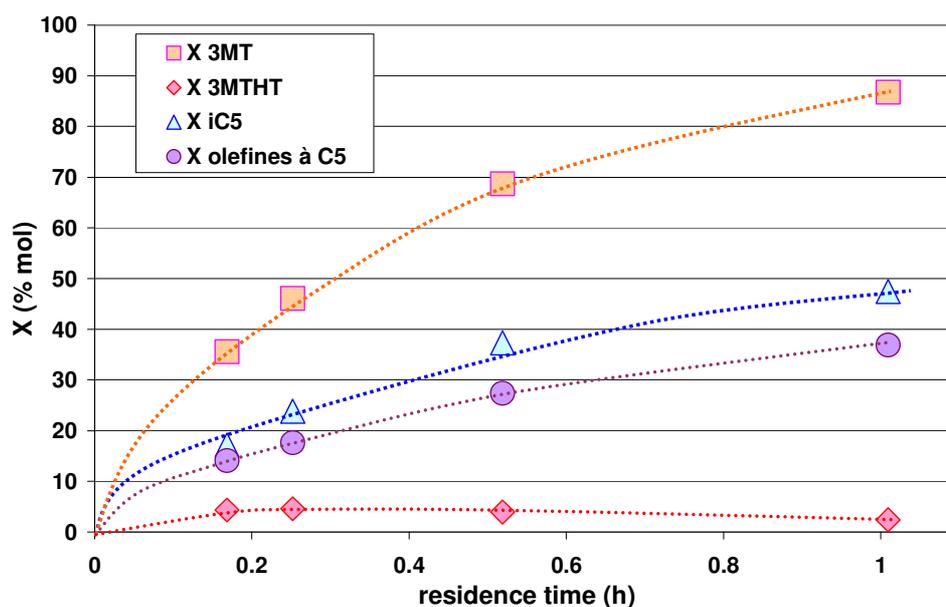


Figure 3- 11: Transformation du 3MT en fonction du temps de contact. T = 453 K, P = 2 MPa, H₂/HC = 360 NL/L, P_{H₂} = 1.058 MPa, P_{N₂} = 477 kPa, P_{3MT} = 1.5 kPa, P_{H₂S} = 0.1 kPa et P_{C₇} = 464 kPa

Durant la réaction d'HDS du 3MT, des oléfines à 5 atomes de carbone sont créées. Le 3MBN1 est rarement observé en sortie de réacteur alors que le 2MBN2 est toujours en très large majorité (entre 86 et 100% des oléfines), le reste étant du 2MBN1. Ces proportions correspondent relativement bien à la prédiction faite par les calculs des équilibres thermodynamiques entre ces trois oléfines à 453 K: 2MBN2 > 2MBN1 > 3MBN1 avec respectivement 82, 17 et 1% (Figure 3- 12). Ces proportions peuvent facilement être expliquées par la structure même des oléfines puisque le carbocation issu du 2MBN2 est tertiaire plus stable que le carbocation issu du 2MBN1, secondaire, lui même plus stable que le carbocation primaire issu du 3MBN1.

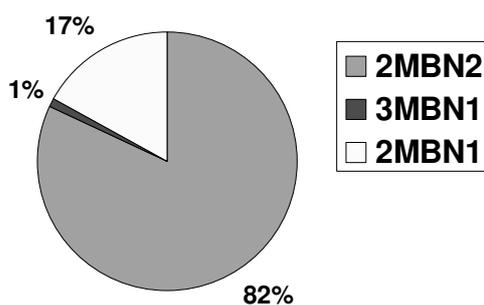


Figure 3- 12: Equilibre thermodynamique entre les trois oléfines à 5 atomes de carbone issues de la désulfuration du 3MT à 453 K

2.2. Impact de la pression partielle en H₂S

L'impact de l'hydrogène sulfuré, naturellement créé lors de la désulfuration du 3MT, a été étudié sur une charge composée de 0.32 % mol de 3MT dans du n-heptane à 453 K. Le temps de contact est maintenu à 0.25 h pour rester à de faibles taux de conversion tout en maintenant fixes en entrée de réacteur les pressions partielles suivantes : $P_{H_2} = 1.06$ MPa, $P_{3MT} = 1.5$ kPa et $P_{C_7} = 462$ kPa. La pression partielle en hydrogène sulfuré a varié entre 0 et 1.2 kPa, la pression totale étant maintenue constante (2 MPa) en ajustant la pression partielle d'azote en entrée de réacteur.

La Figure 3- 13 présente les constantes cinétiques apparentes de premier ordre de la transformation du 3MT en fonction de la pression partielle d'hydrogène sulfuré en sortie de réacteur. Lorsque la teneur en H₂S augmente, la consommation de 3MT décroît alors que la teneur en 3MTHT en sortie de réacteur augmente sensiblement. La diminution de la consommation de 3MT est due à une adsorption compétitive entre les molécules soufrées (3MT et H₂S) sur les sites actifs. L'augmentation de la quantité de 3MTHT en sortie de réacteur peut s'expliquer par le fait que la transformation de ce composé par hydrogénolyse serait fortement inhibée par l'hydrogène sulfuré et que moins de 3MTHT serait consommé que produit. Les constantes cinétiques d'apparition des produits de désulfuration (isopentane et oléfines) diminuent lorsque la pression partielle d'hydrogène sulfuré augmente, mais cette diminution est plus marquée sur le produit hydrogéné (isopentane) que sur les oléfines. Entre 0.8 et 1.2 kPa, une inversion est observée: la constante cinétique de formation de l'isopentane devient plus faible que celle des oléfines. Ces résultats pourraient s'interpréter comme un changement d'étape limitante lors de

l'HDS du 3MT: à faible pression partielle d'hydrogène sulfuré l'étape limitante serait l'hydrogénation de la liaison C-S alors qu'à plus forte pression partielle, l'étape limitante deviendrait l'hydrogénation.

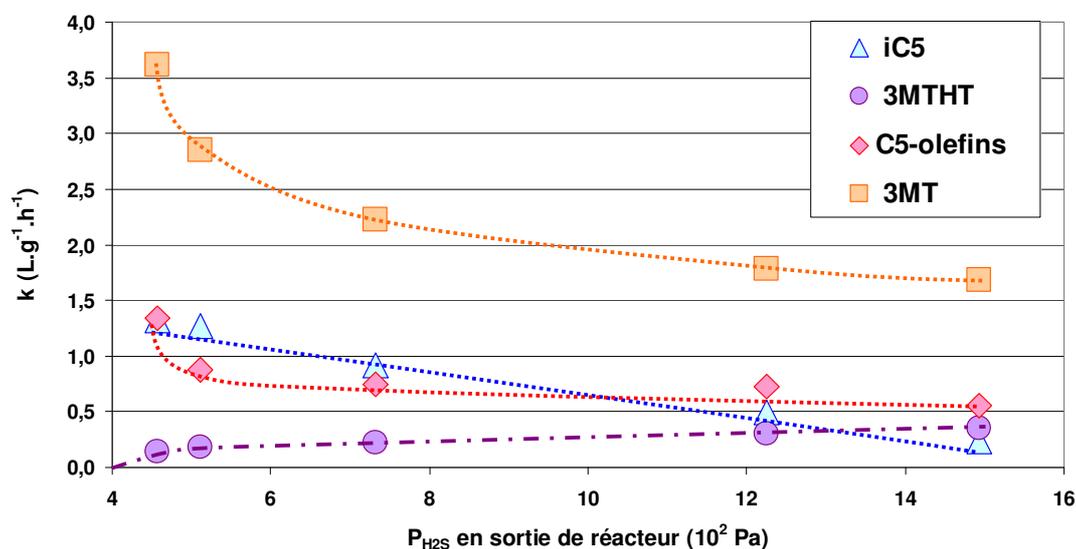


Figure 3- 13: Transformation du 3MT. Constantes cinétiques apparentes de 1^{er} ordre en fonction de la pression partielle d'hydrogène sulfuré en sortie de réacteur. $P_{H_2} = 1.06$ MPa, $P_{N_2} = 477$ kPa, $P_{3MT} = 1.5$ kPa et $P_{C7} = 462$ kPa, $T = 453$ K

3. Transformation du 3MT et de l'hexène-1 en présence d'H₂S

Après s'être intéressé à la réactivité des composés de manière indépendante, des charges mixtes ont été testées afin d'étudier les phénomènes de compétition d'adsorption entre les composés soufrés et les oléfines sur les sites actifs. Cette compétition a été revisitée en étudiant l'impact de l'hexène-1 sur la réaction d'HDS, l'impact du 3MT sur la réaction d'hydrogénation puis celui de l'hydrogène sulfuré sur la sélectivité HDS/HYD. L'impact de la structure des composés soufrés et des oléfines sur les différentes réactions sera également abordé.

3.1. Effet de l'hexène-1 sur l'HDS du 3MT

Tout d'abord l'impact de l'hexène-1 sur la réaction d'HDS a été étudié en testant différentes charges avec une teneur fixe en 3MT et une teneur variable en oléfines à 458 K avec un temps de résidence de 0.25 h, une pression partielle en hydrogène constante et égale à 1.058 MPa, une

pression partielle en 3MT de 1.45 kPa et une pression totale de 2 MPa. Cette étude a été réalisée sans ajout d'hydrogène sulfuré en entrée de réacteur. Les résultats, présentés en Figure 3-14, montrent que la réaction d'HDS est fortement inhibée par la présence d'oléfines. Chaque point est surmonté par la valeur du taux de conversion en HDS, toutes les valeurs sont inférieures à 64%, ce qui légitime l'étude cinétique. Les résultats obtenus montrent un pseudo ordre égal à -0.26 pour l'hexène sur la réaction d'HDS.

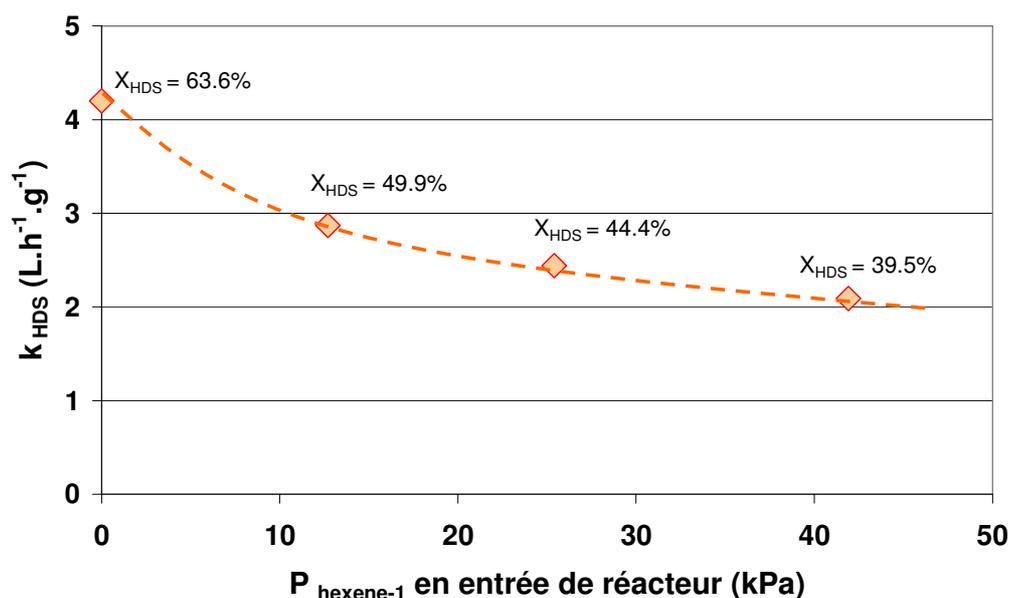


Figure 3- 14: Constante cinétique apparente d'HDS en fonction de la pression partielle d'hexène-1 en entrée de réacteur (T = 463 K, P_{3MT} = 1.45 kPa, P_{H₂} = 1.058 MPa, P = 2 MPa)

Les composés soufrés suivants ont été détectés en sortie de réacteur: 3MT, 3MTHT, 2MBT1, 3MBT1 provenant de la réaction d'HDS et les hexanethiol-1, -2, et -3 issus de la recombinaison entre les hexènes et l'H₂S créé par la réaction d'HDS. Hatanaka [32] a rapporté que la recombinaison supprime l'effet inhibiteur de l'H₂S sur la réaction d'HDS, mais ce point peut être difficilement discuté dans la mesure où les oléfines inhibent également l'HDS. Il devient alors difficile de découpler l'effet inhibiteur de l'H₂S de celui des oléfines sur la réaction d'HDS.

3.2. Effet du 3MT sur l'hydrogénation de l'hexène-1

Trois charges modèles contenant une teneur fixe d'hexène-1 (4 % mol) et respectivement 0, 0.036 et 0.305 % mol de 3MT ont été testées sous les mêmes conditions opératoires à 458 K afin d'étudier la présence d'un éventuel effet inhibiteur. La Figure 3- 15 montre l'impact inhibiteur induit par le 3MT sur la réaction d'hydrogénation. La constante cinétique apparente décroît très clairement avec l'augmentation de la teneur en 3MT dans la charge. Un ordre apparent de -0.5 a été calculé à partir des données de la Figure 3- 15 pour la réaction d'hydrogénation. Étant donné que tous les paramètres sont fixés exceptée la concentration en 3MT la conclusion suivante peut être développée: un composé soufré (3MT ou H₂S créé par la réaction d'HDS du 3MT) inhibe l'hydrogénation de l'hexène. En comparaison avec le paragraphe précédent et considérant toutes les conditions opératoires de température, temps de contact et pressions égales, le composé soufré inhibe plus la réaction d'hydrogénation que les oléfines n'inhibent la réaction d'HDS. En effet, 8.9% mol d'hexène-1 inhibent 50% de l'HDS du 3MT, alors que seul 0.3% mol du 3MT est suffisant pour inhiber plus de 70% de l'hydrogénation des oléfines.

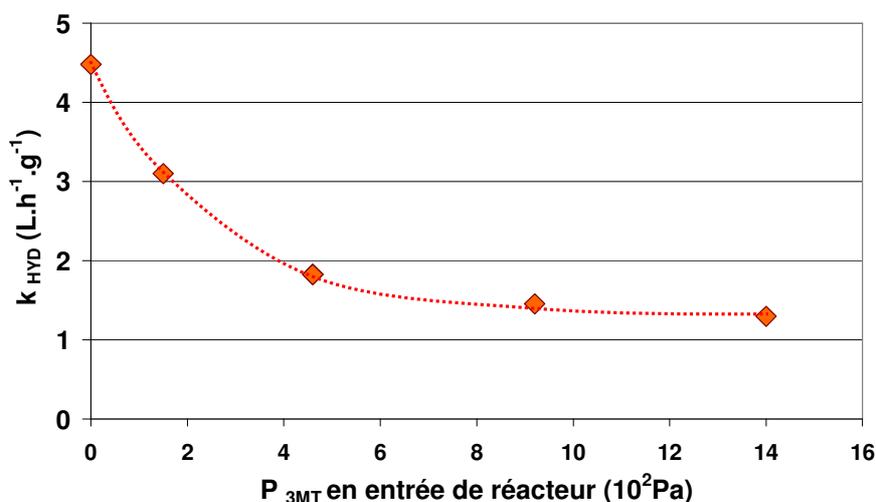


Figure 3- 15: Constante cinétique apparente d'hydrogénation en fonction de la pression partielle de 3MT en entrée de réacteur (T = 458 K, P=2 MPa, P_{H2} = 1.153 MPa, P_{1-hexene} = 24 kPa, H₂/HC = 360 NL/L, pas d'H₂S ajouté)

3.3. Effet de la pression partielle en H₂S sur la sélectivité HYD/HDS

L'existence d'inhibitions mutuelles entre oléfines et composés soufrés sur les réactions d'HDS et d'HYD semble claire au vu des résultats expérimentaux. Une charge mixte composée de 4 % mol d'hexène-1 et de 0.04% mol de 3MT a été testée à 458 K avec une pression partielle d'hydrogène sulfuré variable. Les pressions partielles suivantes ont été fixées en entrée de réacteur: $P_{H_2} = 1.06$ MPa, $P_{N_2} = 480$ kPa, $P_{1\text{-hexène}} = 22.2$ kPa, $P_{3MT} = 0.167$ kPa; et $P_{C_7} = 438$ kPa. La pression partielle d'hydrogène sulfuré varie de 0 à 1.2 kPa. La Figure 3- 16 présente l'impact de l'hydrogène sulfuré sur la sélectivité. L'H₂S inhibe plus l'HDS que l'HYD. A faible pression partielle d'H₂S la sélectivité décroît mais à partir de 1 kPa une asymptote apparaît. La sélectivité HDS/HYD est optimale pour une faible pression partielle d'hydrogène sulfuré.

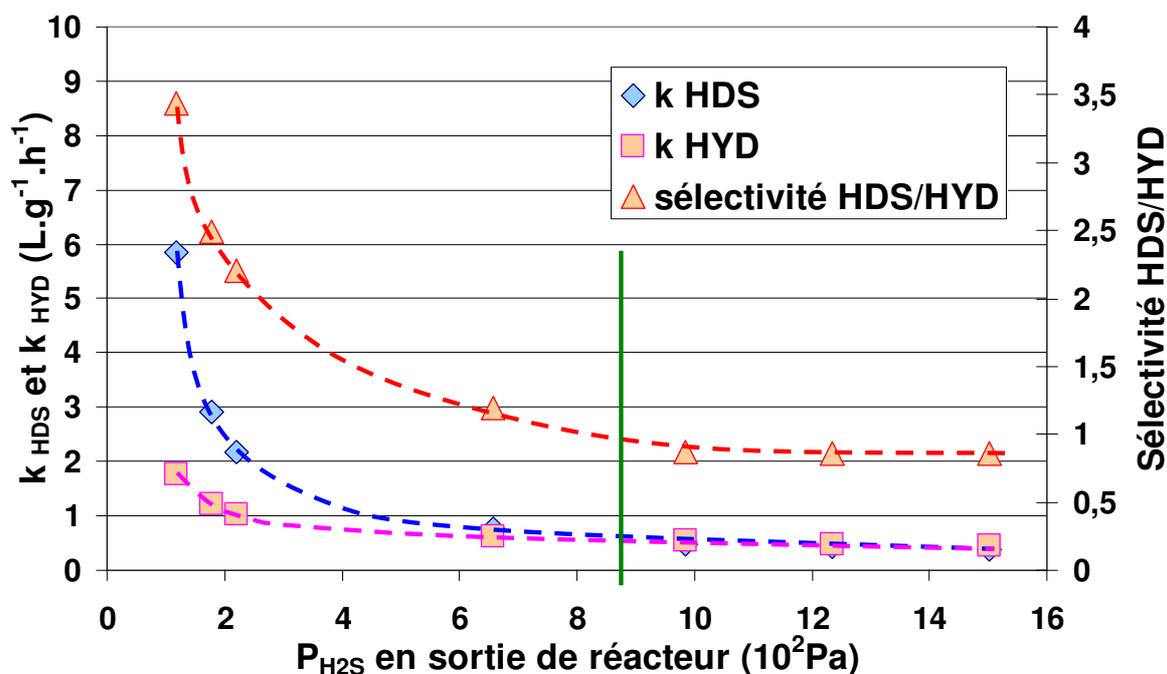


Figure 3- 16: Constante cinétique apparente d'HDS et d'HYD et sélectivité (HDS/HYD) en fonction de la pression partielle en H₂S en sortie de réacteur.

$T = 458$ K, $P = 2$ MPa, $t = 0.25$ h, $H_2/HC = 360$ NL/L, $P_{H_2} = 1.06$ MPa, $P_{N_2} = 480$ kPa, $P_{\text{hexène-1}} = 22.2$ kPa, $P_{3MT} = 0.167$ kPa; et $P_{C_7} = 438$ kPa

3.4. Influence de la structure des oléfines sur leur transformation en présence d'H₂S

L'impact de la structure des oléfines sur leur réactivité est un sujet à controverse dans la littérature [32, 53]. C'est pourquoi, l'hexène-1, oléfine linéaire terminale, a été substituée pour une partie de l'expérimentation par le 2,3-diméthylbutène-2 (2,3DMBN2), oléfine interne ramifiée. Les expériences ont été réalisées à des conditions opératoires tout à fait identiques à celles utilisées dans le cas de l'étude de la réactivité de l'hexène-1. Les expériences réalisées nous ont permis de nous intéresser aux réactions d'hydrogénation et de recombinaison de ces deux types d'oléfines.

3.4.1. Réaction d'hydrogénation

La Figure 3- 17 présente les réactivités comparées de l'hexène-1 et du 2,3DMBN2 obtenues en utilisant 3 charges composées de 4% mol d'oléfines dans du n-heptane: la première avec 4% mol d'hexène-1, la seconde 4% mol de 2,3DMBN2 et la dernière d'un mélange équimolaire des deux oléfines. Toutes les autres conditions opératoires ont été rigoureusement contrôlées afin d'être maintenues constantes. Le seul paramètre variable, outre la structure de l'oléfine, a été la pression partielle d'hydrogène sulfuré en entrée de réacteur (compensée par la pression partielle d'azote pour rester à P_{Tot} constante). A faible pression partielle d'hydrogène sulfuré, l'hydrogénation de l'oléfine linéaire terminale est largement supérieure à celle de l'oléfine ramifiée interne.

En revanche à plus forte pression partielle (autour de 0.8 kPa), la conversion convergente des oléfines semble indiquer que la réactivité devient indépendante de la structure des oléfines.

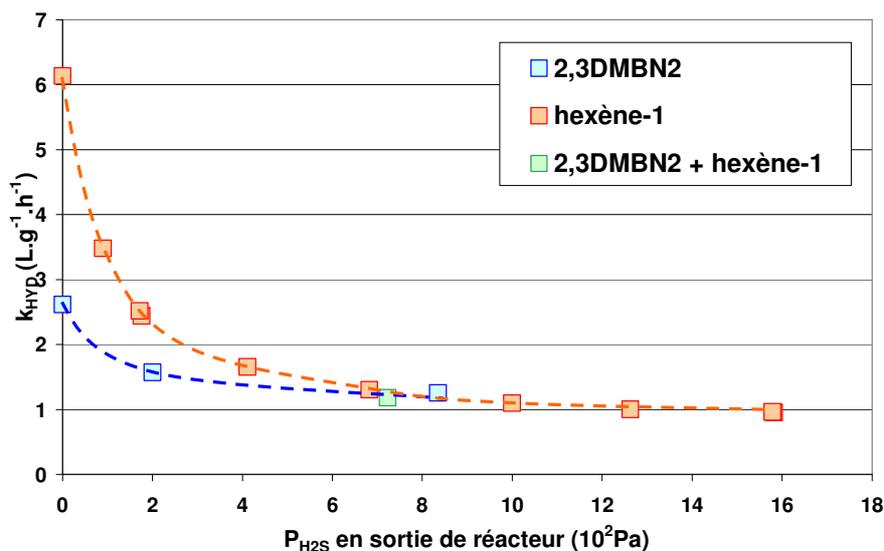


Figure 3- 17: Influence de la structure des oléfines sur l'hydrogénation en fonction de P_{H_2S} en sortie de réacteur

3.4.2. Réaction de recombinaison entre les oléfines et l'hydrogène sulfuré

Dans les précédentes expériences, l'utilisation d'hydrogène sulfuré a permis d'étudier, en plus de la réaction d'hydrogénation, la recombinaison des oléfines avec l'hydrogène sulfuré en fonction de leur structure. Les résultats observés sont résumés Figure 3- 18. La recombinaison de l'H₂S sur le 2,3DMBN2 permet d'obtenir du 2,3-diméthylbutanethiol-1 ainsi que du 2,3-diméthylbutanethiol-2. La réaction de l'hydrogène sulfuré sur le 2,3DMBN est plus difficile que sur l'hexène-1. En effet le taux de conversion des oléfines en mercaptans croît lorsqu'on passe d'une charge composée de 4% mol de 2,3DMBN2, à une charge composée d'un mélange de 2% mol de 2,3DMBN2 et de 2% mol d'hexène-1 pour être le plus élevé dans le cas d'une charge composée de 4% mol d'hexène-1. Ce résultat rejoint celui de l'étude de l'hydrogénation: la réactivité des oléfines ramifiées est inférieure à celle des oléfines linéaire parce que le carbo-cation issu du 2,3DMBN2 est plus stable que celui issu de l'hexène-1.

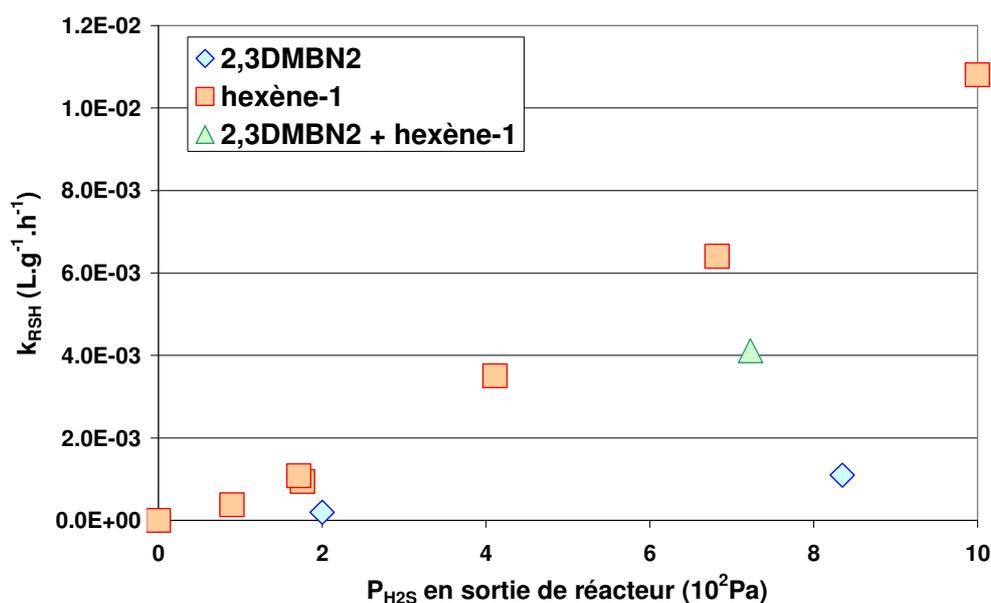


Figure 3- 18: Influence de la structure des oléfines sur la réaction de recombinaison

3.5. Impact de la nature du composé sulfuré sur les réactions d'HDS et d'hydrogénation de l'hexène-1

Les résultats présentés Figure 3- 5 ont permis de vérifier que la vitesse de désulfuration dépend entre autre de la nature du composé sulfuré, en montrant la différence de réactivité entre l'hexanethiol et le 3MT. Afin d'approfondir ce point, le 3MT a été substitué par du benzothiophène (BT), pour voir si une molécule ayant une gêne stérique plus importante a un accès plus limité aux centres actifs du catalyseur. Trois charges ont été comparées à des conditions opératoires identiques: $T = 458$ K, $P_{tot} = 2$ MPa, $P_{H_2} = 1.153$ MPa, $P_{N_2} = 343$ kPa, $P_{hexène-1} = 27$ kPa, $P_{composés\ sulfurés} = 0.153$ kPa; et $P_{C7} = 477$ kPa. Aucun ajout d'hydrogène sulfuré n'a été effectué en entrée de réacteur. En terme d'apport de soufre, la première charge ne contient que du 3MT, la seconde un mélange équimolaire de 3MT et de BT alors que la dernière ne contient que du BT. La même quantité d'hexène-1 a été utilisée dans les trois charges afin de pouvoir étudier l'impact de la nature des composés sulfurés sur la réaction d'hydrogénation. Les résultats regroupant l'impact sur les réactions d'HDS et d'HYD sont présentés Figure 3- 19. Compte tenu des fidélités analytiques, aucune différence notable ne peut être distinguée entre les trois charges. Dans les conditions opératoires utilisées, la gêne stérique des molécules sulfurées ne semble pas poser

de problème pour accéder aux sites actifs, et un comportement similaire à celui du 3MT pour les deux types de réactions, HDS et HYD, est observé. Dans nos conditions opératoires, le coefficient d'adsorption du BT est du même ordre de grandeur que celui du 3MT.

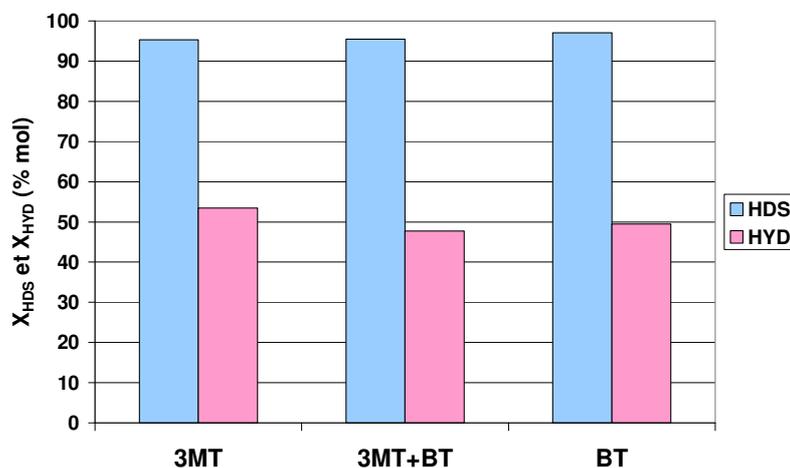


Figure 3- 19: Comparaison entre l'effet du DBT et du 3MT sur les réactions d'HDS et d'HYD

4. Discussion

4.1. Inhibitions et compétitions observées

4.1.1. Effet de l'H₂S et du 3MT sur la transformation des oléfines

La transformation de l'hexène-1 en présence d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré conduit à l'apparition de plusieurs produits: l'hexane (hydrogénation), les hexènes-2 & -3 (isomérisation) et les hexanethiols -1, -2 et -3 (recombinaison).

L'isomérisation est la transformation de l'hexène-1 la plus rapide quelle que soit la composition de la zone catalytique (catalyseur ou bille d'alumine). La composition des oléfines en sortie de réacteur est régie par l'équilibre thermodynamique entre les oléfines. L'hydrogénation est une réaction plus lente. L'expérimentation menée au cours de ce travail a montré que l'H₂S et le 3MT inhibaient très fortement la réaction d'hydrogénation. Ce résultat prouve que les composés soufrés peuvent s'adsorber à l'endroit où se passe la saturation des oléfines. Cependant

en plus d'être un inhibiteur l'H₂S est également un réactif qui, en se recombinaison avec les oléfines, fournit au milieu réactionnel une nouvelle famille d'espèces soufrées : les mercaptans.

Comme précédemment cité, la quantité de soufre dans les essences doit être sévèrement diminuée, ce qui donne une importance nouvelle à chaque ppm de soufre afin de respecter les normes écologiques. C'est pourquoi, la réaction de recombinaison, autrefois négligée, devient un enjeu majeur dans la désulfuration des essences craquées. Dans ce travail, nous avons pu observer que la proportion entre les différents thiols est gouvernée par l'équilibre thermodynamique entre les oléfines.

Des expériences réalisées avec une charge composée uniquement d'hexanethiol-1 ont permis d'observer une concordance entre l'expérimentation et la thermodynamique, ce qui est une preuve supplémentaire que la réaction de recombinaison dépend d'un équilibre entre mercaptans, oléfines et H₂S.

Contrairement au mécanisme rapporté par Leflaive et al. [123], qui proposait la formation de tétrahydrothiophène et de dérivés thiophéniques à partir de la recombinaison entre oléfines et hydrogène sulfuré suivie d'une cyclisation, aucun composé thiophénique n'a été détecté dans les effluents.

Les expériences réalisées avec de l'alumine à la place du catalyseur CoMo ont prouvé que la formation des thiols est une réaction catalytique qui ne se produit ni en phase gazeuse sur l'alumine, ni en phase liquide dans le séparateur liquide gaz en sortie d'unité.

En ce qui concerne le mécanisme de formation des thiols, l'intervention de carbocations et de rupture hétérolytique de l'hydrogène sulfuré a été évoquée dans la littérature [10]. Cependant l'utilisation d'un carbocation primaire créé à partir de l'hexène-1 pour former l'hexanethiol-1 paraît difficilement acceptable à cause de la grande instabilité du carbocation primaire qui se transforme plus favorablement en carbocation secondaire (mais qui ne fournit alors que l'hexanethiol-2). Afin d'expliquer la présence de l'hexanethiol-1, un mécanisme radicalaire serait plus probable. En effet, le radical primaire est très stable. Même si de précédents travaux [50, 53, 54, 124] s'accordent en faveur d'un mécanisme par dissociation hétérolytique, l'hexanethiol-1 est un produit anti-Markovnikov et son existence s'accorde avec un mécanisme mixte autorisant à la fois une rupture homolytique et hétérolytique de l'hydrogène sulfuré (Figure 3- 20), ce qui paraît plausible en considérant le fait que l'hydrogène peut se dissocier des deux façons sur le catalyseur [23].

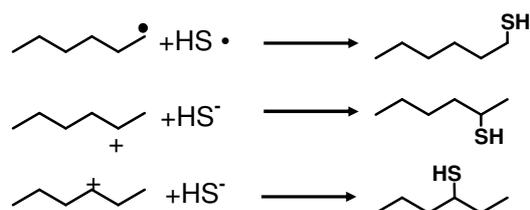


Figure 3- 20: Proposition de mécanisme pour la formation des thiols

Les expériences effectuées avec du 2,3DMBN2 et de l'H₂S ont montré que la recombinaison entre ces deux molécules est beaucoup plus difficile que dans le cas de l'hexène-1, même si le 2,3DMBN2 conduit à la formation d'un carbocation tertiaire très stable. L'hydrogénation de l'oléfine ramifiée est également plus difficile que celle de l'oléfine linéaire. Ces deux résultats prouvent que les oléfines ramifiées internes sont moins réactives que les oléfines linéaires à cause entre autre de leur encombrement stérique.

Nous avons observé que l'hydrogène sulfuré et le 3MT inhibaient l'hydrogénation des oléfines. Cependant, lorsqu'une mole de 3MT est désulfurée, une mole d'hydrogène sulfuré est créée, augmentant ainsi la pression partielle de l'H₂S au sein du réacteur. C'est pourquoi, il est légitime de se poser la question de savoir si l'inhibition observée lors de l'ajout du 3MT provient d'une adsorption compétitive entre l'hexène et le 3MT ou bien si l'effet est du à l'hydrogène sulfuré provenant de la désulfuration du 3MT.

L'impact des deux molécules soufrées (3MT et H₂S) a donc été comparé à partir des expériences décrites dans les Figure 3- 6 et Figure 3- 15 afin de mieux comprendre l'effet inhibiteur du 3MT sur la réaction d'hydrogénation. Les premières expériences ont été réalisées avec une charge oléfinique avec un ajout d'H₂S ; les expériences suivantes ont été réalisées sans hydrogène sulfuré mais avec différentes charges contenant une teneur fixe en oléfines et une teneur variable en 3MT, toutes les autres conditions opératoires étant identiques. L'action inhibitrice du 3MT semble légèrement moins forte que celle de l'hydrogène sulfuré (Figure 3- 21). Cependant en traçant les mêmes constantes cinétiques en fonction de la pression partielle d'hydrogène sulfuré générée en sortie de réacteur (Figure 3- 22), l'observation suivante peut être faite : les deux expériences donnent des résultats identiques. L'hydrogène sulfuré créé par désulfuration du 3MT peut expliquer à lui seul l'inhibition observée sur l'hydrogénation lors d'ajout de

3MT, ce serait les molécules d'H₂S qui s'adsorbent de façon compétitive sur les mêmes sites actifs que les oléfines. Sur la Figure 3- 22, les taux de conversion d'HDS du 3MT ont été rajoutés sous forme d'étiquette au dessus de chaque point expérimental afin de montrer que le 3MT est loin d'être converti entièrement en H₂S (plus la pression partielle en 3MT en entrée de réacteur est forte moins la conversion en HDS est élevée) et que la conclusion tirée est pertinente. Ce résultat ne permet pas de montrer la présence d'une adsorption compétitive sur un même site catalytique entre le 3MT et les oléfines, ce que l'expérience de la variation de la teneur en oléfines durant l'HDS du 3MT avait déjà montré.

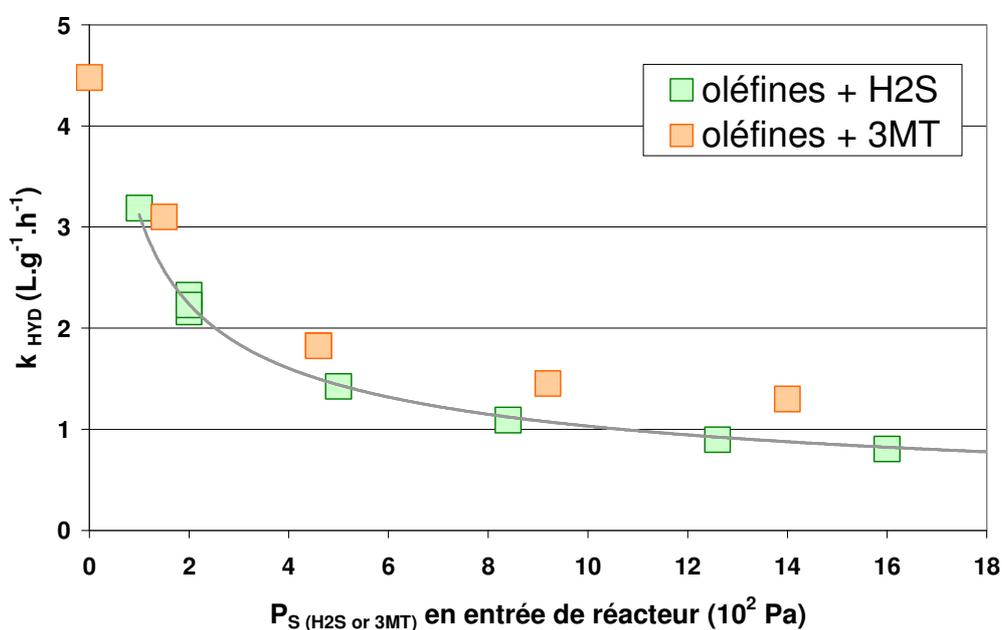


Figure 3- 21: Constante cinétique apparente d'HYD en fonction de la pression partielle de composés sulfurés en entrée de réacteur

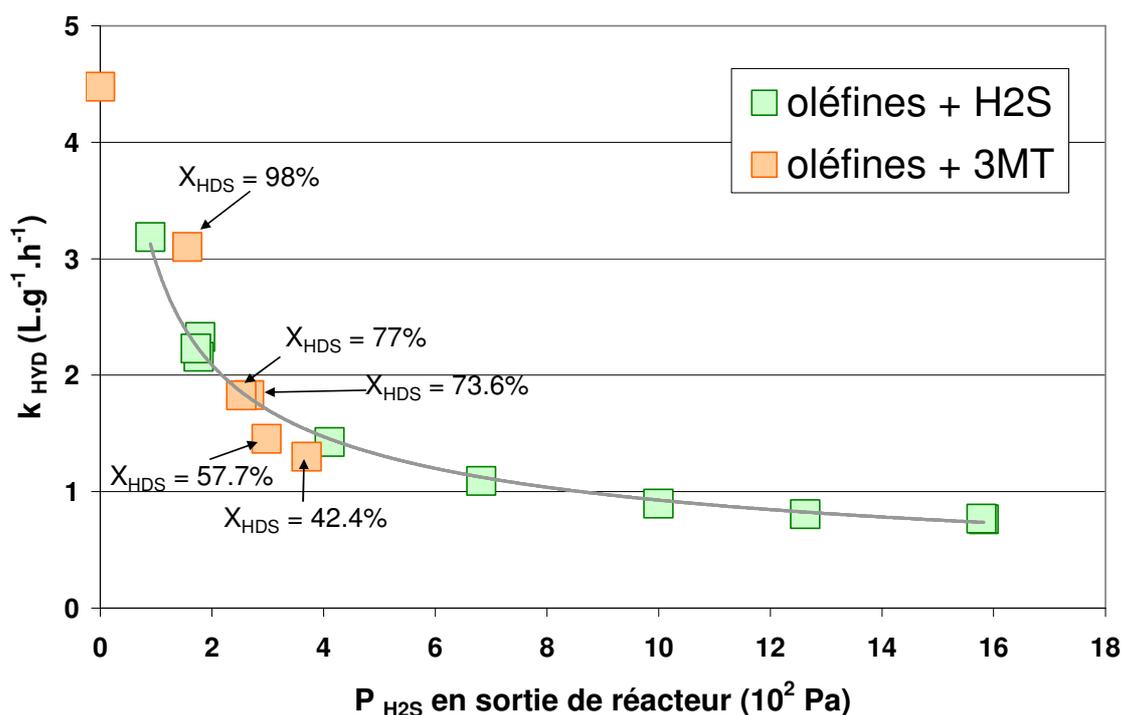
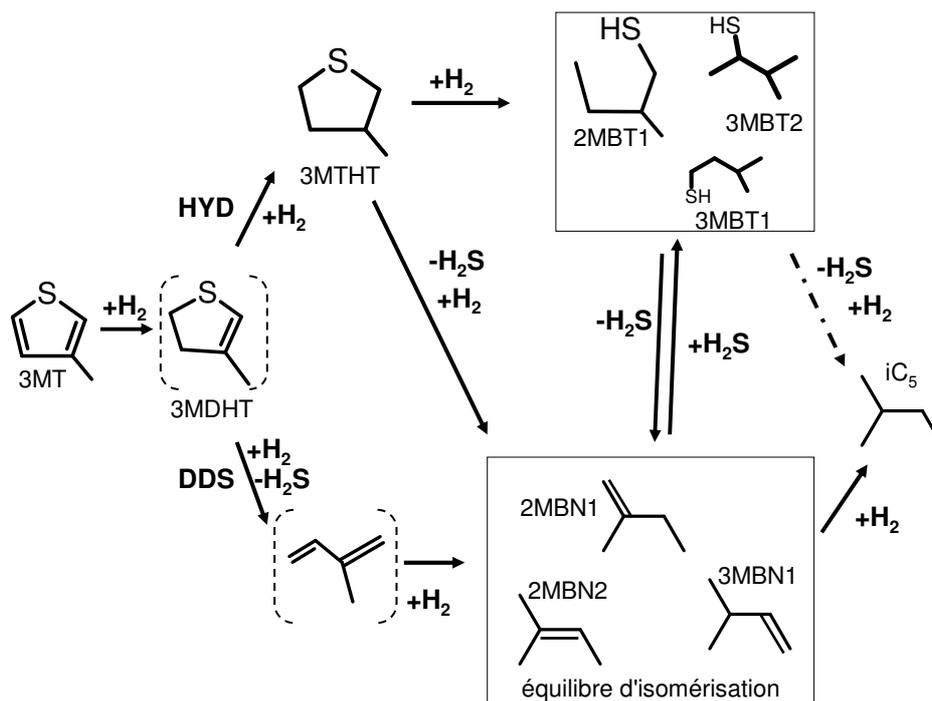


Figure 3- 22: Constante cinétique apparente d'HYD en fonction de la pression partielle d'H₂S en sortie de réacteur

4.1.2. Effet de l'H₂S et de l'hexène-1 sur la réaction de désulfuration du 3MT

Afin de mieux connaître la nature des sites actifs sur les catalyseur de type CoMo/Al₂O₃, il est vraiment très important de mieux comprendre les mécanismes d'HDS. La Figure 3- 23 présente un mécanisme réactionnel de la réaction de désulfuration adapté à partir du travail de Topsoe [12]. Une grande majorité des auteurs sont en accord avec l'idée que le mécanisme réactionnel de désulfuration passe par la formation d'un intermédiaire partiellement hydrogéné qui rendrait possible par la suite une rupture de la liaison C-S par β -élimination.


Figure 3- 23: Transformation du 3MT

Les expériences ont été réalisées dans des conditions douces afin de pouvoir observer les intermédiaires réactionnels. La présence de 3MTHT dans les effluents gazeux en sortie de réacteur est une preuve de l'existence de la voie hydrogénante. Quant à la formation des thiols, celle-ci reste peu visible quelles que soient les conditions opératoires utilisées et dans tous les cas le 2MBT1 est majoritaire. Ce résultat pourrait être justifié par une ouverture préférentielle du cycle soufré entre l'atome de soufre et le 5^{ème} atome de carbone (Figure 3- 24). Une autre explication pourrait être avancée à la lumière des travaux de Mey [53]. L'équilibre thermodynamique prédit une majorité de 2MBN2, mais Mey a montré que les oléfines terminales sont plus réactives que les oléfines internes, ce qui a été également démontré dans ce présent travail. L'hydrogène sulfuré réagit donc plus facilement sur le 2MBN1 pour produire le 2MBT1 et l'équilibre thermodynamique maintient les proportions entre les oléfines à 5 atomes de carbone.

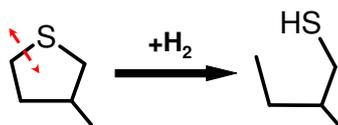


Figure 3- 24: Ouverture du cycle soufré

La quantification de la voie directe (DDS) est une tâche délicate dans le cas du 3MT: dans les effluents de sortie de réacteur, aucune trace de méthylbutadiène n'a été détectée à cause de la trop grande réactivité de ce composé et les oléfines à 5 atomes de carbone peuvent provenir à la fois de la voie directe DDS et de la voie hydrogénante HYD. La Figure 3- 23 montre bien à quel point le mécanisme de désulfuration du 3MT est complexe. La voie hydrogénante HYD conduit à la formation d'isopentane après deux hydrogénations, l'hydrogénolyse de la liaison C-S, la désulfuration des thiols et l'hydrogénation des oléfines. La voie directe DDS, quant à elle, conduit à la formation du méthylbutadiène par hydrogénolyse puis, par hydrogénations successives, aux oléfines puis à l'isopentane. Contrairement à Mey et col. [50], aucune trace d'alkylthiophène résultant de l'addition d'oléfinés sur le 3MT, n'a été détectée bien que les conditions opératoires utilisées soient similaires.

La présence de 3MT et de 3MTHT ainsi que l'absence de 3-methyldihydrothiophène (3MDHT) en sortie de réacteur prouve que le 3MDHT est très réactif alors que les vitesses réactionnelles de la première hydrogénation et de l'ouverture du cycle soufré sont plus faibles. L'étape limitante de la réaction d'HDS pourrait être la première hydrogénation ou la rupture de la liaison C-S.

L'impact de la pression partielle d'hydrogène sulfuré sur la réaction d'HDS a été montré par les expériences et un pseudo ordre apparent égal à un à été calculé par rapport à l'H₂S. L'hydrogène sulfuré inhibe toutes les étapes de la désulfuration depuis l'adsorption sur le catalyseur de la molécule soufrée jusqu'à la dernière hydrogénation.

L'impact des oléfines sur la réaction d'HDS a été étudié dans ce travail et un fort effet inhibiteur a été observé. Ce résultat est une preuve que les oléfines et les composés soufrés sont en compétition d'adsorption sur les mêmes sites actifs, ce qui n'a pas pu être prouvé dans le cas de l'inhibition du 3MT sur la réaction d'hydrogénation.

Les ordres apparents des réactifs pour ces deux réactions sont résumés dans le Tableau 3- 1

Tableau 3- 1: ordres apparents des réactifs sur les deux réactions HDS et HYD

	n (H ₂ S)	n (hexène-1)	n (3MT)
HDS	-0.9	-0.3	1
HYD	-0.5	1	-0.5

La compétition observée entre l'hydrogénation des hexènes et la désulfuration du 3MT est modélisée par un pseudo ordre apparent égal à -0.5 pour le 3MT sur l'HYD et -0.3 pour les hexènes sur l'HDS. Toutes ces inhibitions peuvent s'expliquer par l'existence d'un seul et unique centre actif, cette approche pouvant être soutenue par une modélisation cinétique.

4.2. Approche de modélisation cinétique

Afin de prouver l'adsorption compétitive entre oléfines et 3MT, une approche de modèle cinétique a été réalisée. Un modèle plus complexe fera l'objet d'un chapitre dédié.

Les hypothèses posées sont les suivantes:

- 1) Les oléfines en C₆ sont regroupées et la constante d'adsorption b_o est supposée unique pour ce lump.
- 2) Les vitesses de réaction d'HDS et d'HYD sont écrites à l'aide d'un formalisme de type Langmuir Hinshelwood.
- 3) Les réactions d'HDS et d'HYD sont réalisées sur un même centre actif.
- 4) L'hydrogène étant en large excès, ce terme est considéré comme constant et sera inclus dans la constante de vitesse.
- 5) La somme $b_o P_o + b_{3MT} P_{3MT} + b_{H_2S} P_{H_2S}$ est considérée très supérieure à $1 + b_{H_2} P_{H_2}$, l'adsorption des composés organiques et de l'hydrogène sulfuré étant considérée comme importante sous nos conditions opératoires et l'adsorption d'hydrogène faible sur les sulfures.

L'ensemble de ces hypothèses conduit aux expressions suivantes:

$$v_{HYD} = k_{HYD} \frac{b_o P_o}{b_o P_o + b_{3MT} P_{3MT} + b_{H_2S} P_{H_2S}}$$

$$v_{HDS} = k_{HDS} \frac{b_{3MT} P_{3MT}}{b_o P_o + b_{3MT} P_{3MT} + b_{H_2S} P_{H_2S}}$$

Les expressions des vitesses peuvent également être exprimées grâce à un ordre cinétique apparent égal à un :

$$v_{HYD} = k_{HYD\ app} \cdot P_o$$

$$v_{HDS} = k_{HDS\ app} \cdot P_{3MT}$$

En utilisant les différentes expériences réalisées il a été possible de déterminer les ratios des constantes d'adsorption.

4.2.1. Oléfine seule + H₂S

Tout d'abord, l'impact de l'hydrogène sulfuré sur la réaction d'hydrogénation a été modélisé. Simplifications faites, l'expression de la vitesse d'hydrogénation s'exprime ainsi :

$$v_{HYD} = k_{HYD} \frac{b_o P_o}{b_o P_o + b_{H_2S} P_{H_2S}}$$

En traçant $1/v_{HYD} = f(P_{H_2S}/P_o)$ (Figure 3- 25), il a été possible d'estimer le ratio $b_{H_2S} / b_o = 2.61$ et la constante $k_{HYD} = 0.61$.

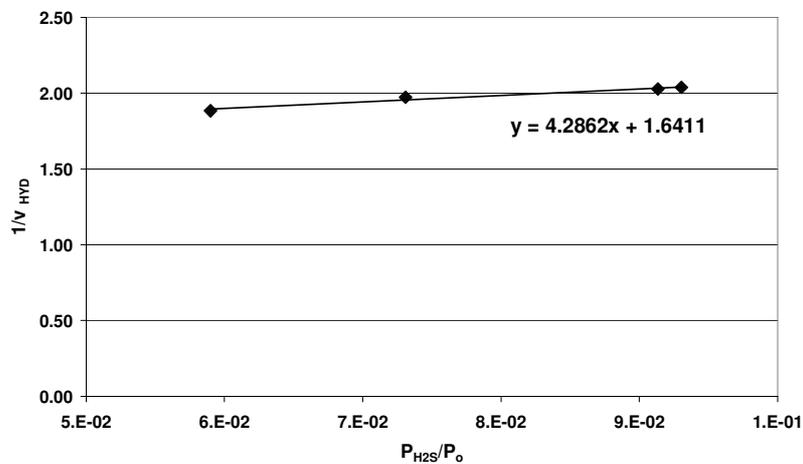


Figure 3- 25: $1/v_{HYD}$ versus P_{H_2S}/P_o

4.2.2. 3MT seul+ H₂S

La seconde approche cinétique concerne l'impact de l'hydrogène sulfuré sur la réaction d'HDS.

Simplifications faites, l'expression de la vitesse d'HDS s'exprime ainsi:

$$v_{HDS} = k_{HDS} \frac{b_{3MT} P_{3MT}}{b_{3MT} P_{3MT} + b_{H_2S} P_{H_2S}}$$

En traçant l'évolution de $1/v_{HDS} = f(P_{H_2S}/P_{3MT})$ (Figure 3- 26), le ratio $b_{H_2S} / b_{3MT} = 0.023$ et la constante $k_{HDS} = 0.20$ ont été estimés.

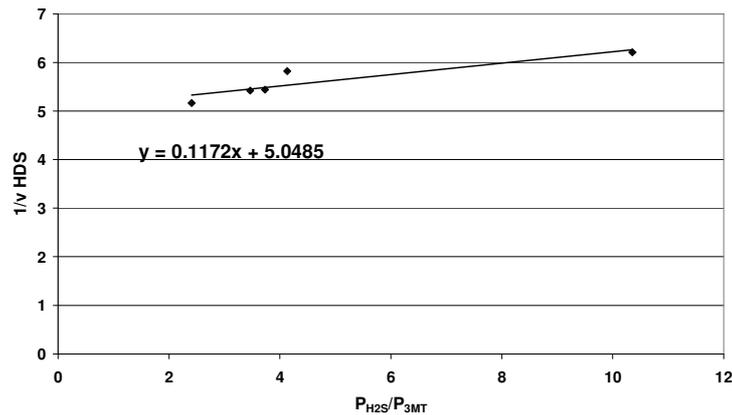


Figure 3- 26: $1/v_{HDS}$ versus P_{H_2S}/P_{3MT}

4.2.3. 3MT +oléfine + H₂S

Après avoir étudié les réactions isolées, une charge mixte composée de 3MT et d'oléfines, a été testée. Ces expériences ont permis de vérifier la valeur des précédents ratios et des constantes.

En utilisant le ratio $b_{H_2S} / b_{3MT} = 0.023$ pour simplifier l'expression de la vitesse d'hydrogénation, le ratio $b_{3MT} / b_o = 114$ et $k_{HYD} = 0.66$ ont été trouvés, ces valeurs sont bien en accord avec les résultats avancés dans les sections précédentes.

De plus il est intéressant de noter que $P_o \sim 100 P_{3MT}$, et d'après le ratio b_{3MT} / b_o estimé, on obtient alors des termes de même ordre $b_o \cdot P_o \sim b_{3MT} \cdot P_{3MT}$, la compétition entre oléfines et 3MT est donc équilibrée dans nos conditions opératoires.

L'ensemble de ces résultats est en accord avec les hypothèses précédemment avancées : le 3MT et les oléfines apparaissent en adsorption compétitive sur des mêmes sites actifs.

En revanche, la valeur du ratio b_{H_2S} / b_{3MT} calculée au cours de cette approche peut paraître étrangement faible à la lumière des résultats expérimentaux présentés au paragraphe 4.1.1. En

effet, la conclusion tirée lors de ce paragraphe soutenait le fait que l'effet inhibiteur du 3MT sur l'hydrogénation des oléfines pouvait s'expliquer par la seule action de l'hydrogène sulfuré libéré lors de l'HDS du 3MT. Il aurait paru alors logique d'obtenir un ratio b_{H_2S} / b_{3MT} d'une valeur supérieure à un. Ce résultat atypique prouve qu'une modélisation "simpliste" ne suffit pas à représenter le réseau complexe des réactions mises en jeu lors de l'hydrodésulfuration sélective. C'est pourquoi, une approche plus complète grâce à un code écrit en langage fortran fera l'objet d'un chapitre ultérieur.

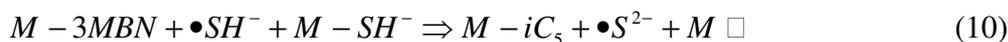
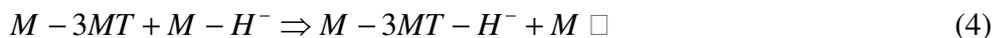
4.3. Impact de l'hydrogène sulfuré sur la sélectivité

Les inhibitions observées entre l'hydrodésulfuration et l'hydrogénation sont en accord avec l'hypothèse selon laquelle les deux réactions se produisent au même endroit, ce qui est également la conclusion de l'approche de modélisation cinétique. Dans le cas d'un seul centre actif pour les deux réactions, l'effet de l'hydrogène sulfuré devrait être le même sur les deux réactions, autrement dit la sélectivité HDS/HYD devrait être indépendante de la pression partielle d'hydrogène sulfuré. Cependant, un examen détaillé de l'évolution de la sélectivité en fonction de la pression partielle d'hydrogène sulfuré (Figure 3- 16) laisse apparaître deux zones distinctes : à faible pression partielle d'hydrogène sulfuré la sélectivité décroît alors qu'à forte pression partielle d'hydrogène sulfuré (au-delà de 1 kPa), la sélectivité devient constante.

Une telle variation de la sélectivité a déjà été reportée par le passé [113] dans le cas de la désulfuration du DBT et il a été prouvé que l'étape limitante de la transformation du DBT (hydrogénation ou rupture de la liaison C-S) pouvait changer selon la pression partielle d'hydrogène sulfuré. Le mécanisme décrit pour la transformation du DBT mettait en œuvre la dissociation de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré sur la surface des ions molybdène insaturés et des ions sulfures stables, ainsi que l'adsorption des molécules organiques sur la surface des ions Mo insaturés. Ceci pourrait tout à fait être transposable au 3MT. Un tel type de mécanisme avec changement de l'étape cinétique déterminante en fonction de la pression partielle d'hydrogène sulfuré avait été proposé initialement par Kasztelan et Guillaume pour l'hydrogénation du toluène [112].

Mécanisme proposé pour l'HDS du 3MT:





Les étapes (6) et (7) représentent la voie d'hydrogénation (HYD), alors que les étapes (8) et (9) avec le passage par le 3-méthylbutadiène (3MBDN) représentent la voie de désulfuration directe (DDS). Dans le cadre de cette étude il est malheureusement impossible de quantifier la voie DDS puisque le diène est indécélable en sortie de réacteur.

A forte pression partielle d'H₂S, les molécules d'hydrogène rentrent en compétition avec l'hydrogène sulfuré pour se dissocier sur le catalyseur, l'étape cinétiquement déterminante de la transformation du 3MT serait alors l'étape d'hydrogénation (formation du DH3MT) tout comme pour la transformation des oléfines ce qui expliquerait la sélectivité constante dans cette zone de pression partielle.

A faible pression partielle d'H₂S, l'hydrogène se dissocie facilement sur la phase sulfure du catalyseur, l'étape cinétiquement déterminante de la transformation du 3MT serait alors la rupture de la liaison C-S alors que pour la transformation des oléfines, l'étape limitante serait encore l'hydrogénation, les deux réactions ayant lieu sur les mêmes sites insaturés.

Ce résultat, établi à partir de l'étude de l'impact de l'hydrogène sulfuré sur une charge mixte hexène-3MT, a pu être retrouvé en étudiant plus attentivement l'impact de l'H₂S sur la désulfuration du 3MT. En effet, en traçant l'évolution du rapport des constantes cinétiques de formation des produits d'HDS du 3MT (C₅-oléfines/iC₅) en fonction de la pression partielle d'hydrogène sulfuré en sortie de réacteur, il est apparu de nouveau deux zones distinctes dont la délimi-

tation se trouve autour de 1 kPa (Figure 3- 27). A faible pression partielle d'hydrogène sulfuré, la sélectivité $\frac{k_{C_5-oléfines}}{k_{iC_5}}$ est constante, alors qu'à plus forte pression partielle cette sélectivité croît. La formation des oléfines en C₅ résulte de la rupture de la liaison C-S alors que la formation de l'isopentane résulte de l'hydrogénation des oléfines. Considérant l'ensemble de ces informations, nous pouvons en conclure qu'à faible pression partielle d'H₂S l'étape cinétiquement limitante est la rupture de la liaison C-S alors qu'à plus forte pression partielle l'étape limitante devient l'hydrogénation. Ce résultat est en accord avec la précédente conclusion tirée à partir de l'impact de l'H₂S sur la sélectivité HDS/HYD d'une charge mixte composée d'hexène et de 3MT.

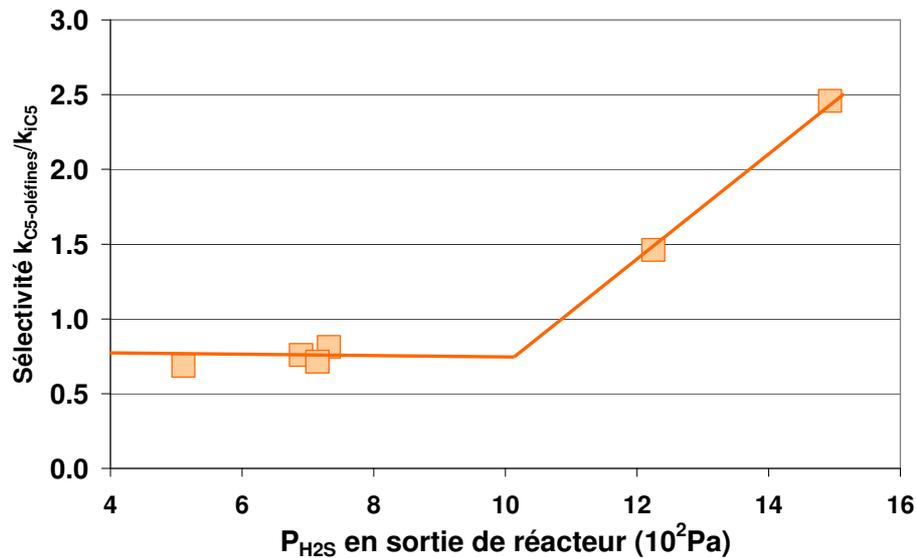


Figure 3- 27: Sélectivité des produits de désulfuration du 3MT en fonction de la pression partielle d'hydrogène sulfuré en sortie de réacteur

5. Conclusion

Sous des conditions douces de pression et de température, comme il est généralement utilisé industriellement dans le cas de la désulfuration sélective des essences, les mercaptans se forment par une addition de l'hydrogène sulfuré sur les oléfines. Cette réaction catalytique est rapide et conduit à un équilibre entre les thiols gouverné par l'équilibre thermodynamique.

L'étude expérimentale de l'HDS du 3MT et de l'hydrogénation des hexènes, seuls ou en compétition, ainsi que de l'impact de l'hydrogène sulfuré sur ces deux réactions nous apportent de nouvelles informations sur la transformation de ces molécules sur catalyseur CoMo/Al₂O₃.

En effet, nos résultats montrent clairement:

- *une adsorption compétitive entre les composés organiques*
- *un effet inhibiteur de l'hydrogène sulfuré sur les deux types de réactions: HDS et HYD*
- *une réactivité des oléfines fonction de leur structure (oléfines linéaires plus réactives que les oléfines ramifiées)*

Les résultats d'une approche de modèle cinétique basé sur l'adsorption des deux composés organiques sur un même centre catalytique ont conforté nos résultats expérimentaux.

L'impact complexe de l'hydrogène sulfuré sur la sélectivité HDS/HYD a été expliqué par une variation de l'étape cinétiquement déterminante de la transformation du 3MT selon la quantité d'hydrogène sulfuré présent dans le milieu.

Dans le chapitre suivant, l'impact d'autres composés naturellement présents lors de l'hydrotraitement des essences de FCC sera étudié.

CHAPITRE 4: GÉNÉRALISATION DU RÔLE DE L'H₂S SUR LA SÉLECTIVITÉ HDS/HYD

Le chapitre précédent a montré que la sélectivité HDS/HYD était fortement gouvernée par la pression partielle d'hydrogène sulfuré, naturellement libéré lors de la réaction d'HDS. L'étude a également révélé un comportement différent selon que la pression partielle d'H₂S est faible ou forte. Dans ce chapitre, l'effet induit par d'autres types d'inhibiteurs naturellement présents lors de l'hydrotraitement des essences de FCC est décrit. Il s'agit de composés azotés, de composés aromatiques mais aussi du monoxyde de carbone en tant que polluant de l'hydrogène. L'objectif ici est de savoir si d'autres entités que l'H₂S sont susceptibles d'influencer la sélectivité HDS/HYD et de nous apporter ainsi de nouvelles clés de compréhension des mécanismes réactionnels mis en œuvre lors des réactions concurrentes d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation des oléfines.

1. Impact de composés inhibiteurs azotés sur les réactions d'HDS et d'HYD

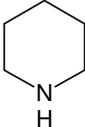
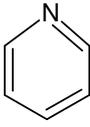
De précédents travaux ont montré l'impact de composés azotés sur la sélectivité HDS/HYD et des résultats contradictoires ont été observés, comme il a été vu dans le chapitre de bibliographie [41, 91, 110]. Ces travaux sont basés sur des expériences généralement réalisées à hautes températures et hautes pressions ce qui permet aux composés azotés d'être décomposés avec formation de NH₃ par réaction de désazotation (HDN) sur le catalyseur. Dans le but d'étudier l'impact des composés azotés en tant que simples inhibiteurs des réactions d'HDS et d'HYD et non pas comme molécules réactives en compétition sur le(s) site(s) d'hydrogénolyse et d'hydrogénation, la température utilisée a été relativement basse afin d'empêcher la réaction d'HDN de se dérouler. Les analyses des effluents en sortie de réacteur ont permis de vérifier qu'en régime stable, autant de composés azotés entraient dans le réacteur qu'ils n'en sortaient et donc que la réaction d'HDN ne se déroulait pas sous les conditions opératoires utilisées.

L'étude concernant l'impact de deux composés azotés (pipéridine et pyridine) a été réalisée sur le même outil pilote, mais avec un chargement du catalyseur un peu différent. En effet en plus des 50 cc de catalyseur situés dans la zone réactionnelle, 5 cc du même catalyseur ont été dilués en amont dans la zone de préchauffe afin de prévenir une éventuelle formation de gommages dans le réacteur. C'est pourquoi, le lecteur pourra constater un léger décalage dans les activités en HDS et HYD entre les expériences présentées dans ce paragraphe et le reste des résultats puis-

que le catalyseur s'est montré actif en HDS et en HYD dans la zone de préchauffage (comprise entre 160 et 185 °C).

Les principales propriétés de la pyridine et de la pipéridine sont présentées dans le Tableau 4-1. La pipéridine est obtenue industriellement par l'hydrogénation de la pyridine sur un catalyseur possédant une phase sulfure de molybdène. La pyridine possède un noyau aromatique, qui lui confère une structure presque plane (la différence de géométrie des liaisons C-N et C-C empêchant à la molécule d'être parfaitement plane), contrairement à la pipéridine qui est stable en conformation "chaise" (comme le cyclohexane). La pyridine est une base faible avec un pKa de 5,23. Le doublet de l'azote n'étant pas délocalisé, confère à la pyridine des propriétés basiques. Cette faible basicité est en contradiction avec le fait que le doublet semble bien disponible pour capter un proton. L'explication vient de l'hybridation de l'azote. Un composé hybridé sp³ a un effet inductif attracteur plus faible que l'azote hybridé sp². Le doublet est donc plus retenu à l'azote sp² de la pyridine ce qui ne facilite pas sa protonation et diminuerait sa basicité. La basicité de l'azote permet les mêmes réactions que pour les amines tertiaires. La pipéridine, quant à elle, est un composé hybridé sp³ qui est donc plus basique que la pyridine avec un pKa égal à 11.

Tableau 4- 1: Principales propriétés physico-chimiques de la pyridine et de la pipéridine

Nom	Pipéridine	Pyridine
Formule semi-développée		
Conformation spatiale	conformation "chaise" -NH en position équatoriale [125]	molécule quasi plane
Teb (°C)	106	115.2
Masse molaire (g/mol)	85.19	79.10
pKa	11.0	5.2

1.1. Étude des réactions d'HDS et d'HYD en présence de pyridine

Par protonation, la pyridine laisse place à l'ion pyridinium qui est beaucoup plus réactif vis-à-vis des nucléophiles. Il semblerait donc logique qu'au sein de notre milieu réactionnel riche en proton (par dissociation hétérolytique de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré), la pyridine se transforme en ion pyridinium pour s'adsorber sur la phase active du catalyseur.

1.1.1. Étude préliminaire de la transformation de l'hexène-1 et du 3MT (seuls ou en mélange) en présence de pyridine

Afin de contrôler que les quantités d'inhibiteurs utilisées, choisies volontairement faibles afin de ne pas saturer complètement les sites actifs du catalyseurs, avaient un effet suffisamment quantifiable sur les réactions d'HDS et d'HYD, trois charges différentes ont été testées avec la même teneur en pyridine (1.73 ppm poids d'azote). Ces différentes charges ont permis de vérifier si les compétitions observées dans le chapitre précédent entre les oléfines et les composés soufrés étaient toujours observables en présence de composés azotés ou si l'effet de ceux-ci était trop important pour pouvoir distinguer ces compétitions. La première charge ne comporte que de l'hexène-1 (4% mol dans du n-heptane), la seconde uniquement du 3MT (0.03% mol dans du n-heptane) alors que la troisième rassemble les deux types de composés (4% mol d'hexène-1 et 0.03% mol de 3MT dans du n-heptane). Une dernière charge mixte contenant les mêmes proportions que la précédente a été testée dans les mêmes conditions sans pyridine.

En entrée de réacteur les pressions partielles suivantes ont été fixées: $P_{H_2} = 1.07$ MPa, $P_{1\text{-hexene}} = 25$ kPa et/ou $P_{3MT} = 0.15$ kPa, $P_{C_7} = 0.44$ MPa et $P_{TOT} = 2$ MPa, P_{N_2} étant utilisé en complément. Le temps de résidence a été fixé égal à 0.25 h et la température de la zone catalytique égale à 458 K.

Le Tableau 4- 2 rassemble les valeurs des constantes cinétiques apparentes obtenues à partir des trois charges testées. Les compétitions d'adsorption entre les composés oléfiniques et les composés soufrés restent visibles en présence de pyridine puisque les deux constantes diminuent lorsque l'hexène-1 et le 3MT sont mélangés à teneur de pyridine égale. La comparaison des résultats obtenus pour les deux charges mixtes (avec et sans pyridine) montre que la pyridine a un effet sur les deux constantes cinétiques apparentes. La pyridine est donc un inhibiteur réactionnel suffisamment fort pour conduire à une diminution des activités en sa présence mais

permet également d'observer les adsorptions compétitives entre composés oléfiniques et soufrés.

Tableau 4- 2: Constantes cinétiques apparentes k_{HDS} et k_{HYD} pour trois charges différentes en présence de 1.73 ppm poids N de pyridine et une charge mixte sans pyridine à T = 458 K

	Hexène-1	3MT	Hexène-1 + 3MT	Hexène-1 + 3MT
Pyridine (ppm poids N)	1.73	1.73	1.73	0
k_{HDS} (L.g ⁻¹ .h ⁻¹)	-	6.3	4.9	5.7
k_{HYD} (L.g ⁻¹ .h ⁻¹)	8.7	-	2.3	3.9

1.1.2. Impact de la teneur en pyridine sur une charge mixte 3MT-hexène-1

La même charge mixte utilisée dans le chapitre précédent (4 % mol d'hexène-1 et 0.03% mol de 3MT dans du n-heptane) a servi de base à l'étude de l'influence de la teneur en pyridine sur les réactions d'HDS et d'HYD. En entrée de réacteur les pressions partielles suivantes ont été fixées: $P_{H_2} = 1.07$ MPa, $P_{1\text{-hexene}} = 25$ kPa, $P_{3MT} = 0.15$ kPa, $P_{C_7} = 0.44$ MPa et $P_{N_2} = 0.47$ MPa. Le temps de résidence a été fixé égal à 0.25 h et la température de la zone catalytique égale à 458 K. Le seul paramètre variable au cours de cette étude a été la teneur en pyridine dans la charge (entre 0 et 10 ppm poids d'azote).

Tout comme dans le chapitre précédent, quatre réactions différentes se déroulent au sein du réacteur: la désulfuration du 3MT, qui produit de l'isopentane, des oléfines à 5 atomes de carbone et de l'H₂S, l'isomérisation de l'hexène-1 en hexène-2 et -3, l'hydrogénation des oléfines en hexane et enfin la recombinaison entre les oléfines et l'hydrogène sulfuré conduisant à la formation des hexanethiols-1, -2 et -3.

La Figure 4- 1 présente l'impact de la teneur en pyridine sur les différentes réactions: HYD, RSH et d'HDS. Les réactions d'hydrogénation et de désulfuration sont clairement inhibées par la pyridine. En fin de test, une charge sans pyridine a été injectée afin de voir si, comme dans le cas de l'hydrogène sulfuré, l'activité était régénérée rapidement. Après plus de 100 h, les activités n'étaient pas entièrement restaurées bien que fortement augmentées, ce qui signifie que la pyridine s'adsorbe sur le catalyseur de manière très importante. La désorption de la pyridine est donc un processus très long.

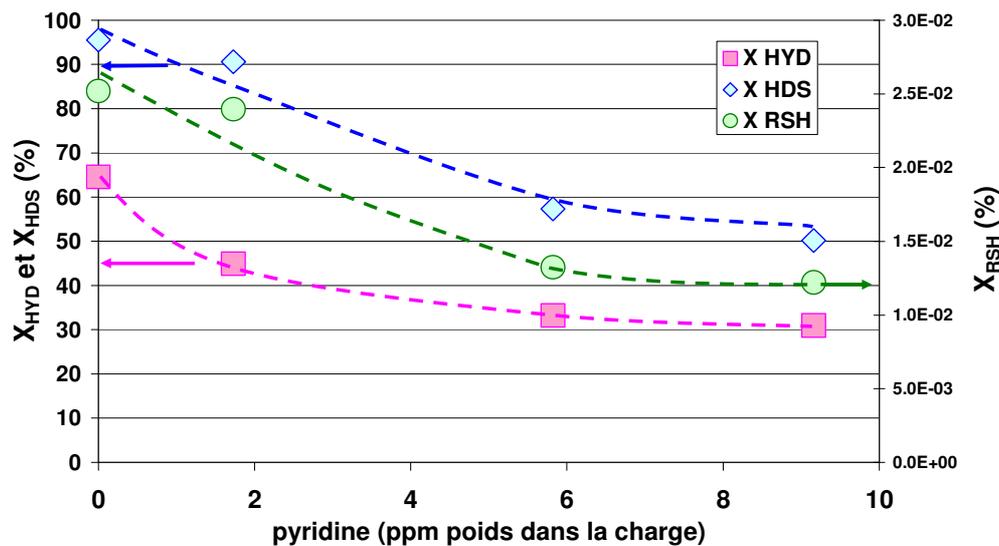


Figure 4- 1: Impact de la pyridine sur les différentes conversions

Le point de la Figure 4- 1 réalisé sans pyridine, ne sera pas intégré dans les calculs cinétiques car le taux de conversion en HDS du 3MT est proche de 100% et le calcul des constantes de vitesses apparentes présente alors une incertitude beaucoup trop élevée pour avoir un sens.

Les résultats obtenus ont permis d'évaluer les ordres cinétiques apparents de la pyridine égaux à -0.29 pour la réaction d'hydrogénation et à -0.37 pour la réaction d'HDS. En sortie de réacteur, les proportions observées des différents isomères de l'hexène-1 correspondent à l'équilibre thermodynamique, tout comme ce qui a pu être observé dans le chapitre précédent, donc la pyridine ne bloque pas complètement les sites d'isomérisation.

La diminution du taux de conversion des oléfines en thiols, s'explique par le fait que la pyridine inhibant fortement la réaction d'HDS, moins de molécules d'hydrogène sulfuré sont disponibles dans le milieu réactionnel. La Figure 4- 2 présente l'évolution de la constante cinétique apparente de recombinaison en fonction de la pression partielle générée en hydrogène sulfuré à la sortie du réacteur pour ces mêmes expériences de variation de la teneur en pyridine. L'évolution linéaire montre bien que le phénomène de recombinaison est lié à la teneur en hydrogène sulfuré par un ordre un et l'expression de la vitesse de recombinaison peut ainsi s'exprimer:

$$r_{RSH} = k_{RSH\ app} \cdot P_{oléfine} = k'_{RSH\ app} \cdot P_{oléfine} \cdot P_{H_2S}$$

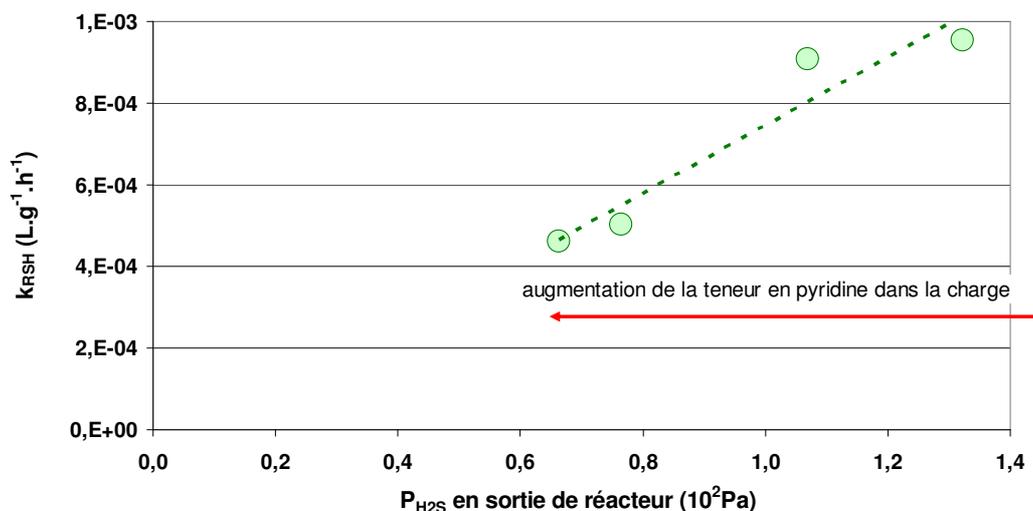


Figure 4- 2: Impact de la pression partielle d'H₂S généré dans le réacteur, selon la teneur en pyridine de la charge, sur la constante cinétique apparente de recombinaison

On peut donc résumer l'effet inhibiteur de la pyridine sur les réactions d'HDS et d'HYD par les expressions cinétiques apparentes suivantes :

$$k_{HYD\ app} = \alpha \cdot P_{pyridine}^{-0.29}$$

$$k_{HDS\ app} = \alpha' \cdot P_{pyridine}^{-0.37}$$

1.2. Étude des réactions d'HDS et d'HYD en présence de pipéridine

La même charge ainsi que les mêmes conditions opératoires ont été utilisées pour cette nouvelle étude. Le seul paramètre variable était la teneur en pipéridine dans la charge d'hydrocarbure (entre 0 et 10 ppm poids d'azote).

La Figure 4- 3 présente les conversions obtenues en HDS, HYD et RSH lors de la variation de la teneur en pipéridine. L'évolution est semblable à celle observée dans le cas de l'étude avec la pyridine.

Les résultats obtenus ont permis d'évaluer les ordres cinétiques apparents de la pipéridine égaux à -0.24 pour la réaction d'hydrogénation et à -0.25 pour la réaction d'HDS. En sortie de réacteur, les proportions observées des différents hexènes se sont avérées correspondre une nouvelle fois à l'équilibre thermodynamique. Les résultats indiquent que malgré des différences de

basicité du composé azoté utilisé (pyridine ou pipéridine), le catalyseur dispose encore d'une acidité suffisante pour dissocier l'hydrogène et permettre à l'équilibre d'isomérisation d'avoir lieu.

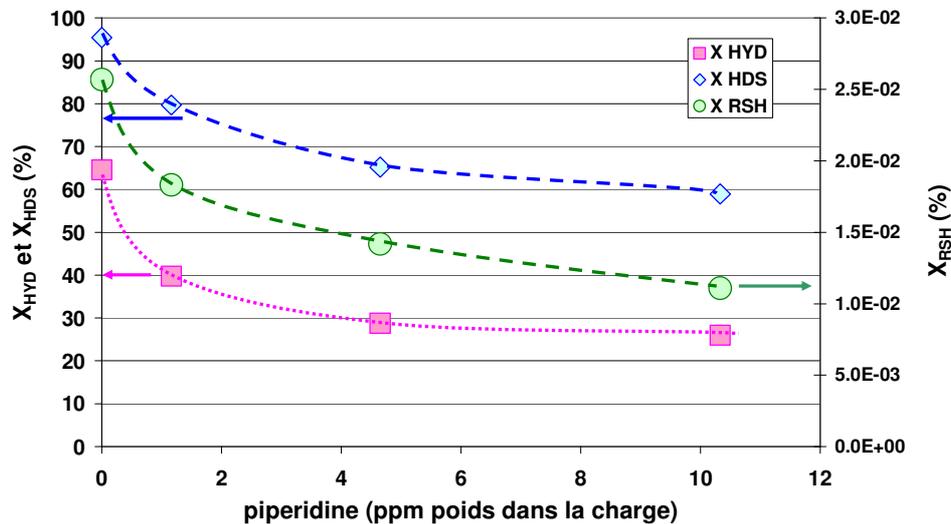


Figure 4- 3: Impact de la pipéridine sur les différentes conversions

La Figure 4- 4 présente l'évolution de la constante cinétique apparente de recombinaison en fonction de la pression partielle générée en hydrogène sulfuré à la sortie du réacteur. L'évolution linéaire montre de nouveau que le phénomène de recombinaison est entièrement gouverné par la teneur en hydrogène sulfuré.

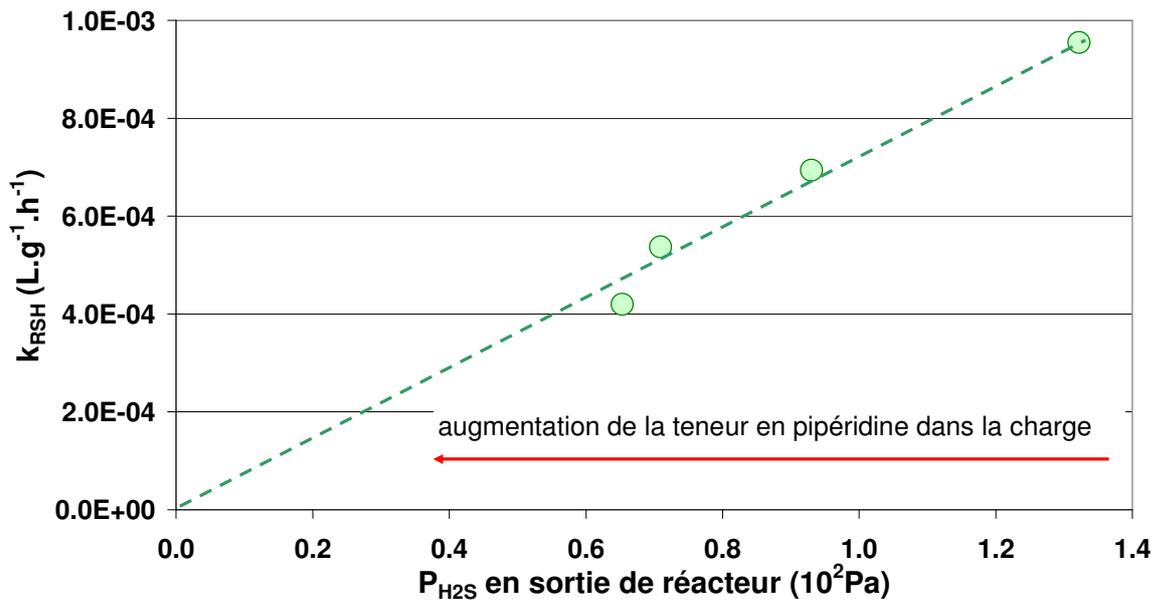


Figure 4- 4: Impact de la pression partielle d'H₂S généré dans le réacteur, selon la teneur en pipéridine de la charge, sur la constante cinétique apparente de recombinaison

L'impact de la pipéridine peut se résumer par les expressions suivantes :

$$k_{HYD\ app} = \alpha \cdot P_{pipéridine}^{-0.24}$$

$$k_{HDS\ app} = \alpha' \cdot P_{pipéridine}^{-0.25}$$

1.3. Impact des composés azotés sur la sélectivité HDS/HYD

La Figure 4- 5 résume l'impact des composés azotés, pyridine et pipéridine, sur les constantes cinétiques apparentes d'HDS et d'HYD. Les deux réactions sont inhibées, mais la constante cinétique apparente d'HDS reste dans les deux cas supérieure à la constante cinétique apparente d'HYD, bien que du même ordre de grandeur. Les vitesses de réaction d'HDS et d'HYD peuvent s'exprimer par les expressions suivantes:

$$v_{HDS} = k_{app\ HDS} \cdot P_{3MT}$$

$$v_{HYD} = k_{app\ HYD} \cdot P_{hexene}$$

En utilisant ces expressions, et en considérant qu'en entrée de réacteur $P_{3MT} \approx 170 P_{hexene}$, on prouve que dans nos conditions expérimentales la réaction d'hydrogénation est plus rapide que la réaction de désulfuration. Comme précédemment expliqué, les points réalisés à teneur nulle

en composés azotés ne peuvent pas donner lieu à des valeurs de k_{HDS} fiables car les taux de conversion en HDS sont très proches de 100%.

La pipéridine est plus basique que la pyridine (pKa (pipéridine) = 11.0, pKa (pyridine) = 5.23) et donc présente une affinité plus grande pour les sites acides de Brønsted, alors qu'inversement la pyridine grâce à son doublet non liant sur l'atome d'azote est plus nucléophile que la pipéridine et présente des affinités plus grandes pour les sites acides de Lewis.

La Figure 4- 5 présente, sous la forme de carrés, l'évolution de k_{HYD} (verts pour la pyridine, bleus pour la pipéridine) et sous la forme de losanges, l'évolution de k_{HDS} (même code de couleur). La pipéridine affecte plus la réaction d'hydrogénation que la pyridine, alors que c'est l'inverse qui se produit dans le cas de l'hydrodésulfuration: la pyridine affecte plus la réaction d'HDS que la pipéridine. L'ensemble de ces résultats conduit aux conclusions suivantes: la réaction d'hydrogénation est plus fortement affectée par une base de Brønsted, ce qui impliquerait que les protons H^+ jouent un rôle clé dans le déroulement de cette réaction. La réaction d'HDS est inhibée plus fortement par un bon nucléophile, ce qui semblerait argumenter en faveur de l'implication forte de lacunes électroniques dans le mécanisme de rupture de la liaison C-S. Cependant ces conclusions sont à considérer avec prudence car les écarts entre les activités des différents composés sont relativement faibles.

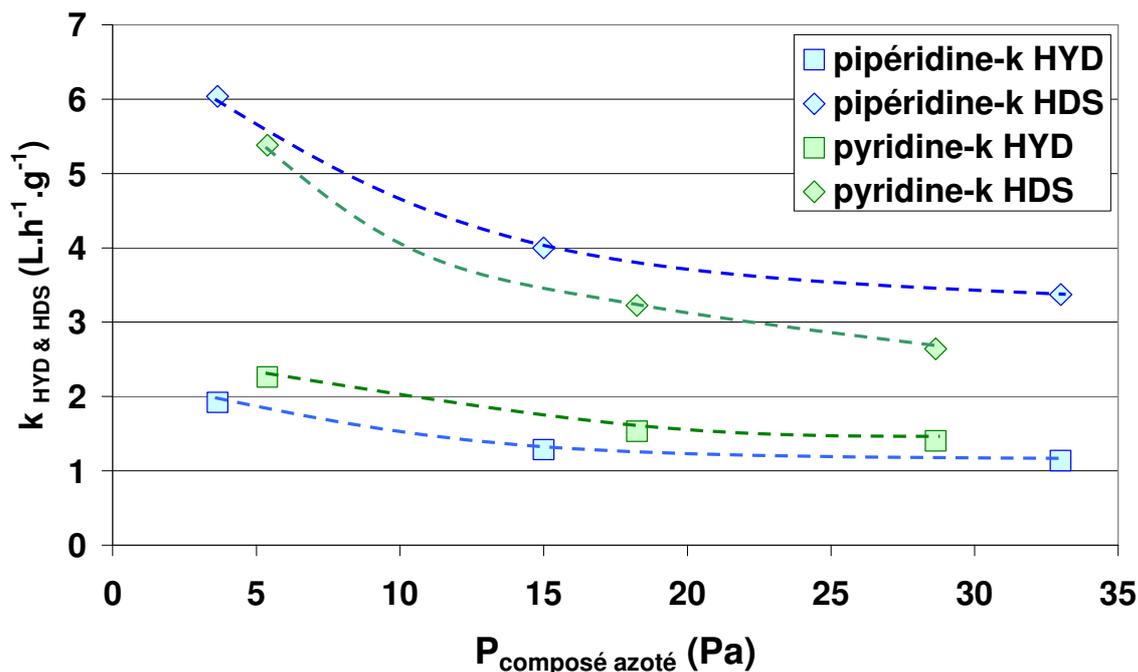


Figure 4- 5: Impact des composés azotés sur les constantes cinétiques apparentes d'HDS et d'HYD

L'effet des composés azotés sur la sélectivité k_{HDS}/k_{HYD} est reporté Figure 4- 6. Pour un composé donné, la sélectivité est constante quelle que soit la pression partielle de composé azoté en entrée de réacteur, contrairement aux travaux de Rabarihoela-Rakotovo et col. [85], cependant ces auteurs travaillaient dans des conditions opératoires très différentes des nôtres qui permettaient aux composés azotés de réagir sur le catalyseur par hydrogénation ce qui n'est pas le cas dans ce présent travail. La constance de la sélectivité pourrait suggérer en première analyse que les deux réactions se déroulent sur le même centre actif ou que leur étape cinétiquement déterminante soit la même pour les deux réactions, c'est-à-dire l'hydrogénation. Cependant le changement de sélectivité observé lors du changement de composé montre que l'inhibition des composés azotés sur les réactions d'HDS et d'HYD est plus complexe qu'il n'y paraît. Ce résultat est en contradiction avec les précédents travaux de Vrinat et col. [41], qui montraient lors de la désulfuration du 4,6DMDBT que, quelle que soit la nature de l'inhibiteur utilisé, la sélectivité DDS/HYD restait inchangée. Cependant, il s'agit ici de comparer la réactivité de deux molécules distinctes (3MT et hexène) et non les voies réactionnelles d'une molécule unique (4,6DMDBT). Il est donc délicat de comparer les deux travaux.

Dans l'hypothèse de l'existence d'un seul et unique site actif où se produirait à la fois les réactions de désulfuration et d'hydrogénation, l'action d'un inhibiteur devrait seulement avoir un impact sur les activités d'HDS et d'HYD mais cette action devrait être semblable, la sélectivité devant rester inchangée, ce qui n'est pas le cas ici puisque dans le cas de l'utilisation de la pipéridine, la sélectivité k_{HDS}/k_{HYD} est égale à 3 alors pour la pyridine cette valeur n'est que de 2.

L'hypothèse de l'existence de deux sites distincts, bien qu'elle puisse expliquer la différence de sélectivité entre les deux composés azotés, ne peut pas en revanche expliquer la constance de la sélectivité lorsque la teneur des composés azotés varie. En effet, il a été choisi de faire varier la teneur en composés azotés entre des valeurs très faibles (de 0 à 10 ppm poids N) afin d'être sûr de ne pas saturer immédiatement l'ensemble des sites actifs et d'observer des variations des constantes de vitesses apparentes k_{HDS} et k_{HYD} en fonction de la teneur en inhibiteur. C'est pourquoi, il aurait été logique d'observer une variation de la sélectivité puisque dans l'hypothèse de deux sites distincts géographiquement, il n'y a aucune raison pour que les inhibiteurs s'attaquent de manière rigoureusement identique aux deux types de sites. Un modèle à deux sites distincts aurait donc bien du mal à expliquer les résultats expérimentaux obtenus.

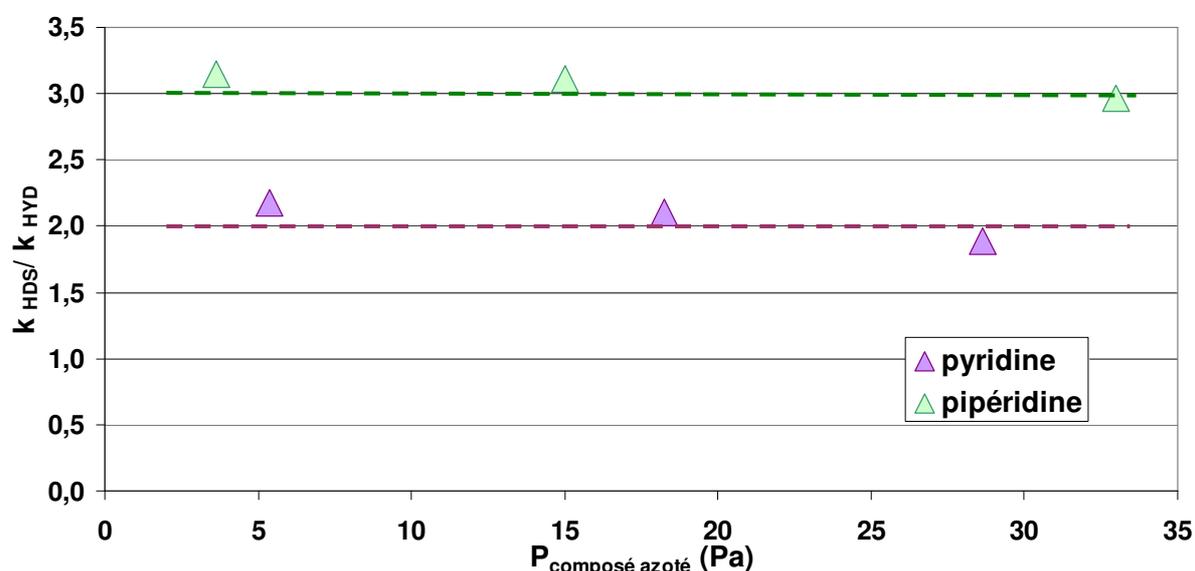


Figure 4- 6: Impact des composés azotés sur la sélectivité HDS/HYD

La pyridine et la pipéridine sont de puissants inhibiteurs de la réaction d'HDS puisque quelques ppm poids N suffisent à faire chuter la conversion molaire en HDS autour de 40-50%, comme

il a été vu dans les paragraphes précédents. La faible conversion du 3MT implique une diminution de la pression partielle en hydrogène sulfuré en sortie de réacteur. La sélectivité observée pour la pyridine et la pipéridine est comprise entre 2 et 3. Cet ordre de grandeur correspond à une zone de faible pression partielle en hydrogène sulfuré lors de l'étude de l'impact de l'H₂S dans le chapitre précédent. Il a donc semblé judicieux de vérifier si la sélectivité observée lors des expériences sur l'action inhibitrice des composés azotés ne pouvait pas être reliée à la pression partielle en hydrogène sulfuré dans le réacteur.

La Figure 4- 7 présente sur un même plan la sélectivité HDS/HYD en fonction de la pression partielle d'hydrogène sulfuré, pour les expériences réalisées sans azotés avec variation de la pression partielle d'H₂S et pour les expériences réalisées sans hydrogène sulfuré avec les composés azotés. Pour ces dernières, on se retrouve effectivement dans la zone de faible pression partielle d'hydrogène sulfuré, en comparaison avec les points réalisés dans le chapitre précédent en faisant varier la pression partielle d'H₂S.

Dans cette zone à faible teneur en H₂S, les étapes cinétiquement limitantes sont différentes pour les deux réactions, d'après ce qui a été montré dans le chapitre précédent : hydrogénolyse pour la réaction d'HDS et hydrogénation pour la réaction d'HYD. Une très faible variation de la pression partielle d'H₂S implique une grande variation de la sélectivité. En se plaçant à des valeurs de plus en plus faible d'hydrogène sulfuré, la sélectivité prend une allure d'exponentielle, ce qui explique pourquoi entre la pyridine et la pipéridine une si grande différence est observée du point de vue de la sélectivité pour un faible écart en pression partielle d'hydrogène sulfuré.

La quantité d'hydrogène sulfuré libéré lors de la réaction d'HDS peut ainsi expliquer la variation de sélectivité observée entre les différents composés azotés.

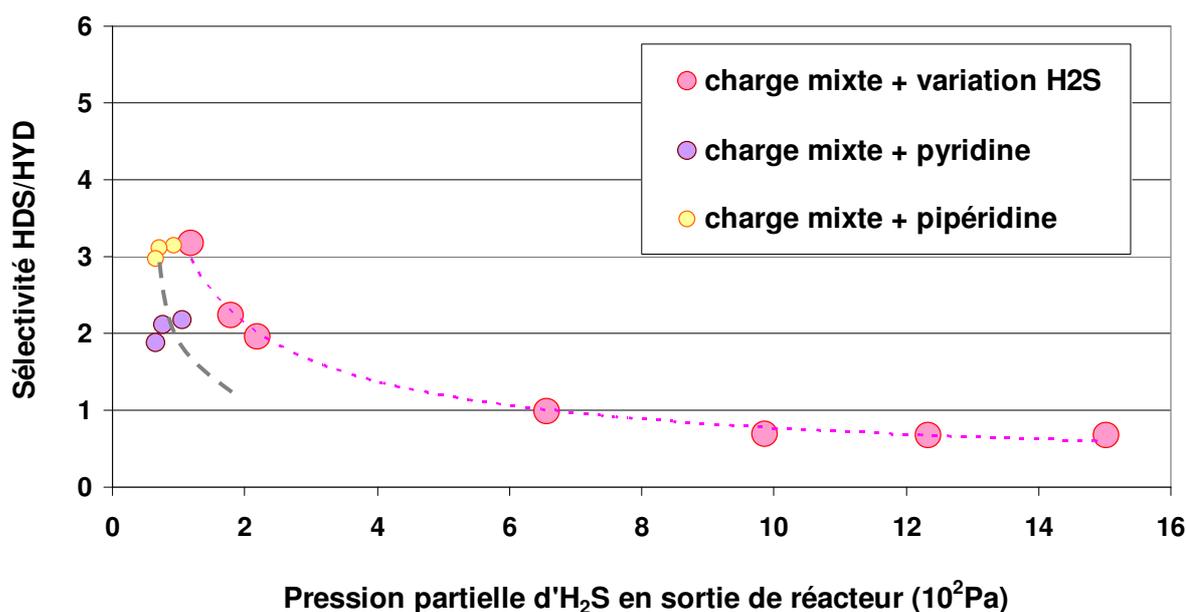


Figure 4- 7: Évolution de la sélectivité en fonction de la pression partielle d'H₂S en sortie de réacteur pour différentes expérimentations

La pipéridine et la pyridine sont des molécules ayant un encombrement stérique différent, alors que la pyridine est une molécule plane, la pipéridine est plus volumineuse avec sa conformation chaise. Cette différence est à ajouter à la différence de basicité et de nucléophilie de ces deux molécules, ce qui rend délicat la prise de position quant à la nature de l'effet inhibiteur des composés azotés. Quelle que soit la nature de l'inhibition, il semblerait que la sélectivité puisse être reliée directement à la pression partielle d'hydrogène sulfuré généré dans le réacteur.

2. Impact de molécules aromatiques (xylènes) sur la sélectivité HDS/HYD

Les composés aromatiques représentent à eux seuls entre 20 et 40 % de la teneur volumique des essences de FCC. Il a donc semblé naturel de s'intéresser à cette catégorie de composés, afin de savoir s'ils avaient un impact sur les réactions d'HDS et d'HYD lors de l'hydrotraitement des essences de FCC. La famille représentative des composés aromatiques choisie pour notre expérimentation est celle des xylènes. Un mélange d'isomères ortho-, méta- et para-xylènes à l'équilibre thermodynamique a été utilisé.

La même charge mixte (4 % mol d'hexène-1 et 0.03% mol de 3MT dans du n-heptane) a servi de base à l'étude de l'influence de la teneur en xylènes (entre 0 et 19 % mol) sur les réactions d'HDS et d'HYD. En entrée de réacteur les pressions suivantes ont été fixées: $P_{H_2} = 1.156$ MPa, $P_{1\text{-hexene}} = 27$ kPa, $P_{3MT} = 0.15$ kPa, $P_{N_2} = 344$ kPa et $P_{TOT} = 2$ MPa. Le temps de résidence a été fixé égal à 0.25 h et la température de la zone catalytique égale à 458 K. Le seul paramètre variable au cours de cette étude a été la teneur en xylènes dans la charge d'hydrocarbures ($P_{xylènes}$ entre 0 et 92 kPa).

Lors des expérimentations réalisées avec des xylènes, les effluents de sortie de réacteur ont été analysés. Le bilan de matière sur les xylènes a montré qu'aucune réaction d'hydrogénation n'affecte la teneur en aromatiques. Ils sont parfaitement réfractaires à l'hydrogénation dans les conditions opératoires utilisées.

La Figure 4- 8 présente l'évolution des constantes cinétiques apparentes d'HDS et d'HYD ainsi que la sélectivité HDS/HYD en fonction de la pression partielle en aromatiques. Aucune variation n'est observable même à fortes teneurs en aromatiques.

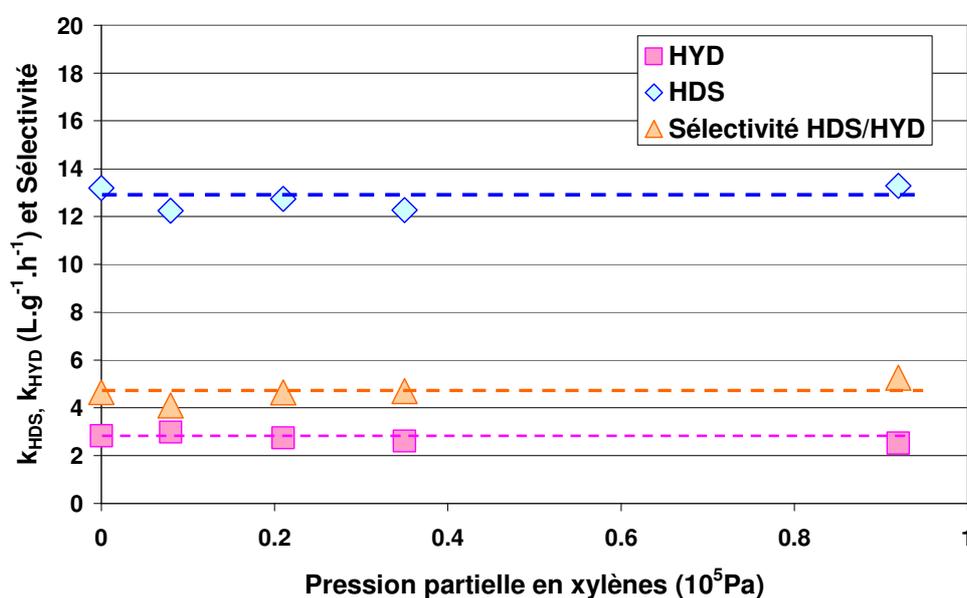


Figure 4- 8: Impact des aromatiques sur les constantes cinétiques apparentes d'HDS et d'HYD ainsi que sur la sélectivité HDS/HYD.

Les xylènes ne sont donc pas inhibiteurs de réaction sous les conditions opératoires utilisées. Non seulement les xylènes ne s'hydrogènent pas sur le catalyseur, mais il semble également

qu'ils ne s'adsorbent pas ou très peu sur les sites catalytiques contrairement aux composés azotés, puisqu'ils ne conduisent pas à un phénomène d'inhibition.

3. Impact de la pression partielle d'hydrogène

L'hydrogène est un composé essentiel dans les procédés d'hydrotraitement. Dans le but de mieux comprendre les mécanismes réactionnels et de modéliser correctement les réactions d'HDS et d'HYD dans le chapitre suivant, une étude de l'impact de l'hydrogène sur les différentes réactions a été réalisée.

La charge mixte (4 % mol d'hexène-1 et 0.03% mol de 3MT dans du n-heptane) a servi de base à l'étude de l'influence de la pression partielle en hydrogène sur les réactions d'HDS et d'HYD. En entrée de réacteur les pressions suivantes ont été fixées : $P_{1\text{-hexene}} = 27$ kPa, $P_{3\text{MT}} = 0.153$ kPa, $P_{C7} = 476$ kPa et $P_{\text{TOT}} = 2$ MPa. Le temps de contact a été fixé égal à 0.25 h et la température de la zone catalytique égale à 458 K. Le seul paramètre variable au cours de cette étude a été la teneur en hydrogène injecté en entrée de réacteur (P_{H_2} entre 0.192 et 1.153 MPa), la pression totale étant fixée à 2 MPa grâce à la pression partielle d'azote.

La Figure 4- 9 présente les constantes cinétiques apparentes k_{HDS} et k_{HYD} ainsi que la sélectivité HDS/HYD en fonction de la pression partielle d'hydrogène en entrée de réacteur. Contrairement aux composés étudiés précédemment, l'hydrogène n'est pas un inhibiteur de réacteur dans le domaine de pression partielle étudiée (P_{H_2} entre 0.2 et 1.16 MPa) même si la sélectivité HDS/HYD diminue avec l'augmentation de la teneur en hydrogène. En effet, la constante k_{HYD} croît linéairement en fonction de la pression partielle d'hydrogène, alors que la constante k_{HDS} croît de manière affine dans le domaine étudié avec une pente moins importante c'est pourquoi la sélectivité diminue. Pour des raisons de fonctionnement de l'unité pilote, il n'a pas été possible de descendre en dessous de 0.2 MPa de pression partielle d'hydrogène, c'est pourquoi il est difficile de se prononcer sur l'allure globale de l'évolution de k_{HDS} .

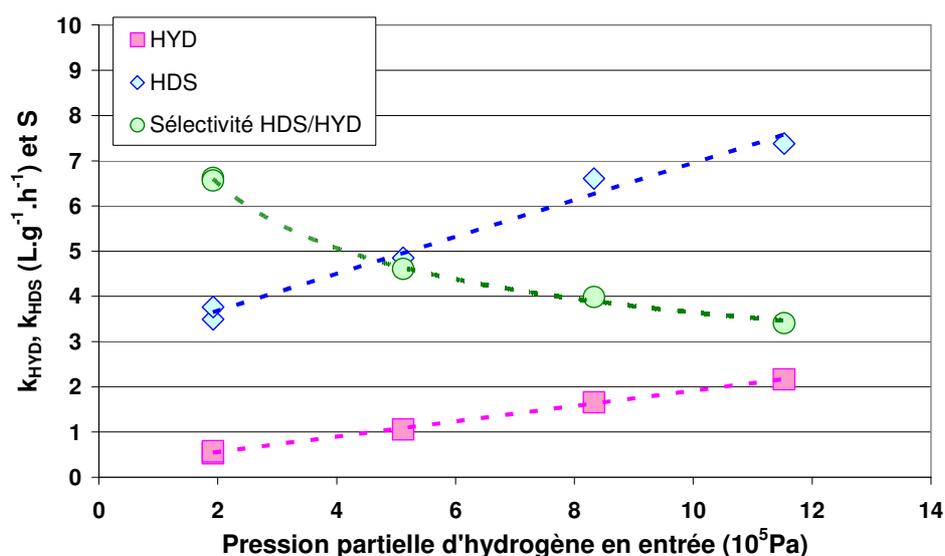


Figure 4- 9: Impact de l'hydrogène sur les constantes cinétiques apparentes de l'HDS et de l'HYD ainsi que sur la sélectivité HDS/HYD

Afin de vérifier l'origine de la décroissance de la sélectivité, celle-ci a été tracée en fonction de la pression partielle d'hydrogène sulfuré en sortie de réacteur (Figure 4- 10). Les points réalisés avec une variation de pression partielle d'hydrogène s'assemblent parfaitement avec les points réalisés avec une variation de pression partielle d'hydrogène sulfuré. Ceci montre que, dans le cas de la variation de la pression partielle d'hydrogène en entrée de réacteur, l'hydrogène sulfuré libéré lors de la réaction d'HDS explique à lui seul la variation de sélectivité observée.

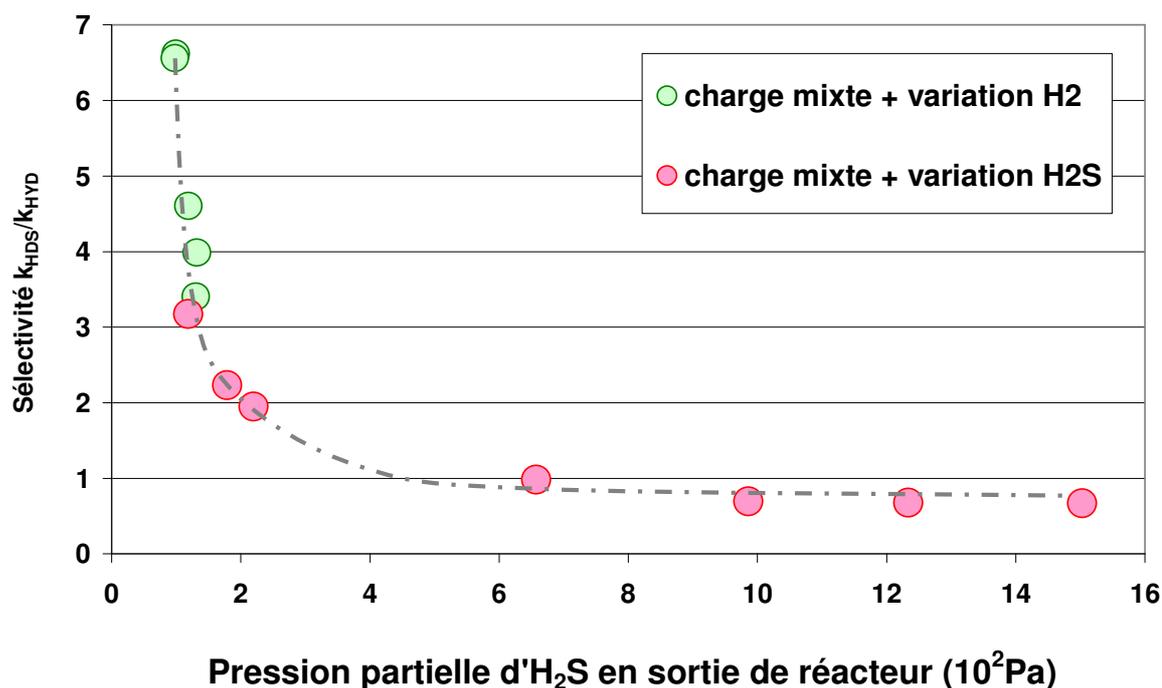


Figure 4- 10: Sélectivité HDS/HYD en fonction de la pression partielle d'H₂S générée en sortie de réacteur

4. Impact du CO sur la sélectivité HDS/HYD

Les composés de type oxygénés ne sont pas naturellement présents dans les essences de FCC. Cependant lors de l'hydrotraitement de cette coupe, l'hydrogène nécessaire provient de différents autres procédés de la raffinerie producteurs d'H₂ et peut présenter des traces de monoxyde de carbone dues à une mauvaise séparation des gaz. C'est pourquoi, nous avons choisi d'étudier l'impact de cette molécule sur les réactions d'HDS et d'HYD.

La charge mixte (4 % mol d'hexène-1 et 0.03% mol de 3MT dans du n-heptane) a servi de base à l'étude de l'influence de la teneur en monoxyde de carbone sur les réactions d'HDS et d'HYD. En entrée de réacteur les pressions suivantes ont été fixées: $P_{H_2} = 1.153$ MPa, $P_{1-hexene} = 27$ kPa, $P_{3MT} = 0.153$ kPa, $P_{C_7} = 476$ kPa et $P_{TOT} = 2$ MPa. Le temps de contact a été fixé égal à 0.25 h et la température de la zone catalytique égale à 458 K. Le seul paramètre variable au cours de cette étude a été la teneur en CO injecté en entrée de réacteur (P_{CO} entre 0 et 386 Pa), la pression totale étant fixée à 2 MPa grâce à la pression partielle d'azote. Le mo-

noxyde de carbone a été injecté grâce à une bouteille contenant un mélange CO/H₂ via la ligne de gaz ayant précédemment servi à injecter l'hydrogène sulfuré en mélange avec l'azote.

La Figure 4- 11 présente l'évolution des constantes cinétiques apparentes d'HDS, d'HYD et de RSH en fonction de la pression partielle en monoxyde de carbone utilisée. Le monoxyde de carbone inhibe très fortement la réaction d'HDS. En revanche l'inhibition de la réaction d'hydrogénation, bien que visiblement présente est beaucoup moins marquée.

Un point retour effectué en fin de test sans monoxyde de carbone a permis d'observer une restauration complète des activités en quelques heures seulement, tout comme dans le cas de l'hydrogène sulfuré.

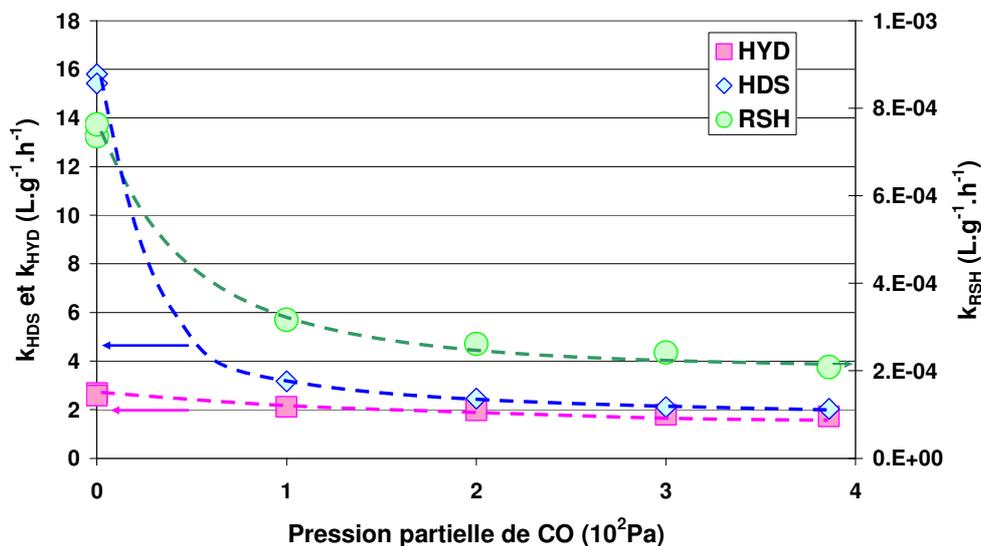


Figure 4- 11: Impact du monoxyde de carbone sur les constantes cinétiques apparentes d'HDS, d'HYD et de RSH.

En traçant $\ln(k) = f(\ln P_{CO})$, il a été possible de déterminer l'ordre cinétique apparent du monoxyde de carbone sur les différentes réactions HDS, HYD et RSH (Figure 4- 12). Ces ordres sont résumés dans le Tableau 4- 3.

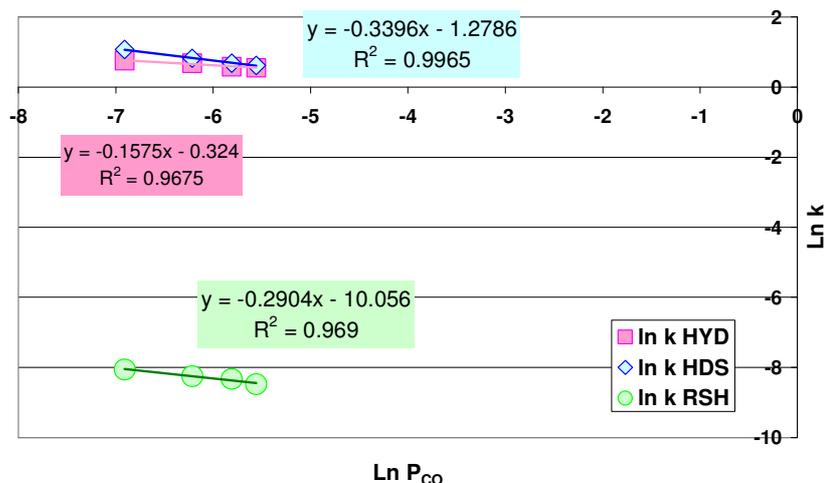


Figure 4- 12: Détermination des ordres cinétiques apparents du CO sur les différentes réactions

Tableau 4- 3: Ordres cinétiques apparents du CO sur les réactions d'HDS, d'HYD et de RSH

	HDS	HYD	RSH
n _{CO}	-0.34	-0.16	-0.29

L'évolution de la sélectivité en fonction de la pression partielle en monoxyde de carbone est présentée Figure 4- 13. La courbe se divise en deux zones, tout comme pour l'hydrogène sulfuré : à faible pression partielle de monoxyde de carbone, la sélectivité décroît rapidement, deux étapes limitantes différentes semblent être en compétition (hydrogénolyse pour les composés soufrés et hydrogénation pour les composés oléfiniques), alors qu'à plus forte pression partielle de monoxyde de carbone, la sélectivité n'est pas affectée, l'étape cinétiquement limitante des deux réactions semblant être l'hydrogénation des doubles liaisons.

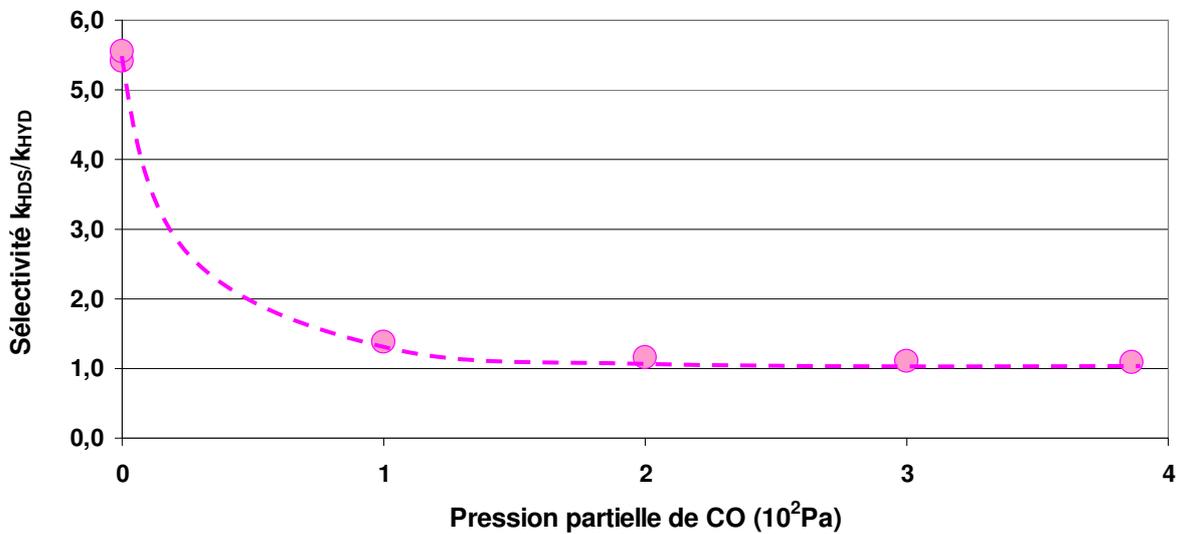


Figure 4- 13: Impact du monoxyde de carbone sur la sélectivité HDS/HYD

Rappelons que les expressions des constantes cinétiques apparentes et leur ratio s'expriment comme suit (avec l'hypothèse d'un site unique):

$$v_{HDS} = k_{HDS\ app} \cdot P_{3MT} \quad \text{avec} \quad k_{HDS\ app} = k_{HDS}^o \cdot \frac{b_{3MT} \cdot b_{H_2} \cdot P_{H_2}}{1 + \sum b_i \cdot P_i^{x_i}}$$

$$v_{HYD} = k_{HYD\ app} \cdot P_o \quad \text{avec} \quad k_{HYD\ app} = k_{HYD}^o \cdot \frac{b_o \cdot b_{H_2} \cdot P_{H_2}}{1 + \sum b_i \cdot P_i^{x_i}}$$

$$\frac{k_{HDS\ app}}{k_{HYD\ app}} = \frac{k_{HDS}^o \cdot b_{3MT} \cdot (1 + \sum b_i \cdot P_i^{x_i})}{k_{HYD}^o \cdot b_o \cdot (1 + \sum b_i \cdot P_i^{x_i})}$$

Lorsque la pression en monoxyde de carbone devient plus élevée, la sélectivité $k_{HDS\ app}/k_{HYD\ app}$ devient constante et prend la valeur de 1. On obtient alors le résultat suivant $\frac{k_{HYD}^o}{k_{HDS}^o} = \frac{b_{3MT}}{b_o}$.

L'impact du monoxyde de carbone reste difficilement explicable. Molécule base de Lewis avec ses quatre doublets non liants, elle ne semble affecter que très peu la réaction d'hydrogénation se déroulant pourtant en milieu acide. On pourrait se demander si la réaction d'hydrogénation est plus sensible aux bases de Brønsted qu'à celles de Lewis alors que la réaction

d'hydrodésulfuration serait beaucoup plus sensible aux bases de Lewis qu'à celles de Brønsted. Ce résultat rejoindrait alors la théorie développée dans le paragraphe 0.

L'évolution de la sélectivité a été tracée en fonction de la pression partielle d'H₂S libéré dans le milieu réactionnel (Figure 4- 14), afin de savoir si l'effet du monoxyde de carbone sur la sélectivité pouvait être relié à la pression partielle en hydrogène sulfuré comme dans le cas des composés azotés. Cependant dans le cas de l'utilisation du monoxyde de carbone, la sélectivité HDS/HYD croît avec la pression partielle d'hydrogène sulfuré contrairement à l'évolution de la sélectivité dans le cas de la variation d'H₂S en entrée de réacteur.

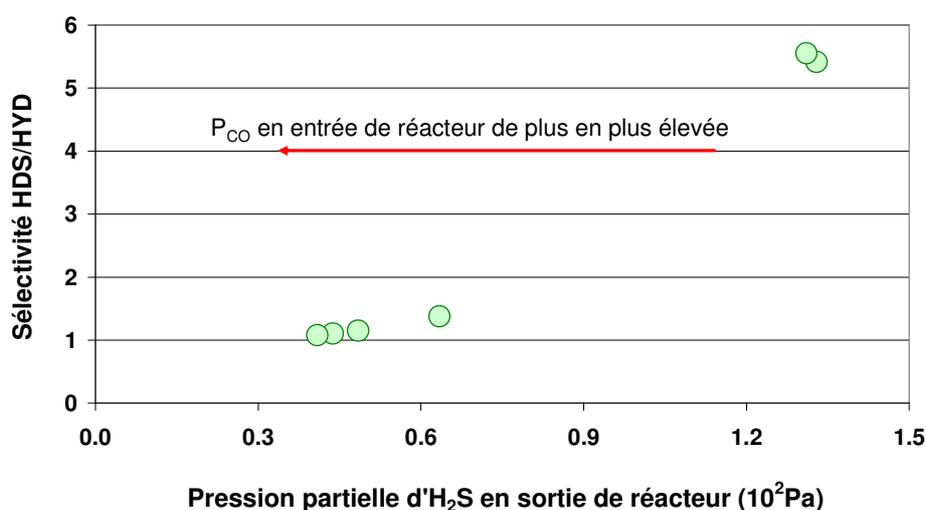


Figure 4- 14: Evolution de la sélectivité HDS/HYD en fonction de la pression partielle d'H₂S en sortie de réacteur.

Le monoxyde de carbone est un inhibiteur très complexe des réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation. Son effet est encore mal connu, dans cette étude, nous avons pu constater que les activités désulfurante et hydrogénante ont été complètement restaurées après l'arrêt d'injection de cet inhibiteur. L'impact du CO ne peut donc pas être attribué à un effet de cokage du catalyseur. Dans les procédés industriels, il est donc très important de purifier l'hydrogène qui alimente les circuits afin de retirer au maximum les traces de CO.

5. Tentative de généralisation sur la sélectivité HDS/HYD

Dans les paragraphes précédents de ce chapitre, l'impact de l'hydrogène sulfuré semble être primordial pour les réactions d'hydrogénation et d'hydrodésulfuration quelles que soient les conditions expérimentales ou les inhibiteurs utilisés, si on fait abstraction du cas du monoxyde de carbone. C'est pourquoi, l'ensemble des expérimentations réalisées à température et temps de contact identiques a été rassemblé sur un même plan (Figure 4- 15 à Figure 4- 17).

Les Figure 4- 15 et Figure 4- 16 présentent respectivement l'évolution des constantes cinétiques apparentes d'hydrogénation et de désulfuration en fonction de la pression partielle en hydrogène sulfuré en sortie de réacteur. Dans les deux cas, l'hydrogène sulfuré ne peut expliquer à lui seul l'inhibition observée puisque les points expérimentaux sont relativement dispersés.

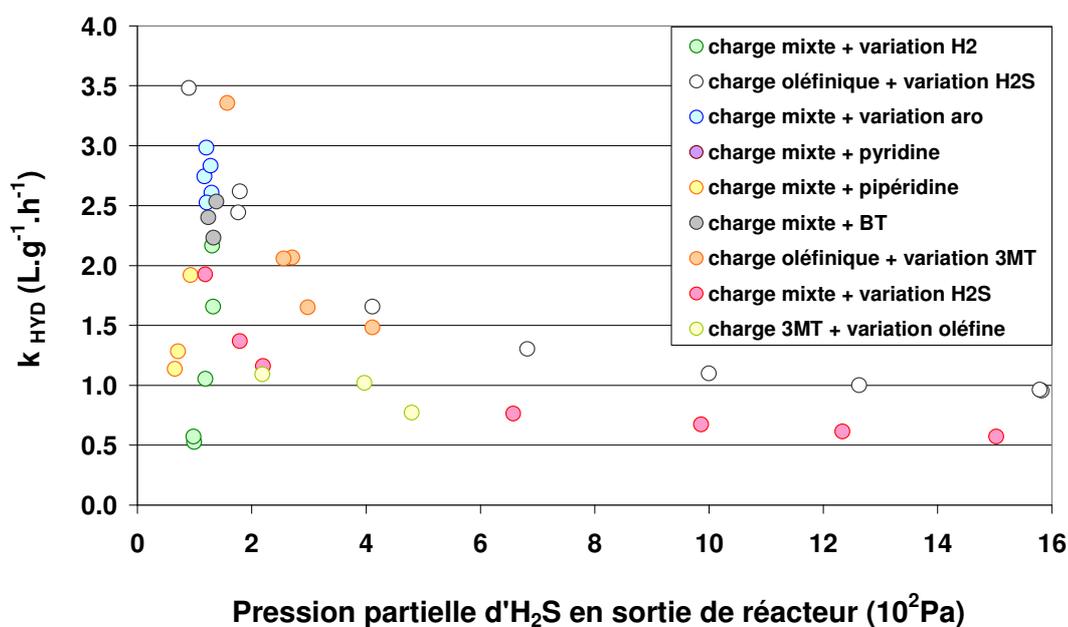


Figure 4- 15: Synthèse de l'impact de la pression partielle d'hydrogène sulfuré sur la constante cinétique apparente d'hydrogénation pour différentes expérimentations réalisées à T = 458 K et t = 0.25h. (charge mixte = 4% mol d'hexène-1 + 0.03% mol de 3MT dans n-heptane)

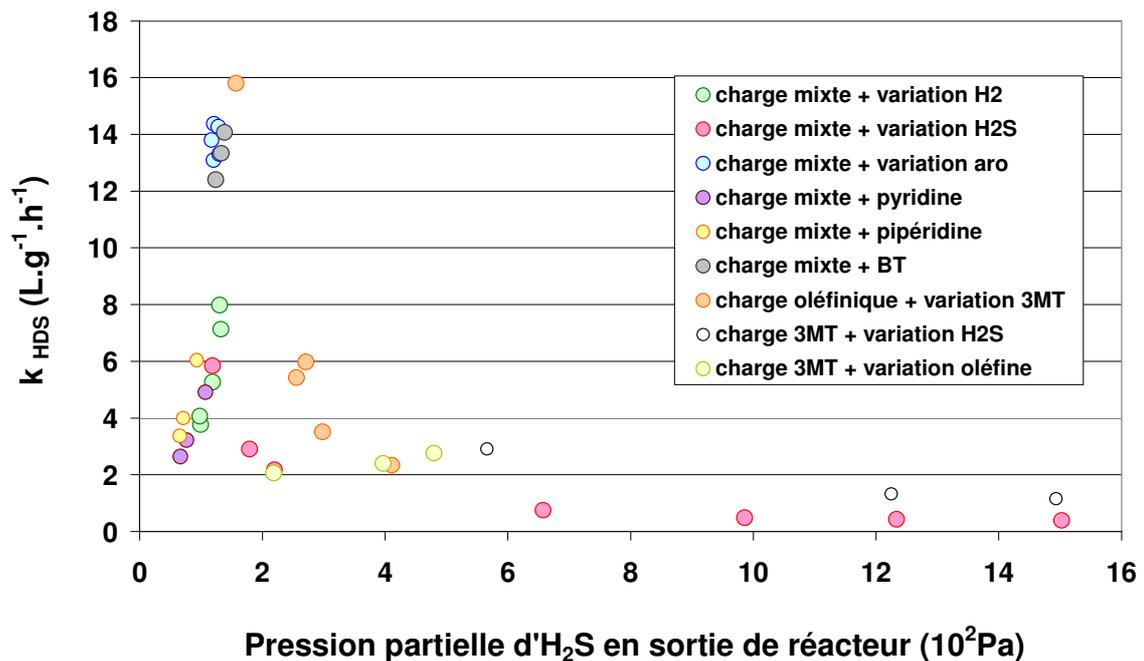


Figure 4- 16: Synthèse de l'impact de la pression partielle d'hydrogène sulfuré sur la constante cinétique apparente de désulfuration pour différentes expérimentation réalisées à T = 458 K et t = 0.25h. (charge mixte = 4% mol d'hexène-1 + 0.03% mol de 3MT dans n-heptane)

En revanche, lorsque la sélectivité k_{HDS}/k_{HYD} est représentée en fonction de la pression partielle en hydrogène sulfuré en sortie de réacteur pour l'ensemble des points précédents (Figure 4- 17) une tendance se dégage nettement. L'hydrogène sulfuré semble gouverner la sélectivité.

La sélectivité semble pouvoir s'exprimer de la forme $\frac{k_{HDS\ app}}{k_{HYD\ app}} = \alpha \cdot P_{H_2S}^{-n}$ pour des pressions partielles en hydrogène sulfuré inférieure à 1.2 kPa. La Figure 4- 18 présente le calcul de l'ordre de l'hydrogène sulfuré sur la sélectivité pour des pressions partielles en sortie inférieures à 1.2 kPa, la valeur de n est égale à -0.9.

Pour des pressions partielles supérieures, la sélectivité devient constante et s'exprime sous la

forme $\frac{k_{HDS\ app}}{k_{HYD\ app}} = \beta$, avec $\beta = 0.55$

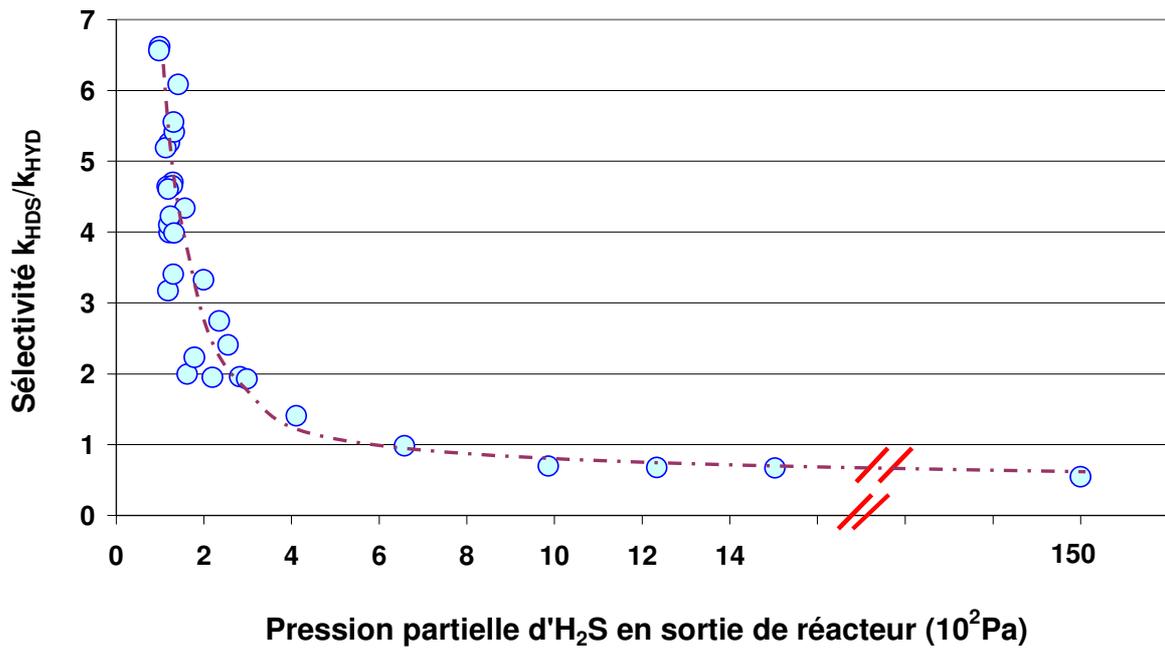


Figure 4- 17: Synthèse de l'impact de la pression partielle d'hydrogène sulfuré sur la sélectivité HDS/HYD pour différentes charges à T = 458 K.

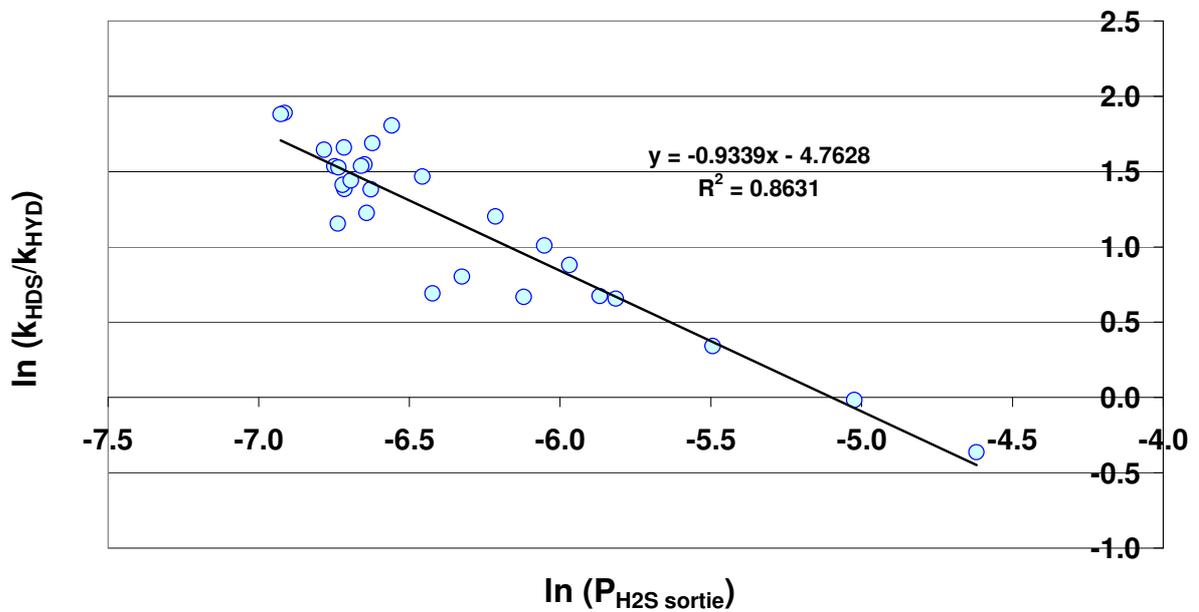


Figure 4- 18: Calcul de l'ordre de l'hydrogène sulfuré par rapport à la sélectivité k_{HDS}/k_{HYD}

6. Approche mécanistique basée sur l'adsorption du 3MT

En considérant que l'hydrogène sulfuré se dissocie sur le catalyseur et qu'un équilibre existe entre la phase sulfure et l'hydrogène sulfuré du milieu, on peut donc dire qu'à faible pression partielle d'H₂S le catalyseur possède moins d'atome de soufre à sa surface qu'à forte pression partielle. Il y aurait donc plus de vacances au niveau des feuillets de MoS₂ à faible pression partielle d'hydrogène sulfuré, c'est-à-dire plus de sites de coordination métalliques insaturés ("coordinatively unsaturated sites" CUS). A plus forte pression partielle, l'environnement proche des atomes de molybdène est plus riche en soufre (anions S²⁻, groupes -SH). Cette différence dans l'environnement des atomes de molybdène pourrait impliquer un changement dans le mode d'adsorption des composés sulfurés. A faible pression partielle d'hydrogène sulfuré, le 3MT peut s'adsorber via son atome de soufre (adsorption σ) sur les lacunes Mo□, alors qu'à plus forte pression partielle, les lacunes devenant de plus en plus rares, le 3MT s'adsorberait préférentiellement de la même façon que les hexènes sur le catalyseur, c'est-à-dire via une de ses doubles liaisons C=C (adsorption π) (Figure 4- 19). Ceci pourrait expliquer la décroissance de la sélectivité dans un premier temps, puis sa constance. Cette théorie rejoindrait la notion des sites "Mo edge/ S edge" développée récemment [39, 47, 48] avec une distribution de ces sites dépendante de la pression partielle d'hydrogène sulfuré.

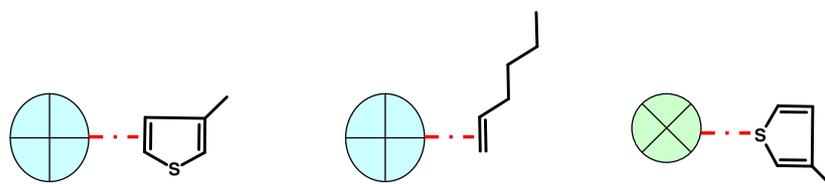


Figure 4- 19: Modes d'adsorptions possibles du 3 MT et de l'hexène

Conclusion

Après avoir vu dans le chapitre précédent l'impact de l'hydrogène sulfuré sur les réactions mises en œuvre au cours d'un hydrotraitement sélectif, l'étude des réactions d'hydrogénation des oléfines et d'hydrodésulfuration a été poursuivie en étudiant cette fois, l'impact de différents composés naturellement présents dans le milieu réactionnel, tels que les composés azotés, les composés aromatiques, l'hydrogène et enfin le monoxyde de carbone. Les ordres réactionnels

apparents des différents inhibiteurs étudiés dans les chapitres III et IV sur les deux réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation sont résumés dans le tableau ci-dessous :

	n_{HDS}	n_{HYD}
H ₂ S	-0.9	-0.5
3MT	1	-0.5
hexène-1	-0.26	1
pyridine	-0.29	-0.37
pipéridine	-0.24	-0.25
aromatiques	0	0
CO	-0.34	-0.16
hydrogène	1	1

Dans la quasi-totalité des cas, les variations de sélectivité HDS/HYD peuvent s'expliquer simplement par la pression partielle d'hydrogène sulfuré libéré lors de la réaction d'HDS, sauf pour le cas du monoxyde de carbone qui présente un comportement très complexe par rapport à la sélectivité HDS/HYD. L'emploi de cet inhibiteur ainsi que celui des composés azotés, pyridine et pipéridine, semblent prouver que la réaction d'HDS nécessiterait la présence d'un acide de type de Lewis alors que la réaction d'HYD nécessiterait, quant à elle, un acide de type de Brönsted.

L'explication de l'évolution de la sélectivité avec l'augmentation de la pression partielle pourrait se trouver dans le changement de l'étape cinétiquement limitante de l'HDS (à faible pression partielle: rupture de la liaison C-S, à forte pression partielle: hydrogénation des liaisons doubles liaison C=C) et serait alors tout à fait compatible avec l'existence d'un seul type de site actif.

Une autre explication pourrait être donnée en considérant un mode d'adsorption du 3MT différent en fonction de la population de lacunes et d'anions S²⁻ sur le catalyseur. Il devient alors également possible d'expliquer l'allure de la courbe de sélectivité en fonction de la pression partielle d'hydrogène sulfuré : à faible pression partielle l'adsorption des composés soufrés via une liaison σ se déroulerait majoritairement alors qu'à plus forte pression partielle une adsorption π s'effectuerait de manière préférentielle. Ceci rejoindrait alors la théorie des sites Mo-edge/S-edge.

Dans la suite de ce travail, un modèle cinétique sera développé afin de confirmer ou d'infirmer les hypothèses effectuées et les conclusions tirées tout au long des résultats expérimentaux obtenus par des simulations numériques. Le modèle cinétique s'attachera notamment à discriminer le nombre de types de sites actifs différents du catalyseur, à évaluer les constantes d'adsorp-

tion des différents composés présents dans le milieu réactionnel ainsi que les constantes cinétiques vraies des différentes réactions mis en jeu et à déterminer l'étape cinétiquement limitante de la réaction d'hydrodésulfuration.

CHAPITRE 5: MODÉLISATION CINÉTIQUE

Ce chapitre est consacré à la modélisation cinétique de l'hydrodésulfuration sélective. Sur la base des schémas réactionnels retenus ainsi que des hypothèses qui ont été formulées au cours du travail expérimental, un ensemble d'équations cinétiques a été établi. Les paramètres des modèles cinétiques seront estimés sur la base des expérimentations réalisées au cours des deux précédents chapitres. Les résultats issus de la modélisation cinétique des réactions d'hydrotraitement feront l'objet d'une discussion dans la dernière partie de ce chapitre.

1. Présentation des modèles cinétiques

1.1. Abréviations utilisées

Afin d'alléger les écritures dans la suite de ce chapitre, les abréviations et symboles suivants seront utilisés pour les sites actifs (Tableau 5-1), pour les espèces issues de celle de l'hexène-1 (Tableau 5-2) et pour les espèces issues de la transformation du 3MT (Tableau 5-3).

Tableau 5-1. Symboles utilisés pour les sites actifs

τ	:	modèle monosite : site d'hydrogénation et d'hydrogénolyse
σ	:	modèle bisite : site d'adsorption via l'atome de soufre
π	:	modèle bisite : site d'adsorption via une double liaison C=C
θ	:	fraction adsorbée sur un site

Tableau 5-2. Symboles utilisés pour les espèces impliquées dans l'hydrogénation et la recombinaison des hexènes

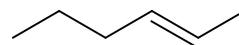
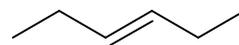
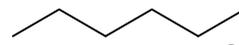
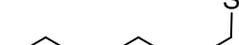
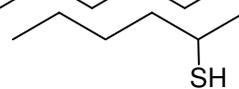
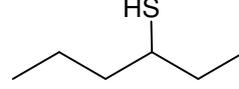
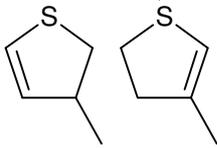
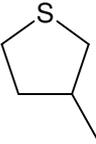
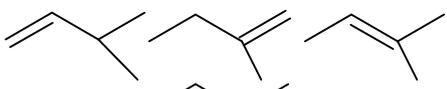
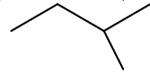
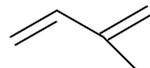
O_1	:	hexène-1	
$O_2(c \text{ ou } t)$:	hexène-2 (cis ou trans)	
$O_3(c \text{ ou } t)$:	hexène-3 (cis ou trans)	
O		regroupement des hexènes	
A	:	hexane	
T_1	:	hexanethiol-1	
T_2	:	hexanethiol-2	
T_3	:	hexanethiol-3	
T		regroupement des hexanethiols	

Tableau 5-3. Symboles utilisés pour les espèces impliquées dans l'HDS du 3MT

3MT	:	3-méthylthiophène	
3MDHT	:	3-méthyl-dihydrothiophène	
3MTHT	:	3-méthyl-tetrahydrothiophène	
MBN	:	méthylbutènes	
iC ₅	:	3-méthyl-butane (isopentane)	
MBDN	:	2-méthylbutadiène	

1.2. Hypothèses et simplifications utilisées

L'ensemble de ce travail de modélisation s'appuiera sur les hypothèses suivantes :

- Le réacteur est l'objet d'un écoulement piston idéal en phase gaz, isobare et isotherme,
- Le modèle utilise un formalisme de type Langmuir-Hinshelwood pour décrire les adsorptions compétitives entre les différents composés. Ce modèle repose sur trois hypothèses fondamentales:
 - L'adsorption des espèces présentes obéit au modèle de Langmuir
 - Les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à celle de la transformation chimique qui est l'edv (étape déterminant la vitesse)
 - La transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.
- Les sites catalytiques sont en équilibre avec la phase gaz uniquement, la condensation capillaire dans les pores du catalyseur est négligée.

- L'adsorption des alcanes et de l'azote à la surface du catalyseur est négligée compte tenu des fortes constantes d'adsorption des autres espèces présentes.
- L'hydrogène et l'hydrogène sulfuré sont dissociés hétérolytiquement sur la surface du catalyseur quels que soient le nombre et le type de sites actifs.
- Les réactions de craquage ne sont pas prises en compte dans ce modèle ; on considère que les molécules se transforment en hydrocarbures suite uniquement à des réactions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse.
- Les réactions de déshydrogénation sont négligeables dans nos conditions opératoires.
- La réaction d'hydrodésulfuration du 3-méthylthiophène nécessite une première étape d'hydrogénation partielle du cycle thiophénique avant les ruptures des liaisons carbone-soufre.
- Les 3MDHT et MBDN sont considérés comme très réactives, on ne considèrera donc pas ces molécules dans les modèles cinétiques car elles n'ont jamais été observées en sortie de réacteur.
- Les oléfines et les thiols à 6 atomes de carbones sont à l'équilibre thermodynamique
 - On regroupe toutes les oléfines à 6 atomes de carbone en lump O ($O = O_1 + O_2 + O_3$) avec une seule et même constante d'adsorption b_O et une même constante cinétique d'hydrogénation
 - On regroupe tous les thiols à 6 atomes de carbone en lump T ($T = T_1 + T_2 + T_3$) avec une seule et même constante d'adsorption b_T
- Deux hypothèses seront posées concernant la nature des sites actifs:
 - Un premier modèle se base sur l'existence d'un seul site actif présent à la surface du catalyseur, permettant d'hydrogénolyser et d'hydrogéner (noté τ).
 - Un second modèle s'appuie sur l'existence de deux types de sites présents à la surface du catalyseur : un type premier type de site (noté π) sur lequel les molécules soufrées et oléfiniques s'adsorbent via une liaison C=C, capable de réaliser des réactions d'hydrogénolyse et d'hydrogénation et un second type de site (noté σ) sur lequel les molécules s'adsorbent via leur atome de soufre, permettant seulement l'hydrogénolyse.

1.3. Domaine de validité des modèles proposés

Les deux modèles cinétiques présentés dans la suite de ce chapitre sont valables pour les conditions opératoires suivantes :

- Une pression totale au sein du réacteur égale à 2 MPa,
- Une température de la zone catalytique égale à 458 K,
- Une pression partielle d'hydrogène en entrée de réacteur comprise entre 0.2 et 1.16 MPa,
- Une pression partielle d'hydrogène sulfuré en entrée de réacteur comprise entre 0 et 2 kPa,
- Une pression partielle d'hexène-1 en entrée de réacteur comprise entre 10 et 45 kPa,
- Une pression partielle de 3MT en entrée de réacteur comprise entre 200 et 1400 Pa.

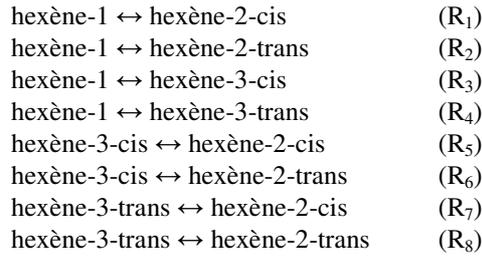
Les expériences réalisées en présence de BT, de 2,3MBN2, de pyridine, de pipéridine et de monoxyde de carbone ont été exclues de la base de calibration et l'impact de ces composés n'est donc pas pris en compte par ces modèles.

2. Équilibres thermodynamiques

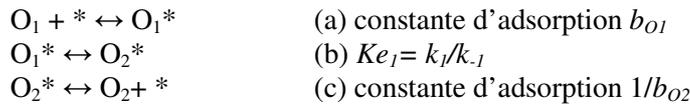
Dans les chapitres 3 et 4, il a été constaté que les oléfines et les thiols étaient systématiquement à l'équilibre thermodynamique. Cette information permet de simplifier le nombre de paramètres à optimiser dans les différents modèles. Les équilibres thermodynamiques développés dans les deux prochains paragraphes seront appliqués à chacun des modèles. On notera b_i^* le coefficient d'adsorption de l'espèce « i » quel que soit le type de site actif.

2.1. Réaction d'isomérisation des oléfines

L'ensemble des réactions d'isomérisation des hexènes est rappelé ci-dessous (réactions R₁ à R₈):



Chacune des réactions peut être décomposée en plusieurs étapes élémentaires. Prenons l'exemple de la réaction R₁ :



La vitesse de la réaction R₁ s'écrit selon l'expression suivante:

$$r_1 = k_1 \frac{(b_{O_1}^* P_{O_1}) - \left(\frac{1}{Ke_1} b_{O_2cis}^* P_{O_2cis} \right)}{(1 + D)^n}$$

b_i^{*}, D et n dépendent du modèle utilisé et notamment du nombre et de la nature des sites actifs.

De même on obtient pour les réactions R₂ à R₈:

$$r_2 = k_2 \frac{(b_{O_1}^* P_{O_1}) - \left(\frac{1}{Ke_2} b_{O_2trans}^* P_{O_2trans} \right)}{(1 + D)^n}$$

$$r_3 = k_3 \frac{(b_{O_1}^* P_{O_1}) - \left(\frac{1}{Ke_3} b_{O_3cis}^* P_{O_3cis} \right)}{(1 + D)^n}$$

$$r_4 = k_4 \frac{(b_{O_1}^* P_{O_1}) - \left(\frac{1}{Ke_4} b_{O_3trans}^* P_{O_3trans} \right)}{(1 + D)^n}$$

$$r_5 = k_5 \frac{(b_{O_3cis}^* P_{O_3cis}) - \left(\frac{1}{Ke_5} b_{O_2cis}^* P_{O_2cis} \right)}{(1 + D)^n}$$

$$r_6 = k_6 \frac{(b_{O_3cis}^* P_{O_3cis}) - \left(\frac{1}{Ke_6} b_{O_2trans}^* P_{O_2trans} \right)}{(1 + D)^n}$$

$$r_7 = k_7 \frac{(b_{O_3trans}^* P_{O_3trans}) - \left(\frac{1}{Ke_7} b_{O_2cis}^* P_{O_2cis} \right)}{(1 + D)^n}$$

$$r_8 = k_8 \frac{\left(b_{O_3trans}^* P_{O_3trans} \right) - \left(\frac{1}{Ke_8} b_{O_2trans}^* P_{O_2trans} \right)}{(1 + D)^n}$$

Pour simplifier l'estimation de paramètres, on supposera que toutes les constantes d'adsorption b_i^* des oléfines sont égales $b_{O1} = b_{O2-cis} = b_{O2-trans} = b_{O3-cis} = b_{O3-trans} = b_O$.

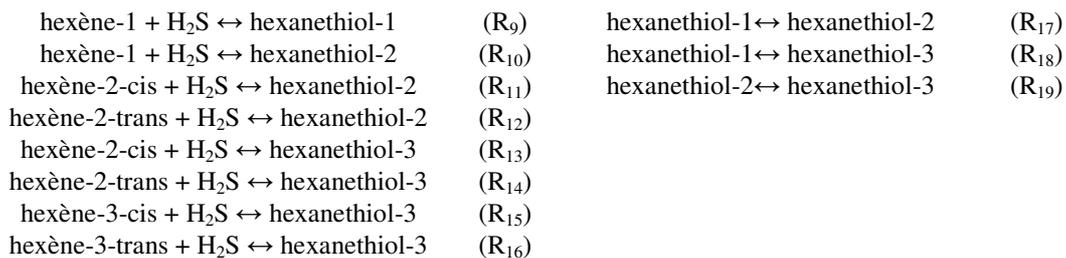
Les oléfines étant à l'équilibre thermodynamique, les valeurs des constantes k_i ne seront pas estimées par les modèles mais fixées de manière arbitraire à une valeur très élevée, comparées à celles d'HDS et d'HYD.

Les valeurs des constantes Ke_j pour les réactions R_j sont quant à elles obtenues à partir des constantes d'équilibre Ke de l'annexe B à l'aide de la formule $Ke_j = \frac{Ke}{\prod_i b_i^{n_i}}$ pour prendre en

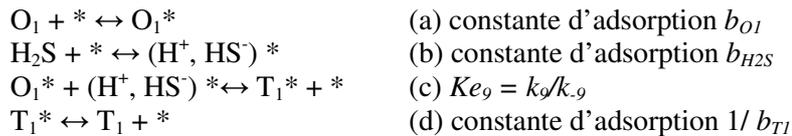
compte l'écart par rapport à une phase gaz idéale (i représentant les espèces impliquées dans l'équilibre, n_i étant égal à 1 pour un réactif et -1 pour un produit) .

2.2. Réaction de recombinaison

L'ensemble des réactions de recombinaison entre les hexènes et l'hydrogène sulfuré en hexanethiols est rappelé ci-dessous (réactions R_9 à R_{19}) :



La réaction de recombinaison entre les hexènes et l'hydrogène sulfuré peut être décomposée en plusieurs étapes élémentaires (adsorption et activation des composés sur le site actif, réaction chimique, désorption des espèces). Prenons l'exemple de la réaction R_9 :



La vitesse de la réaction R_9 s'écrit selon l'expression suivante:

$$r_9 = k_9 \frac{(b_{O1} \cdot P_{O1}) \cdot (b_{H2S} \cdot P_{H2S}) - \left(\frac{1}{Ke_9} \cdot b_{T1} \cdot P_{T1} \right)}{(1+D)^n}$$

De même, on obtient pour les réactions R_{10} à R_{16} :

$$r_{10} = k_{10} \frac{(b_{O1} \cdot P_{O1}) \cdot (b_{H2S} \cdot P_{H2S}) - \left(\frac{1}{Ke_{10}} \cdot b_{T2} \cdot P_{T2} \right)}{(1+D)^n}$$

$$r_{11} = k_{11} \frac{(b_{O2-cis} \cdot P_{O2-cis}) \cdot (b_{H2S} \cdot P_{H2S}) - \left(\frac{1}{Ke_{11}} \cdot b_{T2} \cdot P_{T2} \right)}{(1+D)^n}$$

$$r_{12} = k_{12} \frac{(b_{O2-trans} \cdot P_{O2-trans}) \cdot (b_{H2S} \cdot P_{H2S}) - \left(\frac{1}{Ke_{12}} \cdot b_{T2} \cdot P_{T2} \right)}{(1+D)^n}$$

$$r_{13} = k_{13} \frac{(b_{O2-cis} \cdot P_{O2-cis}) \cdot (b_{H2S} \cdot P_{H2S}) - \left(\frac{1}{Ke_{13}} \cdot b_{T3} \cdot P_{T3} \right)}{(1+D)^n}$$

$$r_{14} = k_{14} \frac{(b_{O2-trans} \cdot P_{O2-trans}) \cdot (b_{H2S} \cdot P_{H2S}) - \left(\frac{1}{Ke_{14}} \cdot b_{T3} \cdot P_{T3} \right)}{(1+D)^n}$$

$$r_{15} = k_{15} \frac{(b_{O3-cis} \cdot P_{O3-cis}) \cdot (b_{H2S} \cdot P_{H2S}) - \left(\frac{1}{Ke_{15}} \cdot b_{T3} \cdot P_{T3} \right)}{(1+D)^n}$$

$$r_{16} = k_{16} \frac{(b_{O3-trans} \cdot P_{O3-trans}) \cdot (b_{H2S} \cdot P_{H2S}) - \left(\frac{1}{Ke_{16}} \cdot b_{T3} \cdot P_{T3} \right)}{(1+D)^n}$$

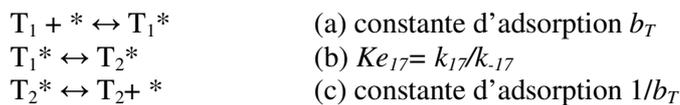
On notera la vitesse de recombinaison globale r_{RSH} définie comme la somme: $r_{RSH} = \sum_{j=9}^{16} r_j$

Les thiols étant également à l'équilibre thermodynamique, les valeurs des constantes k_i ne seront pas estimées par les modèles mais fixées de manière arbitraire à une valeur très élevée.

Pour simplifier l'estimation de paramètres, on supposera que toutes les constantes d'adsorption b_i^* des thiols sont égales $b_{T1} = b_{T2} = b_{T3} = b_T$.

Les valeurs de Ke_j sont obtenues de la même façon que dans le cas de l'isomérisation des oléfines.

La réaction d'isomérisation des hexanethiols peut se décomposer tout comme la réaction d'isomérisation des hexènes. Prenons l'exemple de la réaction R₁₇ :



La vitesse de la réaction R₁₇ s'écrit selon l'expression suivante:

$$r_{17} = k_{17} \frac{(b_T^* P_{T_1}) - \left(\frac{1}{Ke_{17}} b_T^* P_{T_2} \right)}{(1 + D)^n}$$

De même on obtient pour les réactions R₁₈ et R₁₉

$$r_{18} = k_{18} \frac{(b_T^* P_{T_1}) - \left(\frac{1}{Ke_{18}} b_T^* P_{T_3} \right)}{(1 + D)^n} \qquad r_{19} = k_{19} \frac{(b_{T_2}^* P_{T_2}) - \left(\frac{1}{Ke_{19}} b_{T_3}^* P_{T_3} \right)}{(1 + D)^n}$$

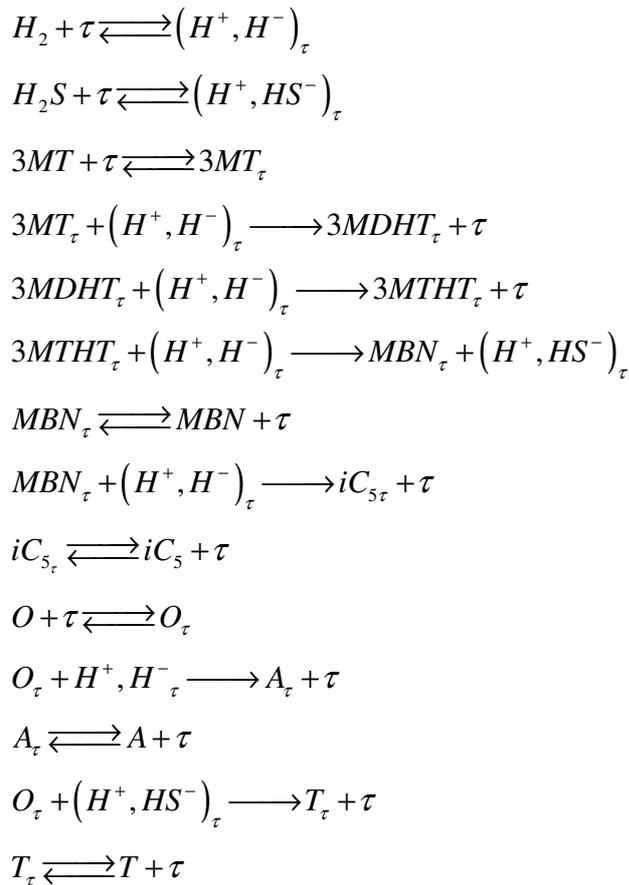
3. Schéma cinétique du modèle monosite

Le modèle monosite est basé sur le principe de l'existence d'un unique type de site actif sur lequel tous les composés mis en jeu lors de la désulfuration des composés soufrés et de l'hydrogénation des oléfines peuvent s'adsorber. La variation de la sélectivité HDS/HYD en fonction de la pression partielle en hydrogène sulfuré a été justifiée au cours du chapitre 3 par

un changement de l'étape limitante de la désulfuration du 3MT. L'hydrogène et l'hydrogène sulfuré se dissocient hétérolytiquement sur les sites actifs τ .

3.1. Schéma réactionnel du modèle monosite

Le schéma réactionnel ci-dessous détaille chaque étape du modèle monosite :



3.2. Bilan de population de sites

La fraction des sites occupés par l'espèce i , noté θ_i , peut s'exprimer en fonction de θ_τ , la fractions des sites catalytiques libres τ :

$$\theta_i = b_i \cdot P_i \cdot \theta_\tau$$

La somme des fractions occupées sur le catalyseur par chaque espèce et de la fraction de sites libres est égale à l'unité. Le bilan des sites actifs s'écrit selon les expressions suivantes (θ_τ étant la fraction de sites libres):

$$1 = \theta_{\tau} + \theta_{H_2} + \theta_{H_2S} + \theta_O + \theta_T + \theta_{3MT} + \theta_{3MTHT} + \theta_{MBN}$$

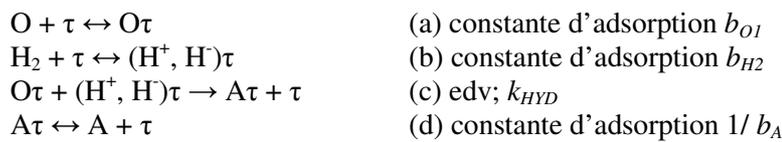
$$\text{soit } \theta_{\tau} = \frac{1}{1 + D_{\tau}}$$

$$\text{où } D_{\tau} = \sqrt{b_{H_2}^{\tau} \cdot P_{H_2}} + \sqrt{b_{H_2S}^{\tau} \cdot P_{H_2S}} + b_o^{\tau} \cdot P_O + b_T^{\tau} \cdot P_T + b_{3MT}^{\tau} \cdot P_{3MT} + b_{3MTHT}^{\tau} \cdot P_{3MTHT} + b_{MBN}^{\tau} \cdot P_{MBN}$$

3.3. Équations cinétiques du modèle monosite

3.3.1. Réaction d'hydrogénation des oléfines

L'ensemble des hexènes est regroupé sous l'appellation "O", il n'y aura donc qu'une seule constante k_{HYD} pour tous les hexènes.

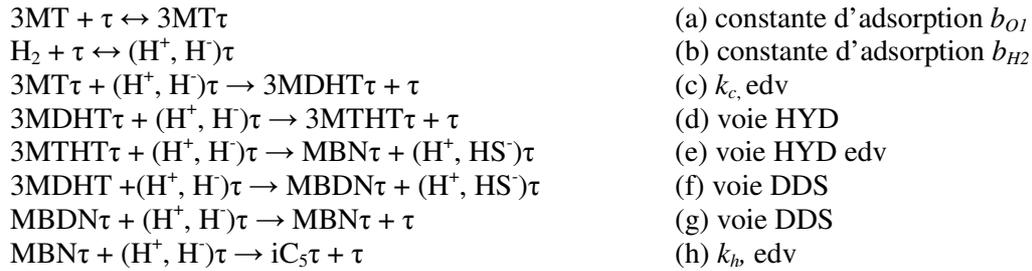


L'étape déterminant la vitesse réactionnelle (edv) est supposée être l'addition de l'hydrogène sous forme dissocié sur la molécule d'hexène adsorbée à la surface du site catalytique. La vitesse de réaction d'hydrogénation peut s'écrire selon l'équation:

$$r_{HYD} = \frac{k_{HYD} \cdot b_o^{\tau} \cdot P_o \cdot b_{H_2}^{\tau} \cdot P_{H_2}}{(1 + D_{\tau})^3}$$

3.3.2. Réaction de désulfuration

Comme il a été vu dans le chapitre de bibliographie, deux voies sont envisageables pour la transformation du thiophène. La première consiste en une hydrogénation de l'hétérocycle suivie d'une rupture de liaison C-S (voie HYD), alors que la seconde consiste en une ouverture de cycle directe en passant par l'intermédiaire d'un diène (voie DDS).



Plusieurs étapes du mécanisme de désulfuration sont susceptibles d'être l'étape cinétiquement déterminante (edv): les étapes c, e et h.

On obtient donc les équations cinétiques suivantes (F_i étant le flux molaire de l'espèce i et m la masse de catalyseur):

$$\text{Réaction (c)} : -\frac{dF_{3MT}}{dm} = r_c = \frac{k_c \cdot b_{3MT}^\tau \cdot P_{3MT} \cdot b_{H_2}^\tau \cdot P_{H_2}}{(1 + D_\tau)^3}$$

$$\text{Réaction (e)} : -\frac{dF_{3MTHT}}{dm} = r_e = \frac{k_e \cdot b_{3MTHT}^\tau \cdot P_{3MTHT} \cdot b_{H_2}^\tau \cdot P_{H_2}}{(1 + D_\tau)^3}$$

$$\text{Réaction (h)} : -\frac{dF_{MBN}}{dm} = r_h = \frac{k_h \cdot b_{MBN}^\tau \cdot P_{MBN} \cdot b_{H_2}^\tau \cdot P_{H_2}}{(1 + D_\tau)^3}$$

Lors de l'estimation des paramètres du modèle monosite, il ne sera pas présumé de la nature de la ou des étapes limitantes, les constantes k_c , k_e et k_h seront toutes trois estimées. Aucune de ces constante ne sera fixée à une valeur arbitraire élevée comme dans le cas de l'isomérisation ou de la recombinaison des oléfines. En effet, lors de l'expérimentation effectuée, chacune des trois espèces (3MT, 3MTHT et MBN) a été observée systématiquement en sortie de réacteur, ce qui laisse penser que les trois vitesses réactionnelles associées sont d'un ordre de grandeur comparable.

3.3.3. Système d'équations différentielles à résoudre

L'ensemble des équation différentielles à résoudre pour le modèle monosite est présenté dans le Tableau 5-4.

Tableau 5-4: Système d'équation différentielles du modèle monosite

Vitesse de disparition des hexènes	$\frac{-dF_O}{dm} = r_{HYD} + r_{RSH}$
Vitesse de disparition de l'hydrogène	$\frac{-dF_{H_2}}{dm} = -r_{HYD} - r_c - r_e - r_h$
Vitesse d'apparition de l'hexane	$\frac{dF_A}{dm} = r_{HYD}$
Vitesse de disparition de l'H ₂ S	$\frac{-dF_{H_2S}}{dm} = -r_{RSH} + r_e$
Vitesse d'apparition des hexanethiols	$\frac{dF_T}{dm} = r_{RSH}$

4. Schéma cinétique du modèle bisite

Le modèle bisite est basé sur l'hypothèse de l'existence de deux sites. Un premier site π , sur lequel seraient capable de s'adsorber tous les composés, réaliserait les réactions de désulfuration, d'hydrogénation et d'isomérisation. Un second type de site σ ne permettrait qu'aux molécules soufrées et à l'hydrogène de s'adsorber, il pourrait alors seulement assumer les réactions de désulfuration et d'isomérisation des thiols.

4.1. Schéma réactionnel du modèle bisite

Le schéma réactionnel ci-dessous détaille l'ensemble des étapes élémentaires du modèle bisite. Dans le cas du site π , le schéma réactionnel est identique à celui développé au cours du modèle monosite.

Schéma réactionnel du site σ :

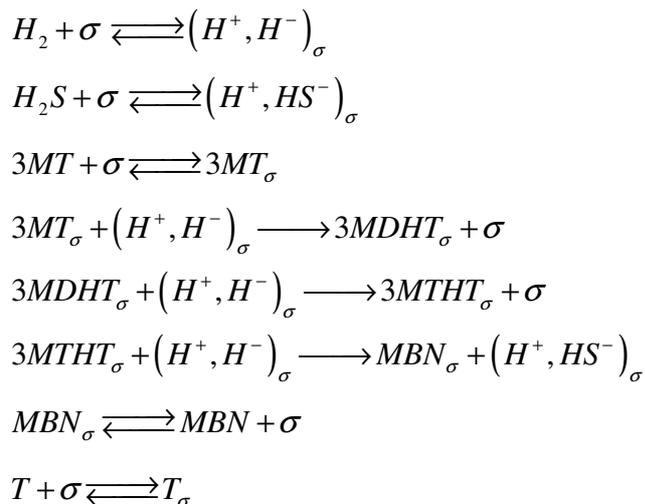
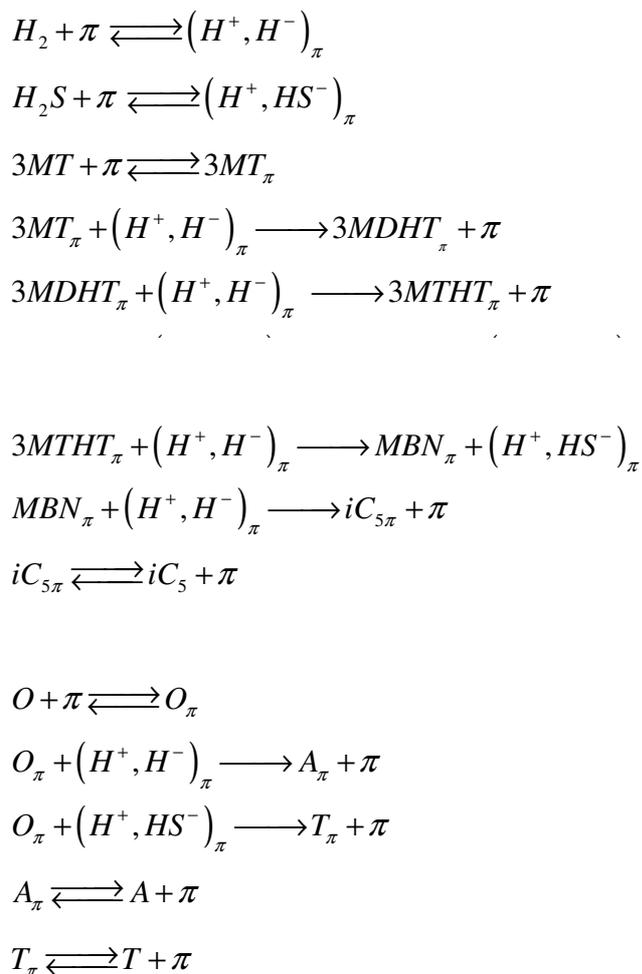


Schéma réactionnel du site π :



4.2. Bilan de population des sites

Tout comme dans le cas du modèle monosite, un bilan de population peut être écrit pour chacun des deux sites σ et τ :

$$1 = \theta_{\pi} + \theta_{H_2} + \theta_{H_2S} + \theta_O + \theta_T + \theta_{3MT} + \theta_{3MTHT} + \theta_{MBN}$$

$$1 = \theta_{\sigma} + \theta_{H_2} + \theta_{H_2S} + \theta_T + \theta_{3MT} + \theta_{3MTHT}$$

soit $\theta_{\pi} = \frac{1}{1 + D_{\pi}}$ et $\theta_{\sigma} = \frac{1}{1 + D_{\sigma}}$

avec

$$D_{\pi} = \sqrt{b_{H_2}^{\pi} \cdot P_{H_2}} + \sqrt{b_{H_2S}^{\pi} \cdot P_{H_2S}} + b_o^{\pi} \cdot P_o + b_T^{\pi} \cdot P_T + b_{3MT}^{\pi} \cdot P_{3MT} + b_{3MTHT}^{\pi} \cdot P_{3MTHT} + b_{MBN}^{\pi} \cdot P_{MBN}$$

$$D_{\sigma} = \sqrt{b_{H_2}^{\sigma} \cdot P_{H_2}} + \sqrt{b_{H_2S}^{\sigma} \cdot P_{H_2S}} + b_T^{\sigma} \cdot P_T + b_{3MT}^{\sigma} \cdot P_{3MT} + b_{3MTHT}^{\sigma} \cdot P_{3MTHT}$$

4.3. Équations cinétiques du modèle bisite

En définissant les étapes cinétiquement déterminantes de ce modèle, il a été possible d'écrire un ensemble de vitesses réactionnelles sous la forme d'équations différentielles.

4.3.1. Site π

Le site π permet à tous les composés de s'adsorber, les réactions d'isomérisation des oléfines et des thiols, d'hydrogénation, de recombinaison et de désulfuration s'y produisent.

4.3.1.1. Réaction d'hydrogénation

L'équation cinétique de la réaction d'hydrogénation des oléfines est semblable à celle du modèle monosite (seul le dénominateur varie):

$$r_{HYD} = \frac{k_{HYD} \cdot b_o^{\pi} \cdot P_o \cdot b_{H_2}^{\pi} \cdot P_{H_2}}{(1 + D_{\pi})^3}$$

4.3.1.2. Réaction de désulfuration

Les mêmes équations que celles du modèle monosite peuvent être écrites. En supposant les mêmes étapes cinétiquement limitantes, on obtient les équations cinétiques suivantes:

$$\text{Réaction (c)} : -\frac{dF_{3MT}}{dm} = r_c^\pi = \frac{k_c^\pi \cdot b_{3MT}^\pi \cdot P_{3MT} \cdot b_{H_2}^\pi \cdot P_{H_2}}{(1 + D_\pi)^3}$$

$$\text{Réaction (e)} : -\frac{dF_{3MTHT}}{dm} = r_e^\pi = \frac{k_e^\pi \cdot b_{3MTHT}^\pi \cdot P_{3MTHT} \cdot b_{H_2}^\pi \cdot P_{H_2}}{(1 + D_\pi)^3}$$

$$\text{Réaction (h)} : -\frac{dF_{MBN}}{dm} = r_h^\pi = \frac{k_h^\pi \cdot b_{MBN}^\pi \cdot P_{MBN} \cdot b_{H_2}^\pi \cdot P_{H_2}}{(1 + D_\pi)^3}$$

4.3.2. Site σ

Sur ce site seuls la désulfuration du 3MT et l'isomérisation des thiols s'effectuent. L'hydrogénation du MBN s'effectue sur le site π uniquement.

$$-\frac{dF_{3MT}}{dm} = r_c^\sigma = \frac{k_c \cdot b_{3MT}^\sigma \cdot P_{3MT} \cdot b_{H_2}^\sigma \cdot P_{H_2}}{(1 + D_\sigma)^3}$$

$$-\frac{dF_{3MTHT}}{dm} = r_e^\sigma = \frac{k_e \cdot b_{3MTHT}^\sigma \cdot P_{3MTHT} \cdot b_{H_2}^\sigma \cdot P_{H_2}}{(1 + D_\sigma)^3}$$

4.3.3. Système d'équations différentielles à résoudre

L'ensemble des équation différentielles à résoudre pour le modèle bisite est présenté dans le Tableau 5-4.

Tableau 5-5: Système d'équation différentielles du modèle bisite

Vitesse de disparition des hexènes	$\frac{-dF_O}{dm} = r_{HYD} + r_{RSH}$
Vitesse de disparition de l'hydrogène	$\frac{-dF_{H_2}}{dm} = -r_{HYD} - r_c^\pi - r_e^\pi - r_h^\pi - r_c^\sigma - r_e^\sigma - r_h^\sigma$
Vitesse d'apparition de l'hexane	$\frac{dF_A}{dm} = r_{HYD}$
Vitesse de disparition de l'H ₂ S	$\frac{-dF_{H_2S}}{dm} = -r_{RSH} + r_e^\sigma + r_e^\pi$
Vitesse d'apparition des hexanethiols	$\frac{dF_T}{dm} = r_{RSH}$

5. Estimation des paramètres

L'estimation des paramètres des modèles cinétiques a pour objectif d'ajuster les paramètres k et b afin d'obtenir la meilleure prédiction possible des expériences tout en gardant une description correcte des phénomènes chimiques mis en jeu. La fonction objectif χ^2 à minimiser est définie comme la somme des carrés des écarts expérience-modèle pondérés de la manière suivante:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(a_j \cdot (y_{ij,\text{exp}} - y_{ij,\text{modèle}})^2 \right)$$

où: χ^2 est la fonction objectif

n est le nombre de points expérimentaux disponibles

m est le nombre d'observables par point expérimental

$y_{ij,\text{exp}}$ est la valeur de la grandeur expérimentale

$y_{ij,\text{modèle}}$ est la valeur de la grandeur calculée par le modèle

a_j est le poids de la réponse

Le nombre d'observables par bilan est égal à quinze soit : les hexènes (5), l'hydrogène, l'hydrogène sulfuré, les thiols (3), l'hexane, le 3MT, le 3MTHT, le MBN et l'isopentane. L'azote et l'heptane ne sont pas considérés comme des observables.

Les paramètres des modèles monosite (4 paramètres k et 7 b) et bisite (6 paramètres k et 12 b) à estimer sont regroupés respectivement dans le Tableau 5-6 et dans le Tableau 5-7.

L'intégration du système d'équations différentielles est réalisée à l'aide du solveur algorithme de Gear DDEBDF et l'estimation des paramètres par un algorithme Levenberg Marquardt borné DN2FB. Le programme principal qui gère l'ensemble des étapes d'intégration et d'estimation de paramètres a été adapté du modèle SIMULESTIME développé par l'IFP.

Tableau 5-6: Paramètres à optimiser pour le modèle monosite

k_{HYD}	Constante cinétique de vitesse de la réaction d'hydrogénation des oléfines à 6 atomes de carbones
k_c	Constante cinétique de vitesse de la réaction de la première hydrogénation du 3MT
k_e	Constante cinétique de vitesse de la réaction d'hydrogénolyse du 3MTHT
k_h	Constante cinétique de vitesse de la réaction d'hydrogénation du MBN
b_{H_2}	Constante d'adsorption de l'hydrogène
b_{H_2S}	Constante d'adsorption de l'hydrogène sulfuré
b_O	Constante d'adsorption des hexènes
b_T	Constante d'adsorption des hexanethiols
b_{3MT}	Constante d'adsorption du 3MT
b_{3MTHT}	Constante d'adsorption du 3MTHT
b_{MBN}	Constante d'adsorption du MBN

Tableau 5-7: Paramètres à estimer pour le modèle bisite

k_{HYD}	Constante cinétique de vitesse de la réaction d'hydrogénation des oléfines à 6 atomes de carbones sur le site π
$k_{c\pi}$	Constante cinétique de vitesse de la réaction de la première hydrogénation du 3MT sur le site π
$k_{e\pi}$	Constante cinétique de vitesse de la réaction d'hydrogénolyse du 3MTHT sur le site π
$k_{h\pi}$	Constante cinétique de vitesse de la réaction d'hydrogénation du MBN sur le site π
$k_{c\sigma}$	Constante cinétique de vitesse de la réaction de la première hydrogénation du 3MT sur le site σ
$k_{e\sigma}$	Constante cinétique de vitesse de la réaction d'hydrogénolyse du 3MTHT sur le site σ
$b_{H_2}^\pi$	Constante d'adsorption de l'hydrogène sur le site π
$b_{H_2S}^\pi$	Constante d'adsorption de l'hydrogène sulfuré sur le site π
b_O^π	Constante d'adsorption des hexènes sur le site π
b_T^π	Constante d'adsorption des hexanethiols sur le site π
b_{3MT}^π	Constante d'adsorption du 3MT sur le site π
b_{3MTHT}^π	Constante d'adsorption du 3MTHT sur le site π
b_{MBN}^π	Constante d'adsorption du MBN sur le site π
$b_{H_2}^\sigma$	Constante d'adsorption de l'hydrogène sur le site σ
$b_{H_2S}^\sigma$	Constante d'adsorption de l'hydrogène sulfuré sur le site σ
b_T^σ	Constante d'adsorption des hexanethiols sur le site σ
b_{3MT}^σ	Constante d'adsorption du 3MT sur le site σ
b_{3MTHT}^σ	Constante d'adsorption du 3MTHT sur le site σ

6. Résultats des modèles cinétiques testés

6.1. Résultats du modèle monosite

Le meilleur jeu de paramètres obtenu pour le modèle monosite est présenté Tableau 5-8.

Tableau 5-8: Paramètres estimés pour le modèle monosite

k_{HYD}	3.478 mol.h ⁻¹ .g ⁻¹
k_c	0.5796 mol.h ⁻¹ .g ⁻¹
k_e	2.585 mol.h ⁻¹ .g ⁻¹
k_h	0.1865 mol.h ⁻¹ .g ⁻¹
b_{H_2}	1.768 10 ⁻³ Pa ⁻¹
b_{H_2S}	63.31 Pa ⁻¹
b_O	0.5510 Pa ⁻¹
b_T	30.29 Pa ⁻¹
b_{3MT}	4.680 Pa ⁻¹
b_{3MTHT}	18.22 Pa ⁻¹
b_{MBN}	40.55 Pa ⁻¹

On observe que la valeur du coefficient d'adsorption de l'hydrogène est très faible par rapport aux autres valeurs, ainsi que le fait que le coefficient d'adsorption de l'hydrogène sulfuré est supérieur à celui du 3MT, lui-même supérieur à celui des hexènes. Ces résultats sont cohérents avec ceux du chapitre concernant l'impact de l'hydrogène sulfuré sur les réactions d'hydrogénation et de désulfuration. Le 3MT est en compétition d'adsorption avec les oléfines bien que sa teneur soit 400 fois plus faible, et ce, grâce à un coefficient d'adsorption plus fort de cette molécule sur les sites actifs du catalyseur. L'impact de l'hydrogène sulfuré sur les réactions d'HDS et d'HYD, visible même pour de très faibles quantités de cette molécule, s'explique également par un coefficient d'adsorption de l'hydrogène sulfuré très élevé par rapport aux autres molécules. Enfin, la valeur élevée du coefficient d'adsorption du MBN se justifie par le fait que cette molécule en très faible teneur par rapport aux oléfines à 6 atomes de carbone a fourni des quantités non négligeables d'isopentane par hydrogénation. Si son coefficient d'adsorption avait été du même ordre de grandeur que celui des hexènes, l'isopentane n'aurait pas été détecté en sortie de réacteur.

Les différents diagrammes de parités (Figure 5-1, Figure 5-2, Figure 5-3) confrontent les résultats obtenus par le modèle monosite aux expériences réalisées tout au long de ce travail. La prédiction de la teneur en hydrogène sulfuré en sortie de réacteur (Figure 5-1) est d'excellente qualité puisque l'ensemble des points simulés est compris dans la marge d'erreur de +/- 15%. La prédiction de l'hydrogénation des hexènes est également très représentative de l'expérimentation réalisée (Figure 5-2).

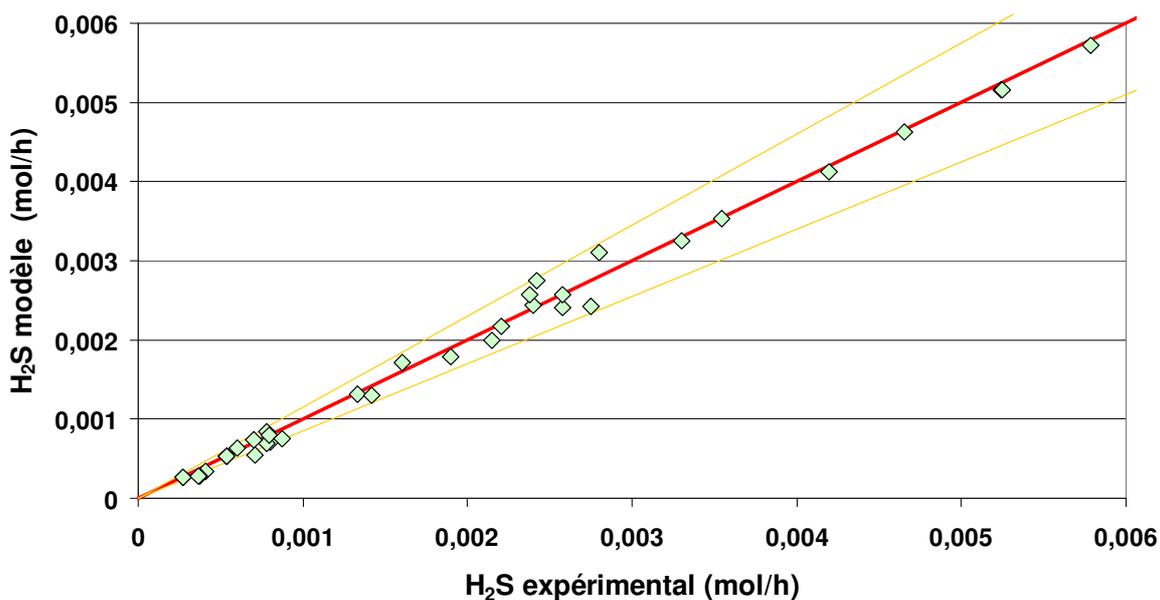


Figure 5-1: Diagramme de parité de l'hydrogène sulfuré en sortie de réacteur (modèle monosite vs. expérimentation)

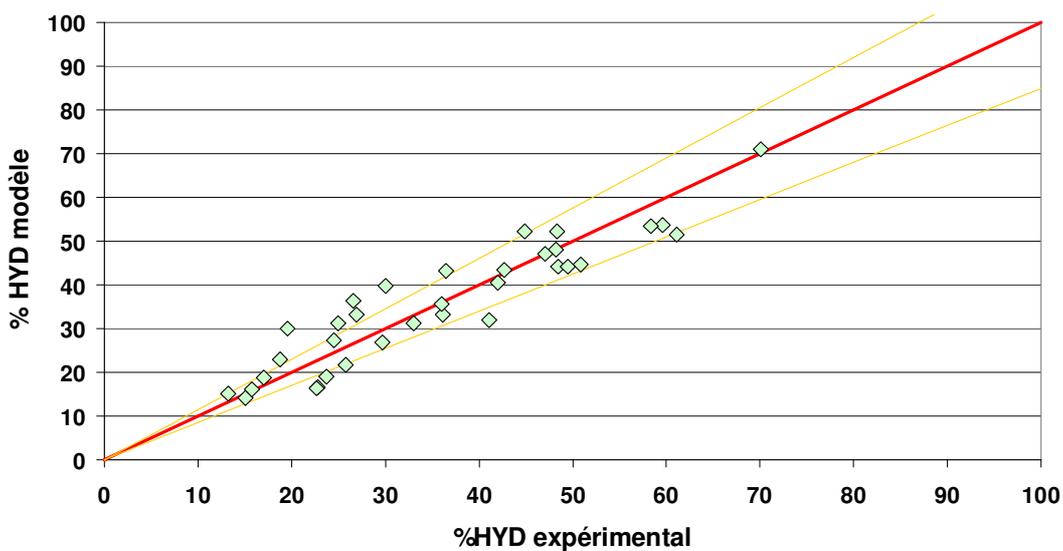


Figure 5-2: Diagramme de parité de la conversion en hydrogénation (modèle monosite vs. expérimentation)

La prédiction de la réaction d'HDS par le modèle monosite (Figure 5-3) représente correctement la tendance observée expérimentalement, et, est notamment de très bonne qualité pour le domaine compris entre 30 et 60% de conversion, .

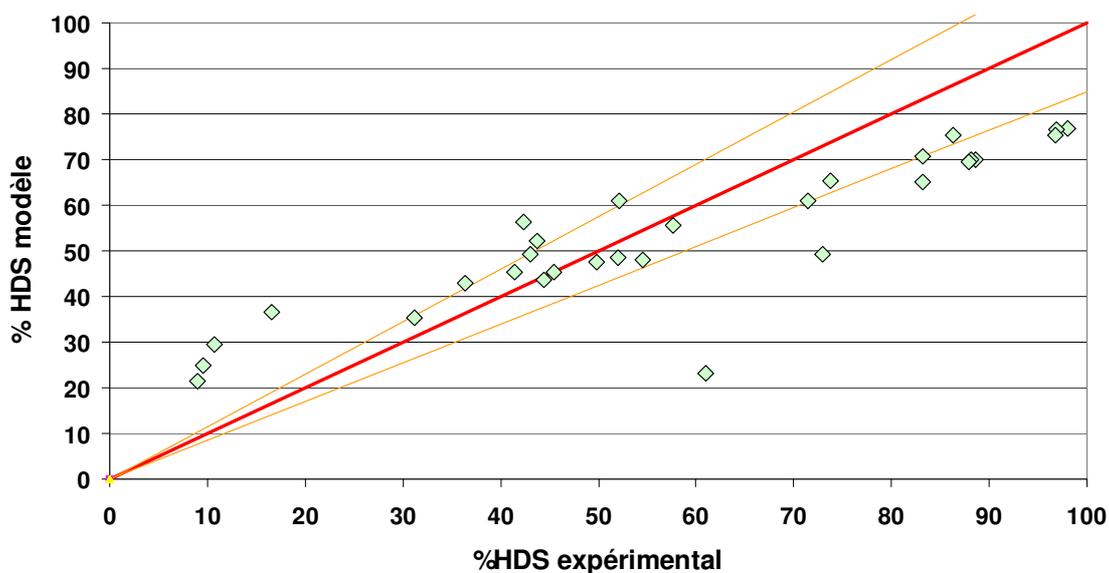


Figure 5-3: Diagramme de parité de la conversion en hydrodésulfuration (modèle monosite vs. expérimentation)

Les Figure 5-4 et Figure 5-5 présentent les résultats du modèle monosite ainsi que les résultats expérimentaux en fonction de la pression partielle en hydrogène sulfuré en sortie de réacteur. La désulfuration, dont la tendance est bien représentée pour l'ensemble du domaine étudié, est particulièrement bien prédite pour le domaine central de pression partielle d'hydrogène sulfuré (entre 400 et 1000 Pa). Aux fortes pressions partielles d'hydrogène sulfuré, le modèle sous-estime l'HDS alors qu'à faibles teneurs il a plutôt tendance à surestimer l'HDS. L'hydrogénation est parfaitement prédite par le modèle.

Les Figure 5-6 et Figure 5-7 présentent les mêmes résultats, cette fois-ci en fonction de la pression partielle en hydrogène en entrée de réacteur. La tendance en HDS est très bien respectée malgré une sous-estimation du modèle, alors que l'hydrogénation observée expérimentalement est toujours prédite de façon excellente par le modèle monosite.

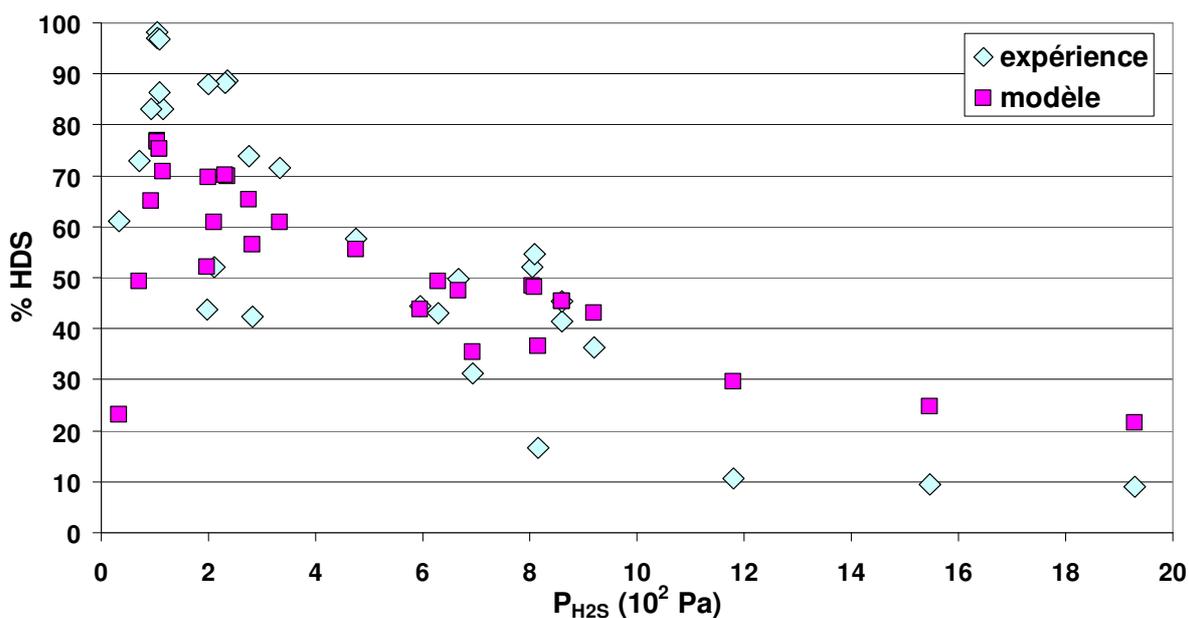


Figure 5-4: Évolution de la conversion en hydrodésulfuration en fonction de la pression partielle en hydrogène sulfuré

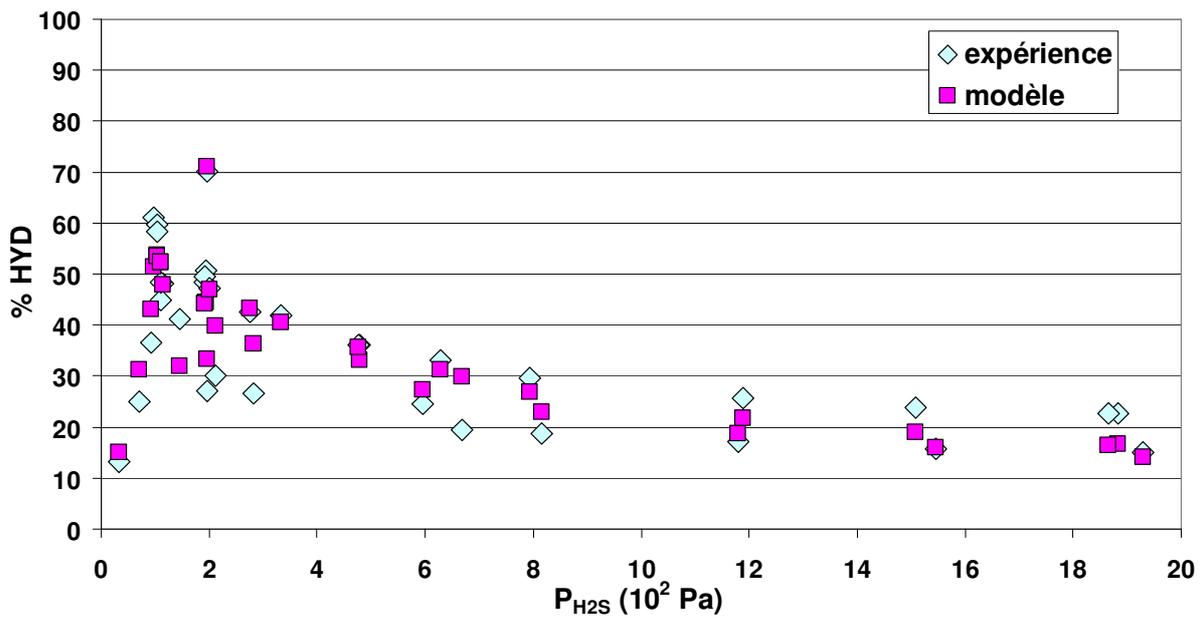


Figure 5-5: Évolution de la conversion en hydrogénation en fonction de la pression partielle en hydrogène sulfuré

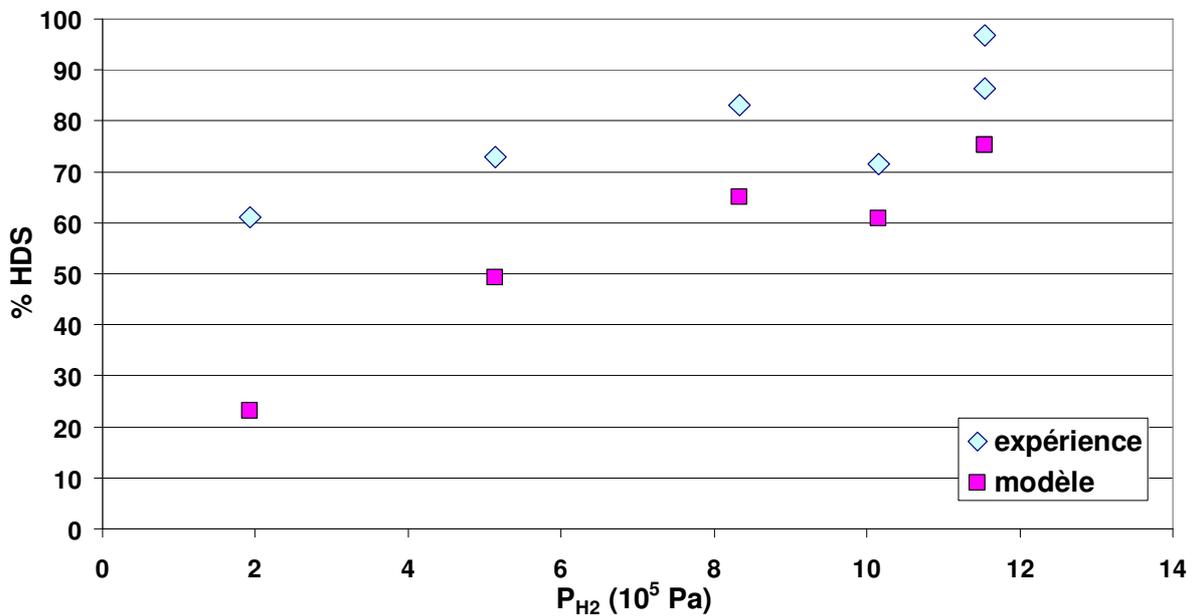


Figure 5-6: Évolution de la conversion en hydrodésulfuration en fonction de la pression partielle en hydrogène

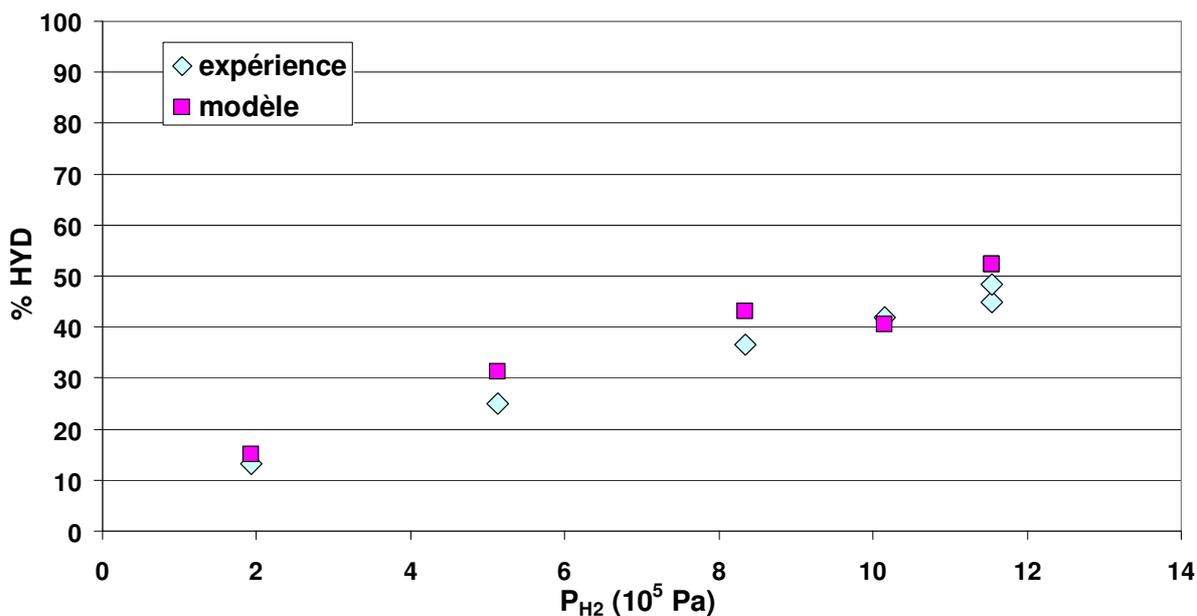


Figure 5-7: Évolution de la conversion en hydrogénation en fonction de la pression partielle en hydrogène

La Figure 5-8 présente les résultats de simulation de la traversée du lit catalytique par les différentes espèces mises en jeu lors de la désulfuration du 3MT. On retrouve de manière logique la décroissance du flux molaire de 3MT tout au long du réacteur, alors que dans un premier temps le flux molaire du 3MTHT croît, passe par un maximum puis décroît au fur et à mesure que le MBN apparaît dans le milieu réactionnel, plus tardivement l'isopentane se crée par hydrogénation du MBN.

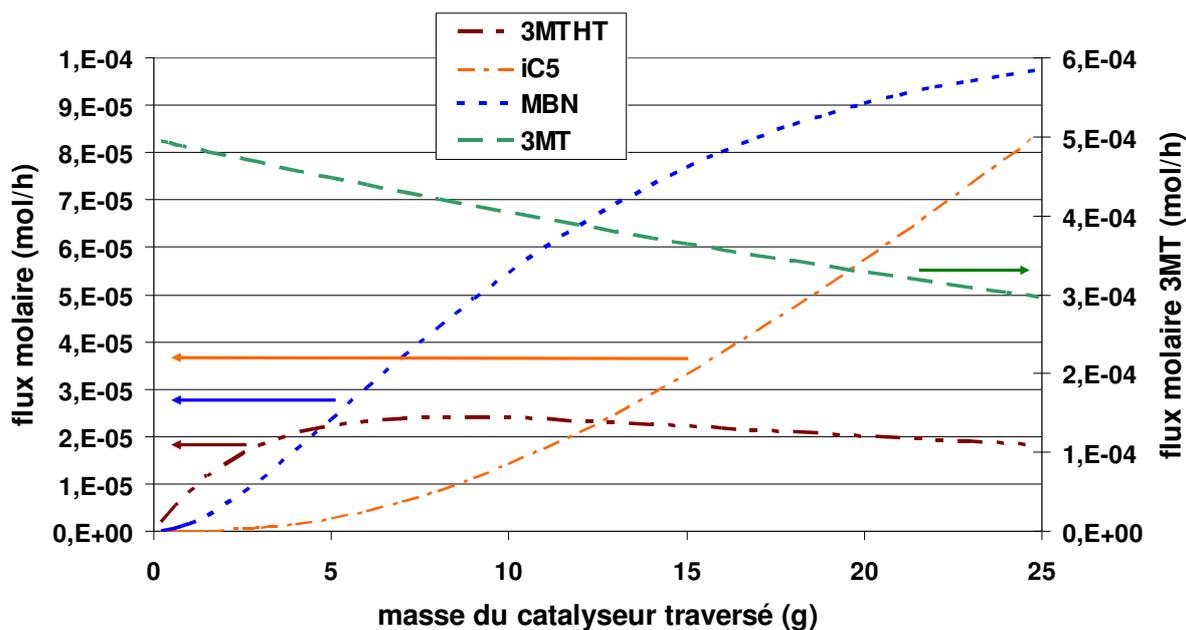


Figure 5-8: Simulation, à l'aide du modèle monosite, de l'évolution des espèces impliquées dans la désulfuration du 3MT en fonction de la masse de catalyseur traversé

Le modèle monosite permet d'expliquer complètement l'hydrogénation observée au cours de l'expérimentation, et représente bien les tendances observées pour l'hydrodésulfuration.

6.2. Résultats du modèle bisite

Le meilleur jeu de paramètres obtenu pour le modèle bisite est présenté dans le Tableau 5-9.

Tableau 5-9: Paramètres estimés pour le modèle bisite

k_{HYD}	18.16 mol.h ⁻¹ .g ⁻¹
$k_{c\pi}$	3.772 mol.h ⁻¹ .g ⁻¹
$k_{e\pi}$	0.531 mol.h ⁻¹ .g ⁻¹
$k_{h\pi}$	0.7880 mol.h ⁻¹ .g ⁻¹
$k_{c\sigma}$	2.629 mol.h ⁻¹ .g ⁻¹
$k_{e\sigma}$	0.1432 mol.h ⁻¹ .g ⁻¹
$b_{H_2}^\pi$	2.820 10 ⁻⁴ Pa ⁻¹
$b_{H_2S}^\pi$	39.79 Pa ⁻¹
b_O^π	28.79 Pa ⁻¹
b_T^π	306.9 Pa ⁻¹
b_{3MT}^π	2.733 Pa ⁻¹
b_{3MTHT}^π	10 ⁻⁷ Pa ⁻¹
b_{MBN}^π	42.58 Pa ⁻¹
$b_{H_2}^\sigma$	1.828 10 ⁻³ Pa ⁻¹
$b_{H_2S}^\sigma$	183.2 Pa ⁻¹
b_T^σ	7223 Pa ⁻¹
b_{3MT}^σ	0.3538 Pa ⁻¹
b_{3MTHT}^σ	1690 Pa ⁻¹

On observe que les valeurs des coefficients d'adsorption de l'hydrogène sur les deux sites sont très faibles par rapport aux autres valeurs, ainsi que le fait que le coefficient d'adsorption de l'hydrogène sulfuré est supérieur à celui du 3MT dans le cas du site σ . Dans le cas du site π , le coefficient de l'hydrogène sulfuré reste supérieur à celui des hexènes et du 3MT, mais cette fois-ci, le coefficient des hexènes est supérieur à celui du 3MT. Cet inversion n'est pas incompatible avec la compétition d'adsorption de ces deux types de molécules dans la mesure où un deuxième type de site uniquement dédié aux composés soufrés est supposé. L'ensemble de ces résultats est donc cohérent avec le développement du modèle bisite abordé dans le chapitre précédent.

L'ensemble des figures suivantes (Figure 5-9 à Figure 5-16) rapporte les mêmes résultats que ce qui a été présenté dans le cas du modèle monosite. Pour ces résultats, les mêmes observations peuvent être faites : l'hydrogène sulfuré et l'hydrogénation sont très bien prédites par le modèle à deux sites et les tendances en HDS sont bien reproduites par le modèle. La simulation de la traversée du lit catalytique (Figure 5-16) fournit un résultat tout à fait comparable à celui obtenu lors du précédent paragraphe (Figure 5-8).

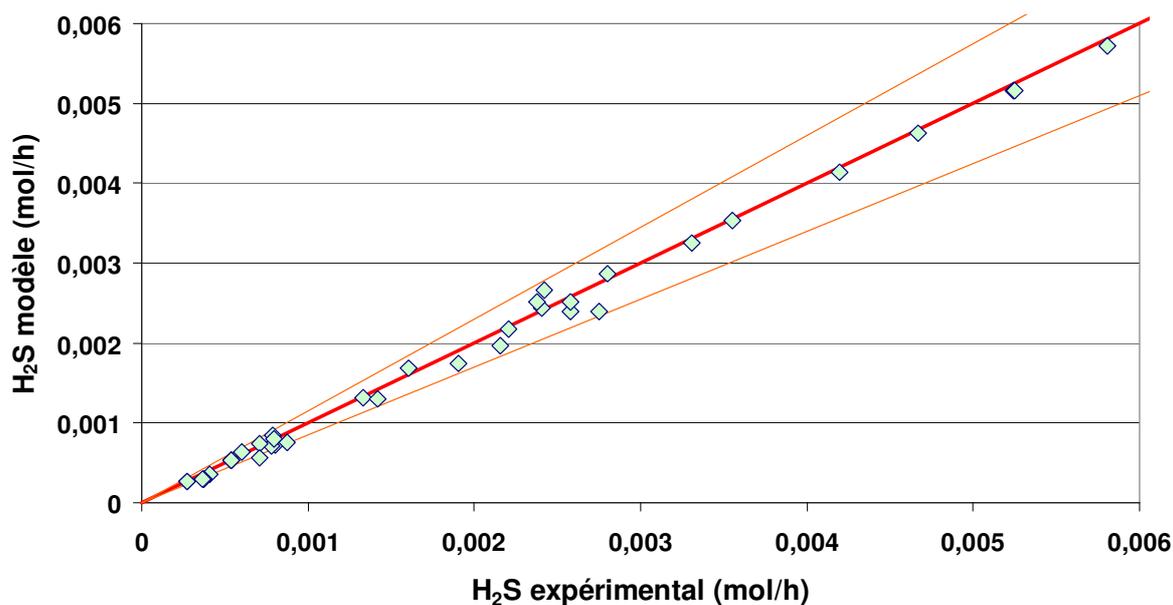


Figure 5-9: Diagramme de parité de l'hydrogène sulfuré en sortie de réacteur (modèle bisite vs. expérimentation)

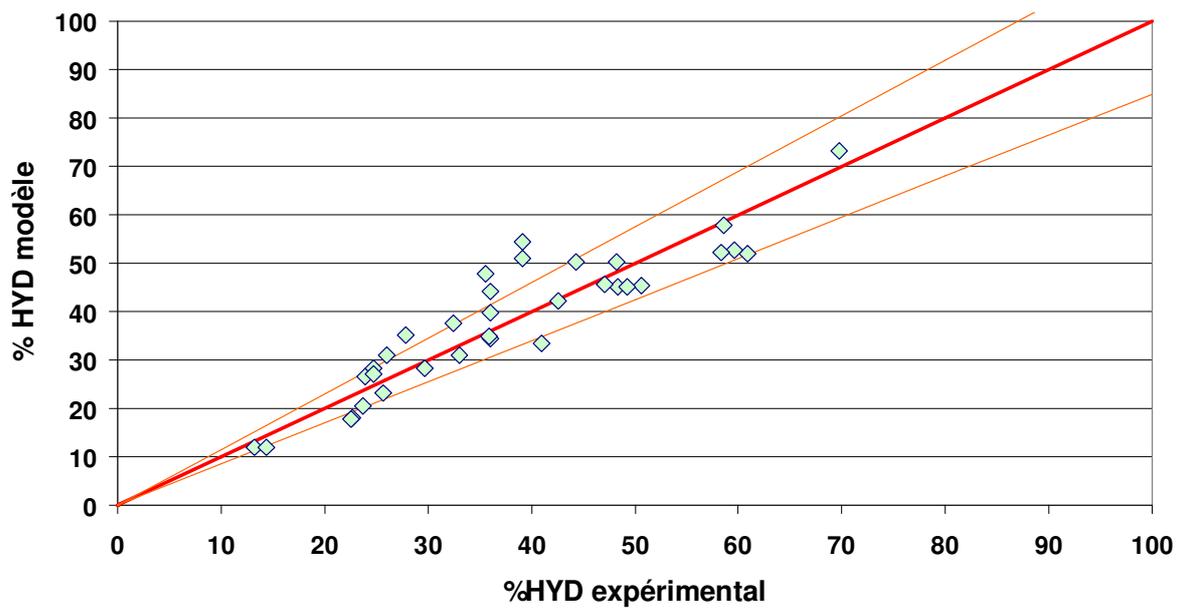


Figure 5-10 : Diagramme de parité de la conversion en hydrogénation (modèle bisite vs. expérimentation)

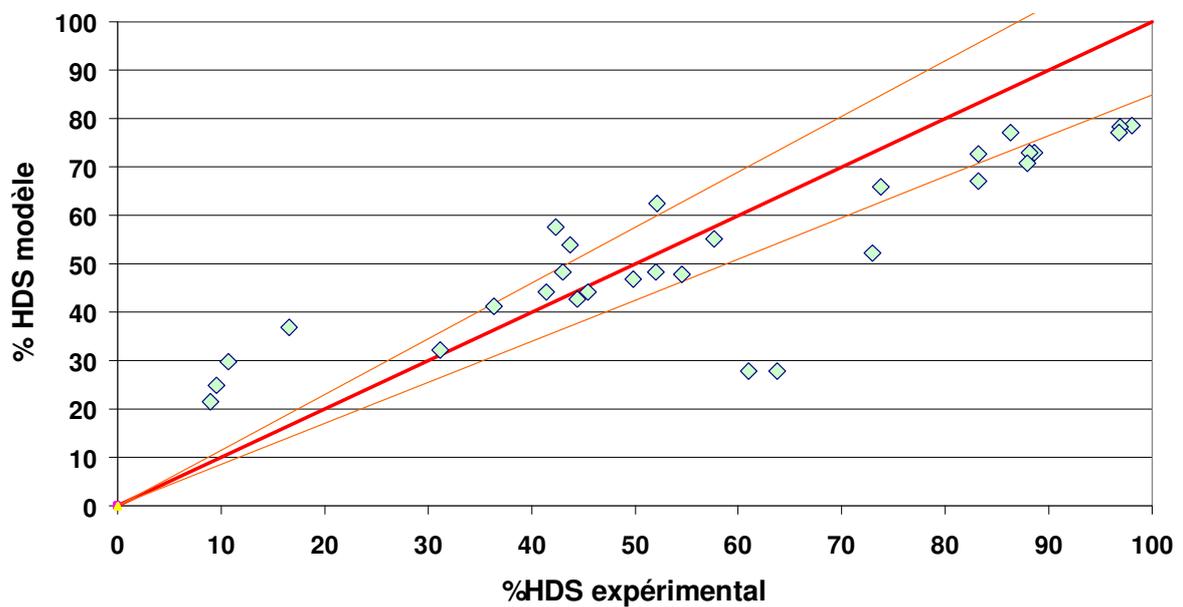


Figure 5-11: Diagramme de parité de la conversion en hydrodésulfuration (modèle bisite vs. expérimentation)

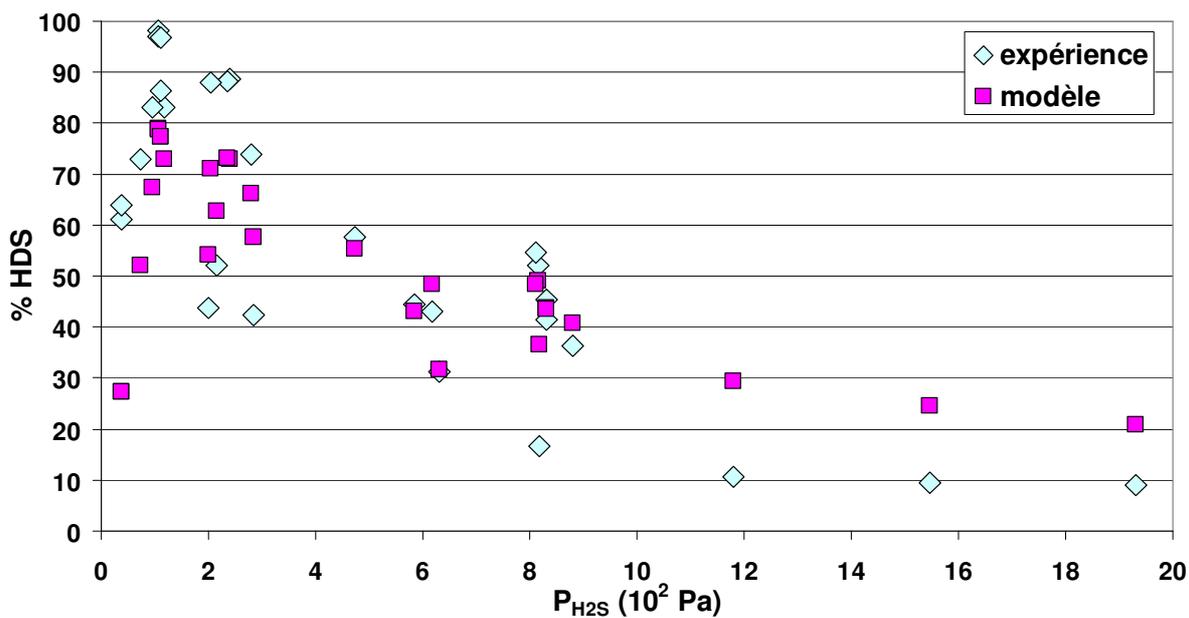


Figure 5-12: Évolution de la conversion en hydrodésulfuration en fonction de la pression partielle en hydrogène sulfuré

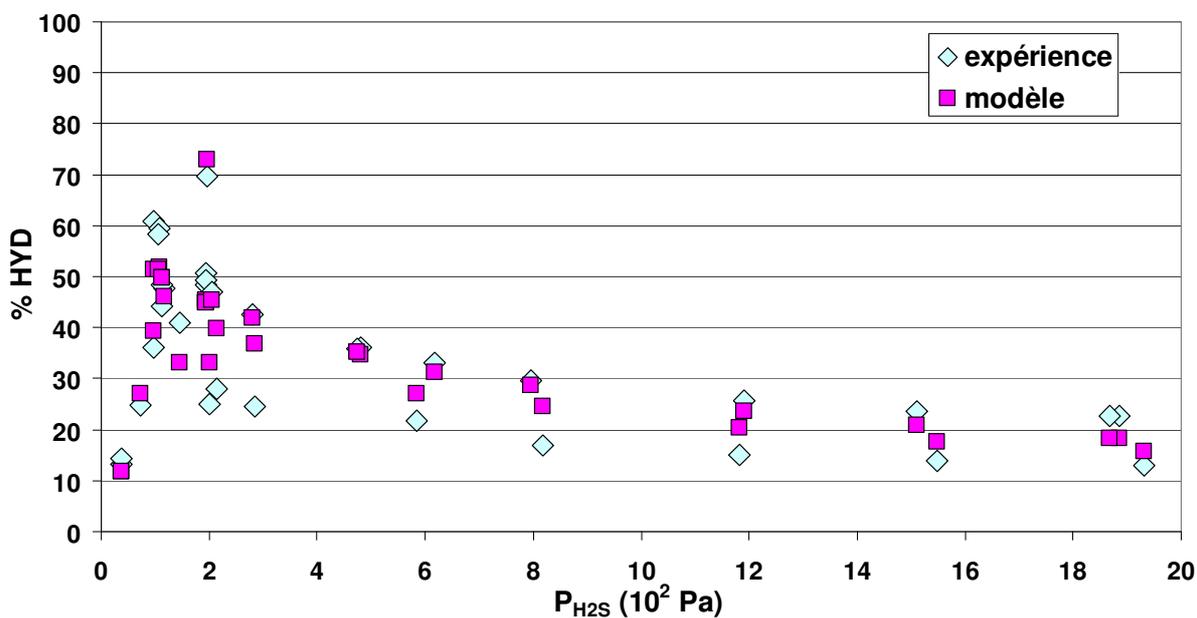


Figure 5-13: Évolution de la conversion en hydrogénation en fonction de la pression partielle en hydrogène sulfuré

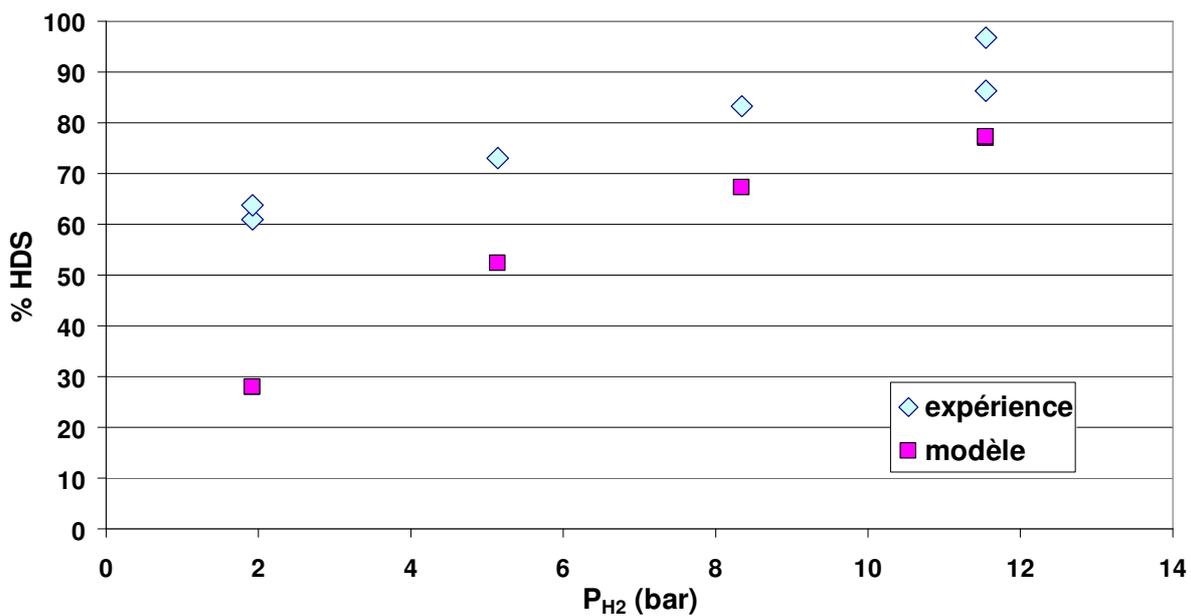


Figure 5-14: Évolution de la conversion en hydrodésulfuration en fonction de la pression partielle en hydrogène

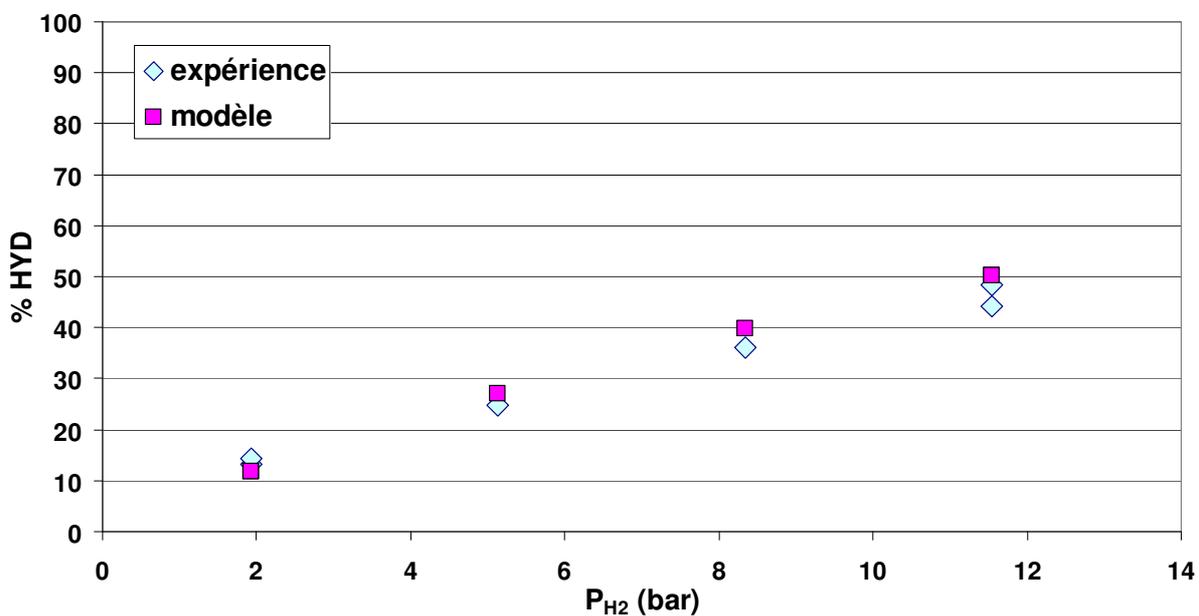


Figure 5-15: Évolution de la conversion en hydrogénation en fonction de la pression partielle en hydrogène

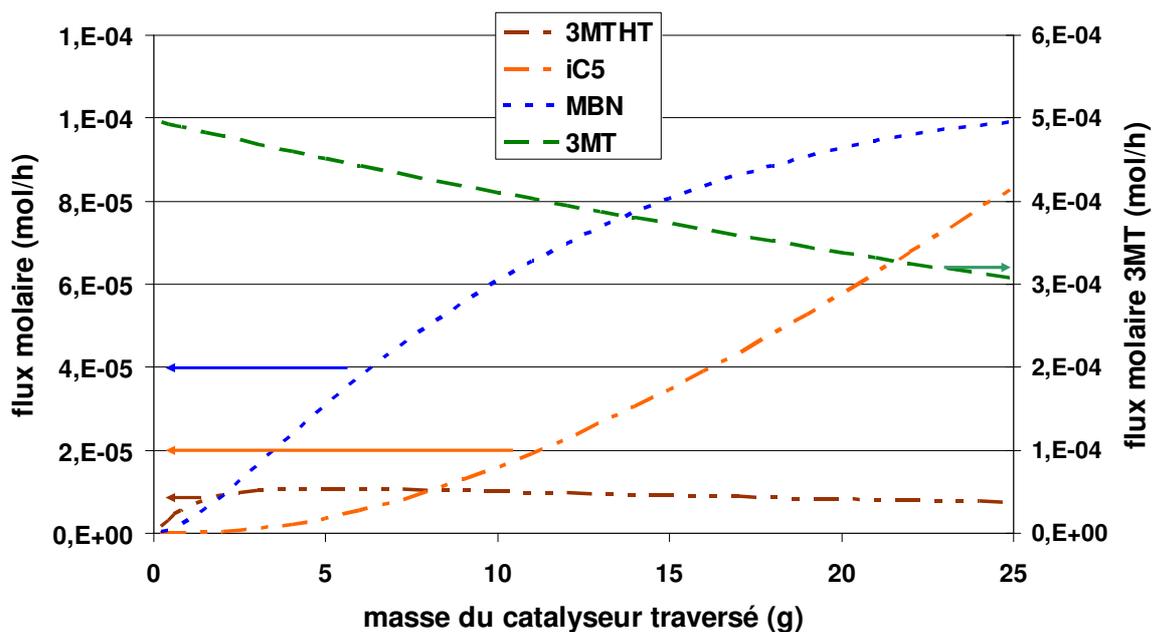


Figure 5-16 : Simulation, à l'aide du modèle bisite, de l'évolution des espèces impliquées dans la désulfuration du 3MT en fonction de la masse de catalyseur traversé

Le modèle bisite, bien que possédant un nombre de paramètres plus important que le modèle monosite, ne permet pas de mieux prédire les résultats expérimentaux présentés dans les deux chapitres précédents.

Conclusions

Au cours de ce chapitre nous avons tout d'abord présenté les schémas réactionnels des réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation des oléfines ainsi que les équations cinétiques associées à deux modèles cinétiques différents (monosite et bisite). Les différents paramètres de chaque modèle ont été estimés grâce au programme SIMULESTIME sur la base des expérimentations réalisées lors des deux chapitres précédents.

Des diagrammes de parité ont permis de confronter la modélisation effectuée à l'expérimentation. Les deux modèles ont donné une même précision de la description de l'expérimentation (à savoir : une excellente prédiction de l'hydrogène sulfuré en sortie de réacteur et de l'hydrogénation et un degré de prédiction de l'HDS variable en fonction du domaine étudié mais avec une tendance toujours bien représentée). Le modèle monosite, possédant le moins de paramètres ajustables, permet de bien décrire la plupart des phénomènes observés expérimentalement.

Cependant, le modèle monosite tel qu'il est décrit dans ce chapitre ne permet pas d'expliquer l'ensemble des résultats dans tout le domaine étudié et notamment l'évolution de la sélectivité HDS/HYD en fonction de la pression partielle en hydrogène sulfuré et nécessite donc des améliorations futures. Il serait notamment souhaitable de modifier la fonction objectif qui permet l'estimation des paramètres, en la centrant sur le calcul de la minimisation de l'écart entre la sélectivité expérimentale et celle prédite par le modèle. Une autre solution, afin de mieux représenter l'évolution de l'ensemble des réactions HYD et HDS, pourrait résider dans le développement d'un autre modèle basé sur l'interconversion des sites σ et π en fonction de la pression partielle en hydrogène sulfuré. Les sites σ et π auraient les mêmes fonction que celles décrites dans le modèle bisite.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale et perspectives

Afin de répondre à la demande mondiale croissante en carburants automobile et de respecter les spécifications toujours plus sévères imposées sur ces derniers, l'industrie du pétrole doit raffiner les fractions lourdes de plus en plus soufrées des pétroles bruts alors que la teneur autorisée en soufre des carburants devient de plus en plus faible. La valorisation de ces fractions en produits commercialisables (essences, gazoles) nécessite donc un traitement sélectif afin d'avoir un produit final très peu soufré mais possédant également un indice d'octane élevé. L'origine du soufre des essences provenant majoritairement du FCC, une meilleure connaissance des réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation des oléfines d'essences issues de ce procédé est donc indispensable pour assurer une amélioration des procédés d'hydrotraitement sélectif.

Ce travail s'est proposé de revisiter de manière systématique les réactions clés mises en jeu lors de l'hydrotraitement sélectif des essences craquées, à savoir l'hydrogénation des oléfines, l'hydrodésulfuration des composés soufrés et la recombinaison entre les oléfines et l'hydrogène sulfuré. Pour cela, une étude bibliographique a été réalisée afin de synthétiser les principaux travaux de la littérature sur l'hydrodésulfuration et sur l'hydrogénation des oléfines, ainsi que sur les théories développées à propos de la nature et du nombre de sites actifs. Cet état de l'art a montré à quel point toutes ces questions ont été largement débattues sans que la communauté scientifique se soit entendue sur une réponse unique. Ce travail a été poursuivi par une approche expérimentale proche des conditions opératoires industrielles, via des molécules modèles et le développement d'un pilote d'hydrotraitement. Après avoir vérifié que l'écoulement au sein du réacteur était exempt de tout problème de limitation diffusionnelle, l'impact des différentes molécules modèles a été étudié sur la cinétique des réactions d'HDS, d'HYD ainsi que sur la sélectivité HDS/HYD. Enfin dans le but de tenter de mieux comprendre les mécanismes réactionnels et la nature des sites actifs présents sur le catalyseur utilisé, une discrimination des voies cinétiques a été réalisée à la fin de ce travail par modélisation sous langage fortran.

Les compétitions d'adsorption entre les oléfines et les composés soufrés ont été observées expérimentalement, ainsi qu'un effet inhibiteur important de la part de l'hydrogène sulfuré, des composés azotés ainsi que du monoxyde de carbone. En revanche aucun effet inhibiteur n'a pu être observé pour l'utilisation de xylènes, y compris à de très fortes teneurs. Au cours de ce tra-

vail, il a été montré que l'hydrogène sulfuré avait un rôle clé dans l'évolution de la sélectivité HDS/HYD. A l'aide d'une tentative de généralisation, il a été démontré que l'hydrogène sulfuré permet d'expliquer à lui seul l'impact de plusieurs autres composés sur la sélectivité (pyridine, pipéridine, hydrogène, xylène, composés soufrés).

Un autre résultat important de cette étude est la confirmation que les oléfines et les mercaptans associés se trouvent dans des rapports de concentrations correspondant à l'équilibre thermodynamique. Ce résultat rend très délicat la minimisation de la réaction de recombinaison et donc la minimisation de la teneur en soufre en sortie de traitement catalytique.

Il a été également montré que l'acidité de la phase alumine du catalyseur ne peut pas expliquer à elle seule les réactions d'isomérisation et de recombinaison des oléfines avec l'hydrogène sulfuré, puisque ces réactions ne sont pas à l'équilibre thermodynamique sur la phase alumine seule. Le rôle de la phase sulfure du catalyseur est donc aussi important pour les réactions d'isomérisation et de recombinaison.

Cependant, lors de la tentative de généralisation de l'impact de l'hydrogène sulfuré sur la sélectivité HDS/HYD, l'emploi du monoxyde de carbone en tant qu'inhibiteur réactionnel a soulevé des incompréhensions et nous a rappelé à une humilité nécessaire : la nature des sites actifs et la thématique de l'hydrodésulfuration sélective sont des problèmes soulevés depuis de nombreuses années mais la complexité du sujet demeure.

Molécule inhibitrice des deux types de réactions, l' H_2S permet à faible pression partielle d'observer une sélectivité maximale au sein du réacteur. Ce résultat est particulièrement gênant si l'on considère l'objectif des raffineurs : atteindre une désulfuration profonde (c'est-à-dire générer beaucoup d'hydrogène sulfuré dans le réacteur) tout en maintenant l'indice d'octane le plus élevé possible (c'est-à-dire en minimisant l'hydrogénation des oléfines). Dans le but de maximiser le rapport HDS/HYD, il faudrait être capable de supprimer du milieu réactionnel l'hydrogène sulfuré au fur et à mesure de sa libération, en utilisant par exemple des dispositifs innovants pour piéger cette molécule.

La modélisation cinétique des réactions étudiées a fait l'objet du dernier chapitre de ce travail. Les différents travaux de la littérature portant sur l'étude cinétique des réactions d'hydrotraitement et de leurs compétitions et inhibitions mutuelles ont servi de base pour établir les schémas réactionnels utilisés. Deux modèles cinétiques différents ont été proposés : le premier de type monosite, le second de type bisite. Les paramètres estimés ont fournis le même

degré de précision pour les deux modèles. Dans les deux cas, la tendance en HDS a été correctement prédite sur l'ensemble du domaine et l'hydrogénation ainsi que les flux molaires d'hydrogène sulfuré en sortie de réacteur sont parfaitement représentés.

Le modèle monosite peut à lui seul expliquer une grande partie des résultats expérimentaux mais en revanche ne peut pas décrire parfaitement l'évolution de la sélectivité. Il serait intéressant de développer un modèle basé sur une population variable de deux sites σ et π en fonction de la pression partielle d'hydrogène sulfuré: plus la pression partielle d'hydrogène sulfuré serait important plus les sites π seraient majoritaires. Ce modèle de "sites vivants" se rapprocherait de la théorie de l'interconversion de sites actifs.

D'un point de vue expérimental, il serait intéressant de comparer la compétition d'adsorption entre les hexènes et respectivement le 3MT, les diméthylthiophènes, triméthylthiophènes ainsi que les intermédiaires hydrogénés (3MTHT...), afin de vérifier le rôle de la force de la liaison C-S lors de la compétition HDS/HYD. Une étude plus poussée de l'impact des composés oxygénés sur la sélectivité HDS/HYD serait également un moyen de mieux comprendre la nature des sites actifs.

ANNEXES

Annexe A : Étude du régime diffusionnel

A.1 Introduction

Tout l'enjeu de l'hydrodésulfuration des essences de FCC repose sur la compréhension des mécanismes réactionnels et l'interaction des différentes réactions mises en jeu en hydrodésulfuration (HDS) et en hydrogénation des oléfines (HYD) afin de savoir ce qui gouverne la sélectivité (HDS/HYD) de ces réactions. Une étude préliminaire a été réalisée afin de savoir dans quel type de régime (chimique ou diffusionnel interne et/ou externe) les tests d'hydrodésulfuration sélective se déroulaient dans l'unité pilote utilisée. En effet l'étude de la sélectivité doit se dérouler en régime chimique.

Dans la mise en œuvre des réactions d'hydrodésulfuration sélective, les réactifs présents dans le flux gazeux vont réagir sur la surface active du catalyseur, qui est un sulfure de métaux supporté sur un solide poreux. Les produits de la réaction se désorbent de la surface catalytique pour rejoindre le flux gazeux. La transformation chimique est classiquement représentée par une succession d'étapes élémentaires: diffusion à travers la couche limite entourant le grain de catalyseur (transport externe), diffusion au sein du solide poreux (transport interne), adsorption, réaction chimique en phase adsorbée puis désorption et de nouveau diffusion interne et externe (Figure A-1). C'est la plus lente de ces étapes qui impose en définitive sa vitesse à tout le processus.

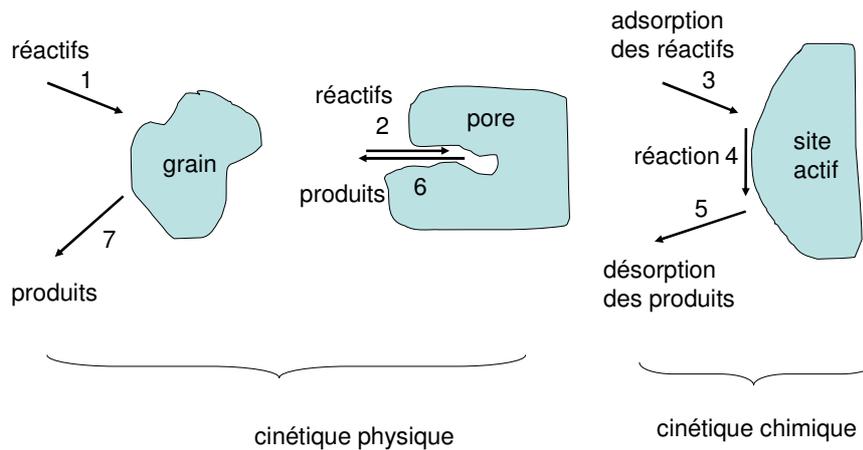


Figure A-1: Visualisation des 7 étapes d'une réaction chimique en catalyse hétérogène. (1 et 7: diffusion externe, 2 et 6: diffusion interne, 3: adsorption des réactifs, 4: réaction de surface, 5: désorption des produits de la réaction). D'après Villermaux [126].

L'impact des phénomènes de diffusion interne sur la cinétique apparente est très important. Les problèmes de diffusivité affectent de manière différente les réactions suivant leur ordre et les propriétés des constituants. La sélectivité observée d'une transformation chimique est donc différente selon que l'on se trouve en régime diffusionnel ou en régime chimique. Dans le cas de réactions indépendantes, la limitation diffusionnelle n'est favorable que lorsque le sous-produit est fabriqué avec un ordre de réaction supérieur à celui correspondant au produit recherché [127-129].

Il est donc important de s'assurer de bien connaître le régime dans lequel les tests se déroulent avant de débiter l'expérimentation qui permettra d'analyser les phénomènes étudiés.

A.2 Méthodologie suivie

A.2.1 Approche expérimentale classique

Le Page [118] a décrit un ensemble de méthodes expérimentales afin de déterminer la présence ou non de limitations diffusionnelles inter et intra-granulaires.

Pour l'étude des limitations diffusionnelles externes, il retient tout particulièrement deux types de tests basés sur la variation du flux volumique de gaz réactionnel F dans une section droite de lit catalytique en gardant constant le diamètre des grains de catalyseur de hauteur de lit (Figure A-2).

La première méthode propose de travailler à temps de contact θ constant en faisant varier d'un test à l'autre la quantité de catalyseur mise en oeuvre, si la conversion X ne varie pas on peut conclure que la vitesse apparente de réaction n'est pas limitée par les transferts externes.

Suivant une seconde procédure, deux séries d'essais sont réalisées dans un réacteur de section donnée, la première série utilisant un lit catalytique de volume V , la seconde un lit de volume $5V$ par exemple. Le but est d'étudier la comparaison des performances en faisant varier le temps de contact θ . Si les conversions sont semblables, il n'y a pas de limitation diffusionnelle externe.

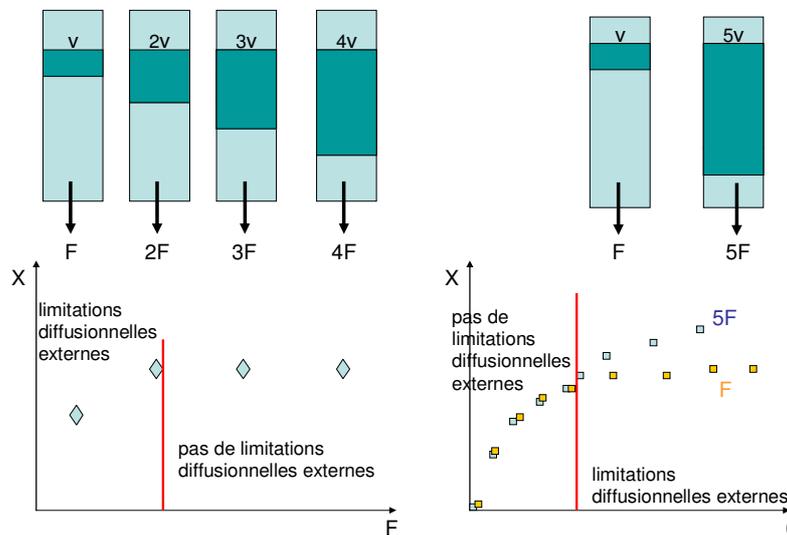


Figure A-2: Méthodes de détection des limitations diffusionnelles externes

Dans le cadre de l'étude des limitations diffusionnelles internes, cet auteur propose une série d'expériences à temps de contact constant avec des grains de dimensions décroissantes d'un essai à l'autre Figure A-3. En régime de cinétique chimique, la conversion reste constante avec le fractionnement des grains de catalyseur tandis qu'en régime de diffusion interne elle tend à devenir proportionnel à la dimension du grain. Ce test n'est valable que dans la mesure où les limitations diffusionnelles externes peuvent être négligées.

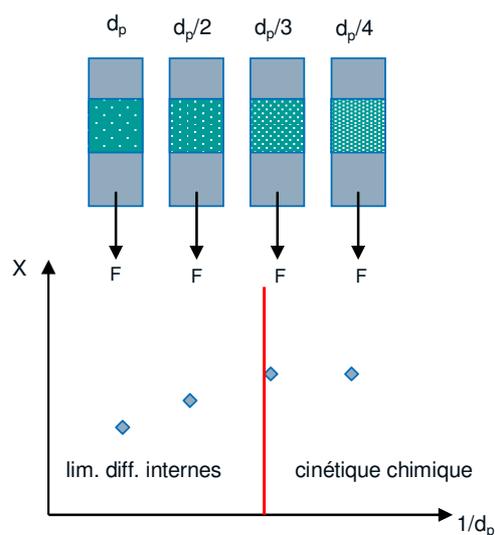


Figure A-3: Détection des limitations diffusionnelles internes

Pour des questions pratiques, il est impossible de faire varier la hauteur de lit catalytique, comme le précaunise les méthodes précédemment développées. C'est pourquoi, la méthodologie suivie au cours de cette étude a été adaptée afin de pouvoir évaluer la présence éventuelle de limitations diffusionnelles au sein de l'outil pilote utilisé.

A.2.2 Chargement et conditions opératoires

Afin d'évaluer le régime cinétique dans lequel se déroulent les réactions d'HDS et d'hydrogénation, trois types d'expérimentations ont été réalisées: un chargement non dilué qui sera dit de "référence", un chargement dilué et un chargement broyé et dilué (Figure A-4).

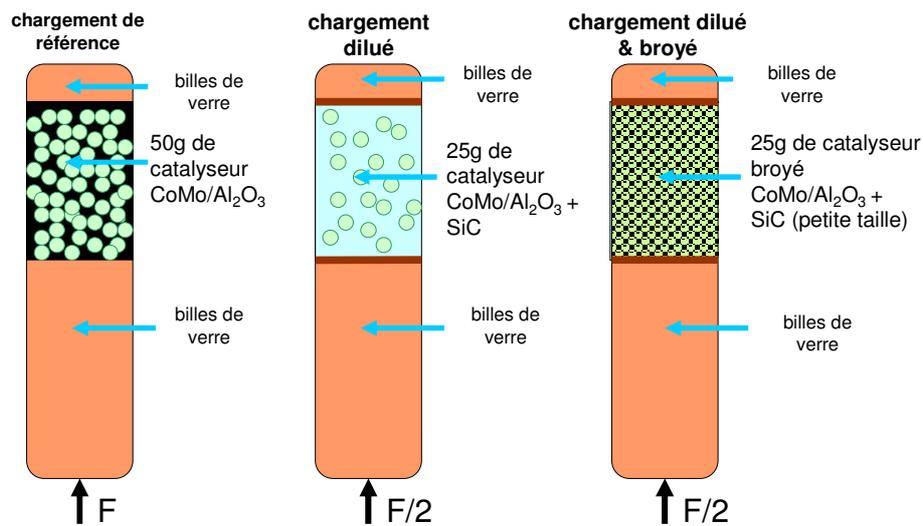


Figure A-4: Plan de chargement

Les différents chargements (Figure A-4) ont été effectués de telle manière que la hauteur du lit catalytique soit constante. Le test de référence est appelé A. La dilution effectuée lors des tests B et C tient compte de la taille des grains de catalyseur car le mélange "catalyseur-carborundum" doit être la plus homogène possible, c'est pourquoi le carborundum (SiC) utilisé pour diluer le catalyseur a un diamètre proche de celui des grains de catalyseurs pour éviter les phénomènes de ségrégation. Dans le test C, le catalyseur a été broyé et tamisé, seuls les grains ayant un diamètre compris entre 0.08 cm et 0.11 cm ont été conservés. Dans les tests A et B, le catalyseur a été utilisé sous sa forme non broyée (sphères de diamètre moyen de 3 mm). L'unité pilote utilisée pour réaliser ces différents tests est composée d'un réacteur isotherme à écoulement ascendant suivi d'un séparateur gaz-liquide et d'une colonne de stripping à l'hydrogène.

L'unité de référence du catalyseur choisie est une unité de poids, les trois tests ont donc été

menés à PPH constante ($PPH = \frac{\text{Débit massique de charge}}{\text{Masse de catalyseur}}$).

Le détail des chargements et des conditions opératoires des tests sont résumés dans le Tableau A-1.

Les tests A et B ont été menés à iso-PPH, avec un catalyseur de même diamètre moyen. Cependant, dans le second test il a été utilisé deux fois moins de catalyseur c'est-à-dire que le

débit massique de charge et les vitesses spatiales ont été divisés par 2, toutes choses égales par ailleurs. La comparaison des résultats des deux tests permettra de conclure sur les phénomènes de diffusion externe.

Les tests B et C ont été effectués avec la même masse de catalyseur, sans que les vitesses spatiales soient fondamentalement modifiées. La seule différence entre ces deux tests est donc la taille du diamètre moyen des billes de catalyseur. Ces deux tests permettront ainsi de conclure sur la présence ou non de diffusion interne.

Tableau A-1: Conditions opératoires des différents tests

Nom du test	A	B	C
Catalyseur	49.8 g non dilué	24.8 g dilué	24.8 g dilué et broyé
$d_{\text{moyen catalyseur}}$ (mm)	3.2		0.95
Carborundum SiC	-	oui	oui
$d_{\text{moyen carborundum}}$ (mm)	-	2	1.2
Hauteur de lit (cm)	55		
Volume du lit (cm ³)	100		
Charge utilisée	Essence de FCC		
Pression (bars)	20		
Température (°C)	240-250-260-270		
PPH (h ⁻¹)	6.25		
H ₂ /HC (L _{std} /L _{15°C})	360		
Teneur en soufre de la charge	400		

A.3 Résultats

A.3.1 Activités hydrodésulfurante et hydrogénante.

En début de chaque expérimentation, le catalyseur a été stabilisé pendant une centaine d'heures avant d'effectuer le premier bilan. A chaque changement de conditions opératoires, une période de stabilisation variant de 3 à 4 jours a été respectée. La Figure A-5 présente le suivi de la teneur en soufre au cours des tests.

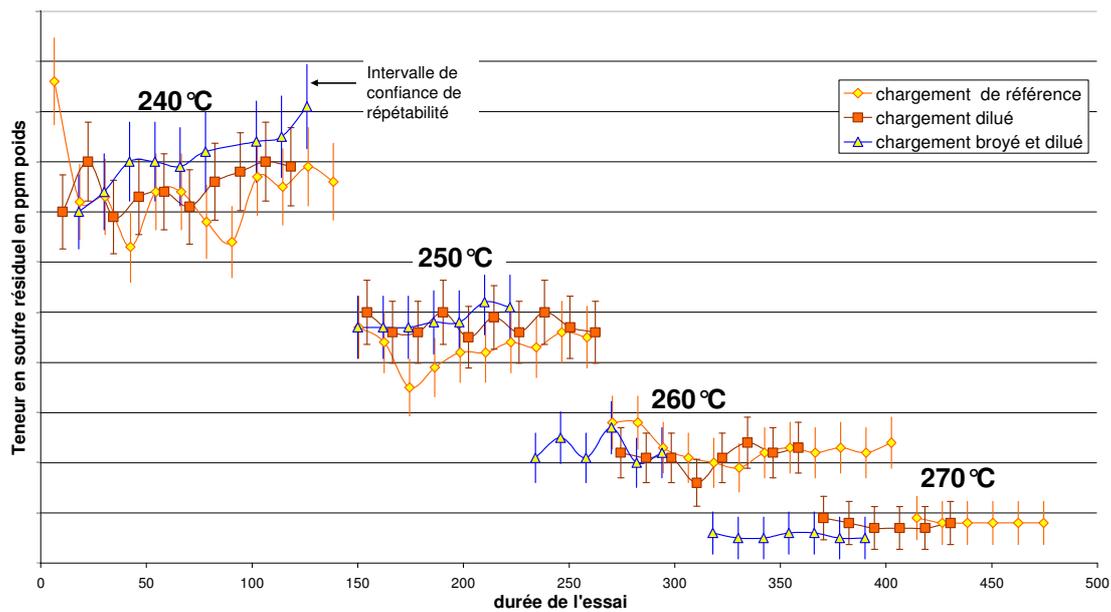


Figure A-5: Évolution de la teneur en soufre au cours des différents tests

Le Tableau A-2 rassemble les principaux résultats obtenus lors des trois tests après stabilisation de chaque point: teneur en soufre (S), teneur en mercaptans (RSH), teneur en oléfines, taux d'hydrogénation (% HYD) et le taux de désulfuration (% HDS). Les activités (définies par les taux de réaction) observées en hydrodésulfuration et en hydrogénation des oléfines, pour les trois chargements sont tout à fait comparables.

Tableau A-2: Principaux résultats

test	T (°C)	S (ppm)	RSH(ppm)	Oléfines (% wt)
A	240	90	29	23.6
B		90	29	22.3
C		98	30	20.4
A	250	62	23	22.5
B		64	22	21.6
C		61	26	19.6
A	260	36	19	21
B		33	17	19.9
C		31	19	18.3
A	270	20	15	19.1
B		19	16	18.1
C		16	12	16.3

A.3.2 Sélectivité

Aucune différence de sélectivité HDS/HYD n'a été observée entre les différents types de chargement. Seul un changement de température d'HDS a une influence sur la sélectivité (Figure A-6). Cela indique que s'il y a un problème de limitations diffusionnelles, il affecte de la même façon les deux familles de réactions.

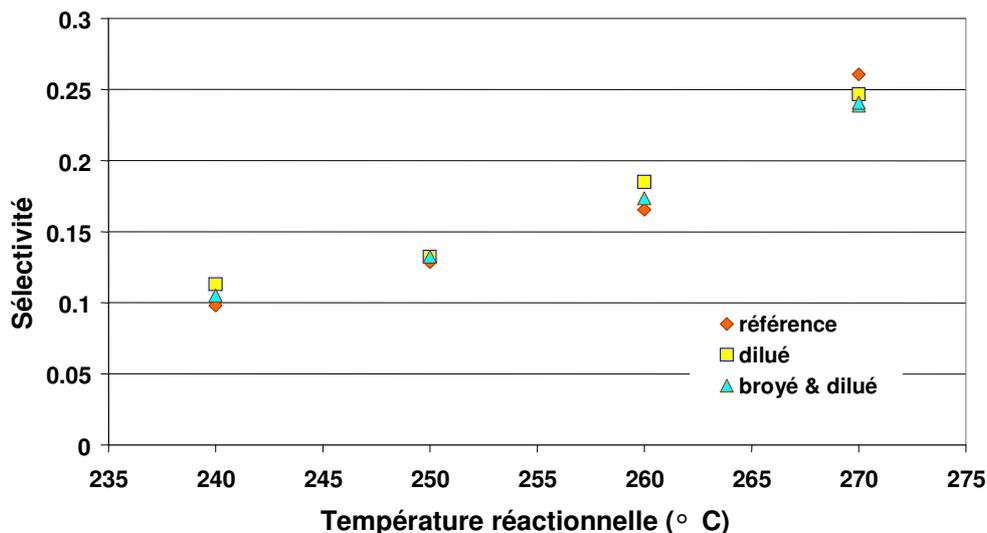


Figure A-6: Évolution de la sélectivité en fonction du type de chargement et de la température réactionnelle.

A.3.3 Recombinaison des oléfines avec l'hydrogène sulfuré

Lors de la désulfuration des produits soufrés, il y a formation d'hydrogène sulfuré qui est susceptible de réagir avec les oléfines du milieu pour former des mercaptans et empêcher ainsi une désulfuration profonde.

La Figure A-6 présente la teneur en mercaptans en fonction de la teneur en soufre total dans les effluents pour les trois chargements. Plus la teneur en soufre résiduel est faible, plus la part des mercaptans est importante. Compte tenu de la précision expérimentale, la teneur en mercaptans est la même pour les trois chargements à température donnée.

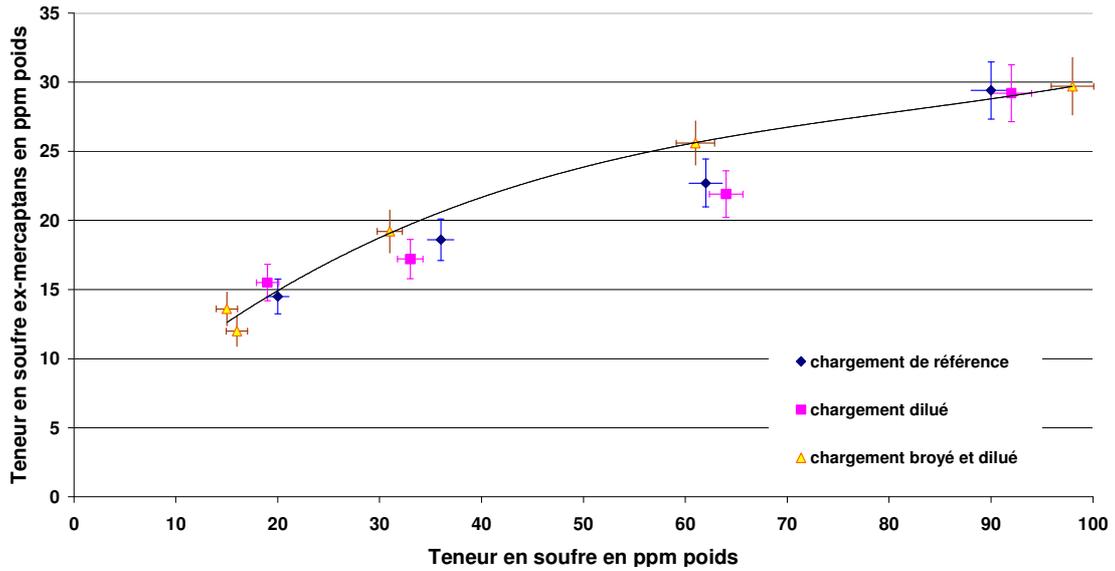


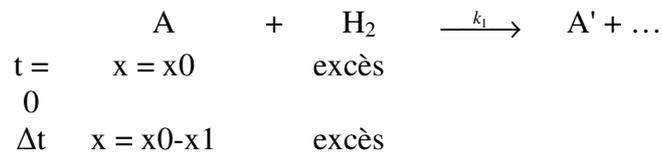
Figure A-7: Teneur en mercaptans dans le soufre résiduel

A.4 Exploitation des résultats expérimentaux

A.4.1 Calcul des énergies d'activation

Grâce aux données expérimentales, il a été possible d'accéder à la valeur des énergies d'activations apparentes ("Ea_{HDS}" et "Ea_{HYD}" pour les réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation), en posant comme hypothèse que l'ordre apparent par rapport aux composés soufrés et aux oléfines était de 1 et qu'il y avait dégénérescence d'ordre pour l'hydrogène (ce composé étant en fort excès)

Soit A les composés soufrés ou oléfiniques qui réagissent avec l'hydrogène lors d'une hydrodésulfuration ou d'une hydrogénation selon la molécule de départ:



On peut alors écrire la vitesse de disparition de la molécule A, notée r₁, sous la forme:

$$r_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [H_2]$$

En posant $[A] = x$, $[H_2] = C = \text{constante}$ et $k_1 = K \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$ on obtient alors:

$$-\frac{dx}{dt} = K \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \cdot x \cdot C$$

Après intégration: $\ln\left(\frac{x_0 - x_1}{x_0}\right) = -K' \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \cdot \Delta t + K''$ avec K' et K'' constantes

Finalement, on obtient la valeur de l'énergie d'activation grâce à la formule suivante, en po-

sant $\frac{x_1}{x_0} = HDS$:

$$\ln(-\ln(1 - HDS)) = \frac{-Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} + K''' \text{ avec } K''' = \text{constante}$$

Il suffit de tracer $\ln(-\ln(1 - HDS)) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour avoir la valeur des énergies d'activation

(Figure A-8, Figure A-9).

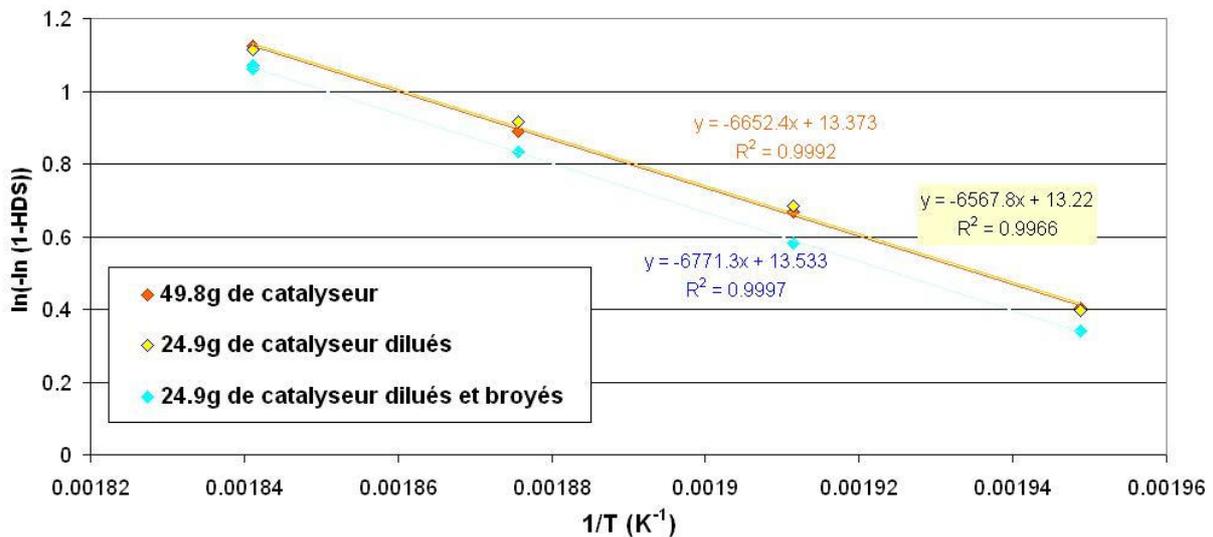


Figure A-8: Calcul de l'énergie d'activation apparente en hydrodésulfuration

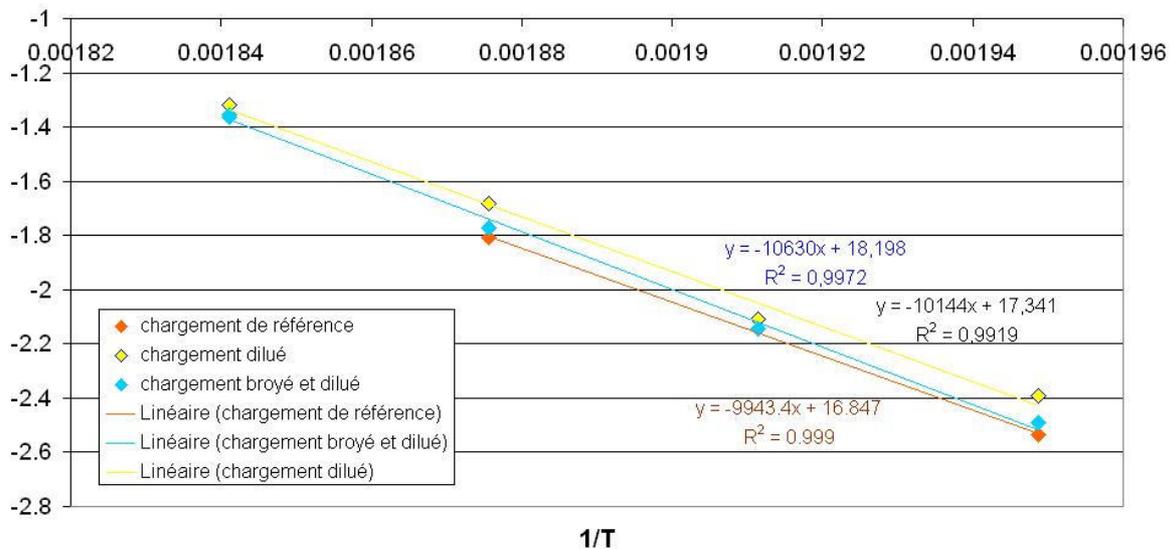


Figure A-9: Calcul de l'énergie d'activation apparente en hydrogénation

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau A-3 :

Tableau A-3: Energies d'activations apparentes

	Chargement de référence	Chargement dilué	Chargement dilué & broyé
Ea _{HDS} (kJ/mol)	55	55	55
Ea _{HYDO} (kJ/mol)	83	84	88

Le Tableau 3- 1 montre qu'il n'y a pas de variation des énergies d'activation apparentes avec le chargement. L'énergie d'activation de l'hydrogénation est supérieure à l'énergie d'activation apparente de l'hydrodésulfuration, c'est pourquoi lorsqu'on augmente la température, on favorise de plus en plus l'hydrogénation.

En observant les différentes valeurs obtenues, il est possible de tirer une conclusion sur les phénomènes de limitation diffusionnelle. D'après la littérature [118, 126], en cas de limitation externe l'énergie d'activation est très faible (inférieure à 20 kJ/mol d'après l'auteur). De plus en cas de limitation diffusionnelle interne, l'énergie d'activation observée est de l'ordre de $E_a/2$.

En cas de problème de limitation diffusionnelle externe, le chargement dilué aurait du présenter des énergies d'activation beaucoup plus faibles ($< 20\text{kJ/mol}$) au lieu de cela l'énergie d'activation apparente en HDS est de 55kJ/mol et celle en HYDO est de 84 KJ/mol .

Si des problèmes de limitation diffusionnelle interne avaient été présents, les valeurs des énergies d'activation du chargement dilué & broyé auraient été bien supérieure à celle du chargement dilué. Or les résultats obtenus écartent tout problème de limitation diffusionnelle interne.

Les résultats rassemblés dans le Tableau A-3 tendent donc à prouver qu'aucun phénomène de limitation diffusionnelle n'est observé, puisque toutes les énergies d'activation d'hydrodésulfuration et de l'hydrogénation des oléfines sont du même ordre de grandeur.

A.4.2 Calcul du critère de Weisz

D'un point de vue théorique, le calcul du module de Thiele noté Φ permet de prédire le régime de fonctionnement du grain de catalyseur. Ce critère adimensionnel est défini par l'expression suivante:

$$\Phi = \frac{d_p^2 \cdot \rho_g \cdot V}{4 D_e C_h}$$

V: vitesse par gramme de catalyseur

d_p : diamètre moyen d'un grain de catalyseur

ρ_g : masse spécifique du grain de catalyseur

D_e : coefficient de diffusivité effective

C_h : concentration en réactif dans la phase homogène

L'inconvénient du module de Thiele est que sa définition fait appel à des grandeurs dont nous ne disposons pas, rendant très difficile son calcul. Pour contourner ce problème, Weisz a proposé un critère modifié entièrement fondé sur des grandeurs observables:

$$\phi_s' = \frac{\bar{r} \cdot L^2}{D_e C_s}$$

\bar{r} : vitesse réactionnelle apparente (mol/s)

L: grandeur caractéristique du catalyseur (m), pour les sphères: $L = \frac{d_p}{6}$

Cs: concentration du réactif en surface du catalyseur: $C_s = \frac{P.V.(1-\rho_e)}{R.T}$ (ρ_e : porosité externe)

Les conditions opératoires ont été choisi de telle sorte à n'avoir qu'une seule phase gazeuse. Le calcul de la diffusivité effective D_e passe donc par le calcul du libre parcours moyen noté "l" du gaz.

$$l = \frac{R.T}{\pi \sqrt{2} P N \sigma^2}$$

N: Nombre d'Avogadro

σ : diamètre moyen des molécules (m)

P: pression (Pa)

δ : diamètre moyen des pores

si $l \ll \delta$, D s'identifie à la diffusivité moléculaire,

si $l \gg \delta$, D s'identifie à la diffusivité de Knudsen D_k :

$$D_k = \frac{1}{3} \delta \sqrt{\frac{R T}{\pi M}} = 1.534 \delta \sqrt{\frac{T}{M}}$$

M: masse molaire du constituant gazeux (kg/mol)

Application numérique:

P = 20 bar

M = 109.5 g/mol

T = [240;270°C]

$d_p = 0.32$ cm

$$l \approx 1 \text{ Å}$$

$$1 - p_e = 0.74$$

$$V_{\text{cata}} = 100 \text{ cm}^3$$

$$l \approx 1 \text{ Å}$$

$$88.85 < l < 93.85 \text{ Å}$$

$$l \gg \delta$$

Donc on peut poser l'hypothèse que $D_e = D_k$

T (°C)	De (~Dk) (m ² /s)	Φ_s
240	1.05012E-07	2.15E-04
250	1.06031E-07	2.17E-04
260	1.07039E-07	2.19E-04
270	1.08038E-07	2.21E-04

Les valeurs numériques du critère de Weisz obtenues sont largement inférieures à 1, ce qui prédit un régime chimique au sein du réacteur.

A.5 Conclusions

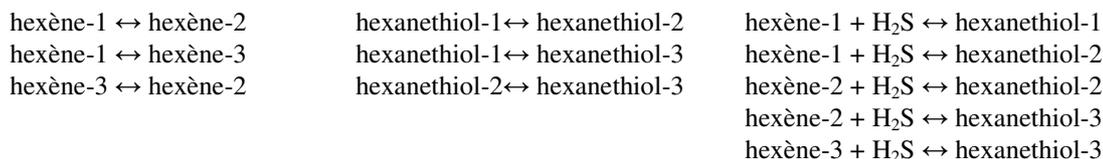
Les différents résultats obtenus permettent de conclure qu'aucun problème de limitation diffusionnelle n'est constaté. Les réactions se déroulent en régime chimique et non diffusionnel.

Annexe B: Description de l'équilibre thermodynamique entre les oléfines et les mercaptans

La thermodynamique permet de prévoir le sens dans lequel un système soumis à des conditions données peut évoluer et dire si une réaction est possible ou non.

Le système réactionnel étudié au cours de ce travail est complètement en phase gaz, et l'hypothèse de gaz parfait est posée.

Les réactions en jeu sont l'isomérisation de l'hexène-1 en hexène-2 et -3 et la recombinaison des hexènes avec l'hydrogène sulfuré, ce qui conduit au réseau réactionnel suivant :



Pour chaque réaction, on peut définir une constante d'équilibre de la réaction, notée K_e . Cette grandeur ne dépend que de la température et peut se calculer par la relation:

$$K_e = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ(T)}{R.T}\right)$$

$\Delta G^\circ(T)$ est l'enthalpie de Gibbs de la réaction menée à la température T par rapport aux conditions standard, cette grandeur est elle-même calculée par la relation:

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta_R H(T) - T.\Delta_R S(T)$$

$\Delta_R H(T)$ et $\Delta_R S(T)$ sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de la réaction à la température T .

Pour une réaction de type $A + B \leftrightarrow C + D$, on calcule les enthalpie et entropie de réaction par les formules suivantes:

$$\Delta_R H(T) = \Delta_f H_C(T) + \Delta_f H_D(T) - \Delta_f H_A(T) - \Delta_f H_B(T)$$

$$\Delta_R S(T) = \Delta S_C(T) + \Delta S_D(T) - \Delta S_A(T) - \Delta S_B(T)$$

Pour l'espèce i $\Delta_f H_i(T)$ représente son enthalpie de formation à la température T et $\Delta S_i(T)$ son accroissement d'entropie, obtenues par les expressions suivantes:

$$\Delta_f H_i(T) = \Delta_f H_i(T_0) + \int_{T_0}^T C_{p_i}(T).dT$$

$$\Delta S_i(T) = S_i(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_{p_i}(T)}{T}.dT$$

L'enthalpie standard de formation du composé i , $\Delta_f H_i(T_0)$, l'entropie standard $S_i(T_0)$ sont des grandeurs tabulées alors que les capacités calorifiques C_{p_i} sont soit tabulées, soit données par des développements en fonction de T .

Les valeurs de K_e obtenues grâce aux données de la base thermodynamique DIPPR et aux handbooks [114] sont fournis dans les tableaux ci-dessous:

T (°C)	hexène-1<=> hexène-2-cis	hexène-1<=> hexène-2-trans	hexène-1<=> hexène-3-cis	hexène-1<=> hexène-3-trans
10	106.49	98.02	6.23	0.65
45	80.66	71.98	5.65	0.64
80	65.10	58.19	5.18	0.62
115	53.96	49.49	4.71	0.61
150	45.01	43.10	4.19	0.44
185	37.40	37.87	3.66	0.41
220	30.86	33.29	3.12	0.38
255	25.27	29.21	2.62	0.36
290	20.58	25.54	2.18	0.35
325	16.70	22.27	1.79	0.35
360	13.54	19.39	1.47	0.37
395	10.99	16.88	1.21	0.32

Annexe B: Calculs des constantes d'équilibre thermodynamique

T (°C)	hexène-2-trans <=> hexène-2-cis	hexène-2-trans <=> hexène-3-cis	hexène-2-trans <=> hexène-3-trans	hexène-3-trans <=> hexène-3-cis	hexène-2-cis <=> hexène-3-cis
10	1.09	0.06	0.65	0.10	0.06
45	1.12	0.08	0.64	0.13	0.07
80	1.12	0.09	0.62	0.17	0.08
115	1.09	0.10	0.61	0.20	0.09
150	1.04	0.10	0.44	0.22	0.09
185	0.99	0.10	0.41	0.24	0.10
220	0.93	0.09	0.38	0.24	0.10
255	0.87	0.09	0.36	0.25	0.10
290	0.81	0.09	0.35	0.24	0.11
325	0.75	0.08	0.35	0.24	0.11
360	0.70	0.08	0.37	0.23	0.11
395	0.65	0.07	0.32	0.22	0.11

T (°C)	hexène-1+ H ₂ S <=> hexanethiol-1	hexène-1+ H ₂ S <=> hexanethiol-2	hexène-3-cis+ H ₂ S <=> hexanethiol-3	hexène-3-trans+ H ₂ S <=> hexanethiol-3
10	2.04E+05	6.04E+06	9.68E+05	9.48E+04
45	9.01E+03	1.69E+05	3.00E+04	4.03E+03
80	7.08E+02	9.25E+03	1.78E+03	3.02E+02
115	8.40E+01	8.15E+02	1.73E+02	3.43E+01
150	1.35E+01	1.02E+02	2.44E+01	5.38E+00
185	2.75E+00	1.68E+01	4.60E+00	1.09E+00
220	6.72E-01	3.44E+00	1.10E+00	2.69E-01
255	1.92E-01	8.38E-01	3.19E-01	7.87E-02
290	6.20E-02	2.36E-01	1.08E-01	2.65E-02
325	2.24E-02	7.55E-02	4.21E-02	1.01E-02
360	8.85E-03	2.68E-02	1.82E-02	4.22E-03
395	3.81E-03	1.05E-02	8.69E-03	1.94E-03

T (°C)	hexène-2-cis+ H ₂ S <=> hexanethiol-2	hexène-2-trans+ H ₂ S <=> hexanethiol-2	hexène-2-cis+ H ₂ S <=> hexanethiol-3	hexène-2-trans+ H ₂ S <=> hexanethiol-3
10	5.67E+04	6.16E+04	5.67E+04	6.16E+04
45	2.10E+03	2.35E+03	2.10E+03	2.35E+03
80	1.42E+02	1.59E+02	1.42E+02	1.59E+02
115	1.51E+01	1.65E+01	1.51E+01	1.65E+01
150	2.27E+00	2.37E+00	2.27E+00	2.37E+00
185	4.50E-01	4.44E-01	4.50E-01	4.44E-01
220	1.11E-01	1.03E-01	1.11E-01	1.03E-01
255	3.32E-02	2.87E-02	3.32E-02	2.87E-02
290	1.15E-02	9.25E-03	1.15E-02	9.25E-03
325	4.52E-03	3.39E-03	4.52E-03	3.39E-03
360	1.98E-03	1.38E-03	1.98E-03	1.38E-03
395	9.53E-04	6.21E-04	9.53E-04	6.21E-04

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] World Energy Outlook 2006, "www.iea.org", 2006. IEA.
- [2] ENSPM-FI, "Formation", 2008.
- [3] A. K. Rhodes, "U.S. refiners make complex-model RFG as they prepare for next hurdle", *Oil and Gas Journal*, vol. 96, n°1, p. 22-27, 1998.
- [4] C. Song, "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel", *Catal Today*, vol. 86, n°1-4, p. 211-263, 2003.
- [5] S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, "Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline. 3. Selective catalytic cracked gasoline hydrodesulfurization on the Co-Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst modified by coking pretreatment", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 37, n°5, p. 1748-1754, 1998.
- [6] J. A. Valla, A. A. Lappas, I. A. Vasalos, C. W. Kuehler, N. J. Gudde, "Feed and process effects on the in situ reduction of sulfur in FCC gasoline", *Applied Catalysis A-General*, vol. 276, n°1-2, p. 75-87, 2004.
- [7] J. A. Valla, A. A. Lappas, I. A. Vasalos, "Catalytic cracking of thiophene and benzothiophene: Mechanism and kinetics", *Applied Catalysis A-General*, vol. 297, n°1, p. 90-101, 2006.
- [8] I. V. Babich and J. A. Moulijn, "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review", *Fuel*, vol. 82, n°6, p. 607-631, 2003.
- [9] E. Ito and J. A. R. Van Veen, "On novel processes for removing sulphur from refinery streams", *Catal Today*, vol. 116, n°4, p. 446-460, 2006.
- [10] S. Brunet, D. Mey, G. Pérot, C. Bouchy, F. Diehl, "On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: A review", *Appl Catal A Gen*, vol. 278, n°2, p. 143-172, 2005.
- [11] J. P. Wauquier, "Pétrole brut, Produits pétroliers, Schémas de fabrication", ed. Editions Technip, 1994.
- [12] Topsoe, H., Clausen, B. S., and Massoth F.E., "Hydrotreating catalysis", Science and Technology", 1996. Berlin, Springer-Verlag.
- [13] N.H.Sweed , R.Demmin, and H.Ryu, "Low Sulfur Technology", Hydrocarbon engineering, vol. 2002.
- [14] EXOMER Technology, http://www.merichem.com/products_services/refining_technology/product_literature/pdfs/ExomerTechnicalBulletin.pdf, 2008.
- [15] Rock, K. L., "AIChE Spring National Meeting, Ultra low sulfur gasoline via catalytic distillation", 10-3-2002.
- [16] Marchal-George, N., Picard, F., and Uzio, D., "Procédé de production d'hydrocarbures à faible teneur en soufre et en mercaptans", n°US Patent 20030217951, 2002.

- [17] R. Prins, V. H. J. De Beer, G. A. Somorjai, "Structure and function of the catalyst and the promoter in Co - Mo hydrodesulfurization catalysts", *Catalysis reviews*, vol. 31, n°1-2, p. 1-41, 1989.
- [18] J. V. Lauritsen et al., "Atomic-scale structure of Co-Mo-S nanoclusters in hydrotreating catalysts", *Journal of Catalysis*, vol. 197, n°1, p. 1-5, 2001.
- [19] J. Bachelier, Tilliette M.J., Duchet J.C., Cornet D., "Surface properties of sulfided Mo/Al₂O₃ Catalysts", *Journal of Catalysis*, vol. 76, n°2, p. 300-315, 1982.
- [20] S. Kasztelan, "Thèse de l'université des sciences et techniques de Lille", 1991
- [21] K. I. Tanaka and T. Okuhara, "Molecular mechanisms of catalytic isomerization and hydrogen exchange of olefins over the MoS₂ single crystal catalysts: Regulation of catalytic processes by the conformation of active sites", *Journal of Catalysis*, vol. 78, n°1, p. 155-164, 1982.
- [22] F. Dumeignil et al., "Description of coordinatively unsaturated sites regeneration over MoS₂-based HDS catalysts using S-35 experiments combined with computer simulations", *Applied Catalysis A-General*, vol. 289, n°1, p. 51-58, 2005.
- [23] M. Breysse, E. Furimsky, S. Kasztelan, M. Lacroix, G. Perot, "Hydrogen activation by transition metal sulfides", *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, vol. 44, n°4, p. 651-735, 2002.
- [24] M. Daage and R. R. Chianelli, "Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts - the Rim-Edge Model", *Journal of Catalysis*, vol. 149, n°2, p. 414-427, 1994.
- [25] P. Da Silva, "Influence de la taille des particules de MoS₂ supportées sur alumine sur l'activité et la sélectivité des réactions de l'hydrotraitement", thèse de l'université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1998
- [26] E. J. M. Hensen et al., "The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS₂ particles", *Journal of Catalysis*, vol. 199, n°2, p. 224-235, 2001.
- [27] M. Zdrzil, "Effect of reaction conditions, transition metal and synergism on selectivity in hydrotreatment", *Bulletin des sociétés chimiques belges*, vol. 100, n°11-12, p. 769-780, 1991.
- [28] J. T. Miller, W. J. Reagan, J. A. Kaduk, C. L. Marshall, A. J. Kropf, "Selective Hydrodesulfurization of FCC Naphtha with Supported MoS₂ Catalysts: The Role of Cobalt", *Journal of Catalysis*, vol. 193, n°1, p. 123-131, 2000.
- [29] R. Benbelkacem and C. Bouchy, "Production catalytique d'essence propre: impact du support sur les propriétés catalytiques du sulfure de molybdène" , 2005
- [30] M. Brémaud, L. Vivier, G. Pérot, V. Harlé, C. Bouchy, "Hydrogenation of olefins over hydrotreating catalysts: Promotion effect on the activity and on the involvement of H₂S in the reaction", *Appl Catal A Gen*, vol. 289, n°1, p. 44-50, 2005.

- [31] B. Delmon, "New Technical Challenges and Recent Advances in Hydrotreatment Catalysis - A Critical Updating Review", *Catalysis Letters*, vol. 22, n°1-2, p. 1-32, 1993.
- [32] S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, "Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline .2. The difference between HDS active site and olefin hydrogenation active site", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 36, n°12, p. 5110-5117, 1997.
- [33] T. Homma, M. Echard, J. Leglise, "Investigation of CoNiMo/Al₂O₃ catalysts: Relationship between H₂S adsorption and HDS activity", *Catal Today*, vol. 106, n°1-4, p. 238-242, 2005.
- [34] A. Daudin, S. Brunet, G. Perot, P. Raybaud, C. Bouchy, "Transformation of a model FCC gasoline olefin over transition monometallic sulfide catalysts", *Journal of Catalysis*, vol. 248, n°1, p. 111-119, 2007.
- [35] A. Daudin, "Propriétés désulfurantes et hydrogénantes de divers sulfures de métaux de transition pour la transformation d'une charge modèle représentative d'une essence de FCC", *PhD thesis, University of Poitiers*, vol. 2006.
- [36] H. Topsøe et al., "The Bond-Energy Model for Hydrotreating Reactions - Theoretical and Experimental Aspects", *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, vol. 104, n°4-5, p. 283-291, 1995.
- [37] H. Topsøe and B. S. Clausen, "Importance of Co-Mo-S type structures in hydrodesulfurization", *Catalysis reviews*, vol. 26, n°3-4, p. 395-420, 1984.
- [38] S. M. A. M. Bouwens et al., "On the structural differences between alumina-supported CoMoS type I and alumina-, silica-, and carbon-supported CoMoS type II phases studied by XAFS, MES, and XPS", *Journal of Catalysis*, vol. 146, p. 375-393, 1994.
- [39] H. Topsøe, "The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts", *Applied Catalysis A-General*, vol. 322, p. 3-8, 2007.
- [40] Y. W. Li and B. Delmon, "Modelling of hydrotreating catalysis based on the remote control: HYD and HDS", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 127, n°1-3, p. 163-190, 1997.
- [41] M. Vrinat et al., "New trends in the concept of catalytic sites over sulfide catalysts", *Catal Today*, vol. 107-08, p. 570-577, 2005.
- [42] M. L. Vrinat, "Kinetics of the hydrodesulfurization process-a review", *Applied Catalysis*, vol. 6, n°2, p. 137-158, 1983.
- [43] Lee H.C. and Butt J.B., "Kinetics of the desulfurization of thiophene: Reactions of thiophene and butene", *Journal of Catalysis*, vol. 49, p. 320-331, 1977.
- [44] C. N. Satterfield and G. W. Roberts, "Kinetics of thiophene hydrogenolysis on a cobalt molybdate catalyst", *AIChE Journal*, vol. 14, n°1, p. 159-164, 1968.

- [45] G. F. Froment, "Modeling in the development of hydrotreatment processes", *Catal Today*, vol. 98, n°1-2, p. 43-54, 2004.
- [46] R. C. Pille, C. Y. Yu, G. F. Froment, "Kinetic-Study of the Hydrogen-Sulfide Effect in the Conversion of Thiophene on Supported Co-Mo Catalysts", *Journal of molecular catalysis*, vol. 94, n°3, p. 369-387, 1994.
- [47] F. Besenbacher et al., "Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects", *Catal Today*, vol. 130, n°1, p. 86-96, 2008.
- [48] P. G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsoe, J. K. Norskov, "The hydrogenation and direct desulfurization reaction pathway in thiophene hydrodesulfurization over MoS₂ catalysts at realistic conditions: A density functional study", *Journal of Catalysis*, vol. 248, n°2, p. 188-203, 2007.
- [49] S. Brunet, D. Mey, G. Perot, F. Diehl, "Catalytic deep HDS of model FCC feed over a CoMo/Al₂O₃ catalyst modified by potassium", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, vol. 225, n°1, p. U846, 2003.
- [50] D. Mey et al., "HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/Al₂O₃ catalyst: Effect of the addition of potassium", *Journal of Catalysis*, vol. 227, n°2, p. 436-447, 2004.
- [51] R. Y. Zhao, C. L. Yin, C. G. Liu, "Selective HDS catalysts for FCC gasoline with oxides from hydrotalcite-like compounds as supports", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, vol. 221, n°1, p. U222-U223, 2001.
- [52] R. Y. Zhao, C. L. Yin, C. G. Liu, "Selective catalysts for FCC gasoline hydrodesulfurization using mixed oxide gained from hydrotalcite as supports", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, vol. 224, n°1, p. U276, 2002.
- [53] D. Mey, "Hydrodésulfuration poussée des essences. Influence des propriétés acido-basiques des catalyseurs sur la sélectivité en HDS par rapport à l'hydrogénation des oléfines", thèse de l'université de Poitiers, 2002
- [54] D. Mey, S. Brunet, G. Perot, F. Diehl, "Catalytic deep HDS of model FCC feed over a CoMo/Al₂O₃ catalyst modified by potassium", *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.*, vol. 48, n°1, p. 44-45, 2003.
- [55] R. Y. Zhao, C. L. Yin, H. J. Zhao, X. F. Dong, C. G. Liu, "Modified CoMoHDS catalysts with minimum octane loss in FCC gasoline HDS process", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, vol. 223, p. C6, 2002.
- [56] R. Y. Zhao, C. L. Yin, H. J. Zhao, C. G. Liu, "Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline", *Fuel Processing Technology*, vol. 81, n°3, p. 201-209, 2003.
- [57] J. S. Choi, C. Petit-Clair, D. Uzio, "Modification de la surface des catalyseurs sulfurés par chimie organométallique de surface. Influence de la sélectivité hydrodésulfuration/hydrogénation des oléfines", 2003

- [58] Colgan, J. D. and Chonitz, N., ", n°U.S. Patent 3,287,280, 1966.
- [59] Haresnape, J. N. and Morris, J. E., ", n°British Patent 701217, 1953.
- [60] S. M. A. M. Bouwens, J. P. R. Vissers, V. H. J. De Beer, R. Prins, "Phosphorous poisoning of Molybdenum sulfide hydrodesulfurization catalysts supported on Carbon and Alumina", *Journal of Catalysis*, vol. 112, n°2, p. 401-410, 1988.
- [61] S. M. A. M. Bouwens, A. M. van der Kraan, V. H. J. De Beer, R. Prins, "The influence of phosphorus on the structure and hydrodesulfurization activity of sulfided Co and Co&z,sbnd;Mo catalysts supported on carbon and alumina", *Journal of Catalysis*, vol. 128, n°2, p. 559-568, 1991.
- [62] C. Glasson, C. Geantet, M. Lacroix, F. Labruyere, P. Dufresne, "Beneficial Effect of Carbon on Hydrotreating Catalysts", *Journal of Catalysis*, vol. 212, n°1, p. 76-85, 2002.
- [63] S. Hatanaka, "Hydrodesulfurization of selective catalytic cracked gasoline", *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 9, n°2, p. 87-93, 2005.
- [64] Uzio, D., Marchal-George N., Bouchy, C., and Picard, F., "Catalyseurs partiellement co-kés utilisables dans l'hydrotraitement des coupes contenant des composés soufrés et des oléfines", n°US Patent 20040226863, 2003.
- [65] Riley, K. L., Kaufman, J. L., Zaczepinski, S., Desai, P. H., and Mayo, S. W., "The development and application of RT-225 for selective cat naphta desulfurization (http://www.aeat-env.com/Sulphur_Review/Downloads/sr-AkzoNobel2.doc)", 2005.
- [66] Piquemal, J-Y., "Étude de l'hydrogénation des oléfines sur catalyseurs sulfures. Application à l'hydrodésulfuration des essences de FCC (Rapport interne IFP n°45417)", 1999.
- [67] Kawaguchi, Y., Dalla Lana, I. G., and Otto, F. D., "*Hydrodesulphurization of thiophene over a NiO-MoO3-Al2O3 catalyst*", *The Canadian Journal of chemical engineering*, vol. 56,
- [68] R. J. Angelici, "An overview of modeling studies in HDS, HDN and HDO catalysis", *Polyhedron*, vol. 16, n°18, p. 3073-3088, 1997.
- [69] P. Desikan and C. H. Amberg, "Catalytic hydrodesulphurization of thiophene. V. The hydrothiophenes. Selective poisoning and acidity of the catalyst surface", *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 42, 1964.
- [70] J. V. Lauritsen et al., "Hydrodesulfurization reaction pathways on MoS2 nanoclusters revealed by scanning tunneling microscopy", *Journal of Catalysis*, vol. 224, n°1, p. 94-106, 2004.
- [71] H. Farag et al., "Dual character of H2S as promoter and inhibitor for hydrodesulfurization of dibenzothiophene", *Catalysis Communications*, vol. 4, n°7, p. 321-326, 2003.

- [72] H. Farag, "A comparative assessment of the effect of H₂S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene over nanosize MoS₂- and CoMo-based Al₂O₃ catalysts", *Appl Catal A Gen*, vol. 331, p. 51-59, 2007.
- [73] A. Ishihara et al., "Inhibiting effect of H₂S on the DBT HDS activity of Ru-based catalysts--effect of the Cs addition", *Journal of Catalysis*, vol. 224, n°2, p. 243-251, 2004.
- [74] T. Kabe et al., "Effects of H₂S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts", *Appl Catal A Gen*, vol. 209, n°1-2, p. 237-247, 2001.
- [75] E. W. Qian, K. Otani, L. Li, A. Ishihara, T. Kabe, "Hydrodesulfurization and hydrogenation reactions on noble metal catalysts: Part II. Effect of partial pressure of hydrogen sulfide on sulfur behavior on alumina-supported platinum and palladium catalysts", *Journal of Catalysis*, vol. 221, n°2, p. 294-301, 2004.
- [76] V. Rabarihoela-Rakotovo, S. Brunet, G. Perot, F. Diehl, "Effect of H₂S partial pressure on the HDS of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided Ni-MoP/Al₂O₃ and CoMoP/Al₂O₃ catalysts", *Applied Catalysis A-General*, vol. 306, p. 34-44, 2006.
- [77] S. Kolboe, "*Can.J.Chem.*", vol. 47, p. 352, 1969.
- [78] M. Egorova and R. Prins, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/γ-Al₂O₃, CoMo/γ-Al₂O₃, and Mo/γ-Al₂O₃ catalysts", *Journal of Catalysis*, vol. 225, n°2, p. 417-427, 2004.
- [79] Guernelec N, "Les courbes volcan: une démarche prédictive en catalyse par les sulfures", thèse de l'université Claude Bernard-Lyon I, 2002
- [80] E. J. M. Hensen et al., "Periodic Trends in Hydrotreating Catalysis: Thiophene Hydrodesulfurization over Carbon-Supported 4d Transition Metal Sulfides", *Journal of Catalysis*, vol. 192, n°1, p. 98-107, 2000.
- [81] E. Olguin Orozco, "Catalyseurs sulfures supportés sur des oxydes à base de Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂: cinétique de l'hydrodésulfuration du thiophène et du dibenzothiophène", thèse de l'université Claude Bernard-Lyon I: 1997
- [82] N. Hermann, M. Brorson, H. Topsøe, "Activities of unsupported second transition series metal sulfides for hydrodesulfurization of sterically hindered 4,6-dimethyldibenzothiophene and of unsubstituted dibenzothiophene", *Catalysis Letters*, vol. 65, n°4, p. 169-174, 2000.
- [83] A. Logadottir et al., "A density functional study of inhibition of the HDS hydrogenation pathway by pyridine, benzene, and H₂S on MoS₂-based catalysts", *Catal Today*, vol. 111, n°1-2, p. 44-51, 2006.
- [84] E. J. M. Hensen, D. G. Poduval, J. A. R. Van Veen, "Promotion of thiophene hydrodesulfurization by ammonia over amorphous-silica-alumina-supported CoMo and NiMo sulfides", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, n°12, p. 4202-4211, 2007.

- [85] V. Rabarihoela-Rakotovao, S. Brunet, G. Berhault, G. Perot, F. Diehl, "Effect of acridine and of octahydroacridine on the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene catalyzed by sulfided NiMoP/Al₂O₃", *Appl Catal A Gen*, vol. 267, n°1-2, p. 17-25, 2004.
- [86] C. Kwak, J. J. Lee, J. S. Bae, S. H. Moon, "Poisoning effect of nitrogen compounds on the performance of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene, and 4,6-dimethyldibenzothiophene", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 35, n°1, p. 59-68, 2001.
- [87] U. T. Turaga, X. Ma, C. Song, "Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Al₂O₃- and MCM-41-supported Co-Mo sulfide catalysts", *Catal Today*, vol. 86, n°1-4, p. 265-275, 2003.
- [88] A. Niquille-Rothlisberger and R. Prins, "Influence of nitrogen-containing components on the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pt, Pd, and Pt-Pd on alumina catalysts", *Topics in Catalysis*, vol. 46, n°1-2, p. 65-78, 2007.
- [89] A. Niquille-Rothlisberger and R. Prins, "Influence of nitrogen-containing compounds on the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pt, Pd, and Pt-Pd on amorphous silica-alumina catalysts", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, n°12, p. 4124-4133, 2007.
- [90] R. Prins et al., "Mechanisms of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation", *Catal Today*, vol. 111, n°1-2, p. 84-93, 2006.
- [91] M. Egorova and R. Prins, "Mutual influence of the HDS of dibenzothiophene and HDN of 2-methylpyridine", *Journal of Catalysis*, vol. 221, n°1, p. 11-19, 2004.
- [92] G. C. Laredo, J. A. De los Reyes, J. L. Cano, J. J. Castillo, "Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene", *Applied Catalysis A-General*, vol. 207, n°1-2, p. 103-112, 2001.
- [93] C. N. Satterfield, M. Modell, J. A. WILKENS, "Simultaneous catalytic hydrodenitrogenation of pyridine and hydrodesulfurization of thiophene", *Ind.Eng.Chem.Process.Des.Dev.*, vol. 19, p. 154-160, 1980.
- [94] V. La Vopa and C. N. Satterfield, "Poisoning of thiophene hydrodesulfurization by nitrogen compounds", *Journal of Catalysis*, vol. 110, n°2, p. 375-387, 1988.
- [95] S. Brunet, D. Mey, G. Perot, F. Diehl, S. Kasztelan, "Catalytic deep HDS of model molecules contained in FCC gasoline over CoMo/Al₂O₃ catalyst", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, vol. 223, n°1, p. C8, 2002.
- [96] M. Toba, Y. Miki, T. Matsui, M. Harada, Y. Yoshimura, "Reactivity of olefins in the hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo sulfide catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 70, n°1-4, p. 542-547, 2007.
- [97] NPRA Q&A and Technology Forum: Answer Book, vol. p. 96, 2007. 9-10-2007.

- [98] A. Pinheiro, "Influence des composés oxygénés issus de la biomasse lignocellulosique et de leurs produits d'hydrodéoxygénation sur les cinétiques des réactions d'hydrotraitement de gazoles", thèse de l'université Université Claude Bernard Lyon I, 2008
- [99] Brignac, G. B., Touvelle, M. S., and Smiley, R. J., "Naphtha desulfurization with selectively suppressed hydrogenation", Exxon Mobil, ", n°US6893554, 17-5-2005.
- [100] Picard, F., Diehl, F., and Jolimaitre, E., "Procédé de désulfuration sélective des essences oléfiniques comprenant une étape de purification de l'hydrogène", IFP, ", n°EP1647590B1, 5-8-2005.
- [101] Ellis, E. S., Halbert, T. R., Brignac, G. B., Greeley, J. P., Demmin, R. A., and Lalain, T. A., "Low CO for increased naphtha desulfurization", Exxon Mobil, ", n°US2003/0221994, 4-12-2003.
- [102] N. Guernalec, T. Cseri, P. Raybaud, C. Geantet, M. Vrinat, "Influence of H₂S on the hydrogenation activity of relevant transition metal sulfides", *Catal Today*, vol. 98, n°1-2, p. 61-66, 2004.
- [103] J. Chen and Z. Ring, "HDS reactivities of dibenzothiophenic compounds in a LC-finer LGO and H₂S/NH₃ inhibition effect", *Fuel*, vol. 83, n°3, p. 305-313, 2004.
- [104] J. Ancheyta-Jurez, E. guilar-Rodriguez, D. Salazar-Sotelo, G. Betancourt-Rivera, G. Quiroz-Sosa, in *Studies in Surface Science and Catalysis Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions, Proceedings of the 2nd International Symposium/7th European Workshop*, B. Delmon, Ed. (Elsevier, 1999).
- [105] S. A. Giraldo, M. H. Pinzon, A. Centeno, "Behavior of catalysts with rhodium in simultaneous hydrodesulfurization and hydrogenation reactions", *Catal Today*, vol. 133-135, p. 239-243, 2008.
- [106] D. Perez-Martinez, S. A. Giraldo, A. Centeno, "Effects of the H₂S partial pressure on the performance of bimetallic noble-metal molybdenum catalysts in simultaneous hydrogenation and hydrodesulfurization reactions", *Appl Catal A Gen*, vol. 315, p. 35-43, 2006.
- [107] J. Herbert, V. Santes, M. T. Cortez, R. Zorate, L. Diaz, "Catalytic hydrotreating of heavy gasoil FCC feed over a NiMo/ γ -Al₂O₃-TiO₂ catalyst: Effect of hydrogen sulfide on the activity", *Catal Today*, vol. 107-108, p. 559-563, 2005.
- [108] Jacobs, P. W., Brignac, G. B., Halbert, T. R., Acharya, M., and Lalain, T. A., "Nitrogen removal from naphtha feedstreams to improve HDS versus olefin saturation selectivity", n°WO2005/037959, 28-4-2005.
- [109] M. Sau, K. Basak, U. Manna, M. Santra, R. P. Verma, "Effects of organic nitrogen compounds on hydrotreating and hydrocracking reactions", *Catal Today*, vol. 109, n°1-4, p. 112-119, 2005.
- [110] S. Hatanaka, O. Sadakane, H. Okazaki, "Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline - Selective catalytic cracked gasoline hydrodesulfurization using Co-Mo/ γ -Al₂O₃

- catalyst modified by pyridine", *Sekiyu Gakkaishi-Journal of the Japan Petroleum Institute*, vol. 44, n°1, p. 36-42, 2001.
- [111] L. Finot, "Modélisation cinétique de réactions test d'hydrotraitement sur catalyseurs cobalt-molybdène supportés sur alumine", thèse de l'université de Caen, 1999
- [112] S. Kasztelan and D. Guillaume, "Inhibiting Effect of H₂S on Toluene Hydrogenation Over A MoS₂ Al₂O₃ Catalyst", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 33, n°2, p. 203-210, 1994.
- [113] E. Olguin Orozco and M. Vrinat, "Kinetics of dibenzothiophene hydrodesulfurization over MoS₂ supported catalysts: modelization of the H₂S partial pressure effect", *Appl Catal A Gen*, vol. 170, n°2, p. 195-206, 1998.
- [114] "CRC, Handbook of Chemistry and Physics", ed. 78th Edition, 1998.
- [115] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, 2007.
- [116] A. Amirav and H. W. Jing, "Pulsed Flame Photometer Detector for Gas-Chromatography", *Analytical Chemistry*, vol. 67, n°18, p. 3305-3318, 1995.
- [117] S. Cheskis, E. Atar, A. Amirav, "Pulsed-Flame Photometer - A Novel Gas-Chromatography Detector", *Analytical Chemistry*, vol. 65, n°5, p. 539-555, 1993.
- [118] J. F. Le Page, "Catalyse de contact", ed. Technips, 1978.
- [119] G. Scacchi, M. Bouchy, J.-F. Foucaut, O. Zahra, "Cinétique et Catalyse", Lavoisier Tech & Doc, 1996.
- [120] R. Reid and J. Prausnitz, "The Properties of gases and liquids", ed. 4th, 1987.
- [121] L. E. Leonard and P. Kokayeff, "Thiol formation and conversion in FCC naphtha desulfurization", *ACS Div.Pet.Chem.Inc.Prepr.*, vol. 51, n°2, p. 362-367, 2006.
- [122] J. S. Choi et al., "Nature of active sites on sulfided CoMo/Al₂O₃ and its connection with catalyst selectivity in FCC gasoline hydrodesulfurization", *ACS Div.Fuel Chem.Prepr.*, vol. 49, n°2, p. 570-571, 2004.
- [123] P. Leflaive et al., "On the origin of sulfur impurities in fluid catalytic cracking gasoline - Reactivity of thiophene derivatives and of their possible precursors under FCC conditions", *Appl Catal A Gen*, vol. 227, n°1-2, p. 201-215, 2002.
- [124] S. Blanchin et al., "Kinetic modeling of the effect of H₂S and of NH₃ on toluene hydrogenation in the presence of a NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalyst. Discrimination between homolytic and heterolytic models", *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, n°48, p. 10860-10866, 2001.
- [125] L. Carballeira and I. Perez-Juste, "Influence of calculation level and effect of methylation on axial/equatorial equilibria in piperidines", *Journal of Computational Chemistry*, vol. 19, n°8, p. 961-976, 1998.

- [126] J. Villermaux, "Génie de la réaction chimique", 1998.
- [127] R. J. Berger, J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, "Catalyst performance testing: Radial and axial dispersion related to dilution in fixed-bed laboratory reactors", *Appl Catal A Gen*, vol. 227, n°1-2, p. 321-333, 2002.
- [128] D. Cornet, "Catalyse hétérogène J1 250", 1990.
- [129] J.-L. Houzelot, "Réacteurs chimiques polyphasés, Couplage réaction/diffusion J4 012", 1980.

RÉSUMÉ

Dans le contexte pétrolier d'une future mise sur le marché d'essences "zéro soufre", ce travail se propose de revisiter la problématique de l'hydrodésulfuration sélective des essences de FCC sur catalyseur CoMo/Al₂O₃, procédé ayant pour but de désulfurer au maximum cette coupe pétrolière tout en minimisant l'hydrogénation des oléfines. Pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu ainsi que de tenter de préciser le nombre de type de sites actifs présents sur le catalyseur, une approche expérimentale à l'aide de molécules modèles a été choisie afin d'étudier la cinétique des réactions d'HDS, d'HYD, d'isomérisation et de recombinaison des oléfines avec l'H₂S. Ce travail a permis de confirmer l'existence d'un équilibre thermodynamique entre les oléfines et les mercaptans ainsi qu'une adsorption compétitive des oléfines et des composés soufrés sur les mêmes sites actifs du catalyseur. Nous avons pu montrer que l'hydrogène sulfuré gouverne à lui seul la sélectivité HDS/HYD, et ce quel que soit l'ajout de composés annexes (composés azotés, xylènes, hydrogène...) dans le milieu réactionnel. Un modèle cinétique basé sur l'existence d'un seul type de sites actifs a permis d'expliquer une grande partie des résultats obtenus au cours de ce travail.

ABSTRACT

In the oil context of a future market of gasoline without sulphur, this work deals with the selective hydrodesulphurization of FCC gasoline on a CoMo/Al₂O₃ catalyst, the aim of this process being to remove the maximum of sulphur compounds while minimizing the olefins hydrogenation. For a better understanding of the mechanisms involved in this process and to try to clarify the number of different active sites on the catalyst, an experimental approach with model compounds has been chosen to study the kinetics of the HDS, HYD, isomerisation and recombination reactions. This work allowed us to evidence the existence of a thermodynamic equilibrium between olefins and thiols, and adsorption of olefins and sulphur compounds has been demonstrated to occur on the same active sites. Moreover, our results indicate that the hydrogen sulphide governs the selectivity HDS/HYD, whatever was the addition of secondary compounds (nitrogen compounds, xylenes, hydrogen...). A kinetic model based on the existence of a single type of active sites allowed to explain most of the results obtained during this work.

MOTS CLES

Hydrodésulfuration

Hydrogène sulfuré

Hydrogénation des oléfines

Sélectivité

Mercaptans

Catalyseur CoMo/Al₂O₃