



HAL
open science

Étude de la contribution catalytique à la stabilité des effluents en hydroconversion des résidus sous vide

Charles Marchal

► **To cite this version:**

Charles Marchal. Étude de la contribution catalytique à la stabilité des effluents en hydroconversion des résidus sous vide. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT : 2010LYO10256 . tel-00576702

HAL Id: tel-00576702

<https://theses.hal.science/tel-00576702>

Submitted on 15 Mar 2011

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.

THESE

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

École doctorale : Chimie, Procédés, Environnement

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

présentée et soutenue publiquement le

18 Novembre 2010

par

M. Charles MARCHAL

ETUDE DE LA CONTRIBUTION CATALYTIQUE A LA STABILITE DES EFFLUENTS EN HYDROCONVERSION DES RESIDUS SOUS VIDE

Directeur de thèse : M. Christophe GEANTET

JURY :	M.	Pierre LANTERI	<i>Examineur</i>
	Mme	Sylvette BRUNET	<i>Rapporteur</i>
	Mme	Carole LAMONIER	<i>Rapporteur</i>
	M.	Denis UZIO	<i>Examineur</i>
	Mme	Isabelle MERDRIGNAC	<i>Examineur</i>
	M.	Frédéric MOREL	<i>Invité</i>

Avant-propos

Ce travail a été réalisé à l'IFP Energies Nouvelles dans le département Catalyse par les Sulfures, un département dirigé à mon arrivée par Monsieur Denis Guillaume puis par Monsieur Fabrice Bertoncini, que je remercie pour m'avoir accueilli.

Monsieur Christophe Geantet, Directeur de recherche à l'IRCELYON dans l'équipe de recherche « Raffinage et valorisations innovantes des hydrocarbures », a suivi ce travail en tant que directeur de thèse. Je le remercie vivement pour m'avoir donné de nombreux conseils avisés grâce à son expérience significative qu'il possède dans le domaine de la catalyse et du raffinage.

J'adresse de sincères remerciements à Monsieur Denis Uzio, ingénieur de recherche à l'IFP Energies Nouvelles, qui a encadré mes travaux durant ces trois années de thèse et qui m'a apporté un soutien scientifique de très grande qualité. J'ai particulièrement apprécié son encadrement continu et régulier du début à la fin de mon doctorat. Son rôle moteur et son implication ont joué de manière particulièrement positive sur la quantité et la qualité des résultats recueillis dans ce manuscrit.

Je remercie très chaleureusement Madame Isabelle Merdrignac, ingénieur de recherche à l'IFP Energies Nouvelles, qui a également encadré ma thèse. Grâce à sa très grande connaissance du monde des produits lourds tirée de son expérience de responsable de laboratoire en chromatographie liquide et en expertise de caractérisation des produits pétroliers lourds, Isabelle m'a apporté une aide précieuse lors de l'interprétation des résultats d'analyse. Merci également pour ses précieux conseils lors de la rédaction de rapports ou de présentations. Merci pour ses qualités humaines et son soutien durant ma thèse.

Je remercie vivement Melaz Tayakout, Ingénieur de Recherches à l'IRCELYON, avec qui j'ai collaboré pour modéliser la diffusion et l'adsorption des asphaltènes dans les catalyseurs d'hydroconversion et qui m'a accompagné et soutenu lors de ma présentation orale au Mexique.

Merci à Loïc Barré, ingénieur de recherche à l'IFP Energies Nouvelles avec qui j'ai travaillé sur les analyses d'interactions entre asphaltènes par SAXS.

Je ne peux pas continuer dans adresser un TRES GRAND MERCI a Georges Fernandes qui a encadré d'un point de vue technique le déroulement de ma thèse. Des galères sur le réacteur autoclave, on en a eu, et je le remercie sincèrement merci pour ses compétences, sa présence, sa disponibilité, sa bonne humeur et son humour qui ont égayé plus d'une journée passée au laboratoire !

De manière plus générale, je remercie l'ensemble du département Catalyse par les Sulfures où j'ai pu passer trois années dans de bonnes conditions et une bonne ambiance, avec des pauses café particulièrement bien garnies...merci donc à... Antoine Daudin, Antoine Hugon, Gregory Lapisardi, Guillaume Cuilhe, Stephane Rebours, Sylvie Lopez, Gaëtan Gourmelon, Magali Roy-Auberger, Véronique Delattre, Sébastien Aubineau, Marie-Paule Finot, Nathalie Lett, Julie Marin, Gracinda Ribeiro, Saloua Sahal, Laetitia Blanchon, Elodie Devers, Laurent Simon, Mathias Ruinart de Brimont, Audrey Bonduelle, Stéphane Cremer, Georges Fernandes, Florence Del Toso, Vanessa Flasseur, Nicolas Pedel, Denis Uzio,

Bertrand Guichard, Bertrand Baubet, Jérôme Stihle, Anne Boffo, Jeremy Francis, Guillaume Magendie, Fabrice Bertoncini, sans oublier Sylvie Montagne et Valérie Mesure !

Mon choix pour ce sujet de thèse a été en partie décidé grâce à João Marques qui m'a donné envie de travailler dans ce domaine. Après trois ans, je ne regrette pas mon choix. Je lui suis également profondément reconnaissant pour les nombreuses discussions et réflexions que nous avons eues ensemble sur la conversion des résidus. Merci pour tous les conseils de grande qualité qu'il m'a prodigués tout au long de ma thèse.

Je remercie également tous les membres de la direction Physique et Analyse qui ont largement contribué à l'analyse des mes catalyseurs et effluents d'hydroconversion. Un merci particulier à Emmanuelle Sorbier, spécialiste RMN ¹³C qui a passé beaucoup de temps sur l'analyse (longue !) des mes asphaltènes, maltènes, résines... ! Je rends également hommage au travail conséquent qui a été réalisé en analyses pétrolières sur des produits particulièrement peu conventionnels : merci à Denis Barrallon, Nadège Cellier, Alban Saunier, Daphne Blache, Cédric Plassais, Pierre Paul, Noemie Caillol. Merci au service de chromatographie en phase gazeuse : Annie Ducrozet, Ervann Hervet, Jérôme Capuano et Manuel Ménard. Merci à Laurent Lemaître et Mathieu Vidalie pour les analyses infra-rouge. Merci à Jean Ouvry, Denis Roux, Michael Legast, Frederique Hauvillier pour les analyses texturales de catalyseurs. Merci à Agnès Olivier et Charlotte Fayolle pour leur aide en séparation SARA et analyses GPC. Merci à Patrice Arzac qui m'a initié à la synthèse et mise en forme de supports de catalyseurs au début de ma thèse !

Nous avons été de nombreux thésards à travailler sur les résidus. Beaucoup de techniques et de conseils sur les préparations de charge, reconstitutions de charge, séparation des produits, évaporation etc. ont pu être échangés. Les discussions ont été très fructueuses et productives. Merci à João Marques, Ana Pinheiro, Cristina Ferreira, Pierre Danial-Fortain et Emmanuelle Durand !

J'adresse de grands remerciements à mon ami et collègue Adrien Berliet, pour sa très grande compétence en matière de macros excel, ainsi qu'à Frédéric Portejoie pour son aide.

De chaleureux remerciements vont à mes nombreux collègues doctorants avec qui j'ai de bons souvenirs, notamment au Moyen-Orient... Merci à mes amis et docteurs Elisabeth Fleury et Thomas Dutriez qui ont participé au sauvetage de l'ADIFP !

Après une cohabitation particulièrement agréable et des moments mémorables, je remercie du fond du cœur mes collègues de bureau Jérémy Francis et Ali Jahel !

Un grand merci au promoteur de thèse le plus expérimenté de l'IFP Energies Nouvelles qui a suivi de près ma thèse, et qui saura se reconnaître sur le site de Rueil... Merci à ma famille et à mes amis.

Vive le Progrès et Vive la Science !

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : Étude bibliographique	3
I.1. Introduction	4
I.2. Le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant	5
I.2.1. Les quatre technologies du procédé d'hydroconversion	5
I.2.1.1. Réacteurs à lit fixe	5
I.2.1.2. Réacteurs à lit mobile	6
I.2.1.3. Réacteurs à lit bouillonnant	7
I.3. Les mécanismes de conversion	10
I.3.1. Conversion d'origine thermique	10
I.3.1.1. La décomposition thermique des <i>n</i> -alcanes	11
I.3.1.2. La décomposition thermique des <i>n</i> -alkylbenzènes	13
I.3.1.3. La décomposition thermique des <i>n</i> -alkylpolyaromatiques	14
I.3.1.4. La désalkylation par voie thermique en présence d'hydrogène	16
I.3.1.5. La conversion thermique des asphaltènes	17
I.3.2. Conversion d'origine catalytique	19
I.3.2.1. La désalkylation en présence d'hydrogène	21
I.3.2.2. L'hydrogénation	24
I.3.3. La conversion des asphaltènes	26
I.4. La stabilité en hydroconversion des résidus	29
I.4.1. La stabilité des asphaltènes	29
I.4.1.1. Les forces d'interaction	29
I.4.1.2. Le mécanisme d'agrégation des asphaltènes	30
I.4.2. Effet de la composition d'une huile sur la stabilité	35
I.4.2.1. Rôle des maltènes sur l'agrégation des asphaltènes	36
I.4.2.2. Rôle des résines sur l'agrégation des asphaltènes	37
I.4.3. Conditions expérimentales pouvant conduire à l'instabilité du système	41
I.4.3.1. Effet de la température sur la stabilité	41
I.4.3.2. Effet du niveau de conversion sur la stabilité	43
I.4.3.3. Effet du catalyseur sur la stabilité	44
I.5. Les catalyseurs d'hydroconversion	46
I.5.1. Les propriétés générales des catalyseurs d'hydroconversion	46
I.5.2. Modification des propriétés de surface par ajout de dopant	47
I.6. Conclusion	52
I.7. Références bibliographiques	54
CHAPITRE II : Partie expérimentale	59
II.1. Préparation des catalyseurs	60
II.2. Caractérisation des catalyseurs	61
II.2.1. Analyses élémentaires CHNS et texturales	62
II.2.2. Caractérisation de la phase sulfure et de l'acidité par spectroscopie IR	63
II.2.3. Caractérisation par spectrométrie de photoélectrons X (XPS)	64
II.3. Tests catalytiques	65
II.3.1. Tests d'hydrogénation à soufre constant (HSC) sur molécules modèles	65
II.3.2. Tests catalytiques sur charge réelle (HDC RSV)	67
II.4. Analyse des effluents	73

II.4.1. Maquette d'analyse	73
II.4.2. Détermination de la stabilité des effluents (IP 375)	74
II.4.3. La distillation préparative D1160	81
II.4.4. Les distillations simulées (DS 420 et DS 421)	81
II.4.5. La chromatographie liquide (SARA)	82
II.4.6. La chromatographie gazeuse bidimensionnelle (GC 2D)	84
II.4.7. Analyse des effluents par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN ¹³ C)	85
II.4.8. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	88
II.4.9. La diffusion des neutrons aux petits angles (SAXS)	90
II.5. Références bibliographiques	93

CHAPITRE III. Caractérisation de catalyseurs avant test sur charge réelle **94**

III.1. Introduction	95
III.2. Analyse des catalyseurs à l'état oxyde	95
III.2.1. Analyses élémentaires	95
III.2.2. Analyses texturales	96
III.2.3. Diffraction par rayons X (DRX)	98
III.3. Analyse des catalyseurs à l'état sulfuré	99
III.3.1. Spectroscopie infra-rouge	99
III.3.2. Caractérisation par Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS)	102
III.3.3. Tests d'Hydrogénation à Soufre Constant (HSC) sur molécules modèles	104
III.4. Conclusion	108
III.5. Références bibliographiques	109

CHAPITRE IV. Effet de la présence de dopant sur la conversion, la stabilité et la structure moléculaire en régime thermochimique **110**

IV.1. Introduction	111
IV.2. Influence du dopant sur la conversion, la stabilité et la structure moléculaire	112
IV.2.1. Caractérisation des catalyseurs usés	112
IV.2.1.1. Analyses élémentaires CHNS	112
IV.2.1.2. Analyse texturale des catalyseurs usés	114
IV.2.1.3. Tests d'Hydrogénation à Soufre Constant sur molécules modèles	116
IV.2.2. Influence du dopant sur la conversion du RSV et la stabilité	119
IV.2.2.1. Analyse élémentaire CHNS des effluents	119
IV.2.2.2. Structures de rendements par DS 420 et DS 421	120
IV.2.2.3. Conversion des asphaltènes et carbone conradson	122
IV.2.2.4. Analyse de la coupe 370 ⁻ par chromatographie bidimensionnelle	123
IV.2.2.5. Stabilité des effluents d'hydroconversion (IP 375)	125
IV.2.3. Effet du dopant sur la structure moléculaire des maltènes et asphaltènes	126
IV.2.3.1. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	127
IV.2.3.2. Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN ¹³ C)	128
IV.2.3.3. La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)	133
IV.2.4. Discussion sur l'influence du dopant	135
IV.3. Impact de la conversion sur résidu et des asphaltènes sur le cokage, la stabilité, et la structure moléculaire des effluents	136
IV.3.1. Effet du dépôt de carbone sur la texture et l'activité du catalyseur	136
IV.3.1.1. Détermination de la densité de coke formé	141
IV.3.1.2. Etude de la porosité occluse	142
IV.3.1.3. Tests d'Hydrogénation à Soufre Constant sur molécules modèles	146

IV.3.2. Effet de la conversion du résidu sur la stabilité et la structure moléculaire	149
IV.3.2.1. Stabilité des effluents (IP 375)	149
IV.3.2.2. Analyses élémentaires CHNS	152
IV.3.2.3. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	153
IV.3.2.4. Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN ¹³ C)	157
IV.3.3. Discussion et Reconstruction moléculaire	164
IV.4. Conclusion	168
IV.5. Références bibliographiques	170

CHAPITRE V. Effet du dopant sur la conversion, la stabilité des effluents et la structure moléculaire en régime catalytique

V.1. Introduction	174
V.2. Caractérisation des catalyseurs usés	174
V.2.1. Analyses élémentaires CHNS	174
V.2.2. Analyses texturales	176
V.2.3. Tests d'Hydrogénation à Soufre Constant (HSC) sur molécules modèles	179
V.3. Effet du dopant sur la conversion du résidu et la stabilité des effluents	183
V.3.1. Analyses élémentaires CHNS des effluents (test RSV)	183
V.3.2. Structures de rendements par DS 420 et DS 421	184
V.3.3. Conversion des asphaltènes et CCR	189
V.3.4. Analyse de la coupe 370- par chromatographie bidimensionnelle (GC 2D)	191
V.3.5. Stabilité des effluents (IP 375)	194
V.4. Taille et structure moléculaire des résines, asphaltènes et maltènes	196
V.4.1. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	196
V.4.2. Caractérisation des effluents par résonance magnétique nucléaire (RMN ¹³ C)	202
V.4.3. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)	214
V.5. Discussion et reconstruction moléculaire	217
V.6. Conclusion	220
V.7. Références bibliographiques	222

CHAPITRE VI. Etude de la diffusion et de l'adsorption des asphaltènes dans des catalyseurs d'hydroconversion par spectrométrie UV-visible

VI.1. Résumé	224
VI.2. Introduction	225
VI.3. Experimental section	228
VI.3.1. Asphaltene Preparation	228
VI.3.2. Catalysts characteristics.	229
VI.3.3. UV spectrometry.	231
VI.4. Mathematical model	232
VI.4.1. Material Balances.	233
VI.4.2. Model initialization.	235
VI.4.3. Estimated Parameters.	236
VI.4.4. Calculated Parameters	236
VI.4.5. Numerical method.	240
VI.5. Results and discussion	241
VI.5.1. Effect of asphaltenes conversion level	248
VI.5.2. Diffusion - adsorption on spent NiMo catalyst	250
VI.5.3. Effect of the modification of acid surface properties by addition of dopants	252

VI.6. Conclusion	254
VI.7. Glossaire	256
VI.8. Références bibliographiques	259

<u>CHAPITRE VII. Effet de la température sur la conversion et la structure moléculaire des effluents</u>	<u>257</u>
VII.1. Introduction : effet de la température sur la stabilité des effluents	258
VII.2. Fonctions catalytiques et conversion du résidu	259
VII.2.1. Tests HSC des catalyseurs usés sur molécules modèles	259
VII.2.2. Consommation d'hydrogène	261
VII.2.3. Analyse des coupes 370 ⁻ par chromatographie bidimensionnelle (GC 2D)	263
VII.2.4. Structures de rendements par DS 420 et DS 421	265
VII.2.5. Répartition en hydrogène des coupes pétrolières	267
VII.3. Texture du catalyseur et conversion des asphaltènes	270
VII.3.1. Evolution texturale des catalyseurs usés	270
VII.3.2. Caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	273
VII.4. Analyse des structures moléculaires des effluents par RMN ¹³C	275
VII.4.1. Reconstruction moléculaire	279
VII.5. Conclusion	284
VII.6. Références bibliographiques	287

<u>CONCLUSION GENERALE</u>	<u>288</u>
-----------------------------------	-------------------

<u>ANNEXES</u>	<u>294</u>
Annexe 1 : Mise au point du test catalytique sur charge réelle en réacteur autoclave	296
Annexe 2 : Calcul de la densité de coke et détermination de la porosité occluse	302
Annexe 3 : Spectres RMN ¹³ C des asphaltènes, maltènes et résines	306
Annexe 4 : Analyse de la coupe 370 ⁻ par GC2D	310
Annexe 5 : Chromatogrammes de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)	314
Annexe 6 : Reconstructions moléculaires par méthode SAAH	317
Annexe 7 : Analyse des gaz (non condensés à 100°C)	322
Annexe 8 : Détermination du taux de recouvrement de la surface catalytique par le coke	323
Références bibliographiques des annexes	324

Glossaire

AsC ₇	Asphaltènes extraits au <i>n</i> -heptane
CCR	Résidu de Carbone Conradson
CHNS	Carbone Hydrogène Azote Soufre (analyses élémentaires)
CUS	Site en Insaturation de coordination
CMC	Concentration Micellaire Critique
CNAC	Concentration Critique de Nano-Agrégats
DAO	Huile Désasphaltée (Desasphalted Oil)
DPI	Index de Polydispersité
DRX	Diffraction par Rayons X
FCC	Craquage Catalytique (Fluid Catalytic Cracking)
FX	Fluorescence X
GC 2D	Chromatographie Gazeuse Bidimensionnelle
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HDA _s C ₇	Hydrodésasphaltage
HDCCR	Hydrogénation des promoteurs de Carbone Conradson
HDC RSV	Hydroconversion des Résidus Sous Vide
HDM	Hydrodémétallisation
HDN	Hydrodézazotation
HDNi	Hydrodénickélation
HDS	Hydrodésulfuration
HDV	Hydrodévanadatation
HSC	Hydrogénation à soufre constant
HYD	Hydrogénation
ICP-AES	Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif
IR-CO	Infrarouge par adsorption de CO
ISOM	Isomérisation
LCO	Gazole Léger de Craquage Catalytique (Light Cycle Oil)
<i>n</i> -C ₇	<i>n</i> -heptane
RA	Résidu Atmosphérique
RHT	Transfert d'Hydrogène Radicalaire
RDD	Disproportionation Radicalaire
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RSV	Résidu Sous Vide
SANS	Diffusion des Neutrons aux petits Angles
SARA	Saturés Aromatiques Résines Asphaltènes
SAXS	Diffusion des rayons X aux petits Angles
SEC	Chromatographie d'Exclusion Stérique
THF	Tétrahydrofurane
UV	Ultra-Violet
VPO	Osmométrie en Phase Vapeur
XPS	Spectrométrie de Photoélectrons X

Introduction générale

Introduction générale

Parmi les composantes qui gouvernent l'évolution de l'industrie pétrolière, et en particulier celle du raffinage, figurent la demande du marché et le type de pétrole brut mis à sa disposition. Aujourd'hui, le marché des fuels lourds décline régulièrement tandis que s'accroît la demande pour les produits légers. Parallèlement, l'offre en pétroles bruts conventionnels tend à diminuer, et les pétroles lourds et extra-lourds prennent une part de plus en plus importante dans le volume de charges à traiter. La quantité de résidus sous vide (RSV) (coupe 540°C⁺) issus du raffinage est en constante augmentation et l'industrie du raffinage doit s'adapter à ces changements. A cet effet, elle optimise les outils de conversion des RSV.

Le procédé d'hydroconversion consiste à traiter une coupe lourde de pétrole sous forte pression d'hydrogène (environ 15MPa) à haute température (environ 450°C) et en présence d'un catalyseur solide. Bien que d'un coût opératoire élevé, ce procédé présente plusieurs intérêts puisqu'il permet la conversion partielle du résidu en fractions légères (distillats, coupe 540°C⁻), ainsi que la production de fuels lourds désulfurés qui répondent aux spécifications sur les émissions. Au plan du "procédé", l'hydroconversion permet le prétraitement de charges pour les unités de conversion (craquage catalytique de résidu, cokéfaction) et augmente ainsi le rendement en distillats.

En hydroconversion, l'objectif du raffineur est d'atteindre un niveau maximum de conversion du résidu. Cependant, l'augmentation de la conversion est fréquemment accompagnée par une diminution de la stabilité des effluents. L'instabilité des effluents se manifeste par des dépôts solides d'agrégats d'asphaltènes dans les pipelines, pompes, réacteurs et équipements de production. Les dépôts provoquent des pertes de charges, le bouchage d'unités/conduites, blocage des pompes et peuvent conduire à l'arrêt de l'unité.

De nombreuses études ont été menées pour comprendre voire prédire le phénomène d'instabilité des résidus après conversion. Il est généralement admis que l'instabilité d'une huile ou d'un effluent est due au phénomène d'association des asphaltènes qui, en formant des agrégats, précipitent. Plus leur caractère aromatique et polaire est prononcé, plus leur tendance à l'agglomération s'accroît. Le craquage thermique est généralement reconnu comme étant la principale cause des modifications structurales qui surviennent pendant la conversion. Cependant, certaines études semblent montrer que le catalyseur pourrait influencer sur la stabilité des produits. En effet, à haute conversion, la structure des molécules est considérablement modifiée : la plupart des chaînes alkyles latérales sont coupées augmentant ainsi l'aromaticité globale des asphaltènes. De telles réactions de désalkylation peuvent être également catalysées par l'acidité du catalyseur. De par sa fonction hydrogénante, le catalyseur peut également modifier la conversion des molécules qui précipitent (asphaltènes) et donc la

stabilité. L'objectif de cette thèse sera donc d'étudier l'impact des propriétés de surface (notamment acides et hydrogénantes) du catalyseur sur les phénomènes qui gouvernent la stabilité des résidus à haute conversion.

Les deux premiers chapitres de ce travail sont une étude bibliographique et la présentation des méthodes expérimentales/maquette d'analyses choisies pour répondre à la problématique de la thèse. Pour étudier l'impact des propriétés acides et hydrogénantes du catalyseur sur la stabilité des effluents, un catalyseur de référence a été modifié par ajout de dopants. Les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs frais dopés sont présentées dans le chapitre 3. Les deux dopants qui procurent les effets les plus significatifs sur l'activité catalytique ont été sélectionnés pour poursuivre la suite de l'étude, avec le catalyseur de référence. Dans le chapitre 4, les 3 catalyseurs ont fait l'objet de tests catalytiques à 430°C afin d'évaluer leur impact sur la stabilité, la conversion et la structure moléculaire des effluents. Dans le but de favoriser les réactions catalytiques par rapport aux réactions thermiques, les catalyseurs ont également été testés à 390°C (chapitre 5). Dans le chapitre 6, une étude par spectroscopie UV sur la diffusion et l'adsorption des asphaltènes dans les catalyseurs frais et usé a été réalisée. Celle-ci permet de déterminer l'effet du dopant et du cokage sur deux étapes essentielles en catalyse. Enfin, le dernier chapitre est une discussion sur l'effet de la température sur la stabilité, la conversion des asphaltènes/résidus et la structure moléculaire des effluents.

Chapitre I : Étude bibliographique

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<u>I.1. Introduction.....</u>	<u>4</u>
<u>I.2. Le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant.....</u>	<u>5</u>
I.2.1. Les procédés d'hydroconversion	5
I.2.1.1. Réacteurs à lit fixe.....	5
I.2.1.2. Réacteurs à lit mobile.....	6
I.2.1.3. Réacteurs à lit bouillonnant.....	7
<u>I.3. Les mécanismes de conversion</u>	<u>10</u>
I.3.1. Conversion d'origine thermique	10
I.3.1.1. La décomposition thermique des <i>n</i> -alcane	11
I.3.1.2. La décomposition thermique des <i>n</i> -alkylbenzènes	13
I.3.1.3. La décomposition thermique des <i>n</i> -alkylaromatiques polycycliques	14
I.3.1.4. La désalkylation par voie thermique en présence d'hydrogène	16
I.3.1.5. La conversion thermique des asphaltènes	17
I.3.2. Conversion d'origine catalytique	19
I.3.2.1. La désalkylation en présence d'hydrogène.....	21
I.3.2.2. L'hydrogénation	24
I.3.3. La conversion des asphaltènes	26
<u>I.4. La stabilité en hydroconversion des résidus.....</u>	<u>29</u>
I.4.1. La stabilité des asphaltènes	29
I.4.1.1. Les forces d'interaction	29
I.4.1.2. Le mécanisme d'agrégation des asphaltènes	30
I.4.2. Effet de la composition d'une huile sur la stabilité.....	35
I.4.2.1. Rôle des maltènes sur l'agrégation des asphaltènes	36
I.4.2.2. Rôle des résines sur l'agrégation des asphaltènes	37
I.4.3. Conditions expérimentales pouvant conduire à l'instabilité du système	41
I.4.3.1. Effet de la température sur la stabilité	41
I.4.3.2. Effet du niveau de conversion sur la stabilité	43
I.4.3.3. Effet du catalyseur sur la stabilité.....	44
<u>I.5. Les catalyseurs d'hydroconversion</u>	<u>46</u>
I.5.1. Les propriétés générales des catalyseurs d'hydroconversion	46
I.5.2. Modification des propriétés de surface par ajout de dopant.....	47
<u>I.6. Conclusion</u>	<u>52</u>
<u>I.7. Références bibliographiques.....</u>	<u>54</u>

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

L'industrie pétrolière du raffinage n'a cessé d'évoluer depuis l'apparition du premier forage en 1859. Parmi les composantes qui gouvernent son évolution figurent la demande du marché et le type de pétrole brut mis à sa disposition. Aujourd'hui, le marché des fuels lourds décline tandis que la demande en produits légers est en augmentation [1]. Parallèlement, l'offre en pétroles bruts conventionnels a tendance à diminuer, et les pétroles lourds et extra-lourds prennent une part de plus en plus importante dans le volume de charges traité par les raffineries. La quantité de résidus sous vide (RSV) (coupe 540⁺) issus du raffinage est donc en constante augmentation. L'industrie du raffinage doit par conséquent s'adapter à ces nouveaux changements et développer ses outils de conversion des RSV.

Le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant est un outil performant de conversion de RSV qui consiste à traiter une coupe lourde de pétrole sous pression d'hydrogène (environ 15 MPa) à haute température (400-450°C) et en présence d'un catalyseur solide. Bien que d'un coût opératoire élevé, ce procédé a pour avantage de permettre la conversion profonde du résidu en fractions légères (distillats, coupe 540⁻) [2]. L'objectif que doivent atteindre les raffineurs en hydroconversion profonde est donc d'arriver à un niveau maximum de conversion du résidu. Cependant, l'augmentation de la conversion est généralement accompagnée par une diminution de la stabilité des effluents. L'instabilité des effluents se manifeste par des dépôts solides d'agrégats d'asphaltènes qui se forment dans les pipelines, pompes, réacteurs et équipements de production [3]. Ces dépôts provoquent alors des pertes de charges, le bouchage d'unités/conduites, blocage des pompes et peuvent conduire à l'arrêt de l'unité.

De nombreuses études ont été menées pour comprendre et essayer de prédire le phénomène d'instabilité des résidus après conversion. Il est généralement admis que l'instabilité d'une huile ou d'un effluent est due au phénomène d'association des asphaltènes qui, en formant des agrégats, précipitent. Plus leur caractère aromatique et polaire est prononcé, plus leur tendance à s'agglomérer est accrue. Le craquage thermique est généralement reconnu comme étant le mécanisme principal de réaction pendant la conversion. Cependant, certaines études semblent montrer que le catalyseur, et plus particulièrement son acidité, serait en partie responsable de l'instabilité des produits. En effet, à haute conversion, la structure des molécules est considérablement modifiée : la plupart des chaînes alkyles latérales sont coupées augmentant ainsi l'aromaticité globale des asphaltènes.

Après avoir présenté les différents procédés d'hydroconversion des résidus, cette étude bibliographique présentera les caractéristiques générales des résidus sous vide utilisés comme charge. Les différents mécanismes de conversion jusqu'alors proposés dans la littérature seront abordés avant d'aborder le problème de la stabilité proprement dite des asphaltènes. Enfin, la dernière partie de ce rapport sera consacrée aux catalyseurs d'hydroconversion et aux dopants susceptibles d'être utilisés pour modifier leurs propriétés de surface.

I.2. Le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant

I.2.1. Les procédés d'hydroconversion

Les procédés d'hydroconversion sont des procédés de raffinage des produits lourds du pétrole sans rejet de carbone, et avec ajout d'hydrogène. Industriellement, il existe quatre technologies qui diffèrent de part le nombre de réacteurs utilisés et leur configuration en fonction de l'objectif recherché. On distingue les réacteurs dits "en lit fixe, mobile, bouillonnant ou entraîné" (Figure I-1).

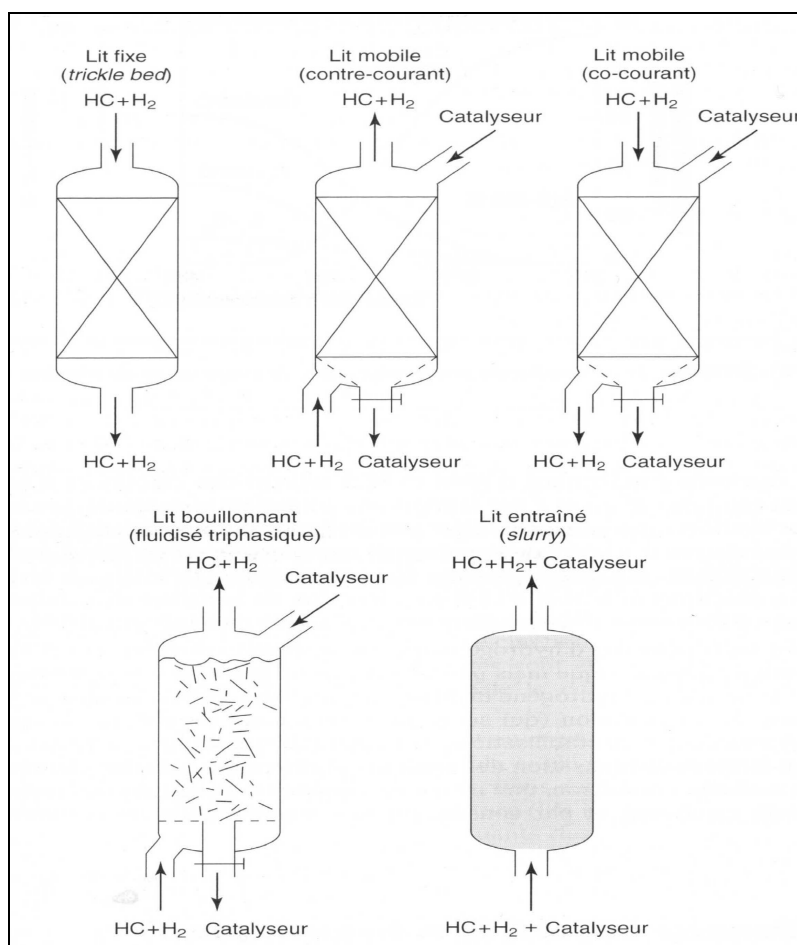


Figure I-1 : Les différents types de réacteurs d'hydroconversion des résidus [2]

I.2.1.1. Réacteurs à lit fixe

Les procédés en lit fixe sont les plus couramment rencontrés. On pouvait dénombrer 34 unités de ce type fin 1993 soit environ 80% de l'ensemble des unités d'hydroconversion des résidus. Les principaux bailleurs de licence sont Chevron, Exxon, IFP (Hyvahl) et UOP/Unocal. Pour ce type de configuration, la section réactionnelle est composée d'une série

de réacteurs en lit fixe. Ces procédés comportent en premier lieu un lit de garde chargé de débarrasser grossièrement la charge de ses impuretés. Les réactifs parviennent ensuite au sein de la section HDM, puis HDS. Les réactifs et produits traversent chaque réacteur de bas en haut, par ruissellement. L'écoulement des fluides se rapproche le plus possible du type piston, le plus favorable à l'avancement des réactions. Les volumes catalytiques sont très importants en raison des vitesses spatiales faibles et des débits élevés. Pour limiter les pertes de charges, les réacteurs ont des diamètres les plus élevés possibles (parfois supérieurs à 5 mètres). L'évolution des températures en cours de cycle dépasse rarement 420°C.

Les niveaux d'HDS atteints sont supérieurs à 90%. Les résidus hydrotraités sont bien désulfurés et stables et peuvent être utilisés comme base fuel à basse teneur en soufre ou bien comme charge d'une unité de FCC de résidu. Les procédés catalytiques en lits fixes peuvent être opérés sur des cycles de 11 mois avec des charges contenant 150 à 200ppm de métaux [4]. Au delà de cette teneur, on peut doubler les réacteurs de tête, l'un étant en marche, l'autre en attente de traiter, sur la base de cycles de 11 mois des charges contenant plus de 400ppm de métaux. Au-delà, il faut réduire la durée de cycle ou utiliser une autre technologie : un lit mobile ou un lit bouillonnant.

I.2.1.2. Réacteurs à lit mobile

Ces technologies ont été développées pour traiter des charges à teneur élevée en métaux. Elles impliquent un renouvellement continu de catalyseur. Les réactifs (charge et recyclage d'H₂) peuvent circuler en écoulement ascendant dans les réacteurs à lit mobile (procédés à contre-courant, OCR de Chevron, Hyvahl d'IFP) ou en écoulement descendant (procédé à co-courant Hycon de Shell). La zone réactionnelle est composée d'un ou plusieurs réacteurs à lit mobile suivis par un ou plusieurs réacteurs en lit fixe. Les réacteurs en lit mobile sont chargés en catalyseurs d'HDM alors que les réacteurs en lit fixe contiennent les catalyseurs d'HDM et d'HDS. La température y est contrôlée par des trempes inter ou intra-réacteurs. De plus, un dispositif en ligne assure le renouvellement semi continu du catalyseur des réacteurs à lit mobile : une partie du réacteur usé est soutirée périodiquement en fond de réacteur tandis que du catalyseur frais est introduit en tête de réacteur. Le catalyseur usé, en fond de réacteur, est très riche en métaux, surtout dans le lit mobile à contre-courant : en effet, la charge fraîche et riche en métaux rencontre d'abord le catalyseur usé en fond de réacteur. Dans les réacteurs en lits mobiles, la consommation en catalyseur est donc moins importante que pour les procédés en lit fixe. Cependant, un des inconvénients des réacteurs en lit circulant est le phénomène d'attrition du catalyseur lors de sa circulation dans le réacteur. Le

catalyseur est soumis à des forces mécaniques importantes, phénomène d'autant plus accentué que le catalyseur est en pleine expansion.

Les procédés à lit mobile ont pour avantage une capacité à traiter des charges à teneur élevées en métaux tout en ayant des durées de cycles importantes. Cependant, l'opérabilité est plus difficile en raison des opérations de soutirage-appoint du catalyseur et de l'entraînement de fines de catalyseur dans les réacteurs à lit fixe situés en aval.

I.2.1.3. Réacteurs à lit bouillonnant

Le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant consiste à traiter sous forte pression d'hydrogène une coupe pétrolière lourde en présence d'un catalyseur. Les réacteurs en lit bouillonnant sont destinés au traitement des résidus sous vide à teneurs particulièrement élevées en métaux (au delà de 300 ppm) et autres impuretés (fines de sables bitumineux par ex.). Dans le réacteur, les fluides circulent en courant ascendant et maintiennent le catalyseur en suspension [5]. Le catalyseur usé est soutiré et remplacé par du catalyseur frais pour maintenir un bon niveau d'activité catalytique (Figure I-2).

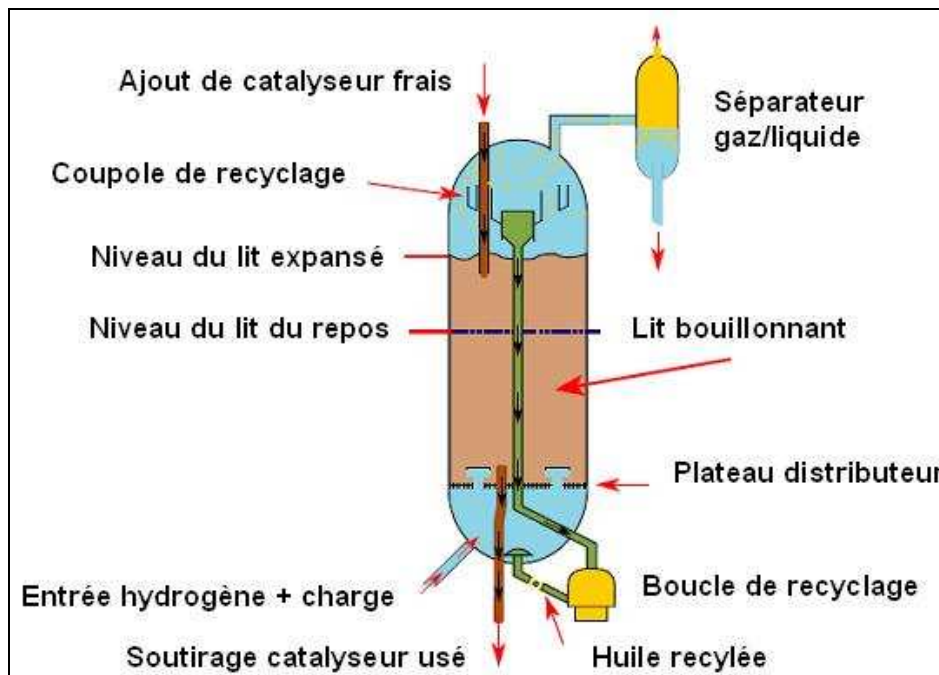


Figure I-2 : Schéma d'un réacteur en lit bouillonnant triphasique [5]

Les conditions opératoires sont très sévères, la pression d'hydrogène pouvant aller jusqu'à 15 MPa et la température jusqu'à 450°C. Des injections de dihydrogène ou de fractions liquides vaporisables permettent le contrôle de la température à la sortie des

réacteurs. Les procédés à lit bouillonnant permettent d'atteindre des niveaux de conversion du RSV 540⁺ de 85%.

Par rapport aux lits fixes et dans une certaine limite, les lits bouillonnants offrent des avantages importants [6] :

- les pertes de charges sont plus faibles
- ils peuvent traiter sans phénomène de bouchage, des charges très riches en métaux et en sédiments
- les températures appliquées peuvent être plus élevées que dans les lits fixes car il n'y a plus à craindre d'apparition de coke entre les grains de catalyseurs et les problèmes de perte de charge, de colmatage du lit, et de chemins préférentiels qui peuvent en résulter.

Les procédés en lit bouillonnant présentent cependant des inconvénients : si l'élévation de température favorise la conversion, elle favorise également les réactions de condensation et de cokage. De plus, à forte conversion, le résidu non converti est en limite de stabilité pour une utilisation en tant que base de fuel lourd commercial.

Les résidus sous vide (RSV) utilisés comme charge des procédés en lit bouillonnant représentent la coupe la plus lourde du pétrole (point d'ébullition généralement supérieur à 540°C, mais dépendant du raffineur). Comme l'indique le Tableau I-1, leur composition peut varier suivant l'origine du brut [7,8].

Tableau I-1 : Propriétés de quelques résidus sous vide issus de bruts variés [2,7,8,43,136]

Propriétés	RSV Arab Heavy	RSV Kuwait	RSV Middle East Buzurgan	RSV Safaniya*	RSV Aramco	RSV Maya
densité ¹⁵ ₄	1,023	1,021	1,045	1,028	1,008	1,064
viscosité à 100°C (cSt)	1540	1105	3500	1516	350	n.d.
Soufre (%pds)	5,10	5,35	5,56	4,95	3,90	5,70
Asphaltènes C7 (%pds)	20	15,4	13,2	12,4	6,45	26,3
Nickel (ppm)	40	33	59	42,3	15	26,3
Vanadium (ppm)	142	87	192	143,2	66	127,19
% pds sur brut	39,4	30,5	n.d.	34	23	37,1

*: charge utilisée pour l'étude

n.d. : non disponible

Les résidus sous vide (RSV) sont composés de deux familles : les maltènes d'une part et les asphaltènes d'autre part.

Les maltènes sont des molécules généralement plus petites et moins polaires que les asphaltènes. La famille des maltènes comporte les saturés (S), les aromatiques (A) et les résines (R). Les trois catégories sont regroupées sous l'acronyme SAR. Ces composés sont séparés par différence de polarité par chromatographie liquide (flash chromatography), Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) ou chromatographie sur couche fine. Les propriétés physico-chimiques des maltènes peuvent ressembler à celles des asphaltènes. Les deux familles de molécules ne sont pas assez différentes pour en permettre une séparation claire et précise. Ainsi, il faut porter une attention particulière aux techniques de séparation utilisées suivant les auteurs car certaines molécules répertoriées comme des asphaltènes dans certains cas peuvent être identifiées comme maltènes dans d'autres cas. Les résines sont une famille de molécules appartenant aux maltènes. Elles ont pour caractéristique d'être retenues sur des argiles de type attapulgite, contrairement aux aromatiques et aux saturés [9]. Elles sont présentes en minorité dans les résidus. Cette fraction joue un rôle très important dans la dissolution des asphaltènes dans le milieu et évite leur précipitation [10,45]. Ces molécules s'adsorbent sur la surface des particules colloïdales d'asphaltènes et jouent un rôle de dispersant parce qu'elles ont une polarité intermédiaire entre les asphaltènes et le reste de l'huile. Cependant, des auteurs comme Pereira et al. [10] pensent que les résines peuvent aussi être responsables aussi bien de la stabilité que de l'instabilité des asphaltènes.

Les asphaltènes représentent la famille de molécules la plus polaire et la plus lourde d'un pétrole brut. Les asphaltènes sont par définition, les composés qui précipitent lors de l'addition d'un excès d'alcane. Selon les normes, il peut s'agir de n-pentane, de n-hexane ou de n-heptane, on parlera alors d'asphaltènes C5, C6 ou C7. Les asphaltènes sont en revanche solubles dans le toluène à chaud [11] ou d'autres solvants polaires. Il est difficile de dresser un portrait précis ces asphaltènes car ils représentent un continuum de molécules très polydisperses chimiquement et de taille variable. Les asphaltènes ont été décrits comme étant le "cholestérol des industries pétrolières"[12]. Ils sont en effet responsables de problèmes comme le dépôt de particules solides et qui occasionnent des blocages de pompe, bouchage de filtres, encrassement des raffineries etc.

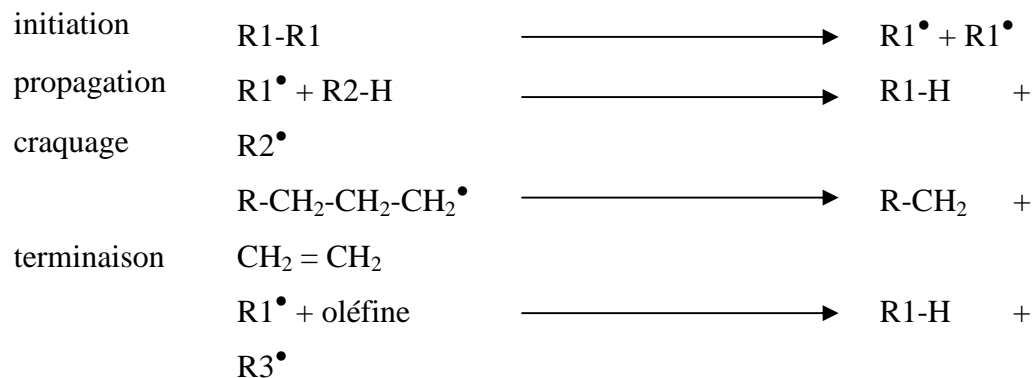
Les deux parties suivantes s'intéressent aux mécanismes de conversion thermique et catalytique des résidus sous vide dans les conditions du procédé en lit bouillonnant.

I.3. Les mécanismes de conversion

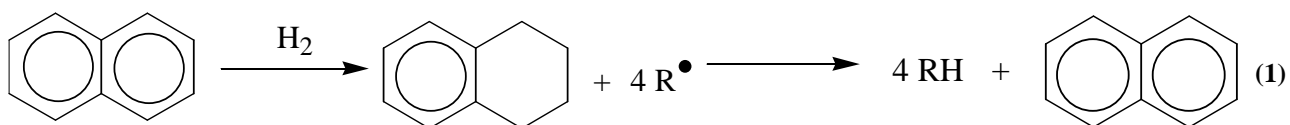
I.3.1. Conversion d'origine thermique

Les réactions thermiques à l'origine de la conversion des résidus sont :

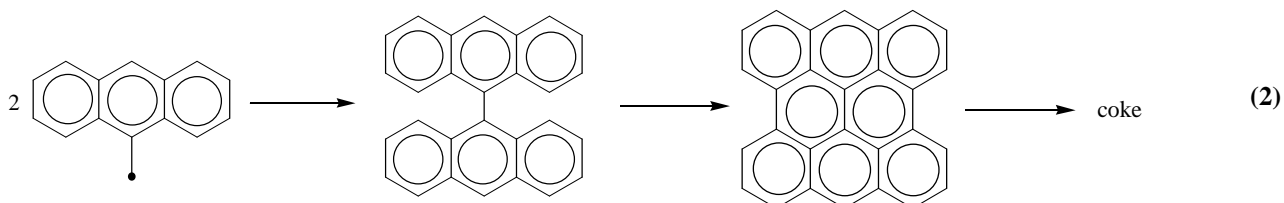
- le craquage des chaînes aliphatiques et alkyles :



- transfert d'hydrogène :



- réaction de condensation thermique des radicaux polyaromatiques :



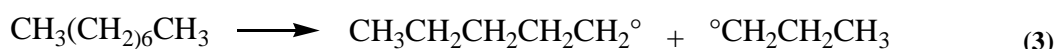
La température est l'un des paramètres les plus importants dans la conversion d'un RSV. Les réactions de craquage thermique ont une forte énergie d'activation (>160 kJ/mol) et voient donc leur vitesse de réaction augmenter rapidement avec la température [13,14]. Elles produisent des radicaux très réactifs, et, de négligeables en dessous de 350°C, elles deviennent prédominantes aux alentours de 400-420°C, en fonction du catalyseur et de la charge utilisés [15,42]. C'est pourquoi ces réactions jouent un rôle clé dans les procédés de conversion des fractions lourdes fonctionnant à haute température.

Dans les paragraphes qui suivent seront résumées les principales caractéristiques des mécanismes pour différentes classes de molécules : n-alcanes, n-alkylbenzènes, ou n-alkylaromatiques polycycliques.

I.3.1.1. La décomposition thermique des *n*-alcane

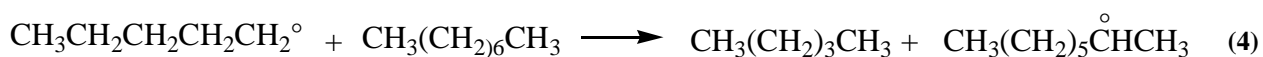
Les liaisons C-C et C-H qui constituent les *n*-alcane n'ont pas toutes la même énergie. La rupture d'une liaison C-C requiert environ 80 à 85 kcal/mol alors que la rupture d'une liaison C-H requiert une énergie allant de 92 (hydrogène tertiaire) à 98 kcal/mol (hydrogène primaire) [16]. Pour cette raison, la rupture des liaisons C-H est rare lors de la décomposition thermique des *n*-alcane et survient uniquement à très haute température.

Le mécanisme radicalaire en chaîne pour la pyrolyse des paraffines aujourd'hui admis a été proposé à l'origine dans les travaux de Kossiakoff et Rice [18]. En prenant pour exemple le *n*-octane, le mécanisme de base peut s'écrire de la façon suivante [17] :

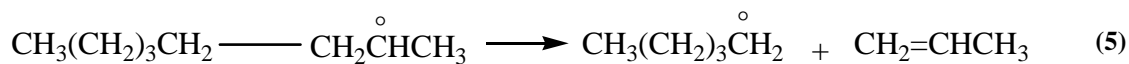


La température influence la composition des gaz issus du craquage. A environ 400°C, les chaînes carbonées sont préférentiellement coupées au milieu. Aux températures plus élevées, les coupures se déplacent vers les extrémités des chaînes conduisant ensuite à des oléfines de plus faible masses molaires. En outre, comme la vitesse de craquage augmente avec la température, des concentrations plus élevées en espèces radicalaires sont observées [17].

Le craquage thermique implique une **rupture homolytique** des liaisons C-C pour former des espèces radicalaires. Chaque radical alkyle peut arracher un atome d'hydrogène d'une molécule de *n*-octane et conduit ainsi à un radical octyle et à un alcane à chaîne plus courte (4). Le radical secondaire ainsi formé a une meilleure stabilité que le radical primaire initial.



Du fait d'une énergie de liaison C-H plus faible, l'abstraction d'un atome d'hydrogène est plus facile sur un carbone secondaire que sur un carbone primaire (liaison plus polarisée par effet inductif des alkyl), avec une probabilité égale sur chaque carbone secondaire. Ainsi, chacun de ces radicaux peut subir une coupure en β (**β -scission**) pour former de l'éthylène ou du propène et un radical alkyle à chaîne plus courte :



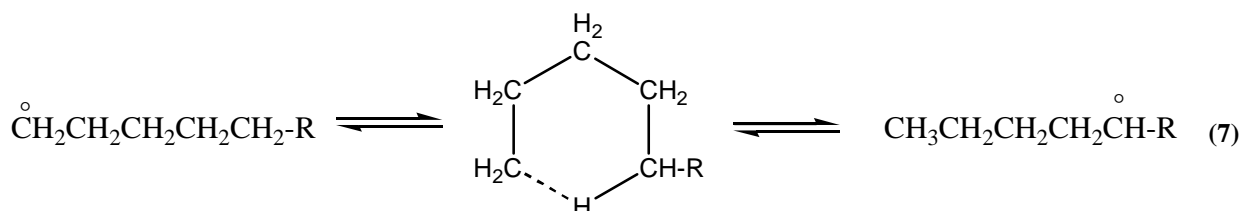
Lorsque deux coupures en β d'un radical sont possibles, la probabilité de rupture de l'une ou l'autre des liaisons C-C est la même. Cependant, Kossiakoff et Rice ont montré qu'une décomposition impliquant la formation d'un radical méthyle a lieu moins souvent car l'énergie de résonance correspondante est inférieure à celle des radicaux de n-alcane qui comptent davantage d'atomes de carbone [18]. En conséquence, l'énergie d'activation de la formation d'un radical méthyle demande 2 kcal/mol de plus.

D'après Rice et Herzfeld [19], l'arrachement d'un atome d'hydrogène d'un n-alcane par un radical alkyle est un processus lent. En conséquence, tous les grands radicaux se décomposent rapidement par β -scission formant une α -oléfine et un radical plus petit. Ce dernier va se décomposer à nouveau par β -scission et ce jusqu'à ce qu'il n'existe plus de liaisons C-C en position β du radical. Ces petits radicaux (methyl ou ethyl) se stabilisent en arrachant un atome H (transfert d'hydrogène) d'une autre molécule et ainsi de suite.

D'après Kossiakoff et Rice [18], les réactions de transfert d'hydrogène sont aléatoires et ont une probabilité égale pour toutes les liaisons C-H. Les constantes cinétiques relatives de l'arrachement d'un atome d'hydrogène primaire, secondaire et tertiaire sont respectivement 1 - 3,2 et 10,3.

La terminaison de la réaction en chaîne a lieu par recombinaison ou disproportionation des radicaux pour donner des produits stables.

D'après Kossiakoff et Rice, les radicaux alkyl à longue chaîne carbonée peuvent non seulement se décomposer par β -scission, mais peuvent également s'**isomériser** par cyclisation intermédiaire et faire un **transfert d'hydrogène interne**. Ce transfert d'hydrogène interne a lieu via un intermédiaire à 6 membres :



Kossiakoff et Rice ont montré que l'énergie d'activation pour l'isomérisation des radicaux à longues chaînes est bien inférieure à l'énergie d'activation pour sa décomposition d'où l'existence d'un équilibre entre les différents isomères.

I.3.1.2. La décomposition thermique des *n*-alkylbenzènes

La pyrolyse des *n*-alkylbenzènes a été beaucoup étudiée durant ces cinquante dernières années. Les premières études cinétiques ont porté sur l'effet de la présence du cycle benzénique sur la décomposition thermique des substituants alkyle. Plus récemment, les *n*-alkylbenzènes ont été reconnus comme étant les modèles les plus simples des alkylaromatiques, composés omniprésents dans les pétroles bruts. En conséquence, la pyrolyse des alkylbenzènes peut donner un aperçu fidèle des réactions thermiques qui ont lieu durant la transformation des coupes lourdes de pétrole brut.

D'après Safarik et coll. [20], l'étape d'initiation largement dominante pour les alkylbenzènes est la coupure de la liaison alkyl C-C en position β du cycle aromatique, produisant un radical benzyle et un radical alkyle primaire (Figure I-3). Cela est dû à la formation énergétiquement favorable du radical benzyle. Les radicaux formés propagent ensuite la réaction en chaîne par l'arrachement d'un atome d'hydrogène d'un substituant alkyle d'une molécule d'alkylbenzène n'ayant pas encore réagi. Les atomes d'hydrogène reliés à des carbones en position α ou γ ont une probabilité plus forte d'être arrachés car ils permettent la β -scission formant respectivement du styrène ou des radicaux benzyle, énergétiquement plus favorables.

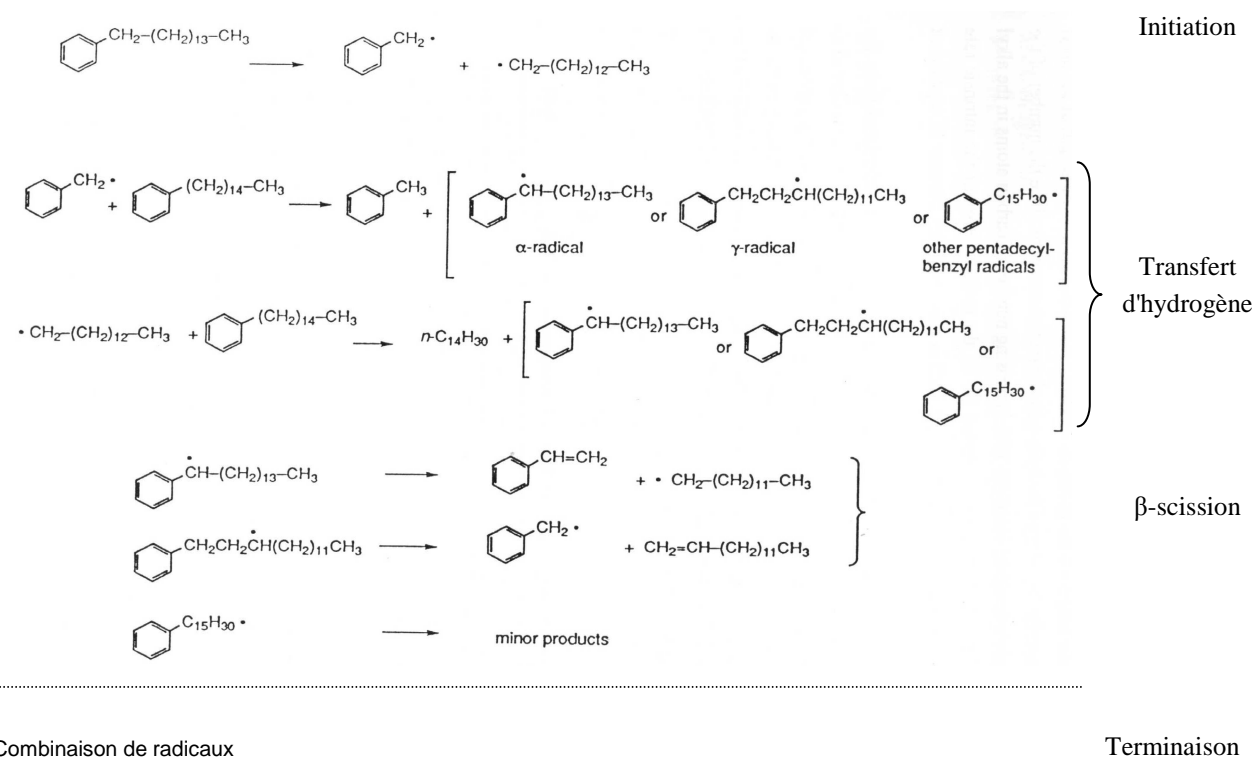


Figure I-3 : Mécanisme réactionnel radicalaire de conversion thermique d'un *n*-alkylaromatique : le 1-phénylpentadécane [20]

Lorsqu'un hydrogène est arraché en position γ , seule la β -scission formant un radical benzyle et du pent-1-ène est observée. Même si les deux liaisons C-C en position β du radical peuvent être rompues, la formation d'une α oléfine est cinétiquement plus favorable : d'après Shevelkova et coll. [21], la liaison C-C en position β du radical qui est à proximité du noyau aromatique se rompt trois fois plus vite que l'autre liaison C-C en position β du radical. De même, la réactivité des liaisons C-H décroît lorsqu'on s'éloigne du noyau aromatique.

Il existe de nombreuses réactions secondaires possibles qui impliquent des radicaux de tailles variables. En général, les radicaux à chaîne courte sont favorisés par rapport aux radicaux à chaîne longue avec l'élévation de température et le nombre de réactions secondaires qui en découlent est d'autant plus important.

Enfin, les alkylaromatiques sont moins stables thermiquement que les n-alcanes correspondants avec le même nombre de carbones.

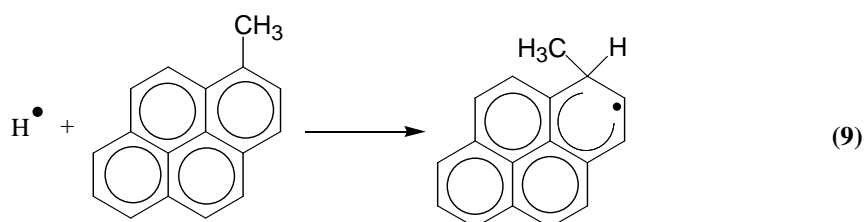
I.3.1.3. La décomposition thermique des *n*-alkylaromatiques polycycliques

Les résidus sont une matrice complexe de molécules, connus pour être riches en composés polyaromatiques. Le nombre de noyaux aromatiques de ces composés peut varier entre 1 et 10 et les schémas réactionnels sont légèrement différents de ceux des alkylaromatiques. En 1988, Javanmardian et coll. [22] sont les premiers à suggérer une nouvelle voie réactionnelle différente de celles proposées jusqu'alors pour les alkylaromatiques. Lors de la pyrolyse de 1-dodécylpyrene, ils observent la présence de pyrène et de dodécane indiquant la rupture de la liaison forte $C_{\text{aryl}}-C_{\text{alkyl}}$. Au vu de l'énergie de liaison très élevée (97kcal/mol), la dissociation thermique homolytique à une température relativement faible (entre 350 et 425°C) est improbable. Les auteurs suggèrent donc l'addition d'un atome H au carbone aromatique substitué (en position *ipso*) provoquant le départ du groupement alkyle (n-dodécyle).

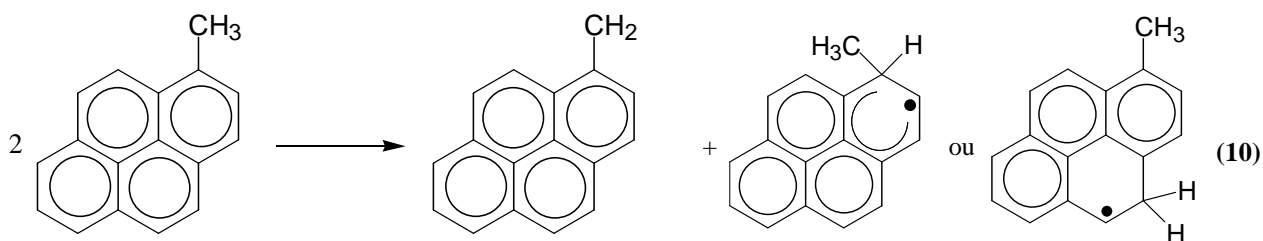
D'autres auteurs comme Safarik [23] et Savage [24] ont par la suite confirmé cette hypothèse. Trois mécanismes sont possibles pour la rupture d'une liaison forte $C_{\text{aryl}}-C_{\text{alkyl}}$ via l'hydrogénolyse thermique. Ils possèdent tous un point commun : l'addition d'un atome H en position *ipso* sur le noyau aromatique. Ils diffèrent par la manière dont l'hydrogène est transféré.

Le premier mécanisme est **l'addition d'un radical hydrogène libre au cycle aromatique**. Un radical H^\bullet libre est d'abord généré par élimination monomoléculaire (rupture

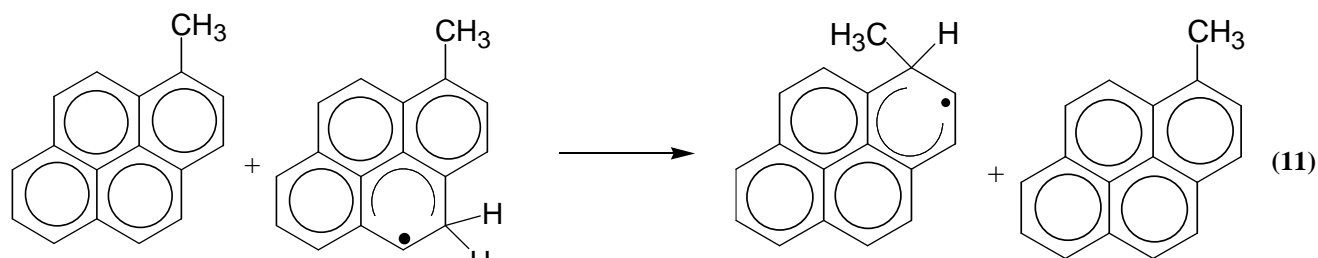
d'une liaison C-H). Il s'intègre ensuite en position *ipso* du cycle aromatique lors d'une réaction bimoléculaire :



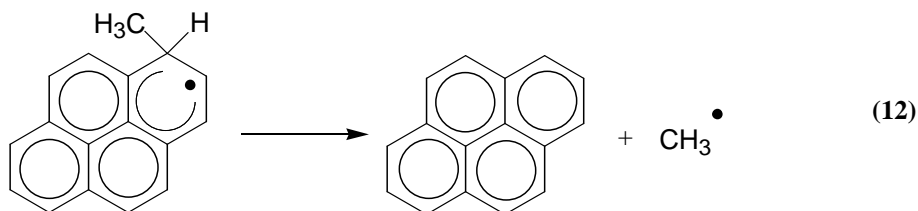
Le second mécanisme est la **disproportionation radicalaire (RRD)**. Dans ce cas, un radical hydrogène est transféré depuis un atome de carbone saturé d'une première molécule vers un atome de carbone d'une liaison insaturée d'une deuxième molécule pour former deux radicaux :



Le troisième mécanisme est le **transfert d'hydrogène radicalaire (RHT)**. Cette réaction bimoléculaire implique le transfert d'un hydrogène depuis un radical vers un atome de carbone aromatique d'une autre molécule non radicalaire. Ce mécanisme est peu fréquent car plutôt que d'arracher un hydrogène depuis une molécule donneuse, le radical donne un hydrogène β à une molécule acceptrice.



La molécule de pyrène finale est formée par l'élimination du groupement alkyle en position *ipso* :



Hormis cette nouvelle voie réactionnelle proposée par Javanmardian et coll., les mécanismes proposés par Kossiakoff et Rice pour les n-alkylaromatiques restent valables : rupture homolytique des liaisons C-C, arrachage d'hydrogène radicalaire, β -scission, isomérisation, combinaison radicalaire et disproportionation.

I.3.1.4. La désalkylation par voie thermique en présence d'hydrogène

Il existe trois modes de désalkylation : la désalkylation par voie thermique sous hydrogène, qui est une réaction non catalysée, et les réactions de désalkylation catalysées en présence de vapeur d'eau (vapodésalkylation) ou d'hydrogène (hydrodésalkylation). La désalkylation en présence de vapeur d'eau n'a pas lieu dans nos conditions et ne sera pas abordée. La réaction d'hydrodésalkylation sera abordée dans le paragraphe I.3.2 Conversion d'origine catalytique.

Burr et coll. [25] ont étudié la pyrolyse du toluène entre 700 et 750°C sous hydrogène avec l'utilisation de molécules marquées. Dans cette étude, l'ajout d'hydrogène permet la présence de réactions radicalaires en chaîne, grâce à la formation d'un radical $\text{H}\cdot$ par dissociation de l'hydrogène. L'utilisation de molécules marquées dans la réaction de désalkylation du toluène en présence d'hydrogène a permis aux auteurs d'établir que la réaction procédait suivant le mécanisme radicalaire proposé sur la Figure I-4 :

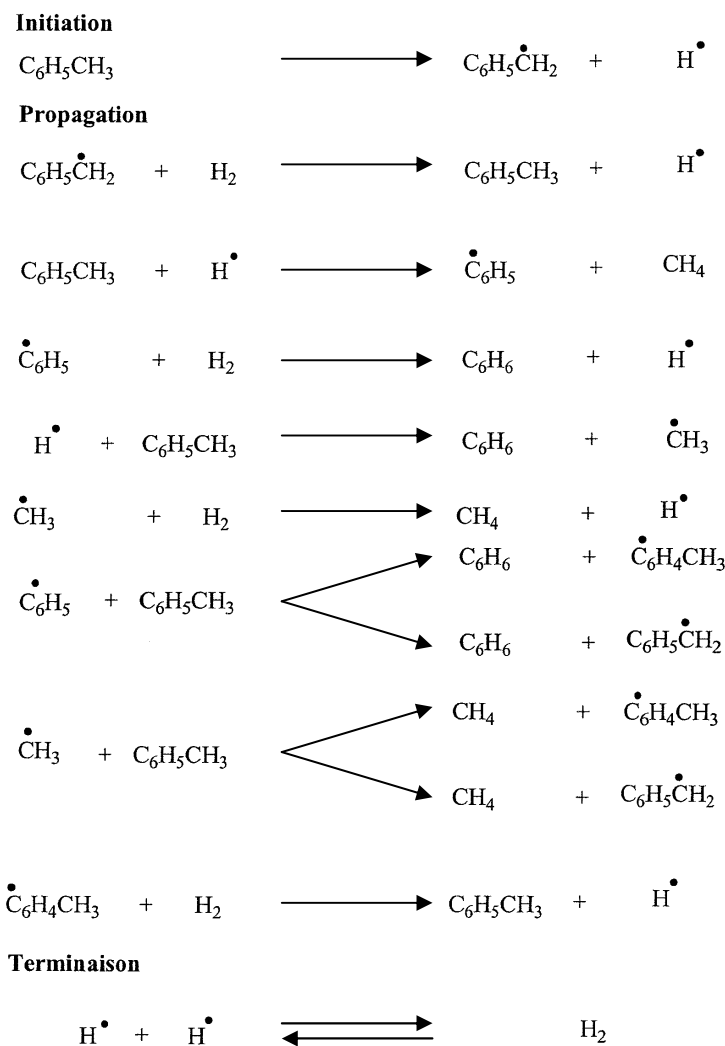


Figure I-4 : Mécanisme de la réaction de désalkylation thermique du toluène en présence d' H_2 [25]

Cette étude [25] a montré que les seuls produits formés étaient le méthane et le benzène et que les radicaux CH_3^\bullet et $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$ réagissaient préférentiellement avec un atome d'hydrogène du cycle aromatique plutôt qu'avec un atome d'hydrogène de la chaîne latérale. Enfin, Burr et coll. [25] ont déterminé une énergie d'activation de 192,7 kJ/mol pour la réaction de désalkylation thermique du toluène en présence d'hydrogène.

I.3.1.5. La conversion thermique des asphaltènes

Hauser et coll. [47] ont étudié la pyrolyse par thermogravimétrie des asphaltènes issus d'un brut Maya. La température de pyrolyse est de 412°C sous azote. Les changements structuraux ont été ensuite suivis par RMN ^{13}C et DRX. A partir de ces résultats, les auteurs ont montré que la scission des chaînes alkyles entières est favorisée, plutôt que leur craquage au milieu de la chaîne, à distance du noyau aromatique. De plus, la désalkylation est favorisée par rapport à la formation de polyaromatiques (condensation). En conséquence, la distance

moyenne entre les feuillets aromatiques et la hauteur de l'empilement des feuillets aromatiques dans les agrégats d'asphaltènes décroît, alors que le diamètre moyen des feuillets aromatiques varie à peine. A partir de leurs données, les auteurs proposent un mécanisme pour la conversion thermique des asphaltènes (Figure I-5) :

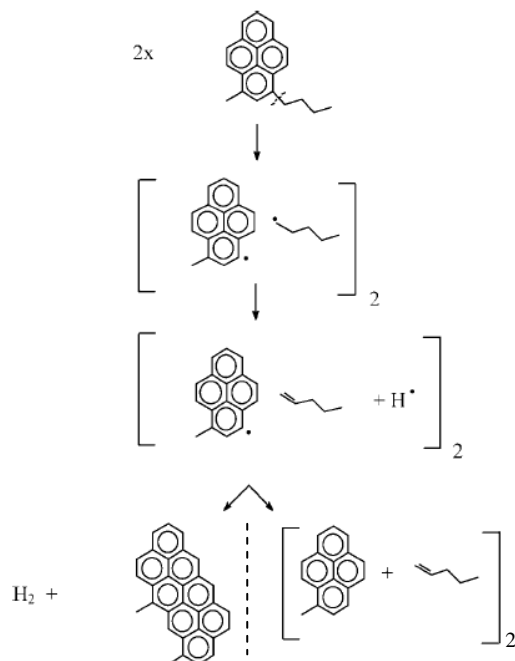


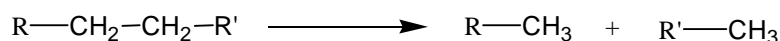
Figure I-5 : Mécanisme réactionnel proposé pour la conversion thermique des asphaltènes à 412°C [47]

La conversion d'origine thermique fait intervenir des espèces radicalaires générées par des mécanismes de rupture homolytique (β -scission) évoluant soit par saturation (transfert d'hydrogène) vers des produits de craquage ou vers des produits d'isomérisation par cyclisation pour les longues chaînes carbonées. Pour les n-alkylaromatiques, la formation des radicaux situés sur les carbones en α et γ du cycle aromatique est favorisée (radicaux benzyl plus stables). Les mécanismes avancés pour les n-alkylaromatiques polycycliques (incluant les asphaltènes) font mention de l'addition d'un atome d'hydrogène en position ipso sur le cycle aromatique (sur le carbone substitué) avec formation de radicaux phényle, ceci étant également observé en présence d'hydrogène.

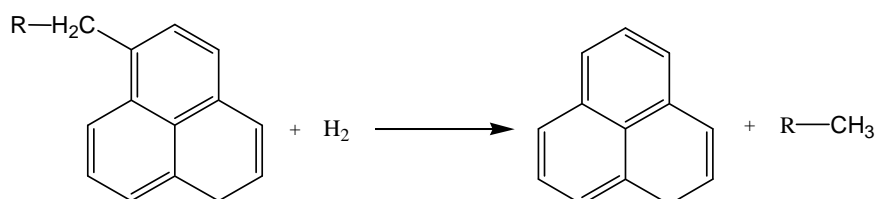
I.3.2. Conversion d'origine catalytique

Avec la conversion thermique, la conversion catalytique est le deuxième type de conversion intervenant en hydroconversion des résidus. Les réactions de conversion d'origine catalytique (hors réactions de purification) sont les suivantes :

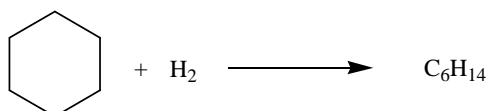
- hydrogénolyse simple liaison C-C :



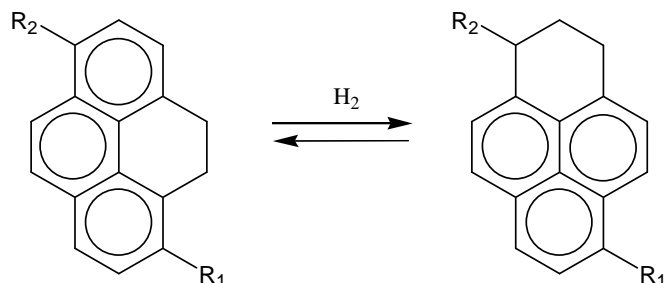
- hydrodésalkylation :



- ouverture de cycle :



- hydrogénation (partielle) des polyaromatiques :



Il existe peu d'informations dans la littérature qui quantifient la part de la conversion catalytique dans la conversion finale. Kim et coll. [26] ont étudié l'hydroconversion de charges lourdes en lit fixe avec trois catalyseurs : NiMo/Al₂O₃ (catalyseur d'HDN), Mo/Al₂O₃ (catalyseur d'HDM) et Na/Al₂O₃. Le domaine de température étudié s'étend de 350 à 410°C. On peut voir sur la Figure I-6 que selon la nature du catalyseur, la conversion du résidu (coupe 538⁺) peut doubler. Cela suggère que le catalyseur a un rôle non négligeable sur la conversion (au moins à basse température).

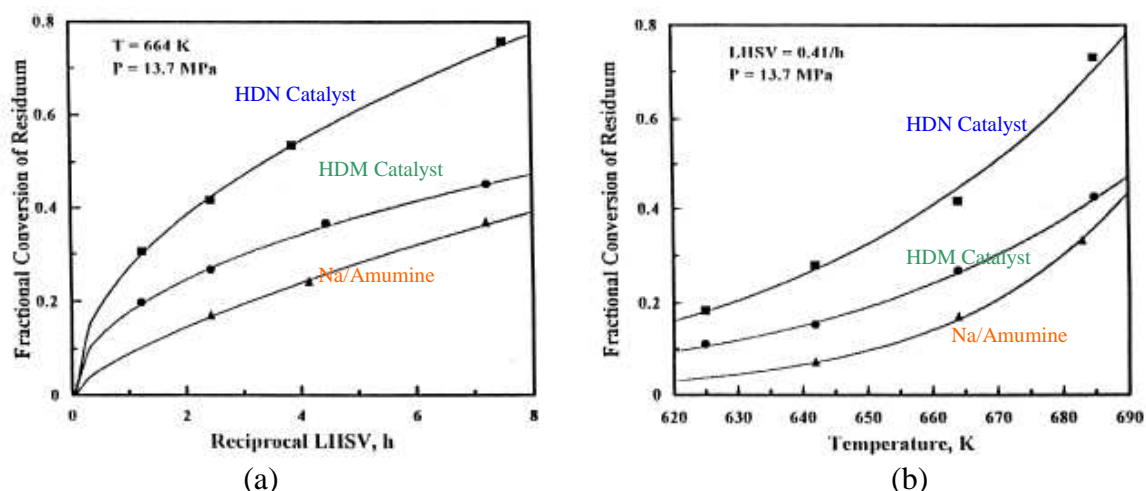


Figure I-6 : Effet du temps de réaction (a) et de la température (b) et du catalyseur sur la conversion [26]

Leyva et coll. [27] ont récemment proposé un mécanisme très schématique de l'hydrocraquage des huiles lourdes en hydroconversion. Dans leur mécanisme, les auteurs considèrent que l'hydrocraquage des asphaltènes est initié principalement par un mécanisme avec un ion carbonium comme on peut le voir sur la Figure I-7. Les ions carbonium réagissent soit avec une molécule mère, soit interagissent avec un autre ion carbonium pour donner un produit stable par abstraction d'hydrure, alors que les oléfines subissent des réarrangements (isomérisation) ou sont hydrogénées. Les étapes i à v de la Figure I-7 représentent la formation des ions carbénium, suivie de la rupture de liaison C-C pour former des hydrocarbures de masse molaire inférieure.

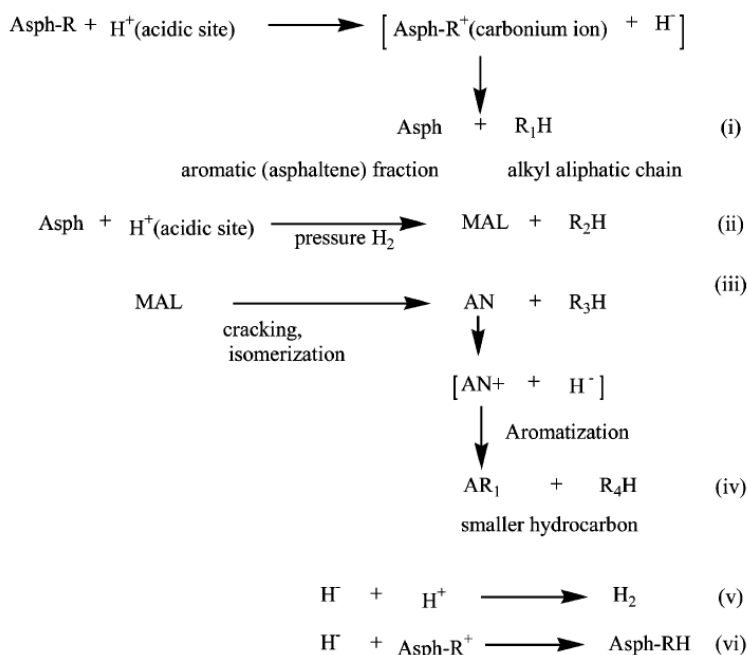


Figure I-7 : Mécanisme réactionnel proposé pour l'hydrocraquage des huiles lourdes [27]
 (Produits possibles = gaz, maltènes, asphaltènes et coke. Asph=asphaltène ou noyau aromatique désalkylé, R=chaîne alkyle, AN = aromatique hydrogéné (cycle naphthénique), MAL = maltène)

I.3.2.1. La désalkylation en présence d'hydrogène

Toppi [28] a étudié les mécanismes intervenants dans la réaction d'hydrodésalkylation (désalkylation en présence d'hydrogène) d'alkylaromatiques dans les conditions du reformage catalytique. Deux séries de catalyseurs à base d'étain supportés sur alumine avec différents précurseurs, SnBu₄ et SnCl₂, à différentes teneurs ont été préparées. L'acidité des catalyseurs a été caractérisée par FTIR d'adsorption-désorption de 2,6-diméthylpyridine (acidité de Brønsted) et de pyridine (acidité de Lewis). L'activité catalytique des matériaux synthétisés a été étudiée via la transformation du n-propylbenzène. Les résultats montrent que l'incorporation d'étain sur l'alumine chlorée impacte fortement les performances. La corrélation entre la distribution des produits et l'acidité d'Al₂O₃-Cl et Sn_{SnCl₂}/Al₂O₃-Cl montre que **la formation d'isopropylbenzène et de benzène sont catalysés par des sites de Brønsted** via des ions carbenium. En revanche, **la production de toluène et d'éthylbenzène a lieu via une chimie radicalaire, catalysée par des sites acides de Lewis de différentes forces** (Figure I-8). La stabilité des espèces radicalaires proposées concorde avec le fait que les sites de Lewis les plus forts sont impliqués dans la production de toluène plutôt que d'éthylbenzène.

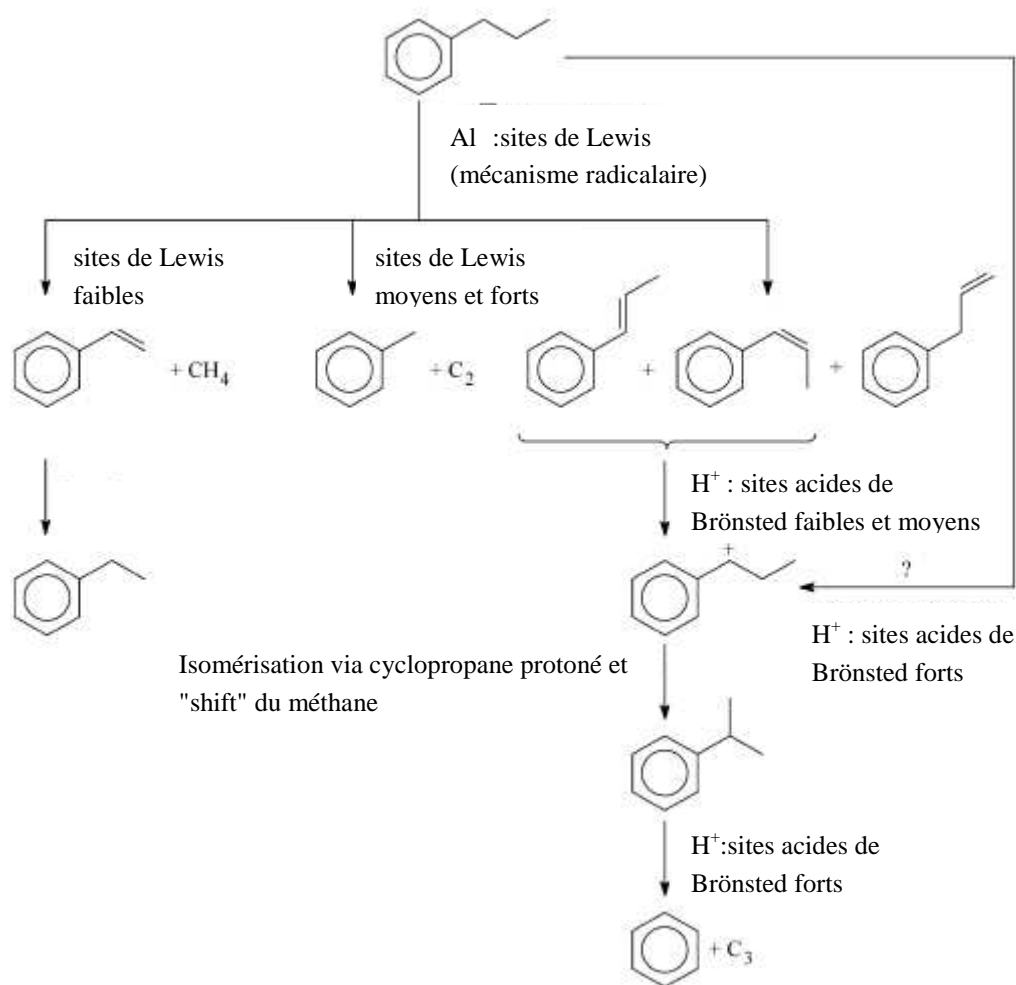


Figure I-8 : Schéma réactionnel du *n*-propylbenzène sur des catalyseurs d'alumine chlorée [28]

En s'appuyant sur une étude théorique de Farcasiu et Lukinskas [29] sur la réactivité des liaisons C-H des alcanes et les ions aluminium en insaturation de coordination (Al_{CUS}) (correspondant aux sites de Lewis), Toppi et coll. [28] ont proposé un mécanisme de craquage radicalaire du *n*-propylbenzène en éthylbenzène et toluène (Figure I-9). La réaction catalytique a lieu à 500°C en lit fixe sous une pression totale de 5bars. Le mécanisme consiste en une insertion de l'aluminium dans la liaison C-H, suivie d'une migration d'un atome d'hydrogène de Al vers O pour former l'espèce adsorbée (un radical benzylique stable car stabilisé par le cycle aromatique). La β-scission qui suit a pour effet de former du styrène et du méthane (Figure I-9 (a)). L'hydrogénation du styrène en éthylbenzène (Figure I-9 (b)) sur les sites acides de Lewis est la réaction inverse de celle proposée par Farcasiu et Lukinskas. Elle requiert la dissociation d'H₂ sur un site catalytique et la réaction de ces atomes d'hydrogène avec une molécule de styrène liée via une liaison π.

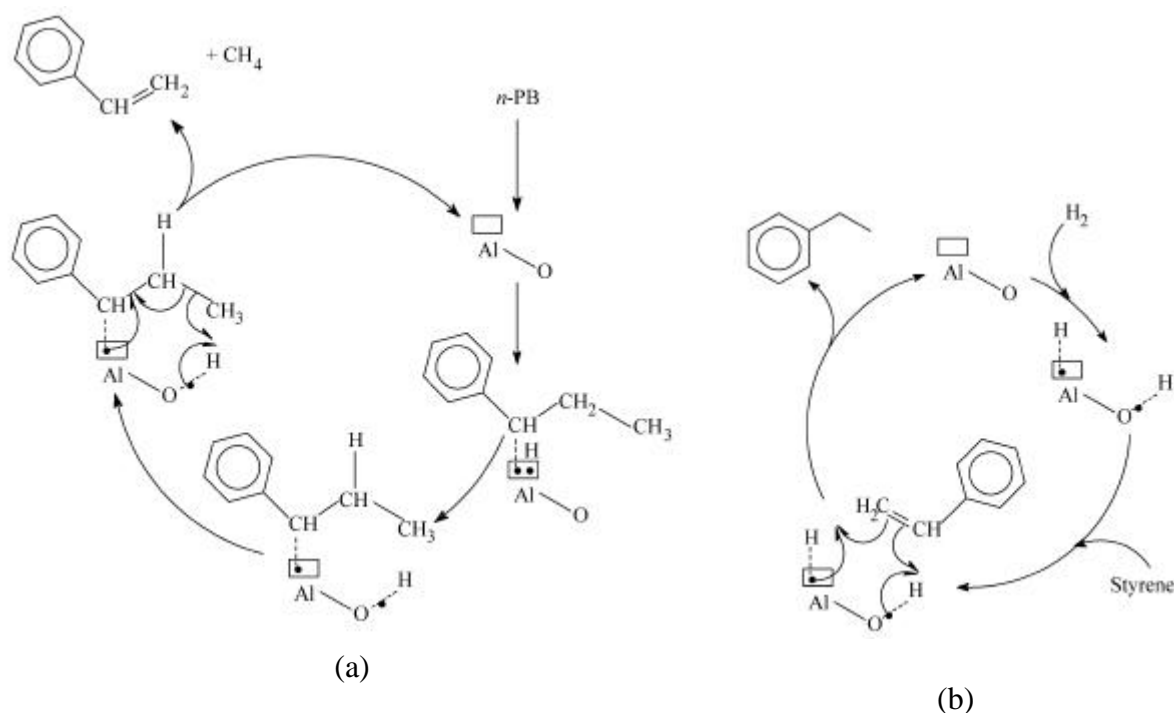


Figure I-9 : (a) Mécanisme du craquage radicalaire du n-propylbenzène en styrène sur des sites de Lewis forts ; (b) hydrogénation du styrène en éthylbenzène [28]

Le même type de mécanisme par β -scission a été proposé pour le craquage radicalaire du n-propylbenzène en toluène. Cette fois-ci, le radical formé n'est pas conjugué avec le cycle aromatique. Ce radical primaire est donc moins stable que le radical présent dans le cycle catalytique menant à la formation de l'éthylbenzène. L'étude montre que la stabilité des radicaux est en accord avec la force des sites acides de Lewis que l'on considère responsables de la formation des deux classes de produits. En conséquence, la formation du radical benzylique impliqué dans la formation de l'éthylbenzène et du styrène (Figure I-9) est vraisemblablement formé sur des sites de Lewis plus faibles que ceux impliqués dans la formation de toluène, le radical duquel est moins stable que le radical benzylique.

à lit ruisselant à l'échelle pilote, en utilisant des catalyseurs commerciaux NiMo/Al₂O₃ (Ni 3% pds et Mo 13% pds). Le domaine de température étudié s'étend de 320 à 400°C, la pression appliquée est comprise entre 7 et 11 MPa. Les auteurs confirment que la limite de l'équilibre d'hydrogénation-déshydrogénation se déplace vers les plus hautes pressions partielles d'hydrogène (à 400°C, le taux de conversion en naphthéniques passe d'environ 30% (7 MPa) à 50% (10,8 MPa) pour une charge de coker CGO (Combined heavy and light Gas Oil)). L'effet de la température est plus complexe : lorsque la température augmente, l'hydrogénation croît jusqu'à atteindre sa limite d'équilibre à 380°C, puis décroît lorsque la température du réacteur augmente encore. De fait, l'hydrogénation des aromatiques (AHYD) est sous contrôle cinétique aux températures les plus basses, alors qu'elle passe en contrôle thermodynamique aux hautes températures [34-37].

Salim et coll. [38] ont étudié l'effet de catalyseurs acides de Lewis (ZnCl₂, AlCl₃) sur l'hydrogénation et le craquage des aromatiques à deux cycles. Les tests catalytiques ont été réalisés à 325°C et à une pression totale de 11 MPa. Les auteurs ont montré que la présence d'un groupe méthyle ou hydroxyle sur l'un de deux cycles aromatiques augmente la réactivité d'hydrogénation et de craquage : l' α -méthyl-naphtalène (naphtalène avec un groupement méthyle) a une réactivité 10 fois plus élevée que le naphtalène avec ZnCl₂ et le 1-naphtol une réactivité 40 fois plus élevée avec ZnCl₂. Pour AlCl₃, la différence de réactivité entre les espèces substituées ou non est plus faible : l' α -méthyl-naphtalène et le 1-naphtol ont une réactivité respectivement de 18 et 16% meilleure que le naphtalène. De plus, les auteurs confirment la règle généralement acceptée que plus une insaturation est conjuguée avec d'autres insaturations, moins celle-ci est hydrogénée. Par exemple, le 1,2-dihydronaphtalène est converti à 81% avec ZnCl₂, alors que le naphtalène ne l'est qu'à 0,6%. Avec AlCl₃, ces valeurs sont respectivement de 97 et 81%.

Les catalyseurs d'hydroconversion possèdent à leur surface des sites acides capables de catalyser des réactions de désalkylation. Certains de ces sites acides semblent être sélectifs vis à vis des produits de la réaction de désalkylation : les sites de Lewis pourraient favoriser la formation de produits alkylés via un mécanisme radicalaire contrairement aux sites de Brönsted qui pourraient favoriser la formation de produits désalkylés. L'hydrogénation est une réaction catalytique dont l'importance dépend de la pression, de la conjugaison des insaturations, et de la température.

I.3.3. La conversion des asphaltènes

Lors des transformations thermiques et catalytiques des bruts lourds en hydroconversion, la conversion des asphaltènes peut poser des problèmes : durant l'hydroconversion, les asphaltènes subissent une multitude de réactions impliquant à la fois le craquage et l'hydrogénation, avec des modifications dans leur structure [39-43,119-121].

Dans leur étude sur l'évolution de la structure des asphaltènes durant l'hydroconversion d'un RSV Buzurgan, Gauthier et coll. [43] ont constaté une diminution de la taille des molécules avec la conversion tandis que l'aromaticité augmente. Un modèle moléculaire d'évolution possible a été proposé (Figure I-11) à partir d'analyses par RMN ^{13}C et par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC).

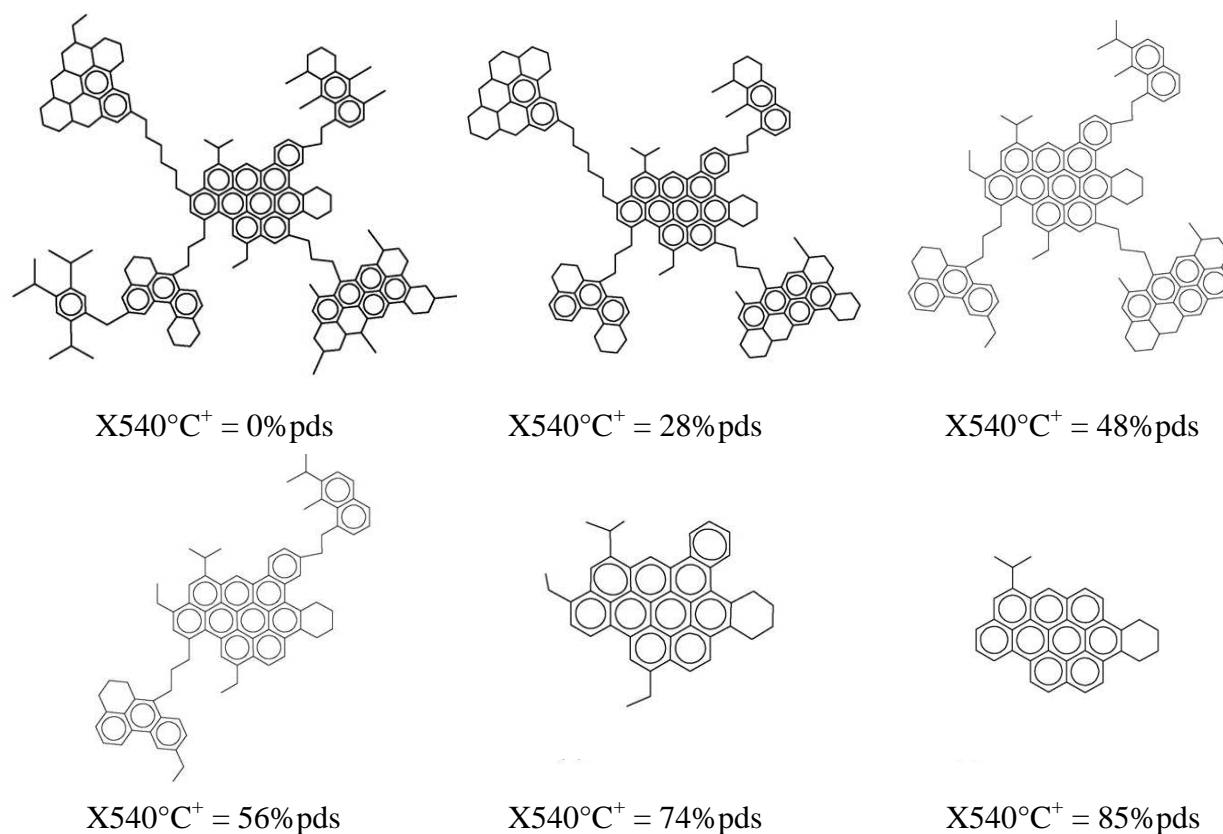


Figure I-11 : Évolution moléculaire des asphaltènes en fonction du taux de conversion RSV 540⁺[43].

Les analyses par RMN ^{13}C ont permis de constater que le pourcentage de carbones aromatiques des asphaltènes passe d'environ 55 à 80% alors que la teneur en carbones de type aliphatique diminue d'environ 45 à 20% avec la conversion (Figure I-12).

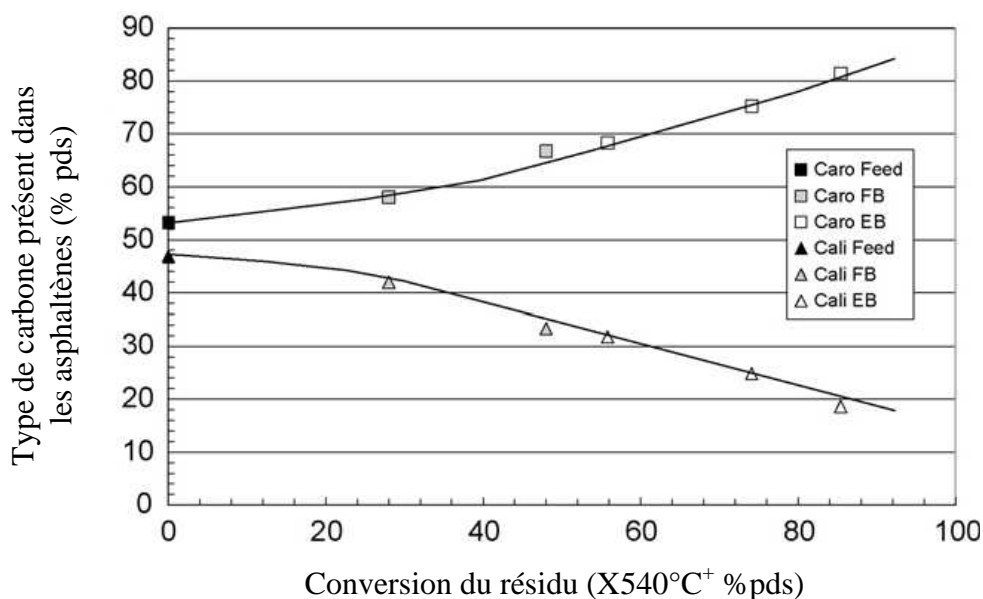


Figure I-12 : Evolution des carbones aliphatiques (Cali, ou carbones saturés) et aromatiques (Caro) dans les asphaltènes en fonction de la conversion du résidu [43]

Une diminution de la masse moléculaire moyenne a également été constatée par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC), ce qui confirme le modèle proposé. Les résultats obtenus ont permis de conclure à un mécanisme dissociatif sous le seuil de conversion de 50%, suivi du craquage des structures polycondensées de petite taille, puis à un mécanisme de désalkylation des chaînes (sans condensation des noyaux aromatiques).

Ancheyta et coll. [42] ont eux aussi étudié le changement des propriétés des asphaltènes pour une conversion inférieure à 60%. L'ensemble de leurs résultats a convergé vers une augmentation de l'aromaticité des asphaltènes de 380 à 440°C et une diminution de la masse moléculaire moyenne, mesurées par VPO (Osmométrie en Phase Vapeur). Les mêmes conclusions ont été tirées par Merdrignac et coll. [44], Mochida et coll. [45], Sundaram et coll. [46]. Selon les auteurs, l'augmentation de l'aromaticité des asphaltènes est due à des mécanismes de désalkylation. Hauser et coll. [47], dans leur étude sur la conversion thermique des asphaltènes (sous azote) ont eux aussi conclu à des réactions de déalkylation avec dans leur cas des réactions de condensation.

Selon Mochida et coll. [45], l'augmentation de l'aromaticité est plus importante au delà de 420°C. Cela corrobore les résultats d'Ancheyta [42] qui montre que le craquage des molécules d'asphaltènes est dominant à des températures supérieures à 420°C. Des températures analogues ont été reportées par Seki et coll. [40] (400-410°C). L'augmentation

du facteur d'aromaticité, de même que la réduction de la masse moléculaire a été attribuée à la déalkylation plutôt qu'à un changement dans le squelette aromatique. A 380°C, Plumail [48] n'observe pas d'effet thermique que pour la conversion des asphaltènes. Cette vitesse de conversion thermique des asphaltènes étant 10 fois plus lente que la vitesse catalytique, elle sera négligée. De plus, Papayannakos [49] décrit un ordre 1 pour l'HDS des asphaltènes à $T < 400^\circ\text{C}$; cet ordre augmentant brutalement sous l'effet du craquage thermique à $T > 400^\circ\text{C}$. En conclusion, il semble que les mécanismes de conversion évoluent aux alentours de 400-420°C, c'est la raison pour laquelle les températures choisies pour les tests catalytiques de cette thèse sont de 390°C et 430°C.

Plus l'aromaticité des asphaltènes est élevée, plus ils sont difficiles à convertir. Il a été montré que les asphaltènes avec un fort rapport carbone aromatique interne/carbone aromatique externe ($C_i/C_p > 3$) sont difficiles à traiter alors que ceux avec un rapport C_i/C_p entre 1,5 et 2 sont plus réactifs [50]. Cela est confirmé par les études de Izquierdo et coll. [51] qui ont montré que les asphaltènes très condensés sont difficiles à hydrogéner.

Concernant l'évolution du rapport H/C des asphaltènes lors de l'hydroconversion, Gauthier et coll. [43] observent par RMN ^{13}C une diminution de 1,04 à 0,7 entre 0 et 85% de conversion de la coupe 540⁺ d'une charge Buzurgan. Rana et coll. [52] observent au contraire une augmentation du rapport H/C des asphaltènes mais il s'agit de conditions opératoires différentes que Gauthier et coll. (5,4MPa, 380°C, ajout d'hydrogène frais en permanence) et de charge (Maya). De plus, la tendance à la diminution n'est observée qu'entre 34 et 40% de conversion des asphaltènes.

Buch et coll. [39] ont étudié l'évolution de la taille des asphaltènes par des techniques de dépolarisation par fluorescence. Les asphaltènes, issus d'un résidu atmosphérique, ont été soumis à des conditions de températures de plus en plus sévères. L'analyse des échantillons hydrotraités à haute température a montré que le craquage des chaînes alkyles conduit à une réduction de la taille des noyaux aromatiques condensés, de même que la taille des molécules d'asphaltènes. D'après les auteurs, les asphaltènes restants après hydrotraitement sont assimilable à des molécules compactes. Il a été aussi observé qu'une grande partie des asphaltènes de la charge sont convertis en molécules type résines (solubles dans l'heptane). Cela est dû à l'hydrogénation des structures, améliorant ainsi leur solubilité dans un solvant paraffinique.

Lors de l'hydroconversion des RSV, la structure des asphaltènes devient de plus en plus aromatique. Cet effet est notamment dû aux réactions de désalkylation. En conséquence, la taille moyenne des molécules d'asphaltènes diminue.

I.4. La stabilité en hydroconversion des résidus

La stabilité des résidus sous vide après et pendant conversion est une préoccupation majeure des raffineurs. L'instabilité des effluents se manifeste par des dépôts solides d'agrégats d'asphaltènes qui se forment à la surface du catalyseur, échangeurs de chaleur, dans les pipelines, pompes, réacteurs et équipements de production [46,53-55]. Ces dépôts provoquent alors des pertes de charges, l'encrassement voire le bouchage d'unités/conduites, des blocages de pompes et peuvent conduire à l'arrêt de l'unité.

I.4.1. La stabilité des asphaltènes

I.4.1.1. Les forces d'interaction

Les forces régissant les interactions entre les molécules ont fait l'objet de plusieurs publications dans la littérature. Selon Israelachvili [56] et Murgich [57], ces interactions peuvent être classées en cinq catégories :

- (a) les transferts de charge donneur-accepteur entre deux molécules
- (b) les interactions électrostatiques (Coulombienne) qui ont lieu entre une molécule de charge électropositive et une molécule de charge électronégative (dipôles permanents)
- (c) les interactions de type Van der Waals, sont les forces qui sont en grande partie responsables de l'attraction et l'empilement des plans aromatiques [58]. Ces forces opèrent à courte portée et sont omniprésentes dans les milieux dispersés, même entre molécules non chargées. Ces forces sont d'origine électrostatique, et produisent une force totale d'attraction intermoléculaire responsable de la cohésion de la matière dans les milieux condensés. Ces forces augmentent de manière régulière avec le nombre de cycles aromatiques [57].
- (d) les forces de répulsion, qui se produisent lorsque deux molécules se rapprochent et que leurs nuages électroniques se recouvrent.
- (e) les forces de polarisabilité, dues aux effets d'induction produits par l'interaction entre une première molécule dont la distribution de charge reste constante et une seconde molécule dont la distribution de charge change à cause de sa proximité avec la première molécule. La contribution de cette force est faible pour des molécules non chargées (comme c'est le cas généralement pour les asphaltènes). Ces forces peuvent donc être négligées pour les interactions asphaltènes-asphaltènes ou asphaltènes-résines [56].

Un dernier type d'interaction souvent cité, les interactions " π - π " englobe les différentes forces intermoléculaires connues [59]. Le terme "liaisons π " est employé pour décrire

l'empilement des plans aromatiques des molécules d'asphaltènes [61-63], ainsi que le terme "liaisons σ " [60]. Ce type d'interaction représente des liaisons chimiques entre deux atomes par recouvrement d'orbitales, latéral (liaisons π) ou axial (liaisons σ). Théoriquement, une liaison π est moins forte qu'une liaison σ . Cependant le concept d'orbital n'est pas observable physiquement car décrit par la mécanique quantique.

I.4.1.2. Le mécanisme d'agrégation des asphaltènes

De par leur nature très polaire et aromatique, les asphaltènes ont une tendance naturelle à s'auto-associer. En 1961, le modèle de Yen introduit la notion d'empilement de noyaux aromatiques [64]. Il montre que l'unité de base est un feuillet polyaromatique péricondensé, comportant des hétérocycles, supportant des groupements fonctionnels (en particulier oxygénés) et des substituants alkyles, on parle alors d'asphaltènes de type continental. Cette unité de base n'est pas unique en terme de structure car le terme "asphaltènes" regroupe des molécules chimiquement variable en nature et nombre de leur fonction. Les masses moléculaires estimées de ces entités varient entre 500 et 1000g/mol [65 66]. Ces mesures sont faites à des concentrations très faibles (10^{-3} g/L) par spectrométrie de masse à haute résolution (FT-ICR MS) [67] et par fluorescence [68-70].

Récemment, les structures de type "archipel" ont été proposées, dans lesquelles des chaînes alkyles se comportent comme des ponts entre des noyaux aromatiques condensés [71,72]. Ce type de structure induit des conformations complexes lorsqu'elles sont en solution. Les interactions mises en jeu lors de l'agrégation sont du même type que pour les asphaltènes de type continental. Toutefois, plusieurs rotations des différents ponts alkyles sont alors nécessaires pour atteindre la conformation permettant les interactions entre les plans de noyaux aromatiques. Avec ce type de structure, des associations intramoléculaires sont alors possibles. La formation des agrégats est par conséquent plus complexe avec ce modèle dit archipel puisqu'il combine les interactions par empilement, les interactions pontées et les liaisons hydrogène.

Le mécanisme d'agrégation des asphaltènes a été récemment remis à jour par Mullins en gardant les grandes lignes sur modèle de Yen et en le nommant "Modèle de Yen modifié", représenté Figure I-13 :

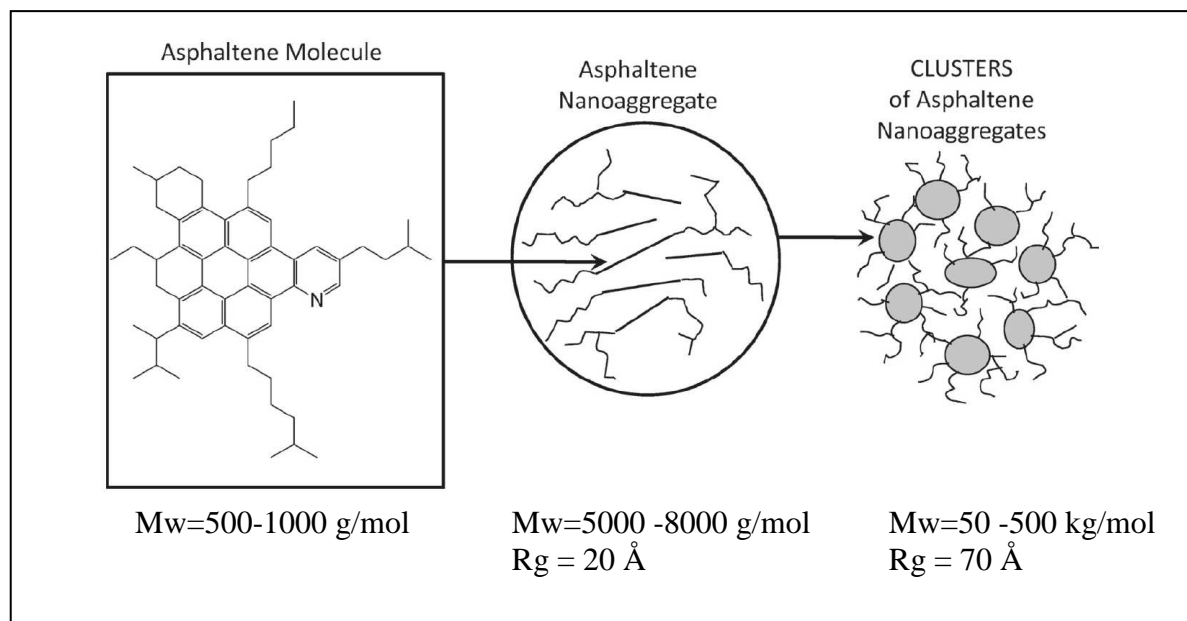


Figure I-13 : Description schématisée de l'association des molécules d'asphaltènes caractérisé à l'état solide d'après le modèle de Yen modifié [93]

L'agrégation primaire : formation de nano-agrégats

Les asphaltènes ont une tendance naturelle forte à s'auto-associer. Des études de solutions d'asphaltènes montrent la présence à l'état colloïdal d'entités plus grandes que des molécules : les nano agrégats. La taille de ces nano-agrégats a fait l'objet de nombreuses études, dont un récapitulatif est proposé dans le Tableau I-2 : les tailles de ces entités sont de l'ordre de 20 Å.

Tableau I-2 : Récapitulatif des résultats de la littérature sur les tailles mesurées d'agrégats d'asphaltènes

Taille de l'agrégat	Objet Dimensionné	Grandeur mesurée	Dimension mesurée	Mesurée par	Auteurs
8-10 Å	Rayon de particule sphérique	Densité optique	$V = 1,7 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$	Gradient gravitationnel Densité optique	Indo [73] Betancourt Mullins [74]
13 Å	Rayon de particule sphérique	Vitesse de sédimentation	$V = 4,75 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$	Ultracentrifugation	Mostowfi, Mullins [75]
10 - 18 Å	Rayon hydrodynamique particule sphérique	Coefficient de diffusion	$D = 2,4 - 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	Impédance	Sedghi [76] Goual [77]
16 Å	Rayon hydrodynamique particule sphérique	Coefficient de diffusion	$D = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	^1H RMN DOSY	Durand [78]
36 Å	Rayon hydrodynamique particule sphérique	Coefficient de diffusion	$D = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	^1H RMN DOSY	Lisitz, Freed [79]
13 -28 Å	Rayon hydrodynamique particule sphérique	Coefficient de diffusion apparent	$D = 1,4 - 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	QCM-D	Abudu, Goual [80]

La tendance des asphaltènes à s'auto-associer influence voire définit leur caractéristiques physiques. Un grand nombre de techniques ont été utilisées pour comprendre l'agrégation des asphaltènes et donner des résultats fiables. Outre la diffraction par rayons X qui a initialement été utilisée par Yen sur des asphaltènes secs pour observer l'empilement des plans aromatiques [64], la diffusion des rayons X ou des neutrons aux petits angles (respectivement SAXS et SANS) a été très utilisée par de nombreuses équipes de recherche et ont été très utiles pour la caractérisation des structures d'asphaltènes colloïdales [81-86].

La structure proposée pour les nano agrégats d'asphaltènes est un empilement d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), qui constituent le cœur du nano agrégat, substitués par des chaînes alkyles en périphérie du nano agrégat. Les HAP présentent des sites d'interactions intermoléculaires. Ces sites sont polarisables et donc donnent lieu à des interactions de type dipôle induit-dipôle induit. D'autre part, les HAP contiennent souvent des hétéroatomes donnant lieu également à des interactions dipôle-dipôle. En conséquence, la force bien connue d'auto-agrégation des asphaltènes provient des HAP. Cependant les interactions dipôles-dipôle et dipôle induit-dipôle induit opèrent à courte portée et diminuent avec la distance qui sépare les charges. A l'inverse des HAP, les substituants alkyles (incluant les cycles naphthéniques) créent un phénomène d'encombrement stérique et empêchent l'association de futures molécules [87,88]. D'après des études Freed et coll. [89] par RMN et de Zeng et coll. [90] par conductimétrie, le nombre d'agrégation des nano agrégats est environ de 8. Au delà, la création d'un nouveau nano agrégat est plus favorable énergétiquement.

D'autres auteurs comme Rogel [91,92] sont également parvenus à une représentation similaire à celle du modèle de Yen, qui représente les nano agrégats d'asphaltènes sous forme d'empilement d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

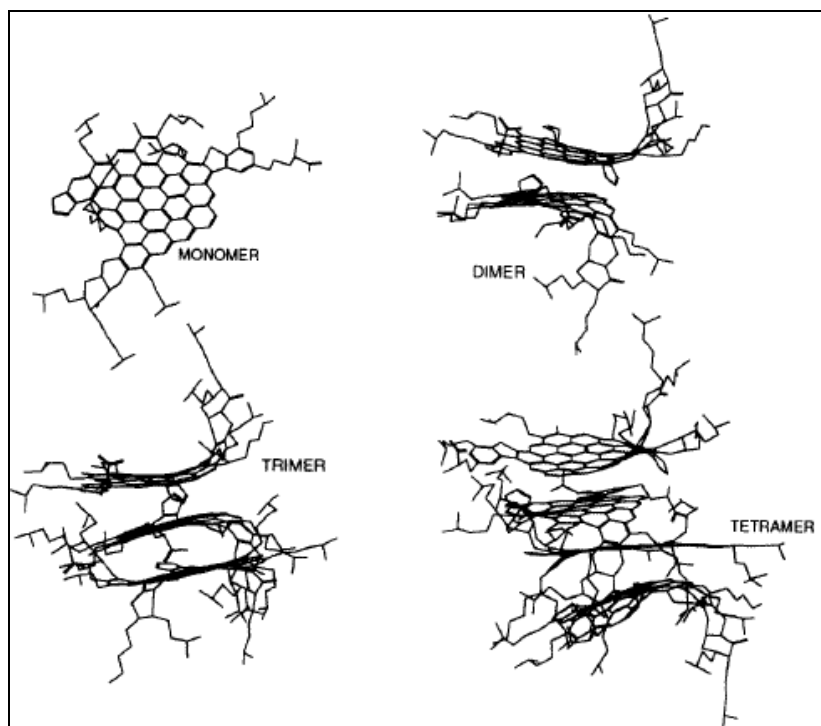


Figure I-14 : Organisation structurale optimisée d'une molécule d'asphaltènes et de ses nano agrégats [91]

De nombreuses études portent sur la détermination de la concentration à laquelle débute l'agrégation des asphaltènes. Cette concentration est appelée CNAC (Critical Nano-Aggregate Concentration) dans la littérature ou parfois CMC (Critical Micelle Concentration) en référence à la concentration micellaire critique des systèmes tensioactifs. Elle est déterminée par un changement de propriété physico-chimique du mélange asphaltènes+solvant lorsque la concentration augmente. Le Tableau I-3 recense de manière non exhaustive les multiples études, la plupart très récentes, basées sur cette CNAC. Le terme "critique" dans l'acronyme CNAC fait habituellement référence à un changement de phase brutal. En ce qui concerne les asphaltènes, les résultats montrent que l'agrégation primaire, formation de dimères, trimères et plus, se produit sur une gamme de concentration, donc cet événement n'est pas brutal au sein de la solution. Sachant cela, Mullins [93] ne définit pas la CNAC comme étant le début de l'agrégation, mais plutôt comme étant la concentration à laquelle la croissance des nano agrégats cesse, où l'agrégation primaire se termine.

Tableau I-3 : Récapitulatif des résultats de la littérature sur la CNAC desasphaltènes

CNAC	Variable observée	Mesurée par	Auteurs
50 – 75 mg/L	Absorbance Fluorescence	UV-vis	Goncalves [94]
50 mg/L	Sédimentation	Centrifugation	Mostowfi, Mullins [95]
48 - 164 mg/L	Vitesse d'ultrasons	Ultrasons haute résolution	Andreatta [96]
120 mg/L	Conductivité électrique (AC)	Conductivité	Sheu [97]
69 - 130 mg/L	Conductivité électrique (DC)	Impédance	Goual [77] Sedghi [76] Zeng, Mullins [90]
200 mg/L	Coefficient de diffusion	¹ H RMN	Lisitza, Freed [79]
300 - 800 mg/L	Densité de la couche adsorbée	QCM-D	Abudu, Goual [80]

La valeur de la CNAC dans des solvants organiques peut être mesurée par calorimétrie, tension de surface, mesure de surface interfaciale, osmométrie en phase vapeur et SANS [98]. La valeur de la CNAC dépend du type d'asphaltène et du solvant utilisé pour faire la mesure. Elle doit être interprétée avec précaution car ce n'est pas le seul facteur qui détermine l'auto-association des asphaltènes. Oh et coll. [98] ont en effet montré que deux fractions asphalténiques issues d'un même gisement, lourde et légère, avec des caractéristiques très différentes (distributions molaires et solubilités dans le toluène différentes) peuvent avoir la même valeur de CNAC.

L'agrégation secondaire : formation de clusters

D'après le modèle de Yen (et de Yen modifié), lorsque la concentration des nano agrégats d'asphaltènes atteint quelques g/L, les nano agrégats forment des clusters. Ces clusters sont relativement petits (<100 Å) et on ne doit pas les confondre avec les "flocs" qui sont de taille plus importante (>1 µm).

La concentration à laquelle apparaît ce mécanisme d'agrégation secondaire n'est pas encore clairement identifiée. Mullins [93] met en avant les travaux de Yudin [99] et Anisimov [100] sur des solutions d'asphaltènes en présence de flocculant. Ils ont montré par DLS qu'à

faible concentration (1 g/L) la croissance des floccs est limité par la diffusion (DLA ou Diffusion Limited Aggregation), alors qu'à forte concentration (10 g/L) celle-ci est limitée par la réaction (RLA ou Reaction Limited Aggregation). Ce changement significatif de comportement autour de 3 g/L est interprété par un changement de structure du milieu : au dessus de cette concentration, les nano agrégats forment des clusters qui flocculent selon un mécanisme différent de celui des nano agrégats indépendants [100]. D'autres auteurs comme Oh et coll. [101] trouvent également des valeurs de concentration critique à 3 g/L. Cependant on peut s'interroger sur la mise en regard d'un mécanisme d'agrégation primaire étudié en solution dans un bon solvant aromatique (type toluène) à celui se produisant en présence de flocculant (polarisabilité du milieu très différente). Plusieurs auteurs n'ont pas détecté de seuil fixe de concentration seuil à partir duquel les clusters d'asphaltènes se forment [102-105] mais observent une agrégation progressive. Enfin, certains auteurs considèrent la coexistence de nano et de macro agrégats : par des mesures originales de ^1H RMN DOSY, Durand et coll. [78] ont observé la présence de deux populations d'agrégats pour des concentrations supérieures à 3 g/L d'asphaltènes.

Concernant la taille et la masse des clusters, selon Fenistein et coll. [106], Roux et coll [107] et Gawrys et coll [108], les rayons de giration obtenus en bon solvant à température ambiante sont entre 50 et 80 Å et les masses moléculaires correspondantes se situent entre 50 et 200 kDa. Selon Mullins [93] et à partir d'ultrafiltration de solutions d'asphaltènes, la taille des clusters serait inférieure à 300 Å. Par contre, Shaw et al. [109] qui ont également effectué des travaux d'ultrafiltration, sur des bruts en température, montrent que même par filtration au travers de pores aussi larges que 1000 Å, le retentat contient des asphaltènes. Par la suite, plus la taille des pores diminue, plus la quantité d'asphaltènes retenue est importante, ce qui suggère une gamme de tailles d'asphaltènes étendue.

I.4.2. Effet de la composition d'une huile sur la stabilité

Lors de la floculation, les asphaltènes forment des particules macroscopiques qui s'agrègent et précipitent. Selon Mochida et coll. [45] et Carbognani [110], cette formation d'agrégats survient lorsque :

- les asphaltènes s'agrègent entre eux (association intermoléculaire ou auto-association) à cause de leur nature polaire et aromatique, comme vu au paragraphe précédent

- les asphaltènes perdent leur solubilité dans les maltènes (interactions solvant/soluté)
- le pouvoir solvatant des maltènes décroît, plus précisément celui des résines (interactions solvant/soluté)

I.4.2.1. Rôle des maltènes sur l'agrégation des asphaltènes

Si on augmente la teneur en paraffines dans un mélange (solvant apolaire et miscible), les asphaltènes peuvent (par définition) se séparer du reste du mélange en une phase solide d'agrégats : ils flocculent et précipitent. La floculation des asphaltènes dans un pétrole trop paraffinique est irréversible [111].

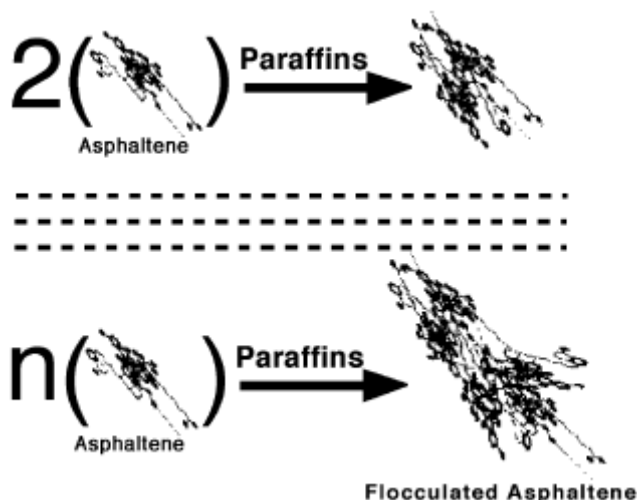


Figure I-15 : Floculation des asphaltènes due à une augmentation de la teneur en paraffines (apolaires) du pétrole [111]

Par conséquent, la composition d'une huile régit sa stabilité. Une huile contenant une matrice paraffinique ainsi que des asphaltènes extrêmement aromatiques conduit généralement à une forte instabilité. A l'inverse, une matrice très aromatique avec des asphaltènes de faible aromaticité (asphaltènes alkylés et peu péricondensés) font de l'huile un mélange beaucoup plus stable. Le rapport polaire/apolaire des molécules légères/lourdes est un facteur très important dans la stabilité d'un mélange d'hydrocarbures. Cette relation stabilité/composition peut être illustrée de manière simplifiée :

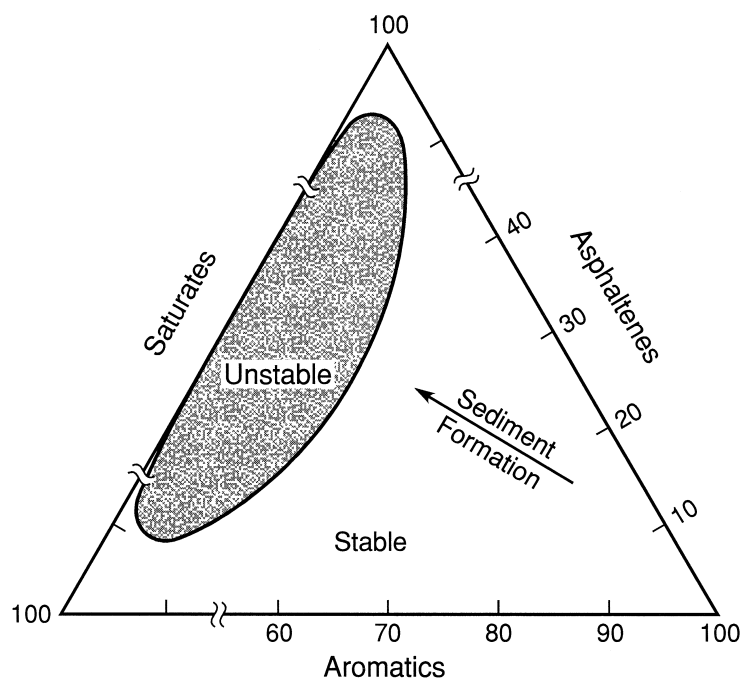


Figure I-16 : Représentation du pétrole dans un diagramme montrant une zone d'instabilité en fonction de sa composition [112]

I.4.2.2. Rôle des résines sur l'agrégation des asphaltènes

La stabilité d'un produit lourd correspond à un état peptisé (métastable) des asphaltènes dans leur matrice. Lorsque les asphaltènes sont peptisés, ils restent en suspension dans l'huile. L'instabilité correspond à un état floculé où les particules précipitent. Les asphaltènes forment avec leur matrice un système stable en équilibre. Une modification du système (composition, structure, concentration, P, T) peut le rendre instable.

D'après Branco [111] et Ali Mansoori [113], les molécules organiques lourdes (asphaltènes et résines) forment des colloïdes qui se séparent du reste de l'huile sous forme d'agrégats en présence de paraffines et d'un excès de résines dans un pétrole brut (Figure I-17).

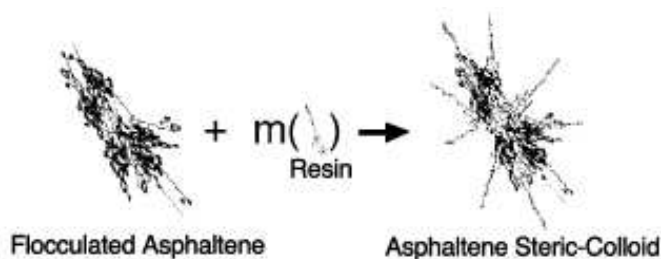


Figure I-17 : Formation colloïdale de floculats d'asphaltènes en présence d'un excès de résines dans des hydrocarbures paraffiniques [111]

Ces agrégats restent ensuite en suspension dans l'huile grâce aux résines. Les résines sont en effet connues pour avoir un effet peptisant sur les asphaltènes. En s'adsorbant à leur surface, elles forment une couche stabilisatrice qui grâce aux chaînes alkyles des résines empêche l'agrégation d'autres molécules d'asphaltènes (gêne stérique) [117]. Sans contester le mécanisme de stabilisation des résines par gêne stérique, Rogel et coll. [114] montrent aussi que des résines avec un plus faible nombre de chaînes alkyles améliore leur pénétration dans les agrégats d'asphaltènes et augmente leur capacité à casser les agrégats d'asphaltènes en plus petits agrégats, ce qui leur confère un meilleur pouvoir peptisant.

Elles ont une forte tendance à interagir sur les asphaltènes. D'après des calculs de mécanique moléculaire de Murgich et coll [115], la force attractive principale dans la formation d'un agrégat est l'attraction entre les plans des noyaux aromatiques. Si la concentration en résines est supérieure à sa concentration critique, les particules d'asphaltènes sont peptisées et n'ont plus tendance à s'agréger/floculer [111]. Le système restera stable tant que les particules d'asphaltènes resteront complètement entourées de molécules de résines. Rogel et coll

D'après Ali Mansoori [113], une variation de la concentration en agent peptisant (tel que les résines) dans l'huile peut provoquer un changement dans sa quantité adsorbée à la surface des asphaltènes. Si la concentration en résines est inférieure à sa concentration critique, la quantité adsorbée sur les asphaltènes est insuffisante. Cela laisse alors des sites d'adsorption vacants sur ces macromolécules et permet alors aux grosses particules d'asphaltènes de grandir davantage (Figure I-18), et finalement de précipiter [122, 114].



Figure I-18 : Un schéma de croissance des agrégats d'asphaltènes [113]

La stabilité des colloïdes est donc fonction de la concentration de l'agent peptisant en solution, de la fraction de la surface des molécules organiques lourdes occupée par l'agent peptisant, et de l'équilibre entre l'agent peptisant en solution et la surface des particules organiques lourdes.

Spiecker et coll. [116] ont étudié l'effet des résines sur l'agrégation des asphaltènes. Des mesures par SANS ont permis de déterminer la taille d'agrégats d'asphaltènes en présence de

résines dans un mélange de solvant heptane-toluène (heptol) à 25°C. De manière générale, l'addition de résines a pour effet de réduire la taille des agrégats d'asphaltènes : les agrégats d'asphaltènes en l'absence de résines ont une taille de 101 Å (en solution dans 60% de toluène et 40% d'heptane) et de 23 Å si l'on ajoute 10% de résines.

Spiecker et coll. [116] ont étudié l'effet des résines (R) sur l'agrégation des asphaltènes (A) issus d'un brut "B6" (Californie, off-shore). La taille des agrégats a été déterminée par SANS dans un mélange toluène/heptane (60/40). A 80°C, en l'absence de résines, les agrégats ont une taille de 57 Å. Une diminution de la taille des agrégats a lieu si on ajoute des résines, jusqu'à atteindre 20 Å pour un rapport Résines/Asphaltènes (R/A) égal à 10. La diminution la plus rapide de la taille des agrégats a lieu entre R/A=0,5 et R/A=2, suggérant que les résines solubilisent fortement les asphaltènes pour des rapports R/A proches de ceux du pétrole brut. Les auteurs ont conclu que la remarquable habilité des résines à solvater les asphaltènes est attribuée à leur polarité et à leur nature dispersive. Dans les solvants aromatiques très polaires (toluène), où les interactions π - π entre les agrégats d'asphaltènes sont largement atténuées, les résines servent à limiter les interactions entre les agrégats d'asphaltènes. Lorsque l'aromaticité du solvant est faible, la solvation des résines aide à casser les blocs par affaiblissement des liaisons hydrogène et dispersion des agrégats. Grâce à leur structure moins aromatique (H/C=1,31 contre 1,14 pour les asphaltènes d'un brut du Moyen Orient), leur solubilité dans les solvants plus aliphatiques est considérablement plus grande que celle des asphaltènes. Les groupements aromatiques des résines solvatent vraisemblablement les noyaux aromatiques des asphaltènes produisant un agrégat résine/asphaltène solvaté et stable (Figure I-19). Les auteurs ont également montré par VPO (Osmométrie en Phase Vapeur) et SANS qu'en cas de précipitation, le précipité concentrait les composés les plus polaires et les plus aromatiques d'après leur rapport H/C et leur teneur en azote.

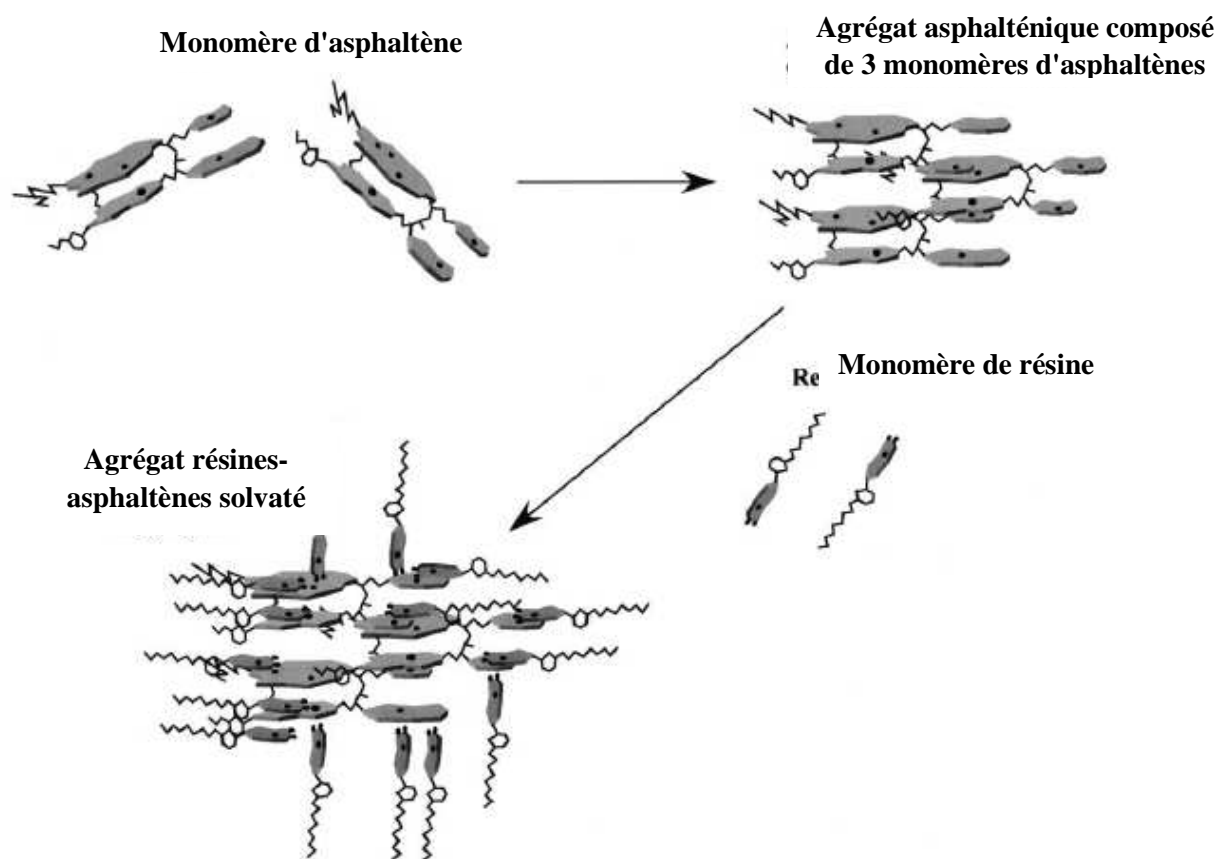


Figure I-19 : Illustration du modèle "archipel" de différents types d'asphaltènes [116]
Illustration schématique généralement admise des monomères d'asphaltènes, des agrégats asphalténiques en absence de résines, et des agrégats asphalténiques en présence de résines

Pereira et coll. [117] ont étudié les interactions résines-asphaltènes de 3 bruts vénézuéliens (Hamaca, Guafita, Furial). En partant de l'idée que les résines ont une polarité intermédiaire entre les asphaltènes et le reste de l'huile et qu'elles s'adsorbent à la surface des particules colloïdales d'asphaltènes pour agir comme un dispersant, les auteurs ont tracé les isothermes d'adsorption des résines extraites des 3 bruts sur des adsorbants de type silice et silice-asphaltène. Les auteurs ont montré qu'il existait des forces d'auto-attraction de type Van der Waals plus élevées dans le cas de résines Furial (huile instable) que dans le cas des résines Hamaca et Guafita (huile stable). Ainsi, en fonction de leurs propriétés, les résines peuvent avoir un effet peptisant ou au contraire précipitant. Les résines de type Furial adsorbées à la surface des asphaltènes forment une couche épaisse et collante, favorisant l'agrégation des asphaltènes, alors que les résines de type Hamaca forment un film qui provoque une répulsion stérique et empêche les asphaltènes de s'agréger (Figure I-20).

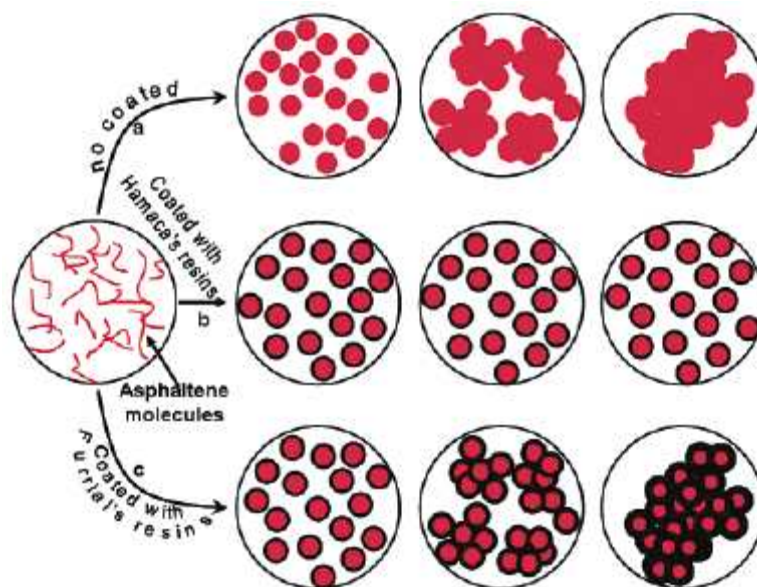


Figure I-20 : Schéma explicatif de la stabilité/instabilité des asphaltènes [117]

Dans les 3 cas de figure, les molécules d'asphaltènes s'associent pour former des particules colloïdales. (a) Les particules d'asphaltènes ne sont pas protégées contre la floculation et s'agrègent facilement. (b) Les molécules de résines adsorbées procurent une répulsion stérique et protègent les particules contre l'aggrégation. (c) Les molécules de résines adsorbées forment une couche épaisse et collante. Elles facilitent l'adhésion des particules colloïdales et favorisent leur aggrégation.

I.4.3. Conditions expérimentales pouvant conduire à l'instabilité du système

I.4.3.1. Effet de la température sur la stabilité

Dans leur étude sur la macrostructure des asphaltènes et des résines par diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles, Espinat et coll. [118] ont analysé des agrégats d'asphaltènes dans différents solvants, à différentes températures et avec des résines ajoutées. Les résultats montrent que dans le toluène, les solutions concentrées à 2% d'asphaltènes (d'origine Boscan) forment de plus gros agrégats à température ambiante (diamètre 234 Å) qu'à 76°C (diamètre 175 Å). De même, Spiecker et coll. [116] ont étudié l'aggrégation des asphaltènes issus d'un brut "B6" (Californie, off-shore). La taille des agrégats a été déterminée par SANS dans un mélange toluène/heptane (60/40). Dans cette étude, on peut observer une différence entre la taille des agrégats à 25°C (101 Å) et à 80°C (57 Å). Comme dans les travaux précédents, les auteurs constatent donc une diminution de la taille des agrégats d'asphaltènes si la température augmente résultant de la désagrégation des unités élémentaires.

Tojima et coll. [119] ont étudié l'influence de la température sur la stabilité du mélange obtenu après hydroconversion d'un RSV du Moyen Orient. Les tests ont été réalisés dans des conditions lit fixe (380°C-410°C) en présence d'un catalyseur d'HDS. La stabilité a été évaluée par l'analyse de "Martin Bailey" qui permet de mesurer la peptisabilité des asphaltènes, et le pouvoir peptisant du milieu dispersant. Ces auteurs ont constaté que la stabilité diminue lorsque la température augmente, de 380 à 410°C. Ils ont également remarqué que la quantité de résines présentes dans le mélange ainsi que la quantité d'asphaltènes "légers" (fractions d'asphaltènes C7 soluble au mélange toluène/n-C7 35/65) diminuent avec la température, alors que la quantité d'asphaltènes "lourds" augmente. Ainsi, les auteurs attribuent l'instabilité d'une part à l'apparition d'asphaltènes "lourds" (molécules polyaromatiques au caractère très condensé) dans le milieu (espèces peptisées) et d'autre part à la diminution des résines et des asphaltènes "légers" (espèces peptisantes).

Bartholdy et coll. [120] ont étudié l'effet de la température de réaction sur la stabilité d'un résidu atmosphérique arabe lourd. L'étude a été réalisée sur une plage de température allant de 360 à 405°C. La stabilité a été mesurée par une méthode de titration au solvant et détection de la lumière transmise par un spectromètre (760 nm). Selon les auteurs, il y a une nette diminution de la stabilité vers 370°C, s'expliquant par une diminution du pouvoir solvant de l'huile et une augmentation du paramètre de solubilité minimal pour garder les asphaltènes en solution. D'autre part, les mécanismes réactionnels évoluent : les réactions d'hydrogénation sont dominantes en dessous de 370°C tandis qu'au delà les réactions d'hydrocraquage dominant et de plus petites molécules avec une plus faible solubilité dans l'huile sont formées. La diminution du pouvoir solvant du solvant est indiquée par une diminution de l'indice de réfraction ce qui traduit une évolution vers un solvant de type alcane, donc moins solvant. Enfin, le paramètre de solubilité critique des asphaltènes change significativement vers 390°C. Comme Tojima et coll. [119], les auteurs constatent donc une diminution de la stabilité vers 370-390°C.

Un autre effet de la température relaté dans la littérature [119,121] est l'augmentation de l'aromaticité des asphaltènes et de leur caractère condensé. Plusieurs indicateurs ont servi aux auteurs pour arriver à ces conclusions. Tout d'abord, Tojima et coll. [119] ont constaté une diminution du rapport H/C lorsque la température d'hydroconversion augmente de 390 à 410°C dans les conditions du lit bouillonnant. La même observation a été faite par Bartholdy et coll. [120] entre 360 et 390°C. Cette observation est attribuée à la diminution de la masse moléculaire par craquage et scission des chaînes aliphatiques latérales des noyaux aromatiques des asphaltènes. L'aromaticité globale des produits tend à augmenter et tous ces

changements ont pour effet de diminuer considérablement la stabilité. Il est possible de suivre la décomposition thermique des asphaltènes par l'apparition de produits légers lors de la réaction.

D'autre part, Bartholdy et coll. [120] ont mesuré la stabilité des produits en fonction de la température par titration à l'heptane. Ils ont mis en évidence une diminution nette de la stabilité au delà de 380°C et attribuent cet effet à la prédominance des réactions de craquage comme la désalkylation, causant la scission des chaînes alkyles latérales et le craquage des naphènes (en dessous de 370°C les réactions d'hydrogénation sont dominantes [121]). D'après Mochida et coll. [45], la formation d'agrégats/floculats serait causée par ces réactions de désalkylation d'asphaltènes lourds et d'hydrocraquage de résines et d'asphaltènes légers, ce qui a pour effet de diminuer la solubilité du système.

I.4.3.2. Effet du niveau de conversion sur la stabilité

La conversion du RSV pendant l'hydroconversion provoque des **modifications structurales** de l'ensemble des molécules (maltènes et asphaltènes). Ces modifications structurales sont une des causes très importantes de l'apparition de l'instabilité car elles provoquent un déséquilibre du système qui conduit au phénomène de précipitation [122 123]. A des températures d'hydroconversion élevées (aux alentours de 400°C, voir paragraphe I.3.3), les réactions de craquage deviennent dominantes et des molécules d'asphaltènes de forte aromaticité sont formées. Selon Rogel [124] une augmentation de l'aromaticité des asphaltènes/élimination de leurs chaînes alkyles augmente leur tendance à s'auto-associer. Buenrostro-Gonzalez et coll. [125] montrent que la présence de chaînes alkyles permet d'augmenter la stabilité des asphaltènes par répulsion stérique empêchant la formation d'agrégats, alors que des structures très aromatiques forment des agrégats par interaction π - π entre les plans formés par les noyaux aromatiques. Rogel [92], Szewczyk et coll. [126] et Barré et coll. [127] ont également montré que l'augmentation d'aromaticité des asphaltènes (résultant du raccourcissement des chaînes alkyles, de leur élimination, ainsi que de celle des cycles naphéniques périphériques) ont un effet très néfaste sur leur stabilité par augmentation des interactions entre les noyaux aromatiques : les chaînes alkyles et cycles naphéniques périphériques n'assurent plus la répulsion stérique entre les d'asphaltènes [93]. Storm et coll. [128] ont confirmé que la quantité de sédiments formée se corrèle avec l'aromaticité et le degré de condensation du système aromatique polynucléaire du RSV, de même que le rapport H/C des asphaltènes (plus celui-ci est élevé, meilleure est la stabilité). Gawel et coll. [129]

montrent également que l'insolubilité des matériaux organiques dépend fortement du niveau du rapport H/C des asphaltènes.

Ancheyta et coll. [42] ont analysé par RMN la structure d'asphaltènes issus d'une charge Maya et des produits obtenus après réaction d'hydrotraitement (360-390°C, $P_{H_2}=13$ MPa). Les auteurs ont montré qu'une augmentation de la sévérité est accompagnée d'une diminution de la masse molaire moyenne. Cela est attribué à la perte des chaînes latérales (désalkylation). La structure des asphaltènes devient de plus en plus aromatique, ce qui provoque un déséquilibre avec l'huile environnante : les asphaltènes précipitent. Selon Leon [130], les asphaltènes avec une teneur basse en hydrogène et une grande aromaticité commencent à s'agréger à des concentrations plus basses que des asphaltènes avec une forte teneur en hydrogène et basse aromaticité. Dans le même temps, la nature chimique des maltènes devient plus aliphatique et ces derniers deviennent un moins bon solvant pour les asphaltènes [122].

Il est essentiel qu'en hydroconversion, les résines soient converties à une vitesse similaire que les asphaltènes. Si les deux familles réagissent à la même vitesse, les proportions relatives restent identiques et le système est stable [131,132]. Si les fractions malténiques réagissent plus rapidement que les fractions asphalténiques, les asphaltènes ne sont plus suffisamment solubilisés dans le système colloïdal. Cela peut mener à une forte agrégation des asphaltènes provoquant la formation de sédiments [131]. La tendance à précipiter est alors déterminée par la quantité d'asphaltènes présents dans le mélange.

I.4.3.3. Effet du catalyseur sur la stabilité

Un catalyseur d'hydroconversion est composé d'un support et d'une phase active. Ces deux éléments peuvent avoir une influence sur la stabilité.

Tout d'abord, le design du support peut avoir une influence importante sur la formation de sédiments. L'effet du diamètre des pores du catalyseur sur la formation de sédiments a été étudié par Stanislaus et coll. [133]. Les auteurs montrent que la formation des sédiments est très dépendante du volume poreux. Le catalyseur qui a un nombre plus important de macropores, surtout dans la zone 800-3000 Å produit moins de sédiments, mais cela a aussi un impact sur l'activité de craquage des asphaltènes et du résidu en distillats. Ces résultats ont été expliqués par la plus grande facilité qu'ont les asphaltènes à diffuser dans les pores de grande taille, améliorant leur réactivité en parallèle de celle des résines, alors que dans les mésopores la diffusion (et donc la réactivité) des résines et du reste de l'huile est favorisée par rapport à celle des asphaltènes, ce qui tend à augmenter le rapport asphaltènes/résines, et donc l'instabilité de l'effluent.

Dans la littérature, rares sont les travaux faisant état de l'influence du catalyseur sur la stabilité et la formation de sédiments. Sundaram et coll. [46], qui ont étudié la formation de dépôts dans le procédé en lit bouillonnant LC-FINING, ont ainsi pu tester 2 catalyseurs commerciaux et suivre la formation de sédiments par la valeur de SHFT (Shell Hot Filtration Test method, ou IP 375). La Figure I-21 montre que plus le rendement en distillat est élevé (haute conversion), plus le produit final contient de sédiments.

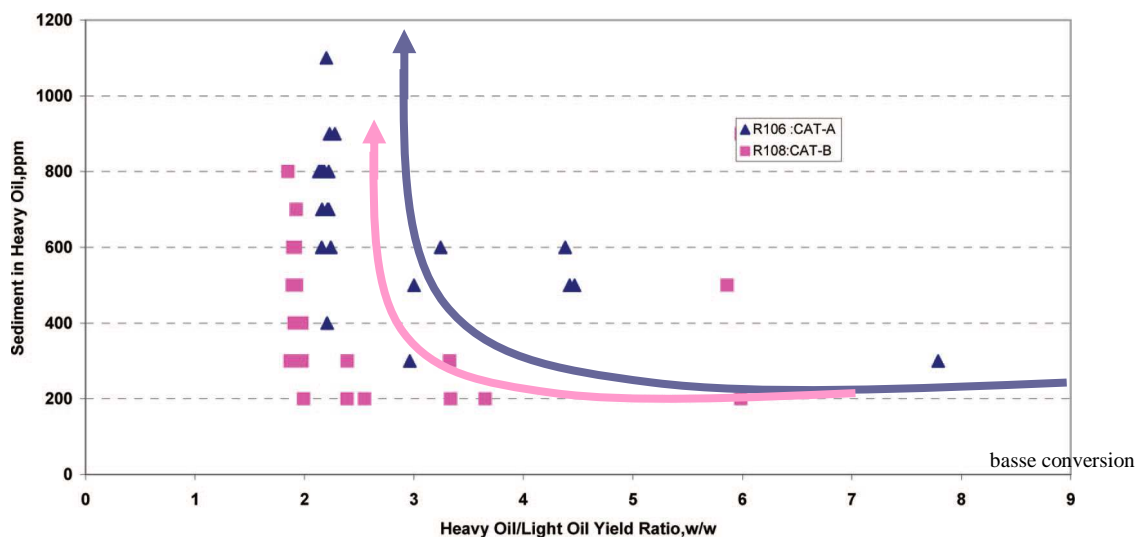


Figure I-21 : Effet du catalyseur sur le dépôt de sédiments (charge : 524°C⁺) [46]

Les asphaltènes ont une tendance naturelle à s'agréger. Lorsque les agrégats ont une taille trop importante, ceux-ci finissent par précipiter. La formation de gros agrégats peut être évitée par les résines qui limitent l'auto-association des asphaltènes et les maintiennent en solution. La stabilité est fortement dépendante des paraffines qui ont un effet précipitant. Les asphaltènes ont un impact différent sur la stabilité selon leur degré de conversion : les asphaltènes très condensés et aromatiques s'auto-associent facilement, alors que les asphaltènes peu aromatiques et avec des chaînes alkyles ont une tendance moins grande à s'agréger. Outre la structure des molécules, leur concentration joue un rôle crucial sur la stabilité: si les résines sont insuffisamment présentes, les agrégats d'asphaltènes peuvent continuer à croître jusqu'à flocculer. Enfin, la température qui permet de désagréger à basse température (< 100°C), en favorisant les réactions chimiques qui augmentent l'aromaticité (désalkylations) a un effet néfaste sur la stabilité au delà de 390°C-400°C. En parallèle, à ces niveaux de température, les réactions d'hydrogénation sont fortement limitées par les équilibres thermodynamiques et ne permettent donc pas, en diminuant le caractère aromatique de ces espèces, d'en limiter l'auto-association.

I.5. Les catalyseurs d'hydroconversion

I.5.1. Les propriétés générales des catalyseurs d'hydroconversion

La bibliographie sur les propriétés des catalyseurs d'hydroconversion est assez étendue et a fait l'objet de nombreuses revues [134,135,136]. Les catalyseurs d'hydroconversion classiques sont des catalyseurs supportés qui contiennent du molybdène (ou W), promu par le Co ou par le Ni. La phase active du catalyseur sulfuré est constituée de nanofeuillets de MoS₂ décorés par le promoteur (Figure I-22) et dispersés sur un support oxyde d'aire spécifique élevée. Dans les conditions d'hydroconversion, des sites en insaturation de coordination (CUS) se forment en présence d'hydrogène. Ceux-ci ont un caractère acide de Lewis. En présence de Co ou Ni, la formation de CUS est favorisée et le caractère basique des atomes de soufre renforcé.

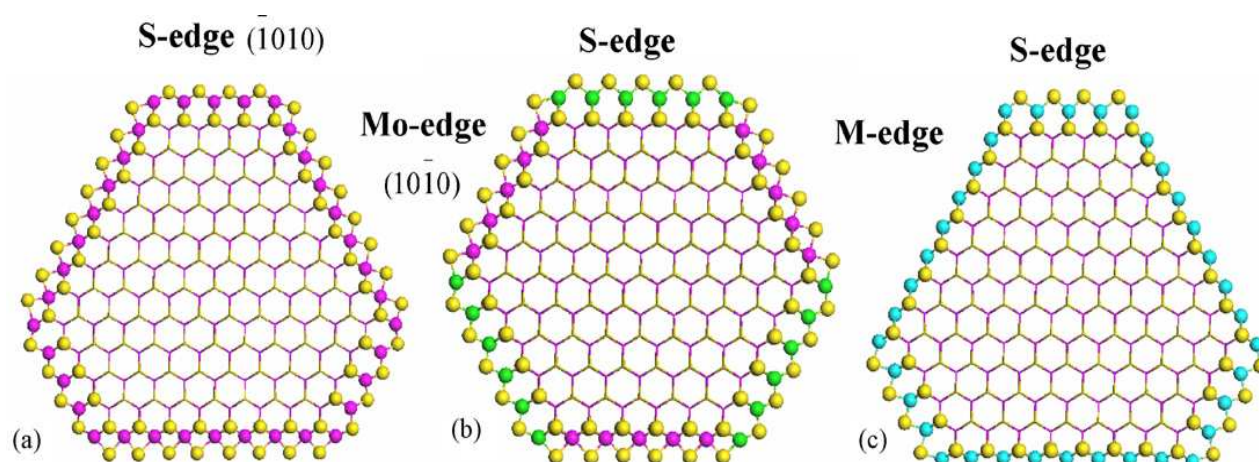


Figure I-22: Feuillet de MoS₂ (a), CoMo (b) et NiMo (b) selon représentation issue de calcul DFT (137)

Une fonction acido-basique supplémentaire est aussi apportée par le support : les sites OH cédant leur hydrogène forment des sites acides de Brønsted tandis que les espèces Al³⁺ en insaturation de coordination forment des sites acides de Lewis. Les sites basiques sont formés par les anions oxygène d'une part, et par les groupements OH qui conservent leur hydrogène d'autre part.

Les propriétés texturales comme la distribution du volume poreux et du diamètre de pore moyen doivent être optimisées pour une bonne utilisation du catalyseur étant donné la taille des molécules contenues dans les RSV. Il faut en particulier veiller à éviter le phénomène de bouchage de l'entrée des pores ("pore mouth plugging") qui dépend

étroitement de la taille de ces derniers. En outre, la taille des pores conditionne les performances catalytiques : un catalyseur avec une aire spécifique élevée et un volume poreux modéré sera très actif pour l'HDS grâce à la bonne dispersion de la phase active. Cependant, pour des charges lourdes, les pores de faible taille seront progressivement désactivés par bouchage des pores [136].

Une distribution du volume poreux et du diamètre de pore moyen optimisée est cruciale pour l'hydroconversion des charges lourde riches en métaux. Cela est dû à la très grande taille des molécules de type porphyrine, renfermant du Ni et du V. Pour de trop faibles diamètres de pores, la plupart des métaux vont se déposer sur la surface externe de la particule de catalyseur et la diffusion dans la porosité du catalyseur sera un facteur limitant. Il faut donc trouver un compromis pour garantir la meilleure activité. Dans cette optique, des catalyseurs bimodaux (mésomacropores) et multimodaux ont apporté une nette amélioration en permettant une meilleure répartition du dépôt des métaux dans le grain .

I.5.2. Modification des propriétés de surface par ajout de dopant

La modification des propriétés de surface de l'alumine peut être réalisée par ajout de dopant comme les halogènes ou les alcalins. Ainsi de nombreuses études relatent des effets du F, Cl, Na, B, Si sur les propriétés acido-basiques d'un support de type Al_2O_3 [136].

- Dopage aux halogènes

Le **chlore** est un dopant classique dont l'effet a été largement étudié dans les conditions du reformage catalytique des hydrocarbures. Pour la réaction secondaire d'hydrodésalkylation d'alkylaromatiques, le Tableau I-4 est un récapitulatif de l'effet du chlore sur l'acidité du catalyseur. D'après les travaux de Toppi [28] et Guillaume [30], le chlore a pour effet d'augmenter la quantité de sites de Brönsted totaux et le nombre de sites forts de Lewis.

Tableau I-4 : Récapitulatif de l'effet du chlore sur l'acidité

Teneur en chlore (%pds.)	Effet sur les sites concernés				Référence
	Lewis	Brönsted	Lewis Fort	Lewis faible	
1	+	+	+	+	Toppi [28]
de 0 à 1,4	=	+	+	-	Guillaume [30]

(= : globalement inchangé ; - : nombre de sites réduit ; + : nombre de sites augmenté)

Le **fluor** est également recensé pour sa capacité à augmenter l'acidité du support, notamment de l'alumine [138,139]. Cet effet est habituellement interprété par l'affaiblissement de la liaison O-H sous l'effet inductif électroattracteur de l'halogène voisin à travers le réseau de l'alumine et qui rendrait le proton plus acide. En général, cet effet est révélé par des réactions d'hydrocraquage (catalyseurs bi fonctionnels acides et hydrogénants), il est maximum pour une teneur élevée en fluor, de l'ordre de 6% poids dans le catalyseur [140,141].

Tableau I-5 : Récapitulatif de l'effet du fluor sur l'acidité

Teneur en fluor (%pds.)	Effet sur les sites concernés				Référence
	Brönsted Fort	Brönsted totaux	Lewis Fort	Lewis totaux	
3,59	n.d.	+	+	n.d.	Sarbak [142]
3 et 5	n.d.	n.d.	n.d.	-	Decanio [143]
<6	+	n.d.	n.d.	n.d.	Choudhary, Scokart [140, 144]
de 0 à 10,7	n.d.	+	n.d.	-	Chupas [145]
>10	n.d.	+	n.d.	n.d.	Decanio [146]
>20	n.d.	-	n.d.	n.d.	Decanio [146]
20,8	n.d.	0	n.d.	~0	Chupas [147]

(0 : sites totalement inhibés, - : nombre de sites réduit ; + : nombre de sites augmenté ; n.d. non déterminé).

Fischer [148] a étudié la modification de catalyseurs à base Mo promus au Ni pour l'hydrotraitement par ajout de fluor de 0,8% à 17% poids. D'après ses travaux, le fluor a pour effet d'augmenter la densité électronique des sites actifs dans les catalyseurs Ni et NiMo. En traçant l'activité hydrogénante en fonction de la densité électronique, une courbe en volcan est obtenue pour les catalyseurs dopés à base de Mo ce qui suggère l'existence d'une densité optimale pour l'activité. Elle serait atteinte avec l'introduction d'environ 6% poids F sur un catalyseur NiMo. La caractérisation par spectroscopie infrarouge du CO a permis de confirmer l'effet électro attracteur du fluor.

Les effets du fluor sur l'acidité du catalyseur ne semblent pouvoir expliquer son impact sur l'activité que dans certains cas. De nombreux auteurs ont alors proposé des effets sur la phase active. Les principaux effets possibles du fluor sur la phase active sont la modification du degré de sulfuration et de la dispersion de la phase active ainsi que les interactions électroniques.

- effet du fluor sur la phase active :

Parmi les différents paramètres que peut modifier le fluor, le degré de sulfuration de la phase active, en général détecté par XPS, est un paramètre important. Le degré de sulfuration de catalyseurs à base de sulfure de molybdène supportés sur alumine, est plutôt amélioré par l'introduction d'au moins 2%pds de fluor [149,150]. Pour des teneurs inférieures à 2%pds, le dopage au fluor semble plutôt inhiber la sulfuration [151,152].

- effet du fluor sur la dispersion de la phase active :

De l'ensemble des résultats de la littérature portant sur la chimisorption et la spectroscopie des photoélectrons X, on retire une tendance générale : sur l'alumine, la dispersion de la phase active a tendance à s'améliorer par ajout de basses teneurs en fluor jusqu'à environ 1%pds [151,153,154,155,156]. Si les teneurs en fluor dépassent 1%pds, la dispersion de la phase active semble plutôt diminuer par rapport à celle des catalyseurs sans fluor [149,157]. Certaines références bibliographiques n'affichent pas de tendances nettes [158,159].

- interactions entre le fluor et la phase active

Certains auteurs évoquent une interaction indirecte par effet inductif électroattracteur de l'halogène voisin à travers le réseau de l'alumine, car il est connu que le fluor peut remplacer les groupes hydroxyles à la surface de l'alumine [160]. Ce fluor pourrait par action indirecte appauvrir la phase active en électrons (Figure I-23 partie gauche). Stratsev et coll [161] proposent, par extrapolation de résultats obtenus avec du phosphore, un effet électronique "indirect" du fluor dans le sens inverse. L'interaction serait principalement de nature "Van der Waals". Les groupements Al-F (ou Al-O-PO₃²⁻) à la surface du support, avec leurs pairs d'électrons isolés, rendraient cette surface riche en électrons. Cela devrait augmenter la densité électronique du molybdène grâce aux interactions de type Van der Waals" (Figure I-23 partie droite). Ceci pourrait faciliter l'activation de H₂ sur des atomes S "terminaux" du MoS₂ ou le transfert d'hydrogène vers une molécule de thiophène activée.

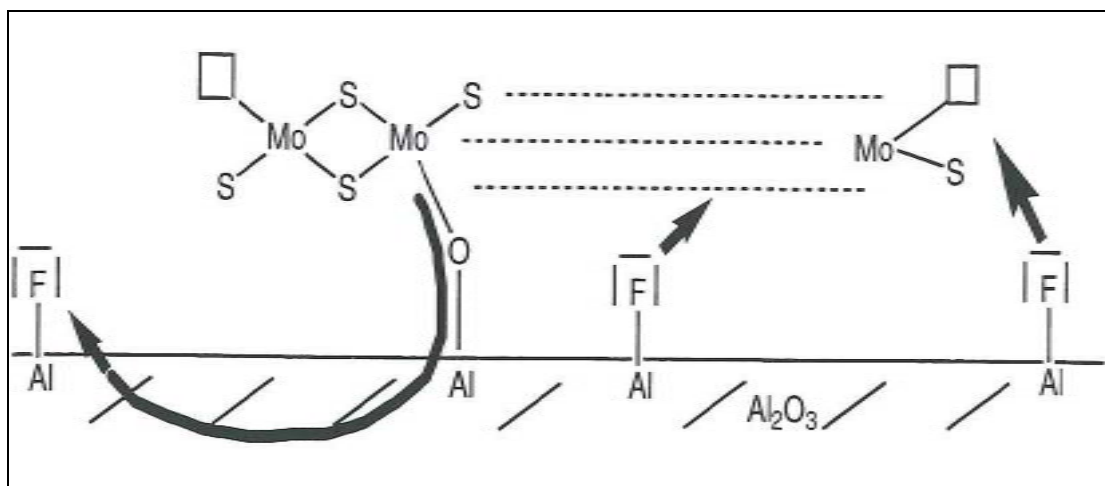


Figure I-23: Interactions indirectes possibles entre le fluor et la phase active, modèle schématique

- Dopage par les alcalins

Le **sodium** déposé à la surface de supports comme l'alumine est couramment utilisé pour neutraliser les sites acides [162]. Les deux types de sites acides sont concernés comme on peut le voir dans le Tableau I-6 suivant :

Tableau I-6 : Récapitulatif de l'effet du sodium sur l'acidité

Teneur en sodium (%pds.)	Effet sur les sites concernés			Référence
	Brönsted	Lewis	Lewis Fort	
2	0	n.d.	n.d.	Kim [26]
de 1 à 15	0	n.d.	n.d.	Chuang [163]
4,35	0	-	n.d.	Sarbak [164]
4,35	n.d.	-	n.d.	Sarbak [142]
0,2	n.d.	-50%	n.d.	Berteau [165]
0,03	n.d.	n.d.	0	Ivanov [166]

(0 : sites totalement inhibés, - : nombre de sites réduit ; + : nombre de sites augmenté ; n.d.: non déterminé).

Par thermo-désorption programmée, Berteau et Delmon [167] constatent que le principal effet de l'addition de 0,2% poids de sodium sous forme d'hydroxyde est de neutraliser le nombre de sites acides de force faible et moyenne (température de désorption de NH₃<400°C).

L'utilisation de **magnésium** est également un moyen de diminuer l'acidité du support. Le magnésium est généralement introduit par comalaxage ou coprécipitation [168] avec de

l'alumine lors de l'étape de synthèse du support. Les supports $MgAl_2O_4$ ont une bonne stabilité thermique et sont utilisés pour des réactions de déshydrogénation [169] et d'hydrotraitement [168]. En suivant la réaction de déshydratation de l'isopropanol sur Al_2O_3 et $MgAl_2O_4$, Bocanegra et coll. [169] montrent que la conversion est pratiquement nulle pour le support $MgAl_2O_4$. Ceci indique que l'acidité permettant de catalyser la réaction est inhibée pour $MgAl_2O_4$. Rana et coll [170] ont directement mis en évidence une diminution de l'acidité par suivi Infra-Rouge de la pyridine adsorbée pour un catalyseur $CoMo/MgAl_2O_4$. La diminution concerne tous les sites de Lewis (de faible forte et moyenne force).

Les catalyseurs d'hydroconversion sont la plupart du temps supportés sur alumine γ . Le sulfure de molybdène représente l'élément de base de la phase active. Des promoteurs tels que Ni ou Co permettent d'améliorer l'activité du catalyseur. La phase active ainsi formée apporte une bonne fonction hydrogénante, indispensable pour éviter la formation excessive de coke et catalyser les réactions de purification et d'hydrogénation. La fonction acido-basique du catalyseur est apportée principalement par le support : les sites OH cédant leur hydrogène forment des sites acides de Brönsted tandis que les espèces Al^{3+} en insaturation de coordination forment des sites acides de Lewis. Les sites basiques sont formés par les anions oxygène d'une part, et par les groupements OH qui conservent leur hydrogène d'autre part. Les propriétés acido-basiques peuvent être modifiées par ajout de dopants. Les éléments appartenant à la famille des halogènes ont pour effet d'augmenter le nombre et la force des sites acides de Brönsted. Le chlore a en plus pour effet d'augmenter le nombre des sites de Lewis forts au détriment des sites faibles. Le sodium a pour effet de diminuer la force et le nombre de tous les types de sites acides. Le potassium a une action similaire. Les supports d'oxydes métalliques sont aussi un moyen de d'augmenter l'acidité du catalyseur et son activité par rapport à l'alumine seule. Cependant, leur gain d'activité par rapport à l'alumine dans le cas d'une phase active non promue disparaît en présence d'un promoteur.

I.6. Conclusion

La stabilité relative des produits de l'hydroconversion profonde des résidus sous vide est une préoccupation majeure des raffineurs. Le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant convertit des résidus sous vide en présence d'un catalyseur, à des températures comprises entre 400 et 450°C et une pression d'hydrogène de l'ordre de 15MPa. Ce procédé, qui permet d'atteindre des niveaux de conversion de la coupe 540⁺ de 80%, fait intervenir simultanément des réactions thermiques et catalytiques.

La conversion d'origine thermique génère des espèces radicalaires qui évoluent selon des mécanismes de rupture homolytique (β -scission) ou d'isomérisation par cyclisation. Pour les n-alkylaromatiques, la formation des radicaux situés sur les carbones en α et γ du cycle aromatique est favorisée. En revanche, pour les n-alkylaromatiques polycycliques, l'addition intermédiaire d'un atome d'hydrogène en position ipso (sur le carbone substitué) oriente la réaction vers la coupure C_{alkyl}-C_{aryl}. Il est à noter que les asphaltènes suivent également ce dernier mécanisme. Un certain nombre d'études confirment l'augmentation du caractère aromatiques des asphaltènes avec leur niveau de conversion en raison des réactions de désalkylation. Par voie de conséquence, les asphaltènes résiduels à haute conversion sont des espèces très polaires et ont une tendance accrue à l'auto-association via des liaisons π - π et les agrégats formés ont une forte tendance à flocculer.

La formation de gros agrégats peut être évitée par les résines qui limite l'auto-association des asphaltènes et les maintiennent en solution. La stabilité de ces micelles est fortement dépendante de la présence de paraffines qui ont un effet flocculant. Par ailleurs, les asphaltènes ont une aptitude à précipiter variable en fonction de leur degré de conversion : les asphaltènes très condensés et aromatiques s'auto-associent facilement, alors que les asphaltènes peu aromatiques et avec des chaînes alkyles ont une tendance plus faible à s'agréger.

La contribution catalytique à la conversion d'un résidu sous vide 540⁺ bien que difficile à évaluer précisément et dépendante des conditions du process, ne semble toutefois pas être remise en question. En particulier, les catalyseurs d'hydroconversion possèdent à leur surface des sites acides capables de catalyser des réactions radicalaires de désalkylation. Certains de ces sites acides semblent être sélectifs vis à vis des produits de la réaction de désalkylation : les sites de Lewis pourraient favoriser la formation de produits alkylés (groupes méthyle) via un mécanisme radicalaire contrairement aux sites de Brønsted qui pourraient favoriser la

formation de produits désalkylés. Toutefois ceci semble dépendre de la molécule considérée, notamment de sa nature mono ou polyaromatique.

L'utilisation de dopants permet de modifier les propriétés de surface du catalyseur. Des dopants comme les halogènes permettent d'augmenter le degré d'acidité (Brönsted) du catalyseur, au contraire, les alcalins inhibent l'acidité du catalyseur et ce dès les faibles teneurs.

L'objectif de cette thèse est de comprendre et de rationaliser l'influence des propriétés acido-basiques de surface du catalyseur sur la stabilité des produits de l'hydroconversion profonde des résidus. Pour cela, des catalyseurs de type NiMo/alumine dopés par différents éléments seront étudiés sous l'angle de la stabilité des produits à forte conversion. Ceci dans le but de savoir si le catalyseur peut orienter les réactions de conversion de manière à produire des asphaltènes résiduels plus stables (moins désalkylés) et / ou de conserver les propriétés qui permettent à la matrice (résines) de stabiliser ces asphaltènes. De plus, une étude sur les deux fractions (asphaltènes et résines) sera effectuée en parallèle et le cas des catalyseurs stabilisés par le coke sera aussi considéré. Enfin, la mise en regard des résultats catalytiques et notamment des modifications moléculaires des produits et de la caractérisation des propriétés physico-chimiques des catalyseurs (propriété de surface et hydrogénante notamment) devrait permettre de rationaliser le rôle du catalyseur dans le processus.

I.7. Références bibliographiques

- 1 A. Billon, F. Morel, Md.E. Morisson and J.P. Peries, *Oil & Gas Science and Technology*, 49 (1994) 495.
- 2 P. Leprince, *Le raffinage du pétrole. Procédés de transformation*, Technip, Paris, 1998, Chap. 13, p. 422.
- 3 S.E. Taylor, *Fuel*, 71 (1992) 1338.
- 4 J.F. Le Page, S.G. Chatila and M. Davidson, *Éditions Technip 2003*, Chap. 4, p. 131.
- 5 T. Gauthier, J.P. Heraud, S. Kressmann and J. Verstraete, *Chemical Engineering Science*, 62 (2007) 5409.
- 6 J.F. Le Page, S.G. Chatila and M. Davidson, *Technip, Paris, 2003*, Chap. 4, p. 129.
- 7 J.F. Le Page, S.G. Chatila and M. Davidson, *Technip, Paris, 2003*, Chap. 4, p. 129.
- 8 A. Marafi, E. Kam and A. Stanislaus, *Fuel*, 87 (2008) 2131.
- 9 R. Prins and J. Wei, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, 1997, 1908-1938.
- 10 J.C. Pereira, I. Lopez, R. Salas, F. Silva, C. Fernandez, C. Urbina and J.C. Lopez, *Energy Fuels*, 21 (2007) 1317.
- 11 J.G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Marcel Dekker, New York, 1999.
- 12 S.L. Kokal and S.G. Sayegh. *Asphaltenes : the cholesterol of petroleum*, 9th SPE Middle East Oil Show Conference, 11-14 Mars 1995. Richardson, TX : Society of Petroleum Engineers, 1995, 169-181.
- 13 S. Nakata, S. Shimizu, S. Asaoka, Y. Shioto and Y. Fukui, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, 32 (1987) 477.
- 14 J.F. Mosby, R.D. Buttke, J.A. Cox and C. Nikolaidis, *Chemical Engineering Science*, 41 (1986) 989.
- 15 D.A. Storm, R.J. Barresi, E.Y. Sheu, A.K. Bhattacharya and T.F. DeRosa, *Energy Fuels*, 12 (1998) 120.
- 16 I. Safarik and O.P. Strausz, *Research on Chemical Intermediates*, 22 (1996) 275.
- 17 K. Weissermel and H.J. Arpe, *Chimie Organique Industrielle*. De Boeck Université, Bruxelles, 2000, p. 65.
- 18 A. Kossiakoff and F.O. Rice, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 590.
- 19 F.O. Rice and K.F. Herzfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 284.
- 20 I. Safarik and O.P. Strausz, *Research on Chemical Intermediates*, 23 (1997) 63.
- 21 L.V. Shevelkova, V.G. Sokolovskaja, L.E. Guselnikov, G. Bach, W. Zychlinski and G. Zimmermann, *Neftekhimia*, 28 (1988) 523.
- 22 M. Javanmardian, P.J. Smith and P.E. Savage, *ACS Div. Fuel Chem. Preprints*, 33 (1988) 242.
- 23 I. Safarik and O.P. Strausz, *Research on Chemical Intermediates*, 23 (1997) 179.
- 24 Savage, P. E., *Hydrogen-Transfer Mechanisms in 1-Dodecylpyrene pyrolysis*, 1995.
- 25 J.G. Burr, R.A. Meyer and J.D. Strong, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3846.
- 26 J.W. Kim, D.C. Longstaff and F.V. Hanson, *Fuel*, 77 (1998) 1815.
- 27 C. Leyva, M.S. Rana, F. Trejo and J. Ancheyta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 7448.
- 28 S. Toppi, C. Thomas, C. Sayag, D. Brodzki, K. Fajerweg, F. Le Peltier, C. Travers and G. Djega-Mariadassou, *Journal of Catalysis*, 230 (2005) 255.
- 29 D. Farcasiu and P. Lukinskas, *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002) 1619.
- 30 Guillaume, D., *Thèse de doctorat, Modification et caractérisation des sites responsables du craquage acide des supports à base d'alumine*, Université Paris VI, 1997.
- 31 J. Bartholdy and S.I. Andersen, *Energy Fuels*, 14 (2000) 52.

- 32 J. Bartholdy, R. Lauridsen, M. Mejlholm and S.I. Andersen, *Energy Fuels*, 15 (2001) 1059.
- 33 S.M. Yui and E.C. Sanford, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69 (1991) 1087.
- 34 I.P. Fisher and M.F. Wilson, *Energy Fuels*, 2 (1988) 548.
- 35 D.C. McCulloch, *Oil & Gas Journal*, 73 (1975) 53.
- 36 M.F. Wilson and J.F. Kriz, *Fuel*, 63 (1984) 190.
- 37 M.F. Wilson, I.P. Fisher and J.F. Kriz, *Journal of Catalysis*, 95 (1985) 155.
- 38 S.S. Salim and A.T. Bell, *Fuel*, 61 (1982) 745.
- 39 L. Buch, H. Groenzin, E. Buenrostro-Gonzalez, S.I. Andersen, C. Lira-Galeana and O.C. Mullins, *Fuel*, 82 (2003) 1075.
- 40 H. Seki and F. Kumata, *Energy Fuels*, 14 (2000) 980.
- 41 M.A. Callejas and M.T. Martinez, *Energy Fuels*, 14 (2000) 1304.
- 42 J. Ancheyta, G. Centeno, F. Trejo and G. Marroquin, *Energy Fuels*, 17 (2003) 1233.
- 43 T. Gauthier, P. Danial-Fortain, I. Merdrignac, I. Guibard and A.A. Quoineaud, *Catalysis Today*, 130 (2008) 429.
- 44 I. Merdrignac, A.A. Quoineaud and T. Gauthier, *Energy Fuels*, 20 (2006) 2028.
- 45 I. Mochida, X.Z. Zhao and K. Sakanishi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (1990) 2324.
- 46 K.M. Sundaram, U. Mukherjee and M. Baldassari, *Energy Fuels*, 22 (2008) 3226.
- 47 A. Hauser, D. Bahzad, A. Stanislaus and M. Behbahani, *Energy Fuels*, 22 (2008) 449.
- 48 Plumail, J. C., Thèse de doctorat, Etude de l'influence de la texture poreuse des catalyseurs CoOMo03/Al2O3 lors de l'hydrotraitement du pétrole brut Boscan., Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, 1983.
- 49 G.Papayannakos, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 21 (1988) 3.
- 50 R. Zou and L. Liu, in: T.S.Yen and G.V.Chiligarian, Vol. 1 : Asphaltenes and Asphalts, Elsevier Science B.V., New York, 1994, 339.
- 51 A. Izquierdo, L. Carbognani, V. Leon and A. Parisi, *Fuel Science and Technology International*, (1989) 561.
- 52 M.S. Rana, J. Ancheyta, S.K. Maity and P. Rayo, *Petroleum Science and Technology*, 25 (2007) 201.
- 53 S.E. Taylor, *Fuel*, 71 (1992) 1338.
- 54 M. Marafi, A. Al-Barood and A. Stanislaus, *Petroleum Science and Technology*, 23 (2005) 899.
- 55 J. Bartholdy and S.I. Andersen, *Energy Fuels*, 14 (2000) 52.
- 56 J.N. Israelachvili, in: *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, 1991.
- 57 J. Murgich. *Pet Sci. Technol.*, 20, 9&10 (2002) 983.
- 58 J. Murgich, M.J. Rodriguez and Y. Aray, *Energy Fuels*, 10 (1996) 68.
- 59 K.S. Kim, P. Trakeshwar and J.Y. Lee, *Chemical Reviews*, 100 (2000) 4145.
- 60 J.H. Pacheco-Sanchez, J.H. Zaragoza and J.M. Martinez-Magadan, *Energy Fuels*, 17 (2003) 1346.
- 61 G.K. Wong and T.F. Yen, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 28 (2000) 55.
- 62 O.C. Mullins, *Energy Fuels*, 24 (2010) 2179.
- 63 N.V. Lisiza, D.E. Freed, P.N. Sen and Y.Q. Song, *Energy Fuels*, 23 (2009) 1189.
- 64 T.F. Yen, J.G. Erdman and S.S. Pollack, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1587.
- 65 E.Y. Sheu, *Energy Fuels*, 16 (2002) 74.
- 66 S. Badre, C.C. Goncalves, K. Norinaga, G. Gustavson and O.C. Mullins, *Fuel*, 85 (2006) 1.
- 67 G.C. Klein, S. Kim, Rodgers.R.P. and A.G. Marshall, *Energy & Fuels*, 20 (2006) 1965.
- 68 H. Groenzin and O.C. Mullins, *J. Phys. Chem.*, 10350 (1999) 11237.
- 69 H. Groenzin and O.C. Mullins, *Energy Fuels*, 14 (2000) 677.
- 70 H. Groenzin, O.C. Mullins, S. Eser, J. Mathews, M.G. Yang and D. Jones, *Energy Fuels*, 17 (2010) 498.

-
- 71 O.P. Strausz, T.W. Mojelsky, E.M. Lown, I. Kowalewski and F. Behar, *Energy Fuels*, 13 (1999) 228.
- 72 S. Acevedo, O. Escobar, L. Echevarria, L.B. Gutierrez and B. Mendez, *Energy Fuels*, 18 (2004) 305.
- 73 K. Indo, J. Ratulowski, B. Dindoruk, J.L. Gao, J.L. Zuo and O.C. Mullins, *Energy Fuels*, 23 (2009) 4460.
- 74 S.S. Betancourt, G.T. Ventura, A.E. Pomerantz, O. Vilorio, F.X. Dubost, J.L. Zuo, G. Monson, D. Bustamante, J.M. Purcell, R.K. Nelson, R.P. RODGERS, C.M. Reddy, A.G. Marshall and O.C. Mullins, *Energy Fuels*, 23 (2009) 1178.
- 75 F. Mostowfi, K. Indo, O.C. Mullins and R. McFarlane, *Energy Fuels*, 23 (2009) 1194.
- 76 M. Sedghi and L. Goual, *Energy Fuels*, 24 (2009) 2275.
- 77 L. Goual, *Energy Fuels*, 23 (2009) 2090.
- 78 E. Durand, M. Clemancey, J.M. Lancelin, J. Verstraete, D. Espinat and A.A. Quoineaud, *Energy Fuels*, 24 (2010) 1051.
- 79 N.V. Lisiza, D.E. Freed, P.N. Sen and Y.Q. Song, *Energy Fuels*, 23 (2009) 1189.
- 80 A. Abudu and L. Goual, *Energy Fuels*, 23 (2009) 1237.
- 81 E.Y. Sheu. Colloidal properties of asphaltenes in organic solvents. In: *Asphaltenes-Fundamentals and Applications* ; E.Y. Sheu and O.C. Mullins (Eds) ; Plenum Press : New York, 1995 ; Chapitre 1.
- 82 E.Y. Sheu. Petroleomics and characterization of asphaltene aggregates using small angle scattering. In: *Asphaltene, Heavy Oils and Petroleomics* ; O.C. Mullins, E.Y. Sheu, A. Hammami et al A.G. Marshall (Eds) ; Springer : New York, 2007 ; Chapitre 14.
- 83 I.A. Wiehe and K.S. Liang, *Fluid Phase Equilibria*, 117 (1996) 201.
- 84 L. Barre, S. Simon and T. Palermo, *Langmuir*, 24 (2008) 3709.
- 85 D. Fenistein and L. Barre, *Fuel*, 80 (2001) 283.
- 86 D. Fenistein, L. Barre, D. Espinat, A. Livet, J.N. Roux and M. Scarcella, *Langmuir*, 14 (1998) 1013.
- 87 L. Carbognani and E. Rogel, *Petroleum Science and Technology*, 21 (2003) 537.
- 88 G. Andreatta, C.C. Goncalves, G. Buffin, N. Bostrom, C.M. Quintella, F. Arteaga-Larios, E. Perez and O.C. Mullins, *Energy Fuels*, 19 (2005) 1282.
- 89 Freed, D., Lisitza, N., Sen, P., Song, Y. In: *Molecular Composition and dynamics of oils from diffusion measurements* Mullins, O.; Sheu, E. H. A. & M. A. (Eds) Chapter 11 2007, p 299.
- 90 H. Zeng, Y.Q. Song, D.L. Johnson and O.C. Mullins, *Energy Fuels*, (2009) 1201.
- 91 E. Rogel, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 104 (1995) 85.
- 92 E. Rogel, *Langmuir*, 20 (2004) 1003.
- 93 O.C. Mullins, *Energy Fuels*, 24 (2010) 2179.
- 94 S. Goncalves, J. Castillo, A. Fernandez and J. Hung, *Fuel*, 83 (2004) 1823.
- 95 F. Mostowfi, K. Indo, O.C. Mullins and R. McFarlane, *Energy Fuels*, 23 (2009) 1194.
- 96 G. Andreatta, C.C. Goncalves, G. Buffin, N. Bostrom, C.M. Quintella, F. Arteaga-Larios, E. Perez and O.C. Mullins, *Energy Fuels*, 19 (2005) 1282.
- 97 E.Y. Sheu, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18 (2006) S2485-S2498.
- 98 K. Oh, S.C. Oblad, F.V. Hanson and M.D. Deo, *Energy Fuels*, 17 (2003) 508.
- 99 I.K. Yudin, G.L. Nikolaenko, E.E. Gorodetskii, V.I. Kosov, V.R. Melikyan, E.L. Markhashov, D. Frot and Y. Briolant, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 20 (1998) 297.
- 100 I. Yudins and M. Anisimov. DLS monitoring of asphaltene aggregation in crude oils and hydrocarbon solutions ; O. Mullins and E.H.A. Shey (Eds) ; Springer : New York, 2007 ; Chapitre 17.
- 101 K. Oh, S.C. Oblad, F.V. Hanson and M.D. Deo, *Energy Fuels*, 17 (2003) 508.

-
- 102 J. Murgich, D. Merino-Garcia, S. Ivar Andersen, d.R. Manuel, S.I. Andersen and C. Galeana, *Langmuir*, 18 (2002) 9080.
- 103 D. Merino-Garcia and A. Simon, *Petroleum Science and Technology*, 21 (2003) 507.
- 104 D. Merino-Garcia and S.I. Andersen, *Langmuir*, 20 (2004) 1473.
- 105 D. Merino-Garcia and S.I. Andersen, *Langmuir*, 20 (2004) 4559.
- 106 D. Fenistein, L. Barre, D. Espinat, A. Livet, J.N. Roux and M. Scarcella, *Langmuir*, 14 (1998) 1013.
- 107 J.N. Roux, D. Broseta and B. Deme, *Langmuir*, 17 (2001) 5085.
- 108 K.L. Gawrys and P.K. Kilpatrick, *Journal of Colloid and Interface Science*, 288 (2005) 325.
- 109 B. Zhao and J.M. Shaw, *Energy Fuels*, 21 (2007) 2795.
- 110 L. Carbognani, *Energy Fuels*, 15 (2001) 1013.
- 111 V.A. Branco, G.A. Mansoori, L.C. De Almeida Xavier, S.J. Park and H. Manafi, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 32 (2001) 217.
- 112 J.G. Speight, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 22 (1999) 3.
- 113 G. Ali Mansoori, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 17 (1997) 101.
- 114 E. Rogel, *Energy Fuels*, 22 (2008) 3922.
- 115 J. Murgich, M.J. Rodriguez and Y. Aray, *Energy Fuels*, 10 (1996) 68.
- 116 P.M. Spiecker, K.L. Gawrys, C.B. Trail and P.K. Kilpatrick, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 220 (2003) 9.
- 117 J.C. Pereira, I. Lopez, R. Salas, F. Silva, C. Fernandez, C. Urbina and J.C. Lopez, *Energy Fuels*, 21 (2007) 1317.
- 118 D. Espinat, J.C. Ravey, V. Guille, J. Lambard, T. Zemb, J.P. Cotton, *J. Phys. IV* 3 (1993) 181.
- 119 M. Tojima, S. Suhara, M. Imamura and A. Furuta, *Catalysis Today*, 43 (1998) 347.
- 120 J. Bartholdy, R. Lauridsen, M. Mejlholm and S.I. Andersen, *Energy Fuels*, 15 (2001) 1059.
- 121 J. Bartholdy and S.I. Andersen, *Energy Fuels*, 14 (2000) 52.
- 122 I. Gawel, D. Bociarska and P. Biskupski, *Applied Catalysis A: General*, 295 (2005) 89.
- 123 I. Mochida, X. Zhao, K. Sakanishi, S. Yamamoto, H. Takashima and S. Uemura, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28 (1989) 418.
- 124 E. Rogel, *Langmuir*, 20 (2004) 1003.
- 125 E. Buenrostro-Gonzalez, H. Groenzin, C. Lira-Galeana and O.C. Mullins, *Energy Fuels*, 15 (2001) 972.
- 126 V. Szewczyk, F. Behar, E. Behar and M. Scarsella, *Oil & Gas Science and Technology*, 51 (1996) 575.
- 127 L. Barre, J. Jestin, A. Morisset, T. Palermo and S. Simon, *Oil & Gas Science and Technology*, 64 (2009) 617.
- 128 D.A. Storm, S.J. Decanio, J.C. Edwards and E.Y. Sheu, *Petroleum Science and Technology*, 15 (1997) 77.
- 129 I. Gawel and K. Baginska, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, 49 (2004) 265.
- 130 O. Leon, E. Rogel, J. Espidel and G. Torres, *Energy Fuels*, 14 (2000) 6.
- 131 J. Ancheyta, M.S. Rana and E. Furimsky, *Catalysis Today*, 109 (2005) 3.
- 132 D.L. Trimm, *Deactivation, regeneration and disposal of hydroprocessing catalysts*, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- 133 A. Stanislaus, M. Absi-Halabi and Zahida Khan, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 100 (1996) 189.
- 134 P. Grange, *Catalysis Reviews*, 21 (1980) 135.
- 135 P. Ratnasamy and S. Sivasanker, *Catalysis Reviews*, 22 (1980) 401.
- 136 J. Ancheyta, M.S. Rana and E. Furimsky, *Catalysis Today*, 109 (2005) 3.
- 137 H. Schweiger, P. Raybaud, H. Toulhoat, *J. Catal.* 212 (2002) 33.
- 138 M. Lewandowski and Z. Sarbak, *Applied Catalysis A: General*, 156 (1997) 181.

- 139 D.S. Yang, R. Dureau, J.P. Charland and M. Ternan, *Fuel*, 75 (1996) 1199.
- 140 V.R. Choudhary, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 16 (1977) 12.
- 141 A.K. Ghosh and R.A. Kydd, *Catalysis Reviews*, 27 (1985) 539.
- 142 Z. Sarbak, *Applied Catalysis A: General*, 159 (1997) 147.
- 143 E. Decanio, J.W. Bruno, V.P. Nero and J.C. Edwards, *Journal of Catalysis*, 140 (1993) 84.
- 144 P.O. Scokart and P.G. Rouxhet, *Journal of Colloid and Interface Science*, 86 (1982) 96.
- 145 P.J. Chupas and C.P. Grey, *Journal of Catalysis*, 224 (2004) 69.
- 146 E. Decanio, J.W. Bruno, V.P. Nero and J.C. Edwards, *Journal of Catalysis*, 140 (1993) 84.
- 147 P.J. Chupas and C.P. Grey, *Journal of Catalysis*, 224 (2004) 69.
- 148 Fischer, L., Thèse de doctorat, *Modification de catalyseurs sulfure pour l'hydrotraitement par ajout de fluor*, Université Paris VI, 1999.
- 149 Z. Sarbak and S.L.T. Andersson, *Appl. Catal.*, 69 (1991) 235.
- 150 J.A.R. van Veen, H.A. Colijn, P.A.J.M. Hendriks and A.J. van Welsenens, *Fuel Processing Technology*, 35 (1993) 137.
- 151 R. Ramirez, R. Cuevas, A. Lopez Agudo, S. Mendioroz and J.L.G. Fierro, *Appl. Catal.*, 57 (1990) 223.
- 152 C. Papadopoulou, A. Lycourghiotis, P. Grange and B. Delmon, *Appl. Catal.*, 38 (1988) 255.
- 153 Ch. Kordulis, A. Gouromihou, A. Lycourghiotis, C. Papadopoulou and H. Matralis, *Appl. Catal.*, 67 (1990) 39.
- 154 J.F. Cambra, P.L. Arias, M. Belen Gomez, J.A. Legarreta and J.L.G. Fierro, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 2365.
- 155 M.B. Gomez, J.F. Cambra, P.L. Arias, J.A. Legarreta and J.L.G. Fierro, *Fuel*, 74 (1995) 285.
- 156 H. Matralis, C. Papadopoulou and A. Lycourghiotis, *Applied Catalysis A: General*, 116 (1994) 221.
- 157 J. Miciuhiewicz, Q. Quader and F.E. Massoth, *Appl. Catal.*, 49 (1989) 247.
- 158 J.L.G. Fierro, R. Cuevas, R. Ramirez and A. Lopez Agudo, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 100 (1991) 945.
- 159 E. Dienman, T. Weber and A. Müller, *Journal of Catalysis*, 148 (2010) 288.
- 160 A.K. Gosh and R.A. Kydd, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 27 (1985) 539.
- 161 N.A. Startsev, O.V. Klimov, A.V. Kalinkin and V.M. Mastikhin, *Kinetics and catalysis*, 35 (1994) 552.
- 162 V. Calvino-Casilda, R. Martin-Aranda, I. Sobczak and M. Ziolk, *Applied Catalysis A: General*, 303 (2006) 121.
- 163 T.T. Chuang and I.G. Dalla Lana, *Chem. Soc. , Faraday Trans. 1*, (1972) 773.
- 164 Z. Sarbak, *Applied Catalysis A: General*, 164 (1997) 13.
- 165 P. Berteau and B. Delmon, *J. Chem. Soc. , Faraday Trans.*, 87 (1991) 1425.
- 166 A.B.M. Saad, V.A. Ivanov, J.C. Lavalley, P. Nortier and F. Luck, *Applied Catalysis A: General*, 94 (1993) 71.
- 167 P. Berteau and B. Delmon, *Catalysis Today*, 5 (1989) 121.
- 168 F. Trejo, M.S. Rana and J. Ancheyta, *Catalysis Today*, 130 (2008) 327.
- 169 S.A. Bocanegra, A.A. Castro, O.A. Scelza and S.R. de Miguel, *Applied Catalysis A: General*, 333 (2007) 49.
- 170 M.S. Rana, M.L. Huidobro, J. Ancheyta and M.T. Gomez, *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 346.

Chapitre II : Partie expérimentale

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. Préparation des catalyseurs	60
II.2. Caractérisation des catalyseurs	61
II.2.1. Analyses élémentaires et texturales.....	62
II.2.2. Caractérisation de la phase sulfure et de l'acidité par spectroscopie infrarouge.....	63
II.2.3. Caractérisation par spectrométrie de photoélectrons X (XPS).....	64
II.3. Tests catalytiques	65
II.3.1. Tests d'hydrogénation à soufre constant (HSC) sur molécules modèles.....	65
II.3.2. Tests catalytiques sur charge réelle (HDC RSV)	67
II.4. Analyse des effluents.....	73
II.4.1. Maquette d'analyse	73
II.4.2. Détermination de la stabilité des effluents (IP 375).....	74
II.4.3. La distillation préparative D1160.....	81
II.4.4. Les distillations simulées (DS 420 et DS 421).....	81
II.4.5. La chromatographie liquide (SARA)	82
II.4.6. La chromatographie gazeuse bidimensionnelle (GC 2D)	84
II.4.7. Analyse des effluents par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN ¹³ C)	85
II.4.8. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	88
II.4.9. La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).....	90
II.5. Références bibliographiques	93

CHAPITRE II. PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. Préparation des catalyseurs

Afin d'étudier l'influence du catalyseur sur la stabilité des RSV après hydroconversion, les propriétés de surface des catalyseurs a été modulées par ajout de différents dopants (Na, F, Cl, Sn). Ceux-ci ont été déposés sur un catalyseur de référence NiMo/Al₂O₃ (4,5%pds de NiO et 10%pds de MoO₃) préparé par comalaxage. Le catalyseur se présente sous forme d'extrudés cylindriques de diamètre 0,9 mm. Son support est constitué d'alumine bimodale, dont la mésoporosité est centrée à 55 Å et la macroporosité centrée à 8100 Å. Ce catalyseur a été choisi pour plusieurs raisons :

- sa phase active NiMo garantit un bon pouvoir hydrogénant. L'activité hydrogénante joue un rôle important dans la conversion de la charge. D'autre part, l'activité hydrogénante est essentielle pour permettre les réactions de transfert d'hydrogène et de stabilisation des radicaux formés par voie thermique. Enfin, une bonne fonction hydrogénante permet de limiter les réactions de cokage entraînant la désactivation du catalyseur [1].
- le faible diamètre des extrudés de diminuer le phénomène de limitation diffusionnelle interne dans le grain de catalyseur.
- la taille très importante qui caractérise les asphaltènes nécessite des pores de diamètre important pour permettre leur diffusion, rôle assuré par les macropores. Le catalyseur possède par ailleurs une mésoporosité qui permet de part l'aire spécifique importante (300 m²/g) d'assurer une bonne dispersion et accessibilité de la phase active.

A partir du catalyseur de référence, les catalyseurs dopés par des halogènes (fluor, chlore), alcalin (sodium) et de l'étain ont été préparés selon la technique classique d'imprégnation à sec (sans excès de solution). Les précurseurs utilisés pour déposer les dopants sont le nitrate de sodium, le fluorure d'ammonium, l'acide chlorhydrique et le tétrabutylétain. Le solvant utilisé pour dissoudre les précurseurs est l'eau déminéralisée sauf pour le tétrabutylétain dissout dans l'heptane. Les catalyseurs imprégnés subissent ensuite une étape de maturation (24 h sous atmosphère saturée en eau à température ambiante), de séchage (24 h à 120°C) et de calcination (2 h à 500°C sous 1,5 NL.h⁻¹.g⁻¹ d'air sec de catalyseur, rampe de 5°C/min).

Le catalyseur dopé au chlore a été préparé par imprégnation par excès de solution : 110 g de catalyseur sont introduits dans un erlenmeyer de 5 L avec un large excès d'eau ($V_{\text{eau}}=4,5 \times$

$m_{\text{catalyseur}}$) sur une table d'agitation. Une solution d'HCl à 35% est ensuite ajoutée lentement, goutte à goutte. Le catalyseur ainsi imprégné subit alors les étapes de maturation/séchage/calcination dans les mêmes conditions que les catalyseurs dopés au sodium, fluor et étain.

Les catalyseurs sont ensuite sulfurés en phase gaz sous un mélange $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ à 15 % volumique en H_2S à un débit de $2 \text{ NL/h/g}_{\text{catalyseur}}$ (montée en température : $5^\circ\text{C}/\text{min}$, palier 2h à 350°C). La redescende en température se fait sous mélange $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, une purge à l'Argon est effectuée à température ambiante. Le catalyseur sulfuré est récupéré dans l'ampoule de stockage qui est scellée sous vide. La Figure II-1 ci-dessous montre un schéma récapitulatif de la préparation d'un catalyseur avant test catalytique.

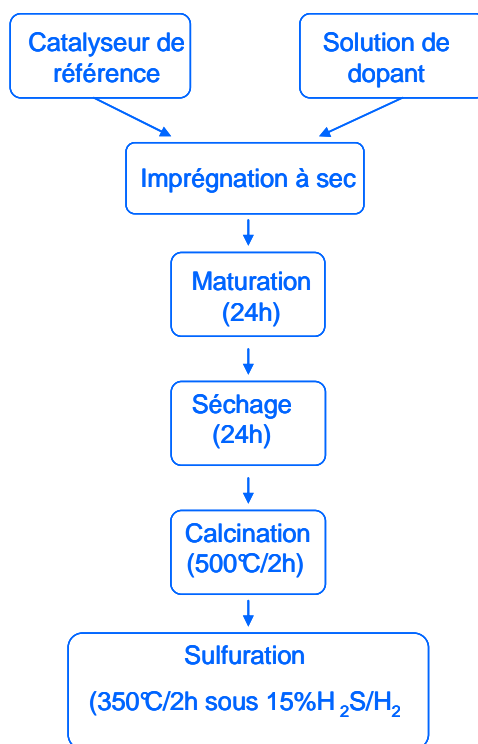


Figure II-1 : Schéma de principe pour la préparation d'un catalyseur

II.2. Caractérisation des catalyseurs

Les teneurs en Ni, Mo et Cl ont été déterminées par fluorescence X. Le fluor a été dosé par ionométrie. Le sodium et l'étain ont été dosés par ICP-AES. La répartition des métaux et des dopants au sein des grains de catalyseurs a été déterminée par microsonde de Castaing JEOL JXA 8100. Les caractérisations des catalyseurs usés ont été réalisées après 3 lavages successifs de 7 h au toluène en soxhlet (jusqu'à ce que le solvant de lavage soit incolore). Le catalyseur lavé est ensuite séché dans une étuve à vide à 150°C pendant 4 h.

II.2.1. Analyses élémentaires et texturales

Analyses élémentaires "CHNS"

L'appareil utilisé est un CE Instruments, modèle EA 1100. Le logiciel utilisé pour traiter les spectres est Eager300. Une masse d'échantillon comprise entre 1 et 3 mg environ exactement est pesée et introduite dans une nacelle en étain qui est ensuite placée dans un passeur automatique. L'échantillon est alors brûlé à 1000°C en présence d'oxygène dans l'hélium. Les gaz de combustion sont ensuite oxydés par un catalyseur d'oxyde de tungstène puis réduits par du cuivre ($\text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2$ et $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2$). Les gaz formés (N_2 , CO_2 , H_2O et SO_2) sont alors séparés sur une colonne chromatographique Porapack PQS et analysés au moyen d'un Détecteur à Conductivité Thermique (TCD). La Figure II-2 montre le schéma de principe de la méthode.

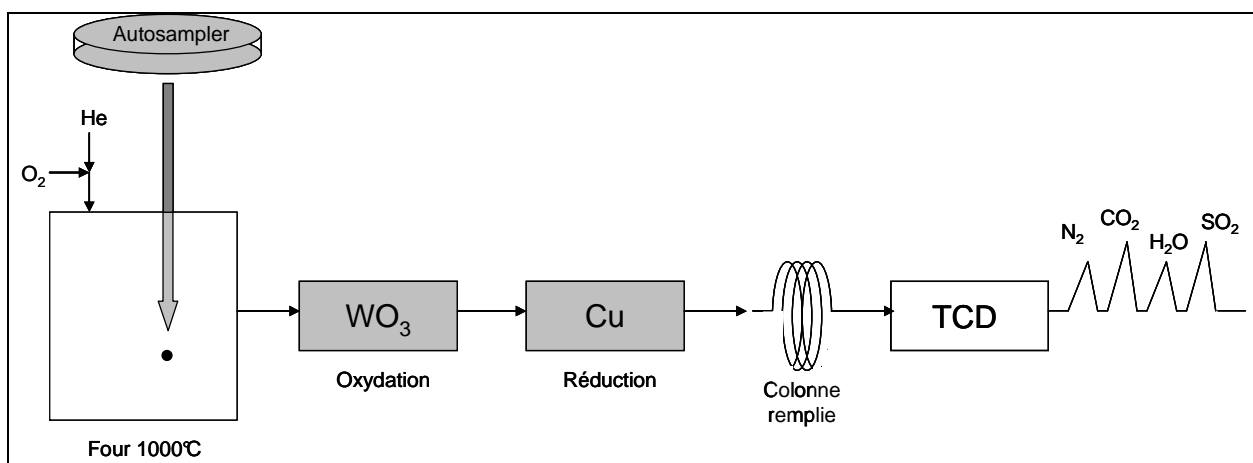


Figure II-2 : Schéma de principe de l'analyseur CHNS

Les données brutes obtenues sont fournies en % poids. L'erreur relative sur la mesure est voisine de 5%. Il est ensuite possible, en comparant les teneurs en carbone et en hydrogène du catalyseur usé à celles du catalyseur frais (non sulfuré), de remonter au rapport H/C du coke (Équation (1)).

$$\frac{H}{C} = \frac{\%_{H.usé} - \%_{H.sulfuré}}{\%_{C.usé} - \%_{C.sulfuré}} \times \frac{M_c}{M_H} \quad (\text{Pourcentages massiques}) \quad (1)$$

Analyses texturales

L'aire spécifique et la mésoporosité des catalyseurs a été déterminée par isotherme d'adsorption-désorption d'azote (méthode BET et BJH) à 77K sur un appareil de type Micromeritics ASAP2420 après désorption sous vide à 350°C pendant 4 h (300°C pour les catalyseurs cokés). La distribution macroporeuse a été déterminée par porosimétrie mercure avec un porosimètre Micromeritics Autopore IV 9500Series après un traitement thermique à 250°C pendant 3 h. Plus de détails sur ces techniques d'analyse texturale des catalyseurs sont données dans l'ouvrage de J. Lynch [2].

II.2.2. Caractérisation de la phase sulfure et de l'acidité par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge par adsorption de CO à basse température permet d'une part d'analyser de manière semi-quantitative les sites acides de Lewis et Brönsted et d'autre part de réaliser l'analyse qualitative et semi-quantitative des sites actifs (espèces promues ou non de la phase sulfure). L'acquisition des spectres a été réalisée à l'aide d'un spectromètre Fisher Scientifique Nicolet de type Nexus avec une résolution de 4 cm⁻¹ et un nombre d'acquisitions de l'ordre de 64. Le traitement des spectres a été réalisé avec le logiciel Omnic 6.0.

La cellule infrarouge est une cellule constituée d'une double enveloppe en verre et munie de fenêtres en fluorure de calcium CaF₂. Les échantillons sont sulfurés ex-situ selon le protocole détaillé au paragraphe II.1 (2 h à 350°C sous un flux 15%H₂S/H₂) puis préparés pour l'analyse en boîte à gants : les extrudés sont broyés puis compactés sous la forme d'une pastille auto-supportée d'environ 20 mg. La pastille doit être aussi fine que possible pour que le faisceau infrarouge puisse la traverser. Cette dernière est positionnée sur le porte-échantillon de la cellule infrarouge qui est isolée puis transférée à l'abri de l'air sur le montage. La cellule est ensuite mise sous un vide primaire puis sous vide secondaire avant d'être refroidie à l'aide d'un flux d'azote liquide. Le spectre de la pastille est alors enregistré dans le domaine 400-4000 cm⁻¹. La température de l'échantillon est maintenue à 77 K durant toute l'analyse.

Les spectres d'adsorption sont enregistrés selon le protocole suivant : la cellule est isolée sous vide secondaire et une quantité connue de CO est injectée dans la cellule puis le spectre est enregistré. Cette opération est répétée en augmentant progressivement la quantité de CO injectée jusqu'à saturation de l'échantillon : 5 pulses à 1 mbar, 5 mbar, 10 mbar, 50 mbar, 100 mbar et 300 mbar

(30pulses au total). L'apparition d'une bande caractéristique du CO physisorbé (2134 cm^{-1}) sur l'échantillon indique que la saturation est atteinte.

Les bandes observées correspondent aux différentes interactions du CO avec les hydroxyles ainsi qu'avec les CUS des métaux sulfurés. L'attribution des bandes dans le domaine spectral $2300\text{-}1950\text{ cm}^{-1}$ (Tableau II-1) est réalisée selon un protocole développé à l'IFP [3,4] :

Tableau II-1 : Attribution des bandes IR aux différents sites catalytiques en fonction de leur longueur d'onde

Type de site	Longueur d'onde (cm^{-1})
NiMoS	2129
NiS non en décoration des feuillets de MoS_2	2118
MoS_2 non promu	2080 et 2105
Site acide de Brönsted	2155
Site acide de Lewis	2192

La proportion de sites correspond à l'aire intégrée des massifs obtenues à saturation, c'est-à-dire lorsque tous les sites présents à la surface du catalyseur sont en interaction avec le CO. L'aire intégrée est pondérée avec la masse de la pastille.

II.2.3. Caractérisation par spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

La composition de surface et l'analyse des formes chimiques présentent sur les catalyseurs ont été analysées par Spectrométrie de photoélectrons X (XPS). La technique XPS analyse une profondeur de l'ordre de 5 à 10 nm à la surface des échantillons. Les échantillons ont été préparés en boîte à gants sous atmosphère contrôlée en oxygène et eau ($< 15\text{ ppm}$). Ils ont été ensuite transférés à l'abri de l'air vers la boîte à gants connectée au spectromètre puis analysés. Deux analyses consécutives ont été effectuées. Le spectromètre, de type ESCA KRATOS Axis Ultra, a été utilisé avec les réglages suivants: source X : monochromateur Al, énergie d'excitation $1486,6\text{ eV}$, surface d'analyse $700*300\mu\text{m}$, puissance d'excitation de $15\text{kV} \times 10\text{mA}$, énergie de passage 40 eV .

II.3. Tests catalytiques

II.3.1. Tests d'hydrogénation à soufre constant (HSC) sur molécules modèles

Les constantes de vitesses hydrogénante et isomérisante, respectivement représentatives des fonctions hydrogénante et acide des catalyseurs, ont été évaluées au moyen du test HSC (pour Hydrogénation à Soufre Constant) sur molécules modèles (toluène et cyclohexane) en présence de diméthyl disulfure. Le test est conduit sous pression partielle d'hydrogène (3,7 MPa) et à haute température (350°C). La constante de vitesse hydrogénante est déduite de la quantité de méthylcyclohexane (MCC6) formée par hydrogénation du toluène et des sous-produits issus du MCC6 isomérisé (DMCC5, Ethyl CC6) (voir Figure II-3). De même, l'activité isomérisante est calculée à partir de la quantité de MCC5 (produit de la contraction de cycle du CC6) et des produits consécutifs de l'ouverture de cycle (n hexane et 3Mpentane). Dans ces conditions de test, les produits de dismutation du toluène (benzène, xylènes) sont formés en quantité négligeable.

Le test catalytique est réalisé dans un réacteur à lit fixe traversé en courant descendant sur une quantité fixe de 4 cm³ de catalyseur trié (longueur des extrudés comprise entre 2 et 4 mm) et dilué dans 4 cm³ de SiC ($\varnothing=0,5\text{mm}$). Ce test est précédé d'une étape de sulfuration « in situ » en phase gaz réalisée avec une charge contenant 5,88%pds de diméthyl disulfure, 20%pds de toluène et 74,12%pds de cyclohexane soit une teneur en soufre de 4%pds. Les analyses en ligne sont effectuées en utilisant la méthode IFP9302 sur une colonne apolaire méthylsilicone dite "PONA", référencée 13091-001S chez Hewlett Packard.

Les conditions opératoires de la sulfuration et du test sont rappelées dans le Tableau II-2. Les effluents sont analysés en ligne toutes les heures par chromatographie gazeuse, pendant une durée totale de 6 h. Une heure de mise en régime sous charge est en général nécessaire pour atteindre des performances stables.

Tableau II-2 : Conditions opératoires du test sur molécules modèles

Conditions opératoires	Sulfuration	Test
VVH (h ⁻¹)	4	1
Débit de charge (mL/h)	16	4
Débit H ₂ (NL/h)	7,2	1,8
H ₂ /HC (NL/L)	450	450
Pression Totale (MPa)	6	6
Température (°C)	350	350
Rampe de température (°C/min)	2	2
Durée (h)	2	10

Les schémas réactionnels de l'hydrogénation du toluène et de l'isomérisation du cyclohexane sont représentés sur la Figure II-3 :

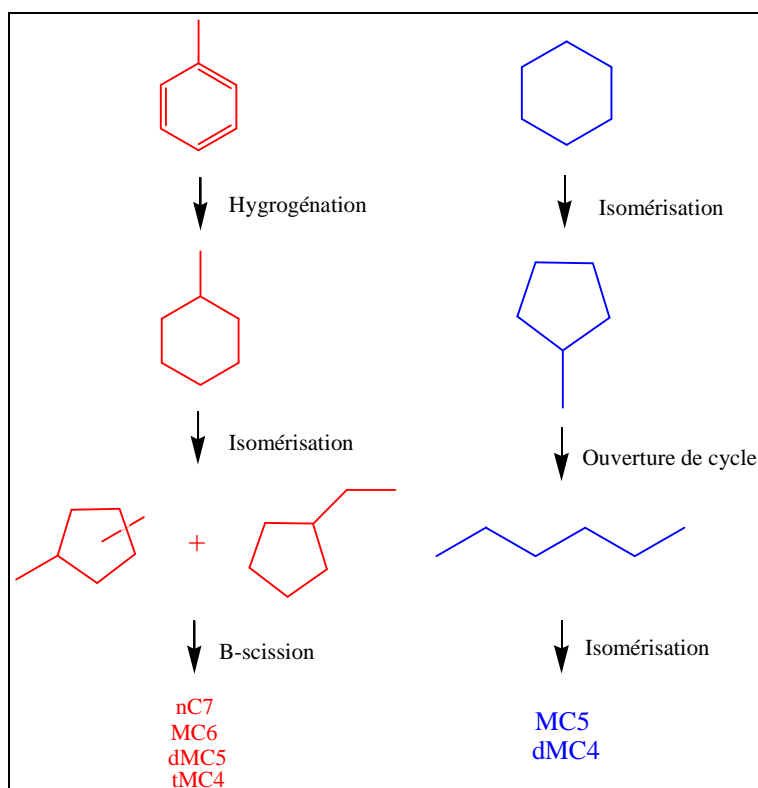


Figure II-3 : Schéma réactionnel de l'hydrogénation du toluène (en rouge à gauche) et de l'isomérisation du cyclohexane (en bleu)

La conversion du toluène (X_{HYDRO}) et du cyclohexane (X_{ISOM}) sont calculées en utilisant l'équation (2) suivante :

$$X = \frac{\sum \% \text{mol produits}}{\sum \% \text{mol produits} + \sum \% \text{mol réactifs non réagi}} \times 100 \quad (2)$$

Les constantes de vitesse k (hydrogénante ou isomérisante) sont déduites du taux de conversion de la réaction considérée, en supposant un ordre 1 par rapport aux réactifs selon l'équation (3) suivante:

$$k = VVH \cdot \ln \frac{100}{(100 - X)} \quad (3)$$

Afin de pouvoir comparer les constantes de vitesse des différents catalyseurs, les résultats sont normalisés par rapport aux constantes de vitesse du catalyseur NiMo de référence.

II.3.2. Tests catalytiques sur charge réelle (HDC RSV)

Afin d'évaluer la performance des catalyseurs sur charge réelle RSV, des tests catalytiques ont été réalisés dans un réacteur fermé de type autoclave Top Industrie.

II.3.2.1. La charge de référence

La charge de référence est un RSV Safaniya dont les principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau II-3 ci-dessous. Les pourcentages massiques de chaque famille issues du fractionnement SARA sont indiqués en % absolu dans la charge. Ce type de fractionnement conduit inévitablement à des pertes qui représentent ici 2,2%pds (asphaltènes+maltènes) de la masse avant fractionnement.

Tableau II-3 : Caractéristiques du RSV Safaniya (réf IFP S5431)

Caractéristique	Valeur
Densité à 15°C	1,0277
Viscosité à 100°C (cSt)	1516
CCR (%pds)	20,14
Ni (ppm)	42,3
V (ppm)	143,2
N (ppm)	3724
S (%pds)	4,94
Saturés (%pds)	11,2
Aromatiques (%pds)	40,3
Résines (%pds)	33,9
Asphaltènes C7 (%pds)	12,4
Coupe 520°C ⁺ (%pds)	83,97

II.3.2.2. Les charges reconstituées

Deux charges reconstituées ont été étudiées : l'une est une charge RSV désasphaltée, l'autre une charge LCO+asphaltènes. Les charges reconstituées ont été préparées par macrodésasphaltage dont le principe est une séparation asphaltènes/maltènes en grande quantité : 50 g de RSV sont introduits dans un ballon de 2 L puis du n-heptane est rajouté à un rapport de 1/30. Le mélange n-heptane+RSV est mis à reflux sous agitation pendant 1 h puis mis au repos à l'obscurité pendant 1 h 30. Le mélange est ensuite filtré à travers un filtre Millipore Durapore® 0,45 µm pour séparer maltènes et asphaltènes. L'heptane est ensuite évaporé à l'évaporateur rotatif à 80°C sous vide (10mbar) pendant 4 h. Après macrodésasphaltage, les maltènes peuvent être directement utilisés comme charge DAO. Pour un test catalytique avec une charge DAO ("Desasphalted Oil"), la masse

de maltènes utilisée est égale à la masse de RSV pour un test standard, ce qui revient à remplacer les asphaltènes par des maltènes.

La charge LCO (Light Cycle Oil) +asphaltènes a été préparée en solubilisant les asphaltènes dans un excès de toluène (rapport massique 1/20). La quantité d'asphaltènes introduite est identique à la quantité d'asphaltènes présente dans 90cc de charge RSV Safaniya, soit 11,1 g. Le mélange asphaltènes+toluène est ensuite mélangé à 100g de LCO (quantité minimale de liquide requise pour mettre en contact entre la sonde de température du réacteur et la charge). Le mélange est mis sous agitation 2 h (évaporateur rotatif à Patm et sans chauffage). Le toluène est ensuite éliminé à l'évaporateur rotatif sous vide (50 mbar, 80°C) jusqu'à ce que la masse du mélange soit égale à la masse des asphaltènes+LCO initialement introduits. Au final, on obtient une charge LCO+asphaltènes concentrée à 10%pds à isoteneur en asphaltènes par rapport à 90cc de charge RSV.

II.3.2.3. Description de l'autoclave

L'unité de tests catalytiques comporte :

- un réacteur type autoclave régulé en température (volume interne de 0,3 L, conçu pour une pression maximale de 20 MPa, une température de 500°C et agitation de 2000 trs/min)
- un agitateur magnétique (hélice à 2 pales à effet gazeux)
- panier annulaire fixe perforé
- un réservoir d'hydrogène de 2 L (permettant de suivre la consommation d'hydrogène et de maintenir la pression constante dans le réacteur)
- un système de refroidissement avec vortex d'air capable de faire chuter très rapidement la température

L'agitateur se place au centre du panier annulaire rempli de catalyseur, évitant ainsi tout risque d'attrition des grains de catalyseur. L'admission de l'hydrogène se fait à partir du réservoir préalablement rempli à $P > 15,5$ MPa. Un régulateur "Brooks" assure une pression totale constante par apport d'hydrogène durant la réaction en compensant la consommation d'hydrogène due à la réaction à partir du réservoir d'hydrogène. Un schéma du réacteur autoclave est présenté dans la Figure II-4 ci-dessous :

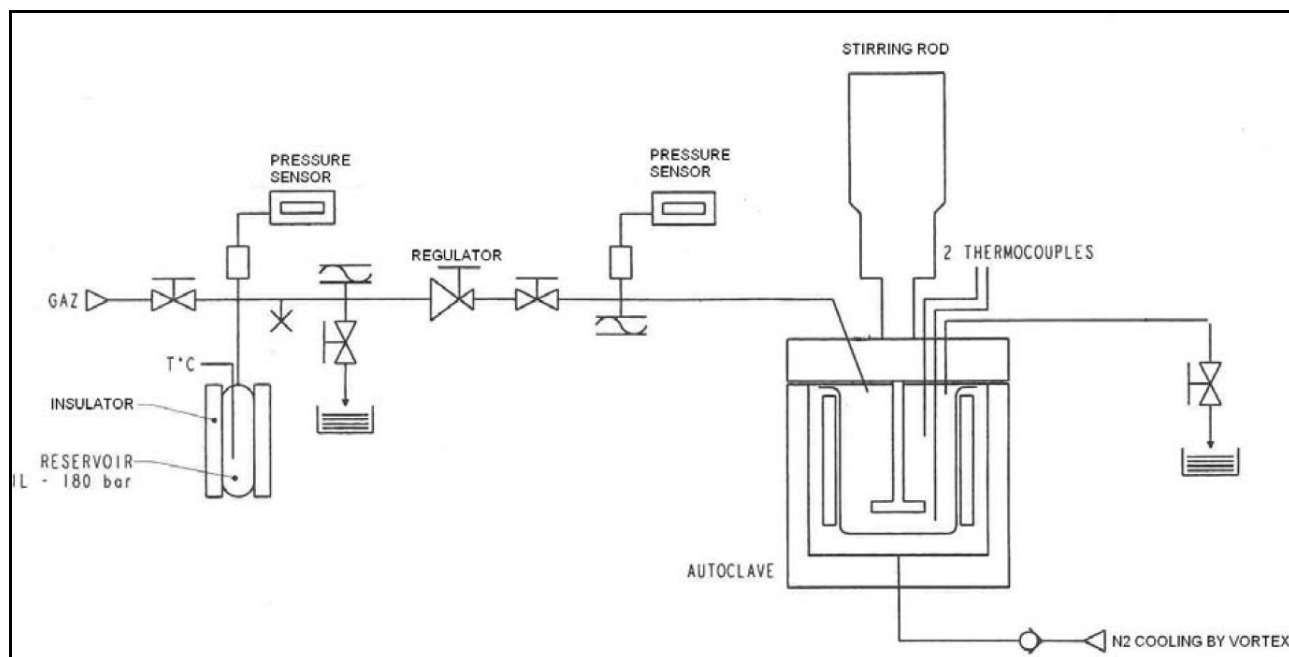


Figure II-4 : Schéma de principe du réacteur fermé autoclave utilisé pour les tests catalytiques sur charge réelle

II.3.2.4. Protocole expérimental

Au moment du chargement du réacteur, le catalyseur (15 cm^3 stocké sous vide à 10^{-3} bar après sulfuration) est transféré dans le panier annulaire. Ce dernier est ensuite immergé rapidement dans 90 cm^3 (92,5 g) de charge RSV préalablement chauffée à 120°C et versée dans le réacteur. Le réacteur est ensuite fermé, puis balayé sous hydrogène. Un test pression à 14,5 MPa est réalisé à froid pendant la nuit précédant le test. Le réacteur est ensuite dépressurisé à la pression voulue (6,2 MPa pour un test à 430°C et 6,6 MPa pour un test à 390°C). Le chauffage du réacteur est ensuite enclenché et permet d'atteindre la pression de consigne (14,5 MPa). Le réglage des paramètres de régulation permet d'atteindre la température désirée (430°C) et d'ajuster la pression de test à 14,5 MPa, de façon reproductible en 30 min (Figure II-5). Lorsque la température de consigne est atteinte, l'agitation est déclenchée (900 tours/min) ce qui correspond au temps de réaction t_r « zéro ». Le temps de réaction t_r standard est fixé à 2 h à 430°C et 8 h à 390°C (Tableau II-4). Les tests effectués à 390°C ont pour but de favoriser les réactions catalytiques.

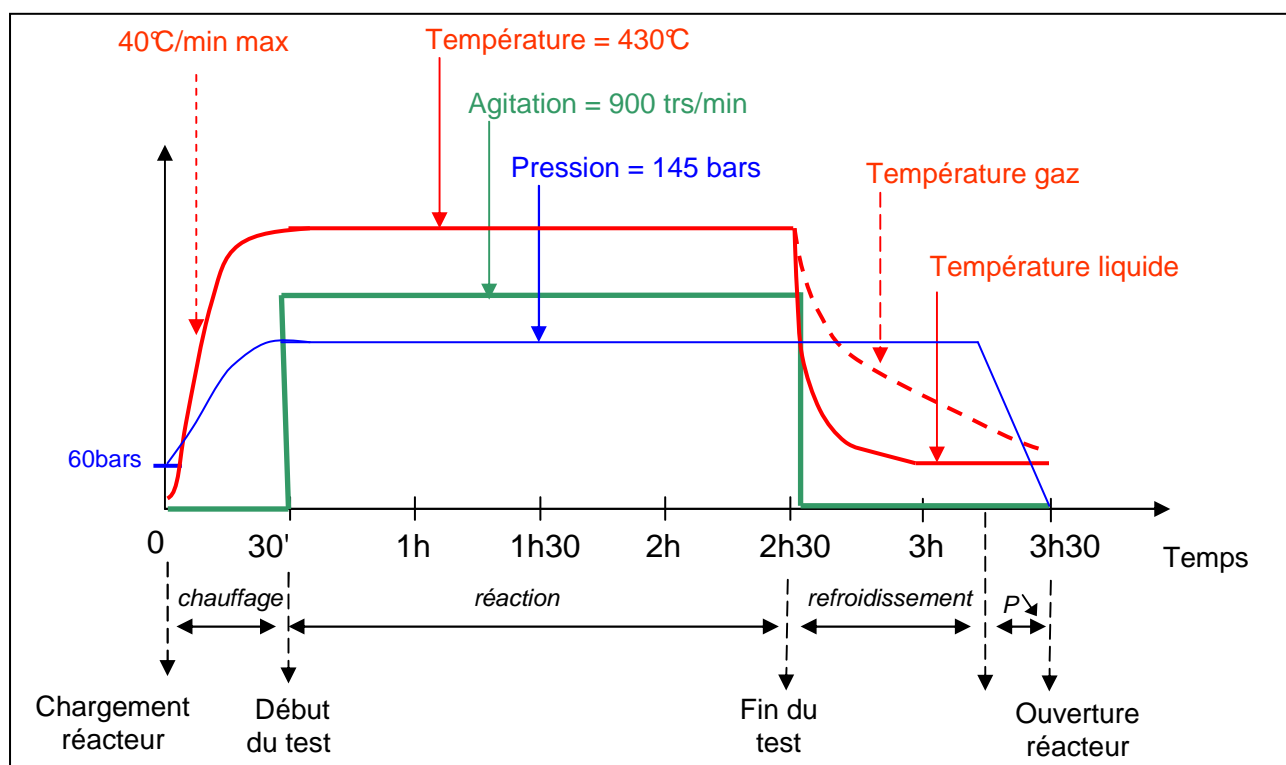


Figure II-5 : Profils de température, de pression et d'agitation lors d'un test catalytique à 430°C

Tableau II-4 : Conditions standard de fonctionnement du test catalytique sur charge réelle

Paramètre opératoire	Régime thermique	Régime catalytique
Pression (MPa)	14,5	14,5
Température (°C)	430	390
Temps de réaction t_r (h)	2	8
Agitation (trs/min)	900	900

La procédure d'arrêt consiste à couper le chauffage lorsque le temps de réaction choisi est atteint. Un vortex d'air permet de refroidir le réacteur à 150°C en ~5 min. Le déchargement du réacteur s'effectue à 100°C après 45 min de refroidissement à 14,5 MPa et 15 min de décompression. L'effluent est ensuite versé dans un flacon de 125 mL. Après agitation, le contenu du flacon est divisé en plusieurs piluliers, stockés sous argon en chambre froide.

Les tests réalisés à 390°C ont pour objectif de favoriser les réactions catalytiques par rapport aux réactions thermiques afin de pouvoir plus facilement identifier les effets du catalyseur d'un dopants à l'autre.

II.3.2.5. Calcul de la conversion

Lors de la mise au point du test catalytique sur charge réelle, les analyses en S, Ni, V, carbone conradson (CCR), AsC7 (Asphaltènes C7), et distillation ont permis de suivre les performances catalytiques et d'effectuer l'étude cinétique. Cela a également permis d'évaluer la répétabilité du test. Le Tableau II-5 récapitule les techniques d'analyses et normes utilisées :

Tableau II-5 : Techniques de caractérisation des effluents

Détermination	Technique	Norme
Ni, V, S	Fluorescence X	Normes IFP 9422 et IFP 9910 rev3
AsC7	Précipitation à l'heptane	NFT60-115
CCR	Pyrolyse	NF EN ISO 10370/95
Conversion	Distillation	Norme IFP D1160

La conversion en S, Ni, V, AsC7 et CCR (désignée par *HDX*), est déterminée selon l'équation (4) suivante :

$$HDX = \frac{m_c \cdot [X]_c - m_p \cdot [X]_p}{m_c \cdot [X]_c} \times 100 \quad (4)$$

m_c – masse de charge (g)

m_p – masse de produit (g)

$[X]_c$ – concentration massique de l'élément X dans la charge

$[X]_p$ – concentration massique de l'élément X dans le produit

La conversion de la coupe 520⁺ désigne le rapport de la quantité de produit ayant un point d'ébullition supérieur à 520°C qui a été converti en produit ayant un point d'ébullition inférieur à 520°C sur la quantité initiale de produit ayant un point d'ébullition supérieur à 520°C. La conversion des coupes 370⁺ et 520⁺ a été déterminée suivant la formule suivante :

$$X_{T^+} (\%) = \frac{m_c \times (x_{T^+})_c - m_p \times (x_{T^+})_p}{m_c \times (x_{T^+})_c} \times 100 \quad (5)$$

X_{T^+} – conversion des fractions de points d'ébullition supérieur à T (T^+) en fractions de point d'ébullition inférieur à T (T^-)

$(x_{T^+})_c$ - fraction massique des composés de point d'ébullition supérieur à T (T^+) dans la charge

$(x_{T^+})_p$ - fraction massique des composés de point d'ébullition supérieur à T (T^+) dans le produit (liquide+gaz)

m_c – masse de charge (g)

m_p – masse de produit (liquide+gaz) (g)

La fraction massique $(x_{T^+})_p$ a été déterminée de la manière suivante :

- les quantités de gaz et d'effluent liquide sont déterminées par différence de pesée du réacteur avant et après test catalytique (la masse du réacteur vide étant connue).
- l'effluent fait ensuite l'objet d'une distillation préparative à l'issue de laquelle sont récupérées les coupes 370^- et 370^+ .
- le point de coupe 370°C n'étant pas tout à fait précis (quelques pourcents de coupe lourde peuvent être présents dans la coupe légère et vice-versa), les coupes 370^- et 370^+ font ensuite l'objet de distillations simulées. La qualité des coupes est alors connue et on obtient leur distribution de la quantité de produit distillé en fonction du point d'ébullition. l'incertitude des distillations simulée est de $\pm 5^\circ\text{C}$ entre 0 et 5% de produit distillé et entre 95 et 100% de produit distillé et de $\pm 1^\circ\text{C}$ entre 5 et 95% de produit distillé.
- à partir de ces distributions, on connaît précisément quelle quantité de produit bout au delà de 370°C et de 520°C et il est à présent possible de calculer les conversion suivant l'expression (5).

II.4. Analyse des effluents

II.4.1. Maquette d'analyse

La Figure II-6 ci-dessous présente la maquette d'analyse utilisée pour la caractérisation des effluents :

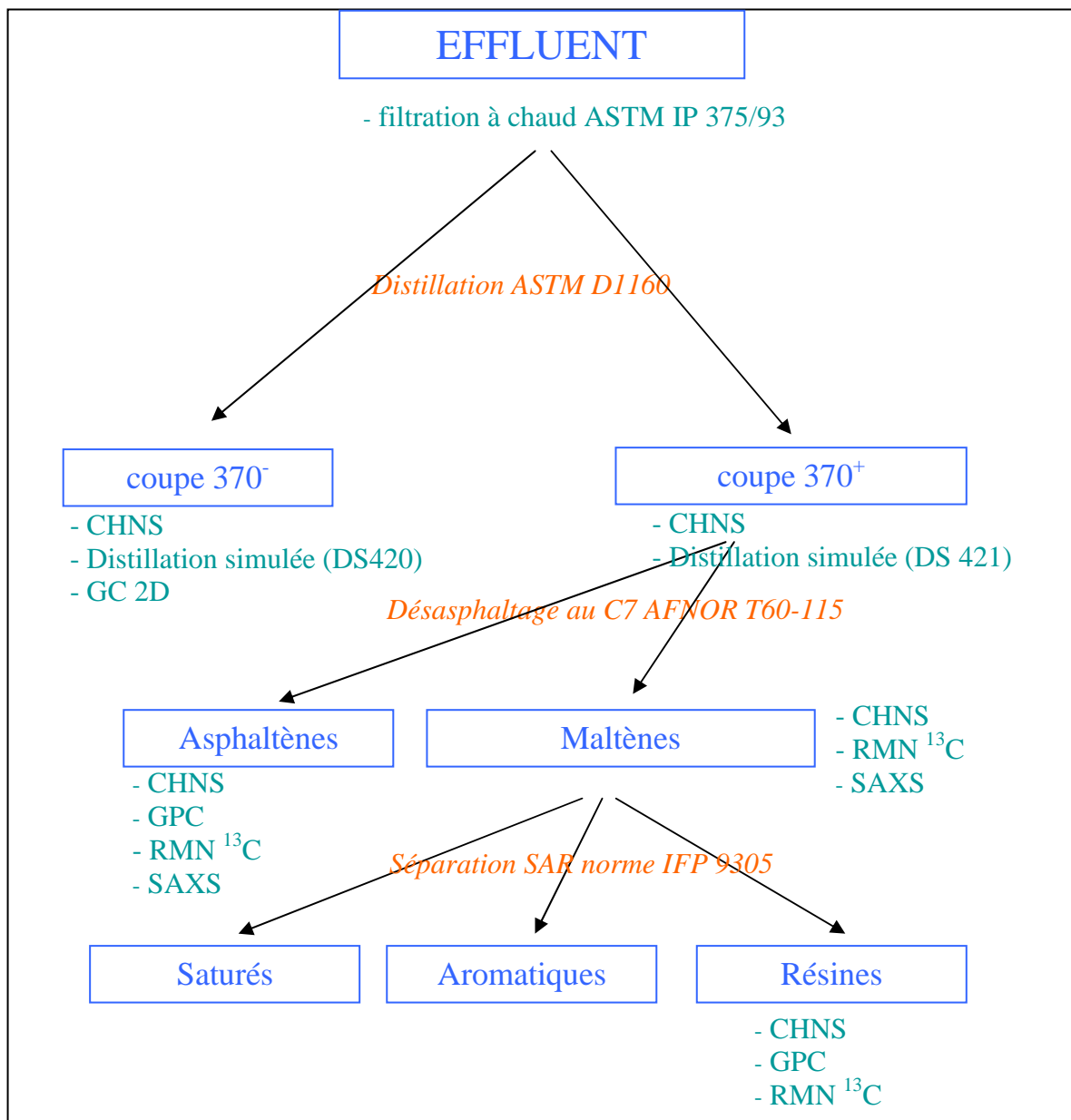


Figure II-6 : Maquette d'analyse utilisée pour la caractérisation des effluents

II.4.2. Détermination de la stabilité des effluents (IP 375)

II.4.2.1. Analyses par filtration à chaud

La détermination de stabilité des produits dans le cadre de ce travail a été réalisée par filtration à chaud. Le principe de l'analyse est le suivant : l'effluent est filtré sous vide à travers un filtre chauffé à 100°C, puis les sédiments sont lavés par un mélange de solvants, séchés puis pesés.

Cette technique est inspirée de la norme ASTM IP 375/93. Cependant, dans le but d'améliorer la répétabilité des mesures, des modifications de la méthode d'analyse décrite dans la norme ont été apportées. Ainsi, la détermination de la stabilité n'a pas été réalisée sur un prélèvement de 11g de produit comme décrit dans la norme, mais sur la totalité de l'effluent. La quantité totale de sédiments produits au cours d'un test est donc déterminée. Le mode opératoire développé au cours de la thèse est décrit ci-dessous :

Mode opératoire utilisé pour cette étude

La totalité de l'effluent après test catalytique (soit environ 60 mL) est d'abord échantillonnée dans 4 flacons (environ 15 mL). Ce mode opératoire permet de quantifier la totalité des sédiments produite lors du test (par 4 filtrations successives). La filtration ne peut pas se faire en une seule fois car l'épaisseur de gâteau formé par les sédiments serait trop importante (filtre colmaté).

Les flacons sont ensuite introduits un par un 30 minutes dans une cuve à ultrasons préalablement remplie d'eau à 90°C. Le remplissage de la cuve par de l'eau froide est à éviter car les ultrasons provoquent un réchauffement de l'eau (jusque 90°C). Cela peut avoir une forte influence sur la quantité de sédiments mesurée à cause de la présence de paraffines : celles-ci sont à l'état solide à froid, donc retenues sur le filtre mais à l'état liquide à 90°C, donc non retenues sur le filtre.

Les flacons sont ensuite filtrés suivant la procédure décrite dans la norme IP375/93 : le contenu d'un flacon est versé sur un filtre (Wattman porosité 1,6 µm) sous vide, chauffé à 100°C par un générateur de vapeur. Le système est ensuite refroidi par de l'eau avant de laver les sédiments par un mélange 15% toluène 85% heptane (v/v). Enfin, le filtre est séché 1h à l'étuve à 100°C et la quantité de sédiments est pesée.

La précision du résultat dépend directement de la teneur en sédiments de l'échantillon considéré. D'après la norme ASTM IP 375/93, la répétabilité r peut être obtenue par la formule $r = 0,123\sqrt{x}$ avec x le pourcentage de sédiments dans le produit filtré (5% de chance d'être au dessus de cette valeur).

De plus, la présence d'hydrocarbures légers rend impossible le décokage du produit avant la filtration. En effet, le décokage implique l'utilisation de toluène qui devrait être éliminé à 80°C 50 mbar à l'évaporateur rotatif. Dans ces conditions de température et de pression, une grande partie des hydrocarbures légers seraient perdus, ce qui engendrerait une modification de la matrice et donc de la stabilité de l'effluent.

Mise au point du mode opératoire

La réalisation de tests d'hydroconversion en réacteur batch a pour avantage de permettre l'exploration de domaines d'instabilités difficile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle. A l'issue du test catalytique, les asphaltènes ont tendance à s'agréger très rapidement et la viscosité du produit à augmenter lorsque la température diminue. Ils forment des sédiments collants aux parois du flacon dans lequel est recueilli l'effluent avant analyse. Il a donc fallu mettre au point un protocole expérimental pour remettre les asphaltènes en solution afin de pouvoir analyser la totalité du flacon et non pas uniquement la phase liquide non sédimentée.

Le traitement par ultra-sons a pour avantage de ne provoquer aucune modification chimique du produit, de décoller les asphaltènes des parois du flacon et de rendre l'effluent plus homogène. Par microscopie optique, on peut voir aussi que ce traitement a pour effet de dissocier les gros agrégats d'asphaltènes (Figure II-7).

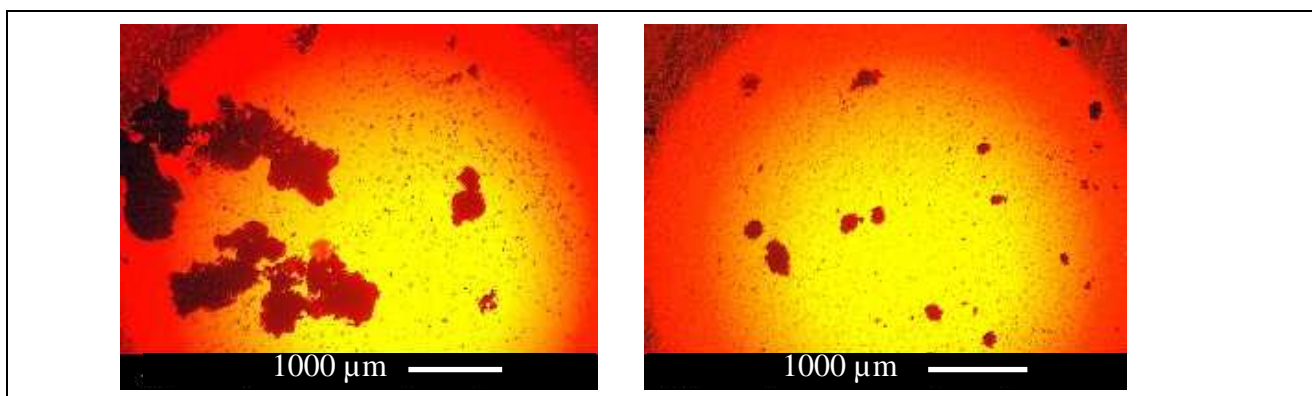


Figure II-7 : Clichés de Microscopie Optique (Olympus BX 51) du produit issu du test de référence (a) avant et (b) après ultra sons (x25)

Certains paramètres comme le temps de traitement aux ultra-sons, ou la température doivent être contrôlés avec précision car ils peuvent influencer sur le résultat final.

La Figure II-8 ci-dessous présente l'influence du temps de traitement aux ultra-sons sur la teneur en sédiments. La température de l'eau de la cuve à ultra sons est maintenue constante à 18°C.

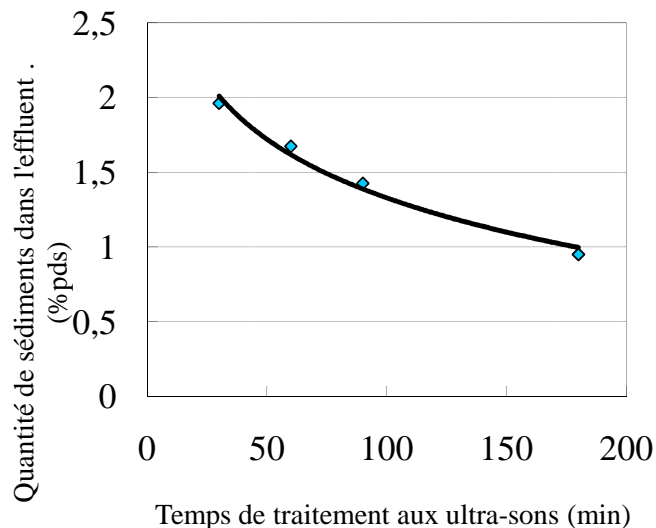


Figure II-8 : Effet du temps de traitement aux ultrasons ($T_{cuve}=18^{\circ}\text{C}$) sur la quantité de sédiments mesurée par IP 375. Température de la cuve constante = 18°C . Effluent d'un test de 2h de réaction à 430°C avec le catalyseur NiMo de référence

Le second paramètre à contrôler avec précision est la température de l'eau contenue dans le bain à ultra sons (eau dans laquelle est introduit le flacon à analyser). En effet, la cuve du bain à ultra-sons s'échauffe sous l'effet des ultras sons comme le montre la Figure II-9 :

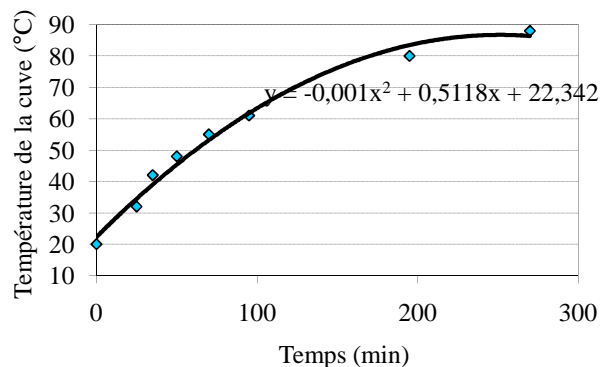


Figure II-9 : Suivi de l'échauffement de l'eau du bain à ultra sons sous l'effet des ultra-sons

Sous l'effet de l'augmentation de la température, les paraffines fondent et ne sont plus retenues par le filtre (alors qu'elles l'étaient à 18°C). Après 60 min de traitement aux ultra-sons, ($T_{cuve}=49^{\circ}\text{C}$), on obtient 0,69% pds de sédiments (Figure II-10) contre 1,67% pds à 18°C (Figure

II-8) pour le même échantillon (430°C 2 h catalyseur NiMo). Notons que sur la Figure II-10, on mesure également l'effet du temps du traitement aux ultrasons, en plus du rôle joué par la température.

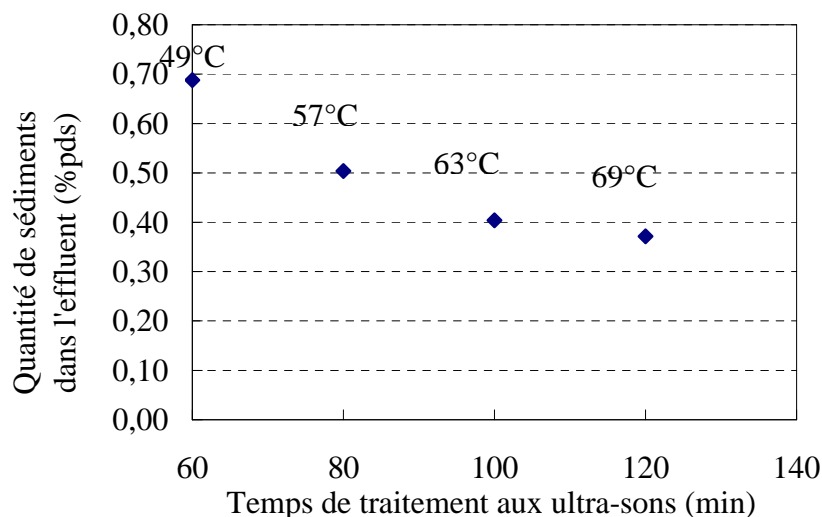


Figure II-10 : Effet du temps de traitement aux ultrasons et de la température du bain à ultra sons sur la quantité de sédiments mesurée par IP 375. Effluent d'un test de 2h de réaction à 430°C avec le catalyseur NiMo de référence

En conclusion, il a été choisi d'effectuer un traitement aux ultra-sons pendant une durée précise de 30 min. Cette durée permet une bonne ressolubilisation des asphaltènes en solution. La température du bain a été fixée constante à 90°C car cette température est la température maximale d'échauffement sous l'effet des ultra-sons (elle ne varie donc pas) et proche de la température à laquelle sont faites les analyses de stabilité où le filtre est chauffé par un circuit de vapeur.

II.4.2.2. Analyse par microscopie optique

La microscopie optique est une technique d'analyse qui a été utilisée afin de suivre la formation de particules solides représentatives du phénomène de floculation. Cette technique rapide offre l'avantage de ne pas diluer le produit dans un solvant et ainsi de ne pas modifier l'état d'agrégation des asphaltènes.

Cinq prélèvements de l'effluent d'un test de 2 h à 430°C avec le catalyseur de référence ont été analysés par un microscope optique de type Olympus BX 51: pour chaque échantillon, une goutte de RSV converti est déposée entre une lame et une lamelle et observée au microscope

(grossissement x 25). Chaque prélèvement comporte une zone au centre de la lame riche en agrégats tandis que la périphérie de la lame comporte de petits agrégats. Pour cette raison, deux zones ont été définies : la "zone petits agrégats" correspondant à une observation de la lame où les agrégats sont de petite taille et la "zone gros agrégats" est la zone qui concentre les plus gros agrégats.

La Figure II-11 montre les observations au microscope optique de la zone "gros agrégats" des 5 prélèvements effectués.

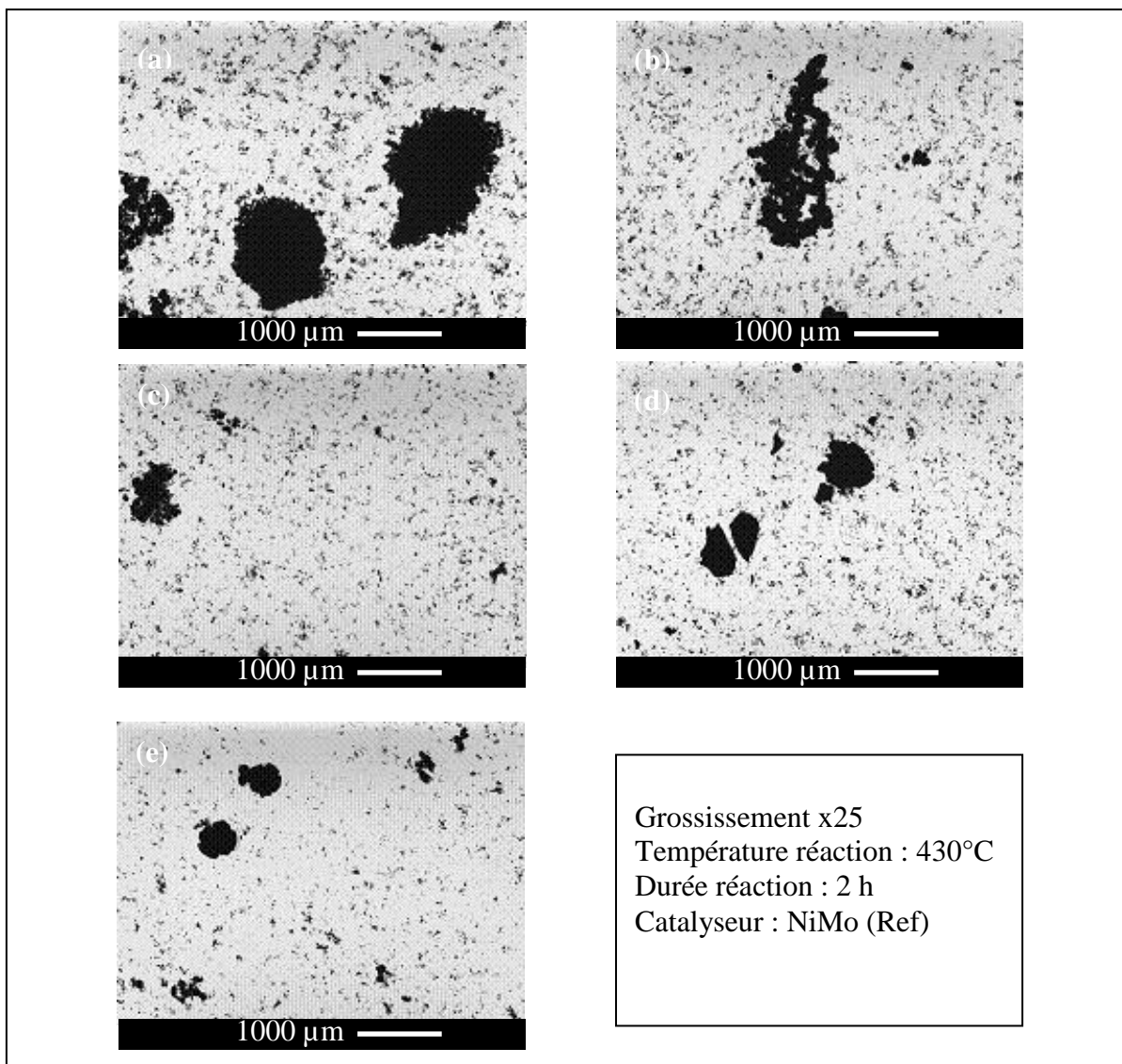


Figure II-11 : Observation par microscopie optique de différents prélèvements issus d'un test catalytique de 2 h à 430°C avec le catalyseur de référence

A l'aide d'une caméra et d'un logiciel de traitement d'image (analySIS auto 5.0), il est possible d'obtenir des informations sur le pourcentage de surface occupé par des agrégats (Tableau II-6) et de trier les particules par classes (Figure II-12 et Figure II-13). 200 classes de 5 µm de large ont été

définies : 0-5 μm , 5-10 μm , 10-15 μm ...995-1000 μm et permettent d'obtenir une distribution statistique de la taille des particules.

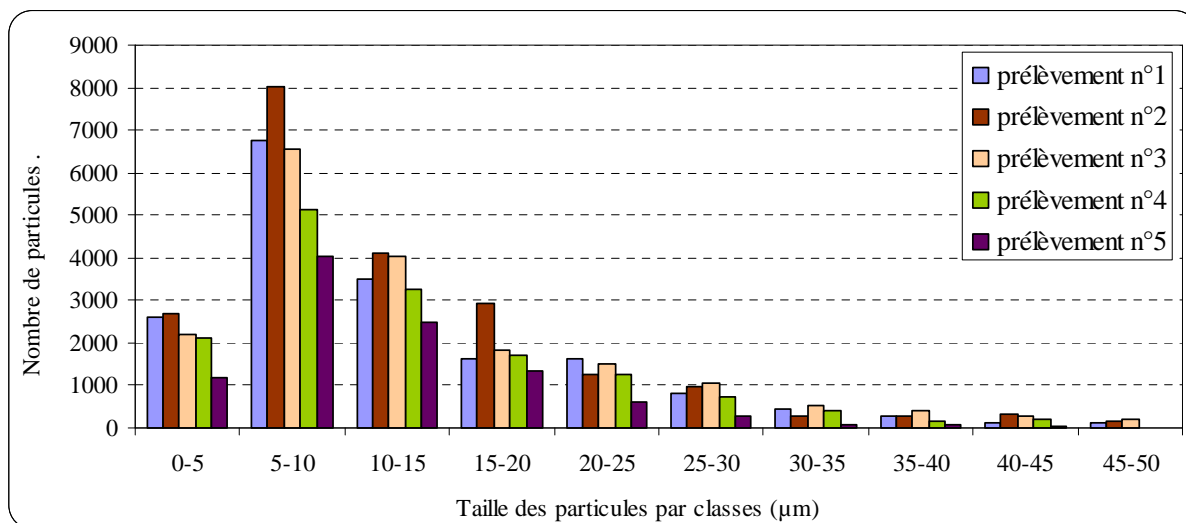


Figure II-12 : Répartition par classes de taille de particules des agrégats prélevés d'un test catalytique de 2 h à 430°C avec le catalyseur NiMo de référence. Observation de la zone des petits agrégats <100μm

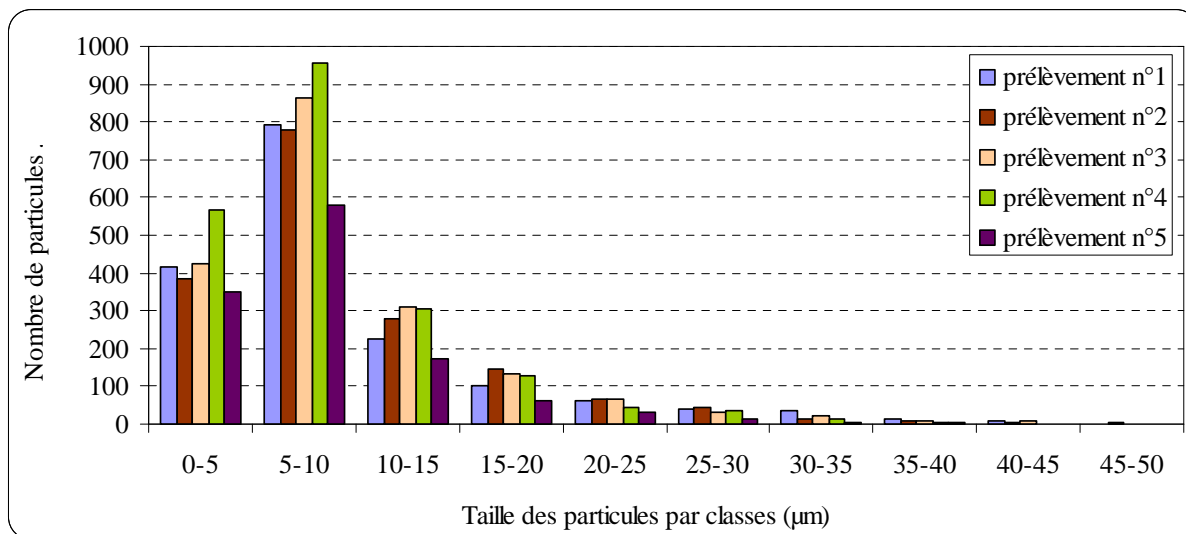


Figure II-13 : Répartition par classes de taille de particules des agrégats prélevés d'un test catalytique de 2 h à 430°C avec le catalyseur NiMo de référence. Observation de la zone des gros agrégats > 100μm

Pour prendre en compte la participation de l'ensemble des classes un diamètre moyen peut être calculé suivant la formule (6) suivante. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II-6 :

$$d_{\text{moyen}} = \frac{\sum Nidi}{\sum Ni} \quad (6)$$

Avec Ni le nombre de particules dans la classe considérée et di le diamètre moyen des particules dans la classe considérée.

Tableau II-6 : Diamètre moyen des particules et pourcentage de surface occupé par les agrégats pour 5 prélèvements issus d'un test catalytique de 2h à 430°C avec le catalyseur de référence, pour deux zones d'observations différentes

n° de prélèvement	Diamètre moyen des particules (µm)		Surface occupée par les agrégats (%)	
	zone petits agrégats	zone gros agrégats	zone petits agrégats	zone gros agrégats
1	8,6	10,5	7,4	27,7
2	8,8	10,0	8,9	9,8
3	9,3	9,9	8,6	16,0
4	8,9	8,9	6,8	11,6
5	8,6	9,0	3,9	7,2

Les résultats du Tableau II-6 font apparaître des résultats relativement homogènes pour la détermination du diamètre moyen des particules, d'un prélèvement à l'autre. On obtient un diamètre moyen de 8,8µm pour la zone d'observation des petits agrégats et de 9,7 µm pour la zone des gros agrégats. En revanche, les résultats de traitement d'image en termes de surface occupée sont plus disparates. Les valeurs s'échelonnent entre 3,9 et 8,9 µm pour la zone d'observation des petits agrégats et entre 7,2 et 27,7 µm pour la zone des gros agrégats. La taille moyenne des particules étant supérieure à celle de la taille du filtre utilisé pour la filtration IP 375 (1,6 µm), on pourrait envisager une corrélation entre microscopie optique et filtration IP 375. La technique d'analyse de la stabilité n'a pas été poursuivie dans le reste de l'étude par manque de temps, mais mériterait d'être approfondie davantage.

En conclusion, la détermination de la stabilité par microscopie optique et traitement d'image donne des résultats homogènes si les résultats sont exprimés sous forme de diamètre moyen des particules. En revanche, l'expression des résultats sous forme du pourcentage de surface occupé par les sédiments n'est pas suffisamment répétable d'un prélèvement à l'autre. La corrélation microscopie optique/filtration à chaud est une perspective de ce travail puisque les tailles de particules détectées en microscopie optiques sont supérieures à la taille du filtre.

D'autres techniques d'analyses permettent de suivre la stabilité. Ainsi, nous avons tenté de suivre la stabilité des RSV après conversion par la technique dite "Martin-Bailey". Elle correspond à la détermination du seuil de précipitation par détection d'une tâche d'asphaltènes floclés (méthode IFP MA 06_9610). Cependant cette technique n'est pas adaptée dans nos conditions. Les asphaltènes sont trop instables et il est impossible d'obtenir une solution stable et dispersée (test de détection à la «tâche» donnant une tâche de couleur uniforme) même en solution dans un solvant très polaire (toluène ou α -méthylnaphtalène).

II.4.3. La distillation préparative D1160

La distillation préparative permet de fractionner l'effluent en différentes coupes pétrolières en vue de leur analyse (Figure II-6). La distillation est effectuée sous vide (1 mmHg) afin de pouvoir atteindre des températures d'ébullition élevées supérieures à 520°C. Les points de coupe utilisés peuvent être un point de coupe à 370°C (récupération de la coupe 370⁺ pour séparation SARA) ou deux points de coupe à 370°C et 520°C (analyse élémentaire des différentes coupes).

II.4.4. Les distillations simulées (DS 420 et DS 421)

La distillation simulée des coupes 370⁻ (DS420) a été réalisée suivant la méthode IFP 9628 sur un chromatographe Agilent Technologies 6890N. Le principe de la méthode est le suivant : l'échantillon est dilué dans un solvant (CS₂) et injecté dans le chromatographe en phase gazeuse. Ce dernier est équipé d'un injecteur on-column et d'une colonne capillaire greffée avec une phase stationnaire non polaire et à revêtement métallique. Les composés sont élués à l'hélium comme gaz vecteur en fonction de leur point d'ébullition et détectés avec un détecteur à ionisation de flamme.

La température d'ébullition correspondant à chaque pourcentage massique de produit élué est calculée à partir d'une courbe d'étalonnage obtenue en injectant un mélange de paraffines normales (de C5 à C80) dont les points d'ébullition couvrent le domaine de température d'ébullition de l'échantillon. Le four du chromatographe assure une programmation de température de 35°C à 390°C à 10°C/min.

La distillation simulée des coupes 370⁺ (DS 421) a été réalisée suivant la méthode IFP 9522 sur un chromatographe Agilent Technologies 6890N. Cette méthode est spécialement adaptée aux coupes pétrolières contenant des asphaltènes. Le principe de la méthode est le suivant : l'échantillon est dilué dans un solvant (CS₂) et injecté dans le chromatographe en phase gazeuse équipé d'un injecteur vaporisateur à température programmée dans lequel s'insère partiellement une précolonne

remplie reliée à une colonne capillaire de phase apolaire. Les composés sont élués avec de l'hélium comme gaz vecteur en fonction de leur point d'ébullition et détectés avec un détecteur à ionisation de flamme. La fraction supérieure à 615°C est éliminée par rétrobalayage de la précolonne.

L'évaluation quantitative de la fraction inférieure à 615°C est faite par étalonnage interne ou par ajout dosé selon les produits. La température d'ébullition correspondant à chaque pourcentage massique de produit élué est calculée à partir d'une courbe d'étalonnage obtenue en injectant un mélange de paraffines normales (de C5 à C60) dont les points d'ébullition couvrent le domaine de température d'ébullition de l'échantillon. Le four du chromatographe assure une programmation de température de 35°C à 390°C à 16°C par minute.

II.4.5. La chromatographie liquide (SARA)

La séparation SARA est une séparation des familles d'hydrocarbures par différence de solubilité/polarité. Elle fait intervenir des solvants qu'il faut ensuite évaporer pour établir un bilan matière. Pour cette raison, la séparation SARA est destinée à des coupes pétrolières lourdes 370⁺.

- Décokage

La coupe 370⁺ est d'abord débarrassée du coke et des composés inorganiques dans le but de quantifier uniquement les asphaltènes lors du désasphaltage. Le mode opératoire est le suivant : la coupe 370⁺ est mise à l'étuve à 60°C pendant 1 h pour la rendre liquide, puis filtrée à chaud sur une installation du même type que celle utilisée pour la détermination de la stabilité (dispositif de chauffage à la vapeur, filtre papier Wattman de porosité 1,6 µm). Le coke+matériaux inorganiques sont ensuite lavés au toluène pour ne pas conserver d'asphaltènes sur le filtre. Le mélange toluène + coupe 370⁺ décokée est ensuite mis à l'évaporateur rotatif (80°C, 50 mbar) pour éliminer le toluène. Au final, on récupère la coupe 370⁺ décokée et sans solvant.

- Désasphaltage

Le principe du désasphaltage est le suivant : un échantillon est mis en contact avec un solvant paraffinique, sous agitation, pendant un temps et une température donnés. Cela donne lieu à la précipitation des asphaltènes, qui sont alors séparés du reste du mélange (maltènes) par filtration. Il existe plusieurs procédures analytiques pour précipiter les asphaltènes. Les facteurs tels que le temps de contact, le ratio solvant/huile, le type de solvant, la température et les étapes de lavage peuvent fortement influencer sur la quantité et la qualité des asphaltènes obtenus. Dans cette étude, le mode opératoire utilisé est adapté de la méthode normalisée NF T60-115 (méthode IFP 9305).

Une masse précise d'échantillon (environ 1,6 g) est pesée précisément dans un bécher. De l'heptane (50 mL pour 1 g d'échantillon) est ensuite introduit dans le bécher taré qui est mis 20 min au bain marie (80°C) sous agitation magnétique. Le mélange est ensuite mis au repos 5 min à température ambiante pour laisser les asphaltènes décanter. Il est ensuite filtré sur un filtre membranaire Millipore HVLP ou HA 0,45 µm pesée précisément, les maltènes sont récupérés dans un ballon et les asphaltènes recueillis sur le filtre. Le filtre est ensuite rincé avec environ 100 mL d'heptane à 80°C pour récupérer tous les maltènes. Il est ensuite séché à l'étuve à 60°C pendant 30 min. L'heptane est évaporé au moyen d'un évaporateur rotatif sous flux d'azote à 80°C pendant 3 h. Un bilan matière est ensuite effectué par les relations suivantes :

$$m_{asph} = \frac{[(m_{(filtre)} - m_{0(filtre)}) + (m_{(bécher)} - m_{0(bécher)})]}{m_{échantillon}} \times 100 \quad (7)$$

$$m_{malt} = \frac{(m_{(ballon)} - m_{0(ballon)})}{m_{échantillon}} \times 100 \quad (8)$$

- Séparation SAR par chromatographie flash

La flash chromatographie est une technique préparative de chromatographie en phase liquide basse pression (pression atmosphérique, conditions ambiantes). Celle réalisée à l'IFP (méthode 9305) utilise un support mixte de silice et d'alumine et un gradient de solvant de polarité croissante. Les temps de coupure ont été définis pour récupérer des fractions selon une certaine sélectivité désirée par l'IFP. Ainsi la fraction des saturés comprend les *n*- et *iso*-alcane, les alcènes et naphthènes. La fraction des aromatiques comprend des espèces dont le nombre de cycles aromatiques est compris entre 1 et 5. Elles peuvent contenir des hétéroatomes comme le S (thiophènes, BT, DBT) mais sont exemptes de métaux. Enfin, les résines contiennent des espèces aromatiques de plus de 5 cycles, et sont concentrées en hétéroatomes (S, N, O) et en métaux (Ni, V).

Le mode opératoire simplifié est le suivant : une boucle d'injection de volume connu (4 mL) est remplie d'une solution de maltènes à une concentration connue dans l'heptane. Le mélange maltènes+heptane est ensuite injecté à la tête d'une colonne remplie d'environ 20 g de silice (où seront retenus les aromatiques) et de 30 g d'alumine (où seront retenues les résines). Dans une première phase, (37 min), les saturés sont élués en faisant circuler de l'heptane pur. Dans une seconde phase, (3 h) les aromatiques sont élués en faisant circuler un mélange heptane/ toluène (2/1 v/v). Dans une troisième phase (1 h), les résines sont éluées en faisant circuler un mélange toluène/métanol/dichlorométhane (1/1/1 v/v/v).

Après séparation des composés, un bilan massique est effectué. Durant la séparation, les pertes sont inévitables. Deux hypothèses concernant les pertes de la séparation SARA ont été faites : la première hypothèse suppose que les pertes pendant l'étape de désasphaltage sont attribuées à des asphaltènes (perte d'asphaltènes sur le barreau aimanté, électricité statique). La seconde hypothèse suppose que les pertes survenues pendant l'étape de séparation SAR sont dues aux résines (on observe une coloration marron de la silice à la fin de la séparation SAR).

II.4.6. La chromatographie gazeuse bidimensionnelle (GC 2D)

Principe de la méthode

L'échantillon est injecté dans un chromatographe en phase gazeuse bidimensionnel (GC2D) équipé d'un injecteur diviseur, d'un régulateur de pression et d'un couple de colonnes capillaires greffées avec une phase stationnaire apolaire de type polydiméthylsiloxane (Agilent technologies) et une phase stationnaire polaire de type polyméthylsilyphénylènesiloxane (BPX-50), couplées par l'intermédiaire d'un modulateur (Figure II-14). Les composés élués de la première colonne sont piégés, concentrés et réinjectés dans la deuxième colonne via ce modulateur. Pour conserver la résolution obtenue dans chaque dimension, l'échantillonnage est réalisé à une fréquence telle que chaque pic issu de la première séparation est décomposé en 3 à 4 pics secondaires. Dans la première dimension la colonne de type apolaire fournit une séparation en fonction de la tension de vapeur des molécules (point d'ébullition) alors que dans la deuxième dimension, la colonne de type polaire sépare les composés suivant leur polarité (soit le type d'hydrocarbure). Les composés sont élués avec l'hélium comme gaz vecteur et détectés avec un détecteur à ionisation de flamme (FID) [5-6].

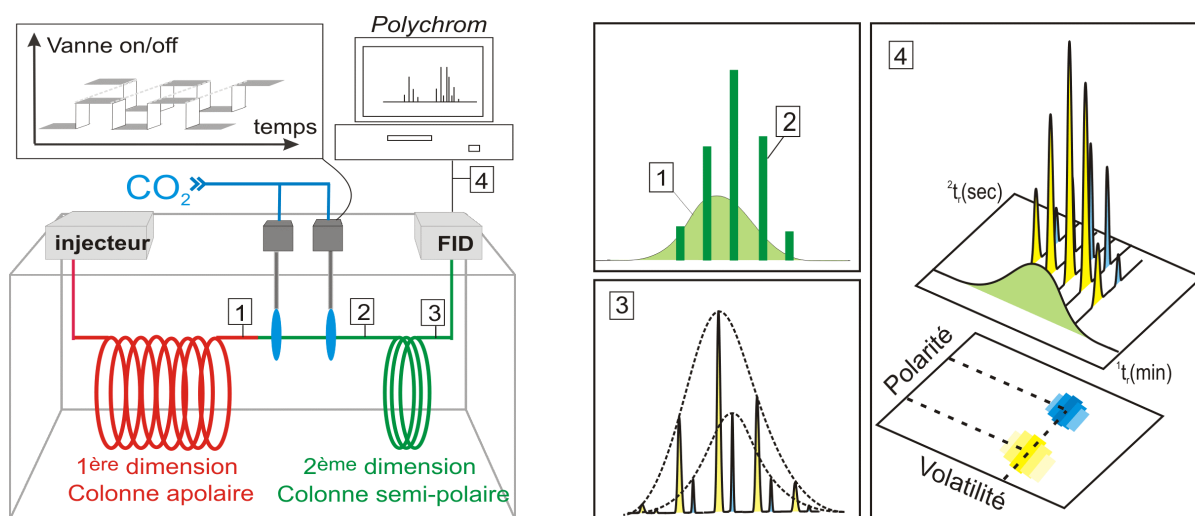


Figure II-14 : Schéma du montage analytique de GC 2D.

Les deux colonnes sont connectées par l'intermédiaire d'un modulateur cryogénique (ici à double à double jets de CO₂) qui échantillonne, concentre et réinjecte l'effluent issu de la première colonne (1) dans la seconde (2) en continu. Le programme de traitement des données utilise les données brutes (3) pour la visualisation 2D/3D des chromatogrammes (4) et pour leur intégration. Les chromatogrammes obtenus sont ensuite divisés en différentes zones, qui correspondent chacune à une famille de molécules (Figure II-15).

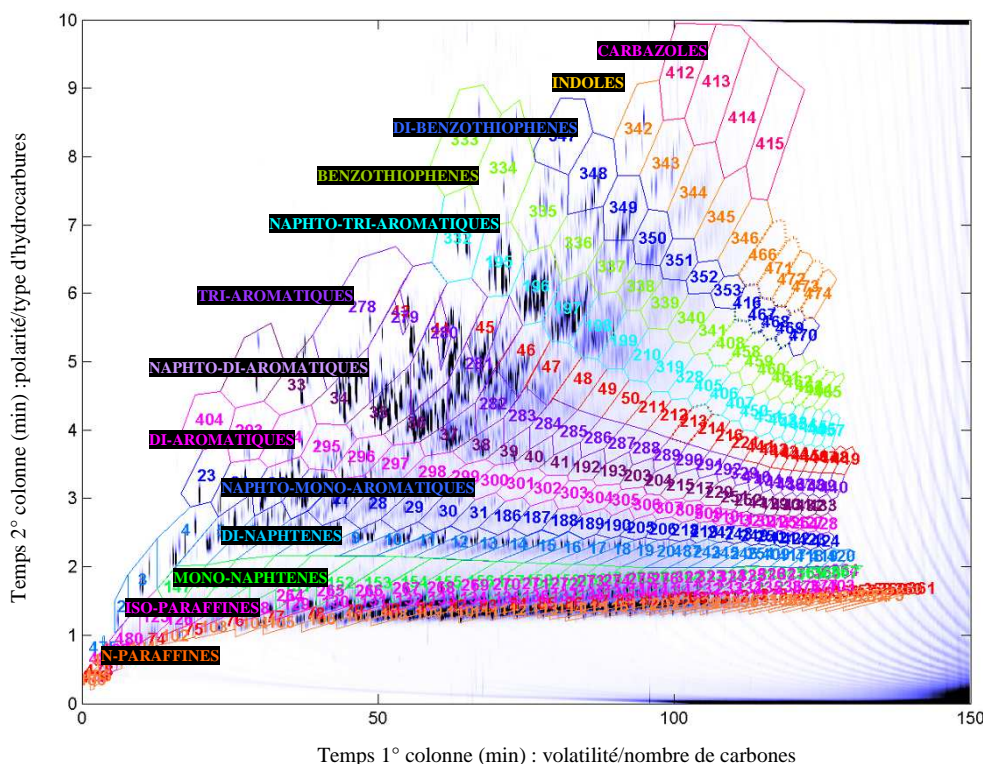


Figure II-15 : Identification des familles de molécules suivant leur nombre de carbones et leur polarité.

II.4.7. Analyse des effluents par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN ¹³C)

La RMN ¹³C est une technique couramment utilisée pour obtenir des informations structurales sur les échantillons pétroliers. Plusieurs paramètres structuraux peuvent être calculés :

- ① quantification des carbones saturés (Cquaternaires, CH, CH₂ et CH₃)
- ② quantification des carbones aromatiques CH et Cquaternaires (substitués et condensés)
- ③ rapports C/H saturés et C/H aromatiques

L'obtention de ces données permet de rendre compte de la structure des fractions étudiées en précisant les caractères saturés, aromatique, aromatique alkylé (Cqsub) ou condensé (Cqcond), ainsi que les longueurs et le degré de ramification des chaînes alkyles, le nombre de cycles etc.

Un schéma des différents types de carbones quantifiés par RMN ^{13}C est présenté sur la Figure II-16 :

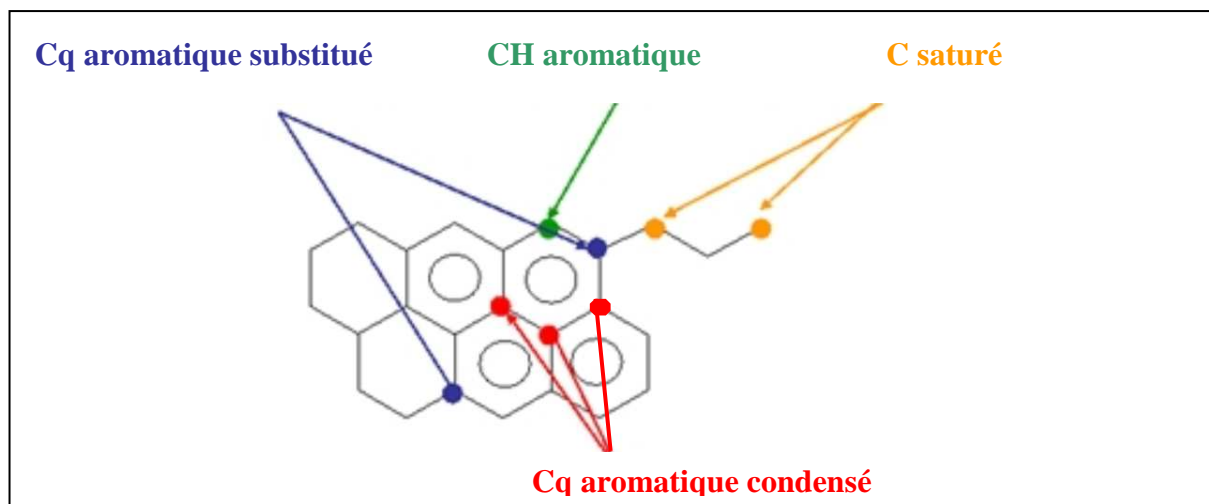


Figure II-16 : Paramètres structuraux déterminés par RMN ^{13}C

Un spectromètre de type Bruker Avance de fréquence 600MHz a été utilisé pour acquérir les spectres. La sonde utilisée est de type BBI 5mm. Les tubes ont pour dimension 5mm, le solvant utilisé est du CDCl_3 et le relaxant utilisé est $\text{Fe}(\text{Acac})_3$. Le logiciel d'acquisition est Xwinnmr (Bruker) et les spectres RMN ont été retraités avec le logiciel WinNMR (Bruker). Au total, 6 spectres doivent être enregistrés pour extraire les données recherchées :

- spectre découplé "inverse gated"
- spectre en écho de spin conventionnel (SE) à $\tau=8$ ms
- spectre en écho de spin conventionnel (SE) à $\tau=3,125$ ms
- spectre couplé en écho de spin (APT) à $\tau=8$ ms
- spectre couplé en écho de spin (APT) à $\tau=4$ ms
- spectre couplé en écho de spin (APT) à $\tau=3,125$ ms

Pour les carbones aromatiques, le temps de relaxation τ fixé est de 3,125 ms (égal à $1/2J$ avec $J=160$ Hz). Pour les carbones saturés, les temps de relaxations τ fixés sont de 8 ms ($1/J$ avec $J=125$ Hz) inspiré de la méthode Bouquet et Bailleul [7].

Les informations relatives aux types des carbones sont ensuite obtenues par recombinaison des différents spectres (Tableau II-7) :

Tableau II-7 : Méthode d'obtention de données quantitatives à partir des spectres RMN ^{13}C [7]

Nature des carbones		Type de séquence et temps de relaxation τ (ms)			
		SE	APT	SE	APT
		(8 ms)	(8 ms)	(3,125 ms)	(3,125 ms)
Aromatiques	Cq			1	1
	CH			1	
Saturés	Cq	1	-1		
	CH	1	1		
	CH ₂	1	-1		
	CH ₃	1	1		

La quantification des CH et CH₃ saturés est faite en combinant les séquences SE + APT à 8ms. La zone entre 70 et 25 ppm est attribuée aux CH tandis que la zone entre 25 et 0 ppm est attribuée aux CH₃. La séquence en APT 3,125 ms donne les Cqaro seuls. La délimitation entre Cqcond et Cqsub se situe à 132,5 ppm. Des exemples de spectres sont présentés en Annexe 3.

- Le rapport CH₂/CH₃

Le rapport CH₂/CH₃ donne une indication sur la longueur de chaîne alkyles moyenne et de la quantité de cycles naphthéniques. Plus celui-ci est élevé, plus la longueur de chaîne moyenne est importante ou la quantité de cycles naphthéniques est élevée.

- L'indice de substitution

L'indice de substitution est défini par l'équation (9) suivante et permet d'extraire une information sur le degré de substitution de la molécule.

$$I_s = \frac{C_{qsub}}{C_{qaro} - C_{qcond}} \times 100 \quad (9)$$

II.4.8. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Une technique très employée pour estimer la masse molaire moyenne des molécules est la GPC (Chromatographie par Perméation de Gel), appelée aussi SEC (Chromatographie d'Exclusion Stérique). Le principe de cette technique d'analyse repose sur la séparation des molécules selon leur volume hydrodynamique, en faisant passer les composés dans une colonne remplie de phase stationnaire (gel) de porosité contrôlée. Le gel fait office de tamis, calibrant en quelque sorte les molécules du mélange complexe à analyser. La chromatographie d'exclusion stérique est fondée sur la différence de vitesse de diffusion des molécules du mélange à travers les pores de la phase stationnaire. Les molécules les plus grosses ne pouvant pas pénétrer dans les pores de la phase stationnaire sont exclues et sont éluées les premières. Au contraire, les molécules plus petites pénètrent dans les pores, sont retenues et sont éluées plus tardivement (Figure II-17). Cette technique permet d'accéder à une distribution en masse des molécules. La calibration est réalisée avec des échantillons de polystyrène qui sont des polymères monodispersés.

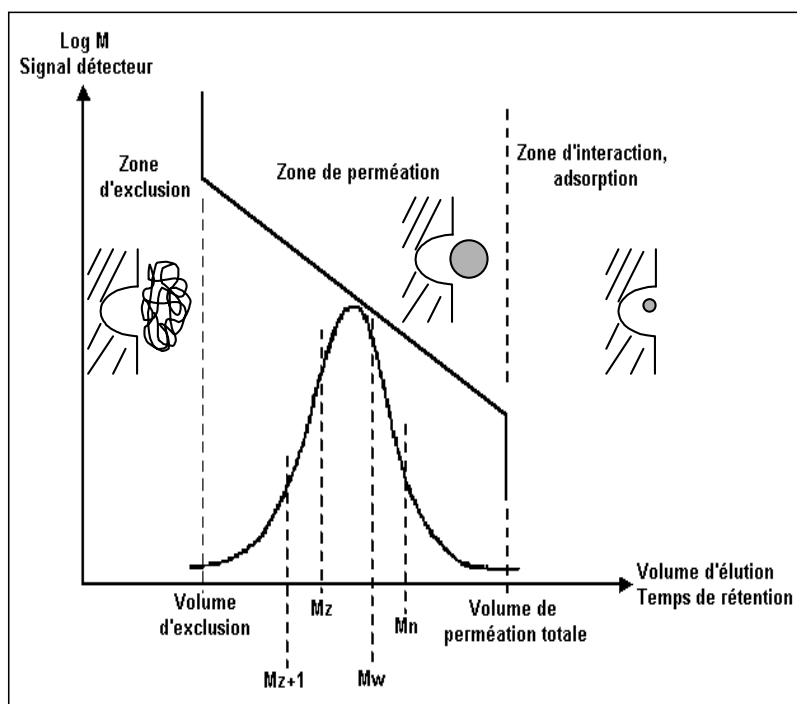


Figure II-17 : Schéma de principe de la chromatographie d'exclusion stérique

Appliquée aux asphaltènes, cette technique présente quatre principales limitations [8,9] :

- Étalonnage en équivalent polystyrène : la distribution en masses moléculaires est déterminée relativement à une référence polystyrène (PS). Les masses fournies ne sont donc pas des masses absolues. D'autre part, les asphaltènes étant plus polaires que le polystyrène, ils ont une force

d'adsorption plus grande que lui. Cela résulte en une augmentation du temps de rétention et donc une masse molaire équivalente plus faible [10].

- Interaction entre le soluté et la phase stationnaire : du fait de la présence d'hétéroatomes et de cycles aromatiques la phase stationnaire n'est pas totalement inerte vis à vis des asphaltènes.

- Association des molécules : l'auto-association des asphaltènes en solution est fonction de la nature du solvant, de la température et de la concentration. Les masses moléculaires obtenues peuvent être sur-estimées.

- Le détecteur : Le mode de détection utilisé peut également affecter la distribution de masse. Les détecteurs les plus couramment employés (réfractomètre et UV) ne sont pas directement sensible à la masse moléculaire mais à la nature de l'échantillon via des variations de l'incrément d'indice dn/dc (variation des coefficients de réponse en fonction de la nature des molécules éluées) ou d'absorbance UV (à une longueur d'onde de travail donnée) respectivement.

Les analyses ont été effectuées sur un appareil Waters Alliance 2695 system, selon les conditions opératoires suivantes [8] :

- 3 colonnes remplies avec des supports de polystyrène-divinylbenzène (PS-DVB, Polymer Laboratories) (porosités : 10^2 , 10^3 , 10^4 Å)

- Solvant : tétrahydrofurane (THF)

- Échantillons dilués dans le THF à 5 g/L

- Débit = 0,75 mL/min

- Volume d'injection = 50 µL

- Température d'injection = 40°C

- Température de la colonne = 40°C

La calibration a été effectuée en utilisant dix étalons de polystyrène monodisperse avec des masses comprises entre 162 et 120 000 g/mol.

A partir de la distribution en masse moléculaire, il est possible de calculer la masse moléculaire moyenne en nombre des asphaltènes par la formule ci-dessous :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (10)$$

De même, la masse moléculaire moyenne en poids des asphaltènes s'exprime par :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (11)$$

où N_i représente le nombre de molécules de masse M_i

Le rapport M_w/M_n représente l'index de polydispersité DPI qui sert d'indicateur pour rendre compte de la variété des molécules : plus celui-ci est élevé, plus les molécules sont polydisperses.

II.4.9. La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) permet l'observation de la matière pour des tailles d'objets allant de 10 à quelques centaines d'angströms. Elle est particulièrement bien adaptée à la mesure de taille des colloïdes dans les fractions lourdes du type molécules d'asphaltènes dissous dans des milieux organiques. Le principe de la technique SAXS repose sur la différence de densité électronique qui existe naturellement dans un fluide pétrolier. Cette technique est très sensible aux différences de contraste entre les parties aromatiques des asphaltènes (riche en électrons) et du solvant utilisé.

Une expérience de diffusion consiste à envoyer un rayonnement sur un échantillon et à mesurer la répartition spatiale de l'intensité du rayonnement diffusé par l'échantillon. Au contact de la matière, trois phénomènes peuvent se produire: la transmission (une partie du rayonnement traverse la matière), l'absorption (le rayonnement est absorbé par l'échantillon) et la diffusion du rayonnement (une partie du rayonnement est déviée lors du passage à travers l'échantillon).

Le principe d'une telle expérience est schématisé (Figure II-18). Le faisceau incident de longueur d'onde λ issu depuis la source S traverse l'échantillon suivant le vecteur d'onde \vec{k}_o . La direction du rayonnement diffusé selon un angle 2Θ est repéré par le vecteur \vec{k} . On définit alors le vecteur de diffusion \vec{q} et son module $|\vec{q}|$ par les équations :

$$\vec{q} = 2\pi (\vec{k} - \vec{k}_o) \quad (12)$$

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta \quad (13)$$

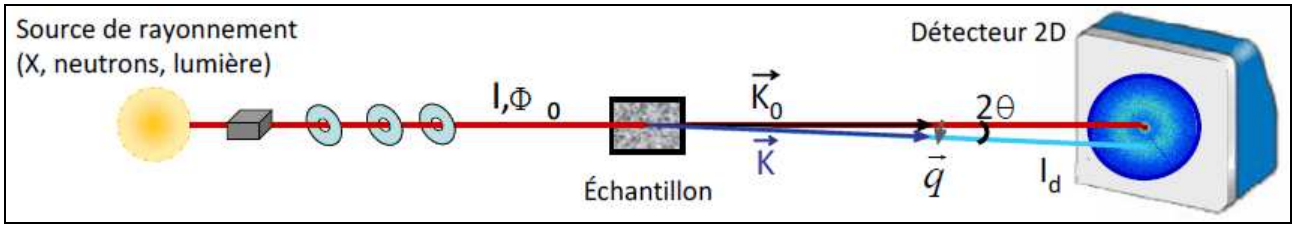


Figure II-18 :Schéma de principe d'une expérience de diffusion

Les mesures de diffusion consistent à exploiter les courbes expérimentales de l'intensité de diffusion I (en cm^{-1}) en fonction du vecteur d'onde q (\AA^{-1}). $I(q)$ fournit des informations sur la structure. Les faibles q correspondent à des hétérogénéités de grande taille et les forts q aux hétérogénéités de petite taille. Pour un milieu particulière à deux constituants, tel que le système [asphaltènes + maltènes], l'intensité $I(q)$ s'exprime par la relation suivante :

$$I(q) = I_e n_e v_p \Delta\rho^2 F(q) S(q) \quad (14)$$

avec n_e le nombre de particules d'asphaltènes par unité de volume, $\Delta\rho$ le terme de contraste (différence de densité électronique), v_p le volume d'une particule, I_e l'intensité mesurée pour un seul électron libre, $F(q)$ est le facteur de forme normalisé au volume de la particule et $S(q)$ le facteur de structure caractérisant les interactions inter-particules.

Pour un système dilué (interactions négligeables) et dans le domaine des faibles q (domaine de Guinier), l'intensité diffusée s'exprime sous une forme simple (équation (15)) de laquelle le rayon de giration des objets diffusants peut être déduit :

$$I(q) \approx I(0) \left(1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} + \dots \right) \approx I(0) \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3} \right) \quad (15)$$

R_g étant le rayon de giration des particules et $I(0) = \phi(1-\phi) \cdot I_e \Delta\rho^2 v_p$. Il est relié aux paramètres géométriques définissant la forme de la particule.

Dans le cas de particules molles, la représentation de Zimm (1948) de l'intensité à $q \rightarrow 0$ peut être choisie pour augmenter la largeur du domaine de q valable pour la détermination du R_g . Cette expression est considérée valide jusqu'à $qR_g < 2$ [11] :

$$\frac{1}{I(q)} = \frac{1}{I(0)} \left(1 + \frac{q^2 R_g^2}{3} + \dots \right) \quad (16)$$

La masse "molaire" moyenne M_w des agrégats et le coefficient du Viriel A_2 sont obtenus par l'équation (18) suivante à $q=0$, en traçant $I_e \cdot \Delta\rho^2 \cdot C$ en fonction de C :

$$\frac{(I_e \Delta\rho^2)c}{I(q)} = \frac{1}{M_w} \left[\left(1 + \frac{q^2 R_g^2}{3} \right) + 2A_2 M_w c + \dots \right] \quad (17)$$

pour $q=0$:

$$\frac{1}{M_{APP}} = \frac{(I_e \Delta\rho^2)c}{I(0)} = \frac{1}{M_w} [1 + 2A_2 M_w c + \dots] \quad (18)$$

Les analyses ont été effectuées dans les conditions opératoires suivantes :

- Solvant : maltènes correspondants aux asphaltènes analysés
- Concentration : 1% ; 2% ; 3% ; 4% ; 5%
- Solubilisé pendant 24 h
- Température : ambiante pour tests à 430°C ; 330°C pour tests à 390°C
- Porte échantillon : cellule chauffante

II.5. Références bibliographiques

- 1 M.R. Gray, F. Khorasheh, S.E. Wanke, U. Achia, A. Krzywicki, E.C. Sanford, O.K.Y. Sy and M. Ternan, *Energy Fuels*, 6 (1992) 478.
- 2 J. Lynch, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels*, Technip, Paris, 2001, Chap. 1, p. 5.
- 3 Quoineaud, A. A. Caractérisation du support et de la phase sulfure de catalyseurs sulfurés – Etude par infrarouge par adsorption de CO à la température de l'azote liquide. Ref. IFP 59343. 2006.
- 4 Quoineaud, A. A. Caractérisation par IR des sites acides du support et de la phase sulfure des catalyseurs de type NiMoP déposé sur alumine. Ref IFP 59896. 2007.
- 5 T. Dutriez, M. Courtiade, D. Thiebaut, H. Dulot, F. Bertoncini and M.C. Hennion, *Journal of Separation Science*, 33 (2010) 1787.
- 6 C. Venduvre, R. Ruiz-Guerrero, F. Bertoncini, L. Duval, D. Thiebaut and M.C. Hennion, *Journal of Chromatography A*, 1086 (2005) 21.
- 7 M. Bouquet and A. Bailleul, *Fuel*, 65 (1986) 1240.
- 8 I. Merdrignac, C. Truchy, R. Eric, G. Isabelle and K. Stéphane, *Petroleum Science and Technology*, 22 (2004) 1003.
- 9 M. Domin, A. Herod, R. Kandiyoti, J.W. Larsen, M.J. Lazaro, S. Li and P. Rahimi, *Energy Fuels*, 13 (1999) 552.
- 10 S. Sato, T. Takanohashi and R. Tanaka, *Energy Fuels*, 19 (2005) 1991.
- 11 W. Burchard. In: *Solution properties of branched macromolecules Branched Polymers II*;Roovers, J. (Eds). 143, Springer, 1999, 113-194.

Chapitre III : Caractérisation de catalyseurs avant test sur charge réelle

CHAPITRE III. CARACTERISATION DE CATALYSEURS AVANT TEST SUR CHARGE REELLE

III.1. Introduction.....	95
III.2. Analyse des catalyseurs à l'état oxyde	95
III.2.1. Analyses élémentaires	95
III.2.2. Analyses texturales.....	96
III.2.3. Diffraction par rayons X (DRX)	98
III.3. Analyse des catalyseurs à l'état sulfuré	99
III.3.1. Spectroscopie infra-rouge	99
III.3.2. Caractérisation par Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS).....	102
III.3.3. Tests d'Hydrogénation à Soufre Constant (HSC) sur molécules modèles	104
III.4. Conclusion	108
III.5. Références Bibliographiques	109

CHAPITRE III. CARACTERISATION DE CATALYSEURS AVANT TEST SUR CHARGE REELLE

III.1. Introduction

Ce chapitre présente les résultats de caractérisation des catalyseur préparés. Ceux-ci ont d'abord fait l'objet d'analyses élémentaires afin de contrôler la teneur en dopants déposés sur le catalyseur NiMo de référence. La texture des catalyseurs a été également analysée dans le but de contrôler que le dépôt de dopants ne modifie pas de manière importante la porosité du catalyseur et la diffusion des molécules. Les analyses par diffraction des rayons X ont ensuite permis d'identifier les phases cristallines présentes à la surface du catalyseur en l'absence et en présence de fluor.

Après sulfuration, les catalyseurs dopés ont fait l'objet d'analyses par spectroscopie infra-rouge par adsorption du CO, afin de quantifier l'acidité du catalyseur, modifiée par l'ajout de dopants. Les analyses par infra-rouge ont également permis de caractériser la phase sulfure et de quantifier le nombre de sites promus. Les catalyseurs ont également été analysés par spectrométrie de photoélectrons X afin de connaître le taux de sulfuration des catalyseurs suflurés. Les catalyseurs ont finalement fait l'objet de tests catalytiques sur molécules modèles (tests HSC) pour les réaction d'hydrogénation du toluène et de l'isomérisation du cyclohexane afin de déterminer leur constantes des vitesse hydrogénantes et isomérisantes qui sont par la suite comparées.

III.2. Analyse des catalyseurs à l'état oxyde

III.2.1. Analyses élémentaires

Afin de modifier les propriétés de surface des catalyseurs, le catalyseur industriel NiMo (10% MoO₃ et 4,5% NiO, soit 6,6% Mo et 5,2% Ni) de référence a été dopé avec du sodium, chlore, fluor et étain. Le Tableau III-1 ci-dessous récapitule les teneurs pondérales obtenues pour chaque dopant.

Tableau III-1 : Récapitulatif des catalyseurs préparés

Fluor (%pds.)	Chlore (%pds.)	Sodium (%pds.)	Etain (%pds.)
1,85 (0,9)	0,39 (0,1)	0,27 (0,11)	0,31 (0,02)
3,3 (1,7)	0,55 (0,15)	0,62 (0,26)	
5,12 (2,6)			

Les valeurs entre parenthèses représentent les rapports molaires dopant/Mo.

III.2.2. Analyses texturales

Les catalyseurs modifiés ont fait l'objet d'une caractérisation par porosimétrie mercure, afin de déterminer l'impact des dépôts de dopants sur la texture des catalyseurs (Figure III-1 et Figure III-2) :

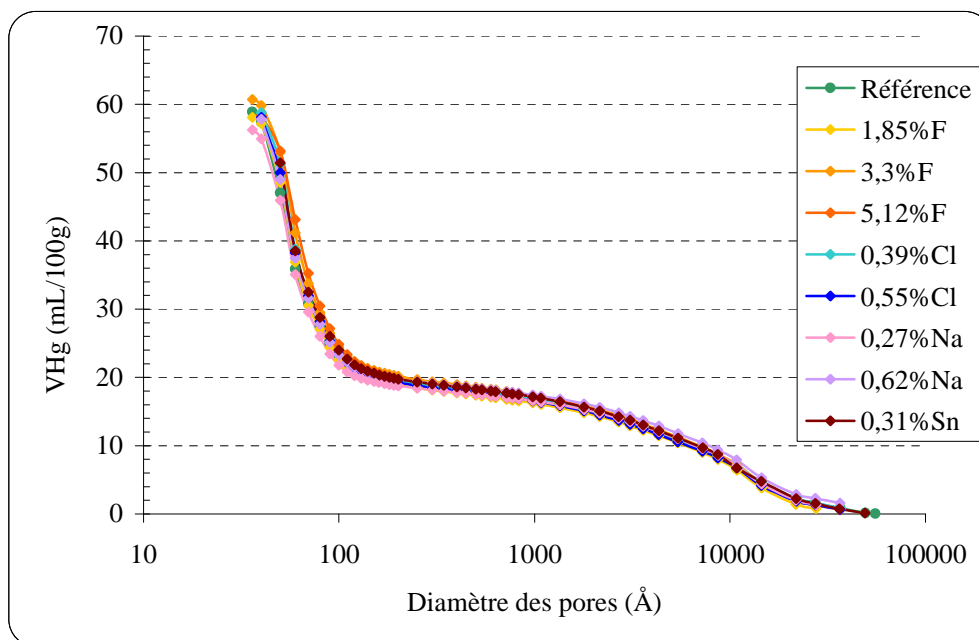


Figure III-1 : Analyse par porosimétrie Hg de la distribution des pores des catalyseurs préparés

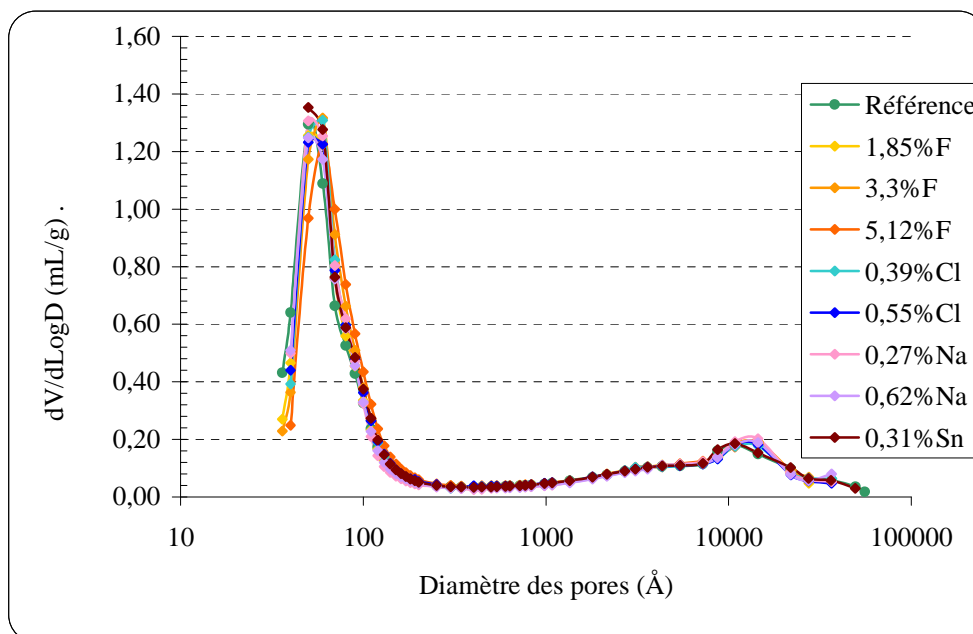


Figure III-2 : Analyse par porosimétrie Hg de la distribution des pores des catalyseurs préparés

Les résultats des Figure III-1 et Figure III-2 montrent que l'ajout du dopant ne modifie pas la distribution poreuse du catalyseur de référence (Figure III-1). Les catalyseurs sont bimodaux et possèdent une mésoporosité ($V_{\text{més}}=0,4$ mL/g) et macroporosité ($V_{\text{macro}} = 0,2$ mL/g) centrées respectivement autour de 60 et 8000 Å (Figure III-2). Le Tableau III-2 regroupe les caractéristiques texturales principales des catalyseurs préparés.

Tableau III-2 : Caractéristiques texturales principales des catalyseurs préparés

Catalyseur	$V_{\text{més}}$ (mL/g)	V_{macro} (mL/g)	V_{total} (mL/g)	Densité de grain (g/mL)	S_{BET} (m ² /g)
Référence	0,41	0,18	0,59	1,009	305
1,85% F	0,40	0,17	0,58	1,057	312
3,4% F	0,42	0,19	0,60	1,025	294
5,12% F	0,41	0,18	0,59	1,092	262
0,39% Cl	0,41	0,18	0,59	1,036	300
0,55% Cl	0,41	0,18	0,59	1,050	302
0,27% Na	0,41	0,18	0,56	1,011	306
0,62% Na	0,40	0,18	0,59	1,078	304
0,31% Sn	0,43	0,18	0,61	1,025	308

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont confirmé que les ajouts de dopants ne modifiaient pas la mésoporosité. L'aire spécifique des catalyseurs se situe aux alentours de 300 m²/g (Tableau III-2) et varie peu d'un catalyseur à l'autre. D'autre part, les catalyseurs

préparés ont fait l'objet d'analyses de répartition des métaux et dopants dans le grain. L'ensemble des éléments ont un coefficient de répartition très proche de 1 ce qui signifie qu'ils sont répartis de manière homogène au sein du catalyseur.

III.2.3. Diffraction par rayons X (DRX)

Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur le catalyseur de référence NiMo et le catalyseur dopé à 5,12% de fluor afin d'identifier les phases cristallines présentes sur les catalyseurs. Les diffractogrammes sont présentés dans la Figure III-3 ci-dessous :

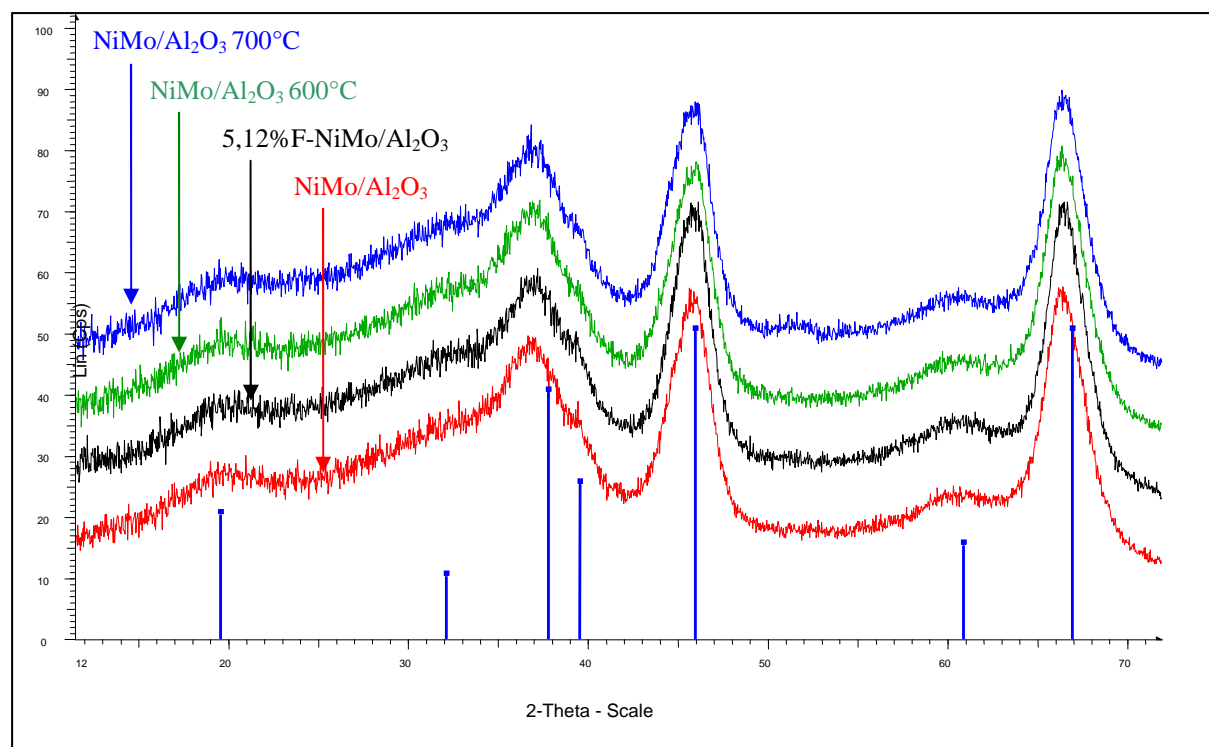


Figure III-3 : Diffractogrammes de poudre de catalyseurs oxydes à base de NiMo/Al₂O₃ (6,6%Mo et 5,2%Ni). Spectre supérieur : catalyseur dopé à 5,12% de fluor. Spectre inférieur : catalyseur de référence. Traits : positions des raies d'Al₂O₃.

Les teneurs en Ni et Mo utilisées dans le cadre de ce travail devaient conduire, si les métaux sont bien dispersés, à l'absence de phases cristallines comme MoO₃, Al₂(MoO₄)₃ ou NiO détectables par DRX. Ces phases ne sont pas détectées pour les deux catalyseurs analysés. Les spectres indiquent que la seule espèce cristallisée est l'alumine cubique. Ceux-ci ne montrent pas les pics caractéristiques d'aluminate de nickel, cette phase est donc soit inexistante, soit présente en très faible quantité. Fisher a observé [8] la présence d'une phase d'aluminate de nickel, qui représente environ 50% du nickel total pour le catalyseur calciné à 500°C et 100% pour le catalyseur calciné à 700°C. Dans le but de déceler une éventuelle

présence de cette phase dans notre catalyseur NiMo de référence, celui-ci a été calciné à 600 et 700°C. Cependant, les spectres ne montrent pas de modification, ce qui semble indiquer que cette phase cristalline est absente.

Concernant l'analyse du catalyseur dopé au fluor, le diffractogramme est identique à celui du catalyseur de référence et ne montre pas de raie que l'on pourrait attribuer à une phase NiF_2 ou AlF_3 . Cela est en accord avec les résultats de Fischer [8] qui n'a pas non plus observé de phases NiF_2 ou AlF_3 , à l'exception d'un catalyseur contenant 10% en poids de fluor déposé pour lequel la forte teneur pourrait expliquer la présence d'une phase AlF_3 .

III.3. Analyse des catalyseurs à l'état sulfuré

III.3.1. Spectroscopie infra-rouge

La Figure III-4 compare les catalyseurs en termes d'acidité en relatif par rapport au catalyseur de référence. La Figure III-5 est un récapitulatif de l'effet des dopants sur la phase sulfure.

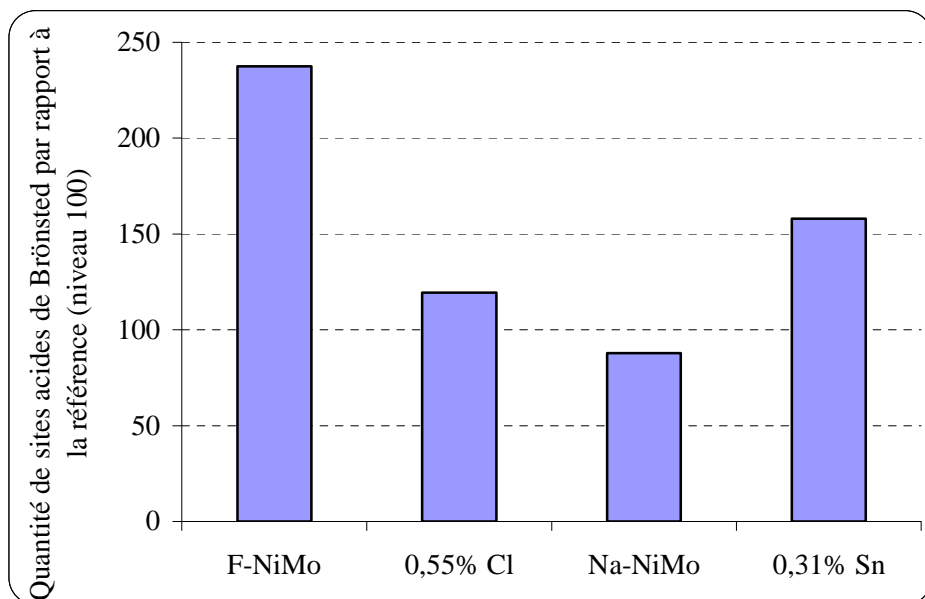


Figure III-4 : Caractérisation par spectroscopie IR du CO adsorbé de l'acidité des catalyseurs dopés

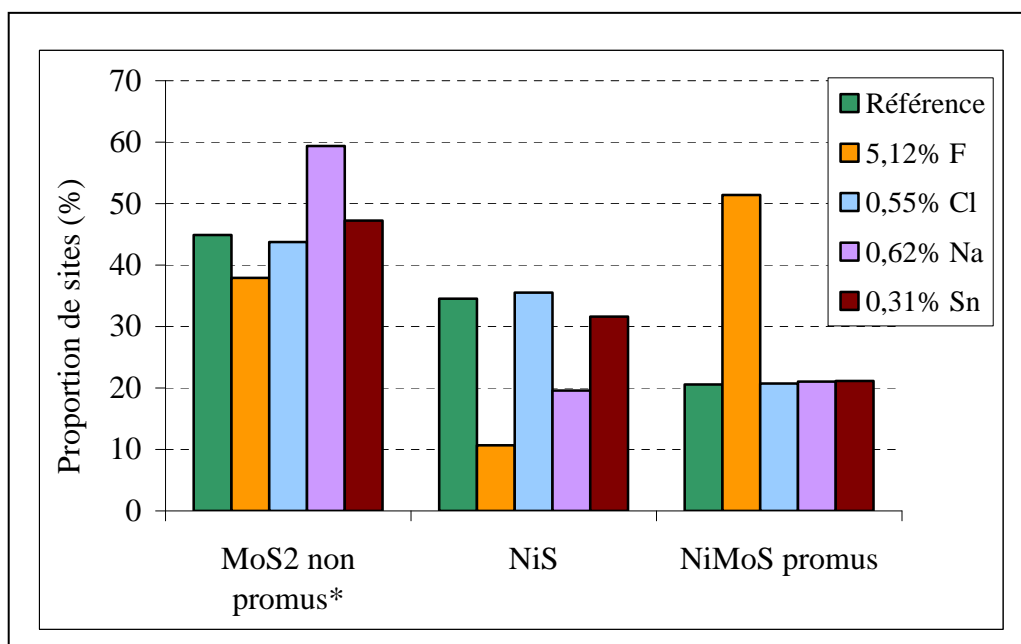


Figure III-5 : Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge du CO adsorbé des espèces sulfurées
* : comprend les sites de type Mo-Edge et S-Edge

Le Tableau III-3 résume les effets des différents dopants sur les propriétés acides et les phases sulfures. Les résultats sont exprimés en relatif par rapport au catalyseur de référence (base 100). On retiendra principalement l'effet important du F sur l'acidité et la phase promue NiMoS. L'étain a plutôt tendance à exalter l'acidité de Brönsted sans modification de la phase sulfure.

Tableau III-3: Variation qualitative du nombres de sites acides et des sites sulfures mesurés par spectroscopie IR

	Référence (NiMo)	5,12 %F (F-NiMo)	0,55 % Cl	0,62% Na (Na-NiMo)	0,31% Sn
acidité de Lewis nombre d'onde (cm ⁻¹)*	100 2189	0 -	0 -	0 -	0 -
acidité de Brönsted nombre d'onde (cm ⁻¹)*	100 2154	237 2162	119 2156	88 2156	158 2154
phase sulfure totale	100	105	116	70	120
% de phase promue NiMoS nombre d'onde (cm ⁻¹)*	21 2127	51 2129	21 2127	21 2134	21 2127
MoS ₂ non promus	45	38	44	59	47
NiS nombre d'onde (cm ⁻¹)*	35 2110	11 2114	36 2111	20 2115	32 2111

* : valeurs ± 4 cm⁻¹

- Dopants halogènes

- *Acidité de Lewis et de Brønsted*

On ne détecte plus de sites de Lewis pour les catalyseurs dopé au chlore et fluor. Le nombre de sites de Brønsted est légèrement augmenté pour le chlore. Ce résultat est en accord avec ceux de Digne et coll [1] pour un catalyseur à 0,85%pds en chlore déposé sur de l'alumine- γ . D'après les auteurs, cette augmentation serait due à la fragilisation du réseau de liaisons hydrogène après chloration sur les groupes OH- μ_1 (liés à un seul atome d'aluminium).

Dans le cas du fluor, le nombre de sites de Brønsted est significativement augmenté (x 2,4), ce qui est en accord avec la littérature pour des teneurs similaires [3-6]. Cet effet est habituellement interprété par l'affaiblissement de la liaison O-H sous l'effet inductif électroattracteur de l'halogène voisin à travers le réseau de l'alumine et qui rendrait le proton plus acide [2]. De plus, on observe que la fréquence de vibration de la bande correspondant aux sites acides de Brønsted augmente légèrement en présence du fluor de 2154 cm^{-1} à 2162 cm^{-1} pour 5,12%F (red-shift), ce qui est généralement interprété par l'augmentation de la force des sites de Brønsted.

- *Phase sulfure*

Le nombre de site sulfures total est constant pour le F augmente légèrement pour le Cl. En revanche, la présence de F entraîne une forte augmentation du nombre de site promus NiMoS, bande à 2129 cm^{-1} [7] et en parallèle une diminution de la quantité de phase NiS. Le chlore de ne semble pas modifier la proportion des espèces. Les positions des bandes sont inchangées, peu ou pas d'effet électronique sont donc à attendre contrairement à certains résultats de la littérature.

- Dopant alcalin

- *Acidité de Lewis et de Brønsted*

Le dopage au sodium affecte peu les nombre de sites de Brønsted (légère diminution). En revanche, aucun site de Lewis n'est détectable après dépôt.

- *Phase sulfure*

Le nombre de sites sulfure total diminue, la proportion de sites promus NiMoS reste constante malgré la forte diminution de la proportion de NiS.

Dopant étain

- *Acidité de Lewis et de Brönsted*

Le dopage à l'étain a pour effet d'augmenter (x 1,6) les sites de Brönsted du catalyseur avec neutralisation de l'acidité de Lewis.

- *Phase sulfure*

Le nombre total de site sulfure augmente sans variation de la proportion des différentes espèces.

III.3.2. Caractérisation par Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS)

Les catalyseurs NiMo de référence et Na-NiMo (teneur en sodium de 0,23% et 0,62%pds) ont été analysés par XPS dans le but d'évaluer leur taux de sulfuration et leur composition de surface. Les catalyseurs dopés au fluor n'ont pas été analysés par cette technique car le fluor entraîne sur les spectres la formation d'un pic parasite persistant difficile à éliminer.

Les résultats d'analyse quantitative disponibles par cette technique ne sont pas présentés ici. En effet, la phase active NiMo du catalyseur a été introduite par comalaxage. Les métaux sont donc répartis de manière uniforme dans tout le volume du catalyseur et une analyse XPS (de surface) conduit invariablement à une teneur sous-estimée par rapport à la teneur réelle.

Le Tableau III-4 ci-dessous présente les résultats d'analyse d'identification des formes chimiques du molybdène dans les catalyseurs :

Tableau III-4 : Identification des différentes formes chimiques du molybdène

Catalyseur	Mo total (%atom.)	% Mo ⁶⁺ Ox.	% Mo ⁵⁺	% Mo ⁴⁺ Sulf.	(Ni/Mo) _{total}
NiMo	0,85	18	13	69	1,17
0,27%Na-NiMo	0,93	19	14	67	0,98
0,62% Na-NiMo	0,84	20	17	63	1,21

On observe que le pourcentage de Mo⁴⁺ (MoS₂) avoisine les 70% pour le catalyseur NiMo de référence. Ce pourcentage, qui représente également le taux de sulfuration du molybdène, est en diminution lorsque la teneur en sodium augmente, passant de 67% pour le catalyseur 0,27%Na-NiMo à 63% pour 0,62%Na-NiMo. Il semble donc que l'ajout de sodium diminue le taux de sulfuration du molybdène. Cette diminution semble se faire au profit des espèces oxysulfures MoO_yS_z qui passent de 13% pour le catalyseur NiMo à 17% pour 0,62%Na-NiMo. On peut aussi constater que le molybdène sous forme MoO₃ (Mo⁶⁺)

augmente depuis 18% pour NiMo jusque 20% pour le catalyseur 0,62%Na-NiMo. Enfin, on observe que la concentration en promoteur est importante, avec un rapport Ni/Mo est proche de 1 pour les 3 catalyseurs.

Le Tableau III-5 ci-dessous présente les résultats d'analyse d'identification des formes chimiques du nickel dans les catalyseurs :

Tableau III-5 : Identification des différentes formes chimiques du nickel

Catalyseur	Ni total (%atom.)	% Ni-O	% Ni-Sulf	% NiMoS
NiMo	1	76	11	13
0,27%Na-NiMo	0,91	70	16	14
0,62% Na-NiMo	1,02	83	9	8

On peut d'abord observer une légère diminution du pourcentage atomique de nickel dans le catalyseur 0,27%Na-NiMo. Ceci est directement lié à la technique d'analyse par XPS qui ne permet pas de visualiser les espèces situées au delà de 10 nm de la surface. Dans notre cas, la phase active a été introduite par comalaxage, ce qui peut expliquer l'écart constaté. Concernant les différentes formes du nickel, l'incertitude sur les résultats ne permet pas de dégager de tendance.

Le Tableau III-6 ci-dessous présente les résultats d'analyse d'identification des formes chimiques du soufre dans les catalyseurs :

Tableau III-6 : Identification des différentes formes chimiques du nickel

Catalyseur	S total (%atom.)	%Sulfure	% S-Ox	% sulfate
NiMo	1,61	89	11	-
0,27%Na-NiMo	1,61	92	8	-
0,62% Na-NiMo	1,45	87	13	-

Les résultats montrent que pour les 3 catalyseurs, la majeure partie du soufre se trouve sous forme sulfure S^{2-} (à près de 90%). Seule une partie mineure du soufre (10%) se trouve sous forme oxyde. Aucune espèce sulfate n'a été détectée. L'incertitude sur les résultats ne permet pas de distinguer un effet de sodium pour favoriser une forme chimique du soufre plutôt qu'une autre.

III.3.3. Tests d'Hydrogénation à Soufre Constant (HSC) sur molécules modèles

Dans ce paragraphe, les constantes de vitesse d'hydrogénation du toluène et d'isomérisation du cyclohexane sont comparées. La constante de vitesse isomérisante est dépendante de l'acidité du catalyseur ce qui permettra de classer les catalyseurs en termes d'acidité, en complément des analyses de spectroscopie IR du CO adsorbé.

Les résultats des tests HSC pour la constantes de vitesse hydrogénante des catalyseurs neufs sont présentés ci-dessous (Tableau III-7 et Figure III-6). Les constantes de vitesse sont exprimées en relatif par rapport au catalyseur de référence (niveau 100).

Tableau III-7: Performances catalytiques pour la réaction modèle d'hydrogénation du toluène des catalyseurs neufs préparés

Catalyseur	Taux de conversion du toluène (%)	Constante de vitesse hydrogénante	Constante de vitesse hydrogénante relative
1,85%F	36,1	0,45	171
3,30%F	38,2	0,52	198
5,12%F	54,3	0,78	298
Référence	23,1	0,26	100
0,27%Na	19,2	0,21	81
0,62%Na	15,8	0,17	66
0,39%Cl	22,0	0,25	95
0,55%Cl	22,0	0,25	95
0,33%Sn	9,1	0,09	36

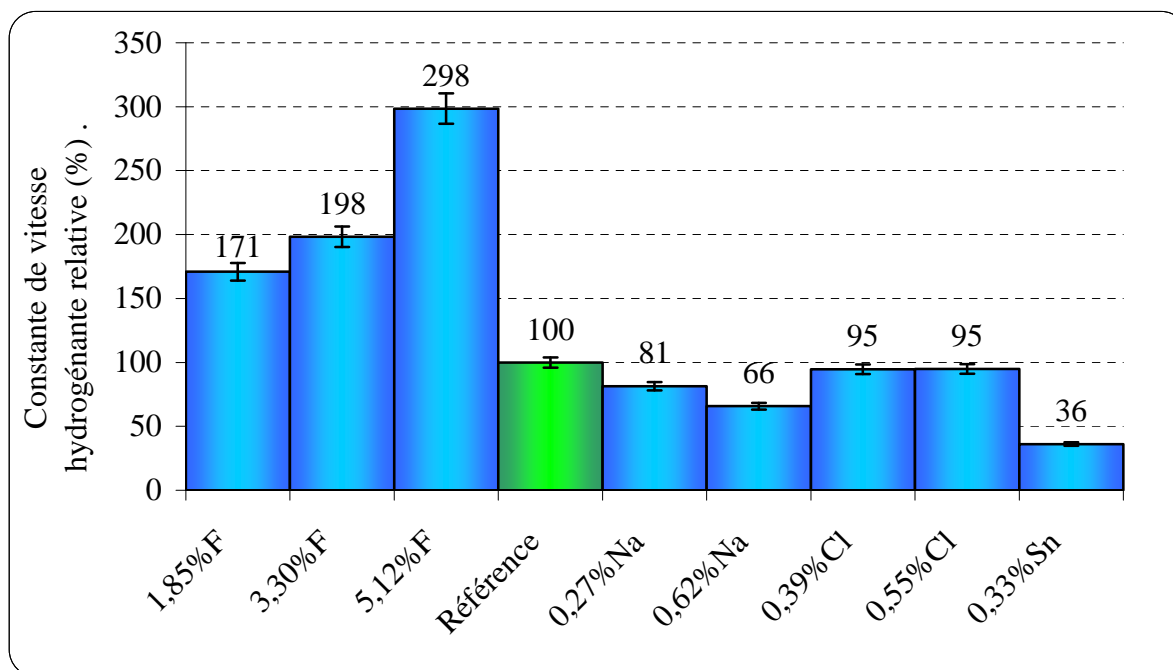


Figure III-6 : Constante de vitesse d'hydrogénation du toluène des catalyseurs préparés neufs, en relatif par rapport à la constante de vitesse du catalyseur de référence frais

Afin de définir un point de comparaison, on peut retenir que la conversion du toluène du catalyseur de référence est de 23,1% ce qui correspond à une activité hydrogénante (HYD) de $0,26 \text{ h}^{-1}$. Dans le cas des catalyseurs dopés au fluor (teneurs allant de 1,85 à 5,12%), la conversion du toluène augmente avec la teneur en dopant (de 36,1 à 54,3%). Le dopage au fluor a donc un effet important sur l'activité hydrogénante qui est multipliée par un facteur 3 par rapport au catalyseur de référence.

Dans son étude de l'effet de l'ajout du fluor sur des catalyseurs NiMo/Al₂O₃, Fischer [8] constate une augmentation de l'activité hydrogénante qui atteint un maximum pour un catalyseur dopé à 3,8% pds de fluor (ajout du fluor après la phase active comme pour cette étude) et une surface BET de 188 m²/g, soit pour une concentration surfacique F/S_{BET} de 0,202 mg/m². Dans notre étude, la concentration surfacique en fluor est de 0,195 mg/m², soit une concentration quasiment identique, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par Fischer. L'augmentation de l'activité hydrogénante dans le cas du fluor n'est pas indépendante de l'acidité catalyseur : si celui-ci possède davantage d'acidité, l'adsorption des molécules à sa surface est plus forte et leur réactivité en sera améliorée.

Dans le cas de catalyseurs dopés au sodium, on peut constater que l'ajout de sodium a pour effet d'inhiber la réaction d'hydrogénation du toluène qui passe de 23,1% pour le catalyseur de référence à 15,8% pour le catalyseur le plus chargé en sodium (0,62%Na). Cette

diminution de l'activité hydrogénante suite au dépôt d'un alcalin est cohérente avec les résultats de Mey et coll. [9] qui ont constaté une diminution de l'activité hydrogénante après le dopage d'un catalyseur CoMo/Al₂O₃ avec du potassium (2,7% pds.). L'étain est l'élément qui inhibe le plus la réaction d'hydrogénation du toluène : la conversion n'atteint que 9,1%. Enfin, le dopage avec du chlore semble avoir très peu d'effet sur la conversion du toluène et l'activité hydrogénante.

Les résultats qui concernent les performances catalytiques des catalyseurs frais pour la réaction d'isomérisation du cyclohexane sont présentés dans les Tableau III-8 et Figure III-7 ci dessous.

Tableau III-8: Performances catalytiques pour la réaction modèle d'isomérisation du cyclohexane des catalyseurs neufs préparés

Catalyseur	Taux de conversion du cyclohexane (%)	Constante de vitesse isomérisante (x10 ³)	Constante de vitesse isomérisante relative
1,85%F	1,7	16,7	735
3,30%F	4,8	48,7	2143
5,12%F	8,6	89,7	3946
Réf.	0,2	2,3	100
0,27%Na	0,1	0,9	42
0,62%Na	0,1	1,0	44
0,39%Cl	0,6	5,9	260
0,55%Cl	0,5	5,4	236
0,33%Sn	0,3	2,6	116

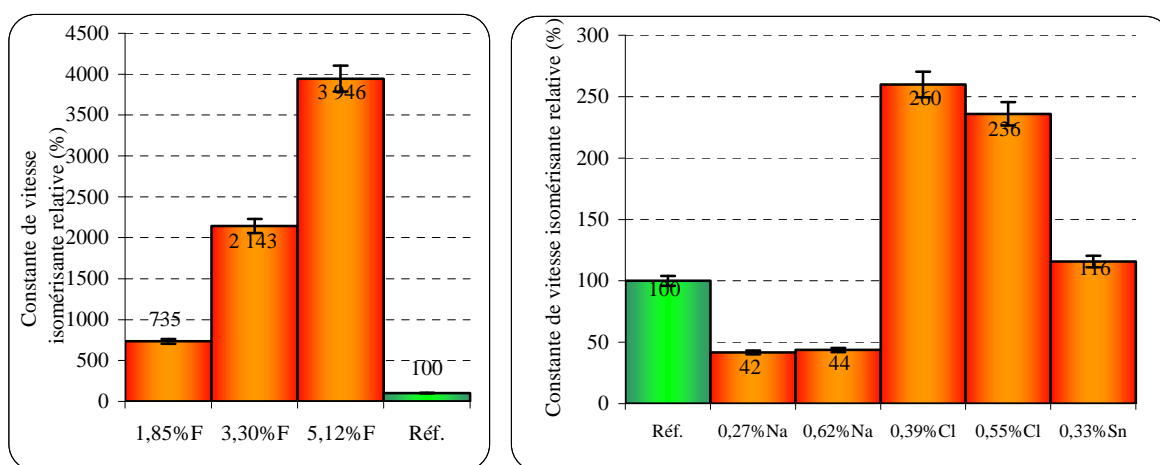


Figure III-7 : Constante de vitesse d'isomérisation du cyclohexane des catalyseurs préparés neufs, en relatif par rapport à la constante de vitesse du catalyseur de référence frais

Dans le cas du catalyseur NiMo de référence, la conversion du cyclohexane est peu élevée (0,2%) et correspond à une activité de $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Le niveau d'acidité du catalyseur NiMo de départ (avant dopage) est donc faible.

La conversion du CC6 augmente de manière significative et régulière avec la teneur en F pour atteindre 8,6% pour le catalyseur dopé à 5,12%F (activité égale à $89,7 \text{ h}^{-1}$). De plus, des produits de craquage (éthane, propane, isobutane, isopentane, cyclopentane, 3-methylpentane) et d'ouverture de cycle (n-hexane) ont été détectés dans les produits de réaction, signe d'une fonction acide renforcée. L'activité du catalyseur le plus actif (5,12%F) est de $89,7 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Par rapport au catalyseur de référence, l'ajout de fluor a pour effet d'augmenter d'un facteur 40 l'activité isomérisante. Cet écart important s'explique par le niveau d'acidité très faible du catalyseur de départ. Dans des conditions opératoires légèrement différentes (pression et rapport H_2/HC inférieurs (respectivement de 4 MPa et 300), Marques [10] a observé un gain d'activité d'un facteur 9,95 avec un catalyseur NiMoP dopé à 3% de fluor. Cette activité diminue au delà de 3%. Fisher [8] a quant à lui déterminé une activité isomérisante maximale (réaction d'isomérisation de l'ortho-xylène) entre 3 et 10% poids de fluor, déposé sur un catalyseur NiMo/ Al_2O_3 . D'autres auteurs [11] ont également relevé une augmentation d'isomérisation dans le cas de catalyseurs CoMo/ Al_2O_3 dopés au fluor pour la réaction d'isomérisation du cyclohexène à 300°C (+35% de conversion du cyclohexane après dopage).

Dans le cas du dopage avec le sodium, la réaction d'isomérisation est inhibée par rapport au catalyseur de référence (0,1% de conversion). Cela résulte de la diminution de l'acidité de surface du catalyseur par le sodium. Mey et coll [9] ont également observé une diminution de l'acidité et de l'activité isomérisante du catalyseur par ajout d'un alcalin (potassium) sur un catalyseur CoMo/ Al_2O_3 .

Le dépôt de chlore à la surface du catalyseur semble améliorer légèrement l'activité isomérisante ($\times 2,5$ par rapport au catalyseur de référence, Figure III-7) mais les niveaux de conversion restent faibles (0,6%) dans nos conditions.

Enfin, l'ajout d'étain ne semble pas avoir d'incidence sur l'activité isomérisante du catalyseur, puisque l'activité isomérisante relative est comparable à celle du catalyseur non dopé (116%).

III.4. Conclusion

La caractérisation des propriétés physico-chimiques des catalyseurs dopés au fluor (1,85%pds – 3,3%pds et 5,12%pds), chlore (0,39%pds et 0,55% pds) et étain (0,31%pds) a été effectuée. Les résultats d'analyses des catalyseurs oxydes par porosimétrie mercure et adsorption d'azote montrent que l'ajout de dopant ne modifie pas de manière significative les propriétés texturales des catalyseurs préparés et n'ont donc pas d'influence sur la diffusion des molécules. L'analyse par diffraction des rayons X du catalyseur de référence et du catalyseur dopés à 5,12%pds de fluor montrent que la seule phase cristallisée est le l'alumine cubique et ne permettent pas d'identifier d'autre phase cristalline en présence de fluor.

La caractérisation des catalyseurs dopés à l'état sulfuré par spectroscopie infra-rouge a montré que le catalyseur dopé au fluor permet de multiplier par un facteur 2,5 le nombre de sites de Brönsted et d'augmenter leur force. De plus, ce dopant permet d'obtenir un nombre accru de sites promus NiMoS. Les tests catalytiques sur molécules modèles montrent que la constante de vitesse hydrogénante de ce catalyseur est multipliée par un facteur 3 par rapport à celle du catalyseur de référence et que sa constante de vitesse isomérisante est également fortement augmentée (x40 par rapport au catalyseur de référence). Le catalyseur dopé au sodium a pour effet de neutraliser totalement les sites acides de Lewis et de diminuer les sites de Brönsted ce qui est cohérent avec la diminution de la constante de vitesse isomérisante du cyclohexane. Par ailleurs, l'ajout de sodium a également pour effet de diminuer le nombre de sites promus NiMoS, et les tests catalytiques sur charge réelle montrent une diminution de l'activité hydrogénante pour ce catalyseur. Le dopage au chlore ne montre pas d'effet sur la phase sulfure du catalyseur, mais augmente en revanche le nombre de sites acides de Brönsted. Les tests catalytiques ne montrent pas d'augmentation de la constante d'activité hydrogénante et la constante d'activité isomérisante est mutipliée par un rapport 2,5, ce qui est cohérent avec les résultats de spectroscopie infra-rouge. Enfin le catalyseur dopé à l'étain ne produit pas de modification importante sur la phase sulfure du catalyseur et a pour effet de diminuer la constante de vitesse hydrogénante du catalyseur.

Dans la suite de l'étude, seuls les catalyseurs dopés à 0,62% de sodium (Na-NiMo) et à 5,12% de fluor (F-NiMo) ont été retenus. En effet, ces catalyseurs modifiés sont ceux qui présentent les plus grandes différences de propriétés acides, phase sulfure, et l'activité catalytique par rapport au catalyseur de référence. Ces catalyseurs sont donc de bons candidats pour évaluer l'effet du dopant sur les performances catalytiques sur charge réelle et sur la stabilité des effluents.

III.5. Références Bibliographiques

- 1 M. Digne, P. Raybaud, P. Sautet, D. Guillaume and H. Toulhoat, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 11030.
- 2 A.K. Gosh and R.A. Kydd, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 27 (1985) 539.
- 3 V.R. Choudhary, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 16 (1977) 12.
- 4 Z. Sarbak, *Applied Catalysis A: General*, 159 (1997) 147.
- 5 P.O. Scokart and P.G. Rouxhet, *Journal of Colloid and Interface Science*, 86 (1982) 96.
- 6 P.J. Chupas and C.P. Grey, *Journal of Catalysis*, 224 (2004) 69.
- 7 A. Travert, C. Dujardin, F. Maugé, E. Veilly, S. Cristol, J.-F. Paul and E. Payen, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 1261.
- 8 Fischer, L., Thèse de doctorat, Modification de catalyseurs sulfure pour l'hydrotraitement par ajout de fluor, Université Paris VI, 1999.
- 9 D. Mey, S. Brunet, C. Canaff, F. Mauge, C. Bouchy and F. Diehl, *Journal of Catalysis*, 227 (2004) 436.
- 10 Marques, J., Thèse de doctorat, Hydrocraquage catalytique des asphaltènes pour l'hydrotraitement des résidus en lit fixe, Université de Poitiers, 2008.
- 11 P.M. Bookman, R.A. Kydd, Z. Sarbak and A. Somogyvari, *Journal of Catalysis*, 106 (1987) 544.

Chapitre IV : Effet de la présence de
dopant sur la conversion, la stabilité et la
structure moléculaire en régime
thermochimique

CHAPITRE IV. INFLUENCE DU DOPANT SUR LA CONVERSION, LA STABILITE ET LA STRUCTURE MOLECULAIRE EN REGIME THERMOCHIMIQUE

IV.1. Introduction.....	111
IV.2. Influence du dopant sur la conversion, la stabilité et la structure moléculaire	112
IV.2.1. Caractérisation des catalyseurs usés	112
IV.2.1.1. Analyses élémentaires CHNS	112
IV.2.1.2. Analyse texturale des catalyseurs usés	113
IV.2.1.3. Tests d'Hydrogénation à Soufre Constant (HSC) sur molécules modèles	116
IV.2.2. Influence du dopant sur la conversion du RSV et la stabilité des effluents.....	119
IV.2.2.1. Analyse élémentaire CHNS des effluents.....	119
IV.2.2.2. Structures de rendements par DS 420 et DS 421	120
IV.2.2.3. Conversions des asphaltènes et du carbone conradson	122
IV.2.2.4. Analyse de la coupe 370° par chromatographie bidimensionnelle (GC2D)	123
IV.2.2.5. Stabilité des effluents d'hydroconversion (IP 375).....	125
IV.2.3. Effet du dopant sur la structure moléculaire des maltènes et des asphaltènes...	126
IV.2.3.1. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	127
IV.2.3.2. Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN ¹³ C)	128
IV.2.3.3. Résultats de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).....	133
IV.2.4. Conclusion sur l'influence du dopant	135
IV.3. Impact de la conversion du résidu et des asphaltènes sur le cokage, la stabilité, et la structure moléculaire des effluents.....	136
IV.3.1. Effet du dépôt de carbone sur la texture et l'activité du catalyseur	136
IV.3.1.1. Détermination de la densité de coke formé.....	141
IV.3.1.2. Etude de la porosité occluse.....	142
IV.3.1.3. Tests d'Hydrogénation à Soufre Constant (HSC) sur molécules modèles	146
IV.3.2. Effet de la conversion du résidu sur la stabilité et la structure moléculaire des effluents	149
IV.3.2.1. Stabilité des effluents (IP 375).....	149
IV.3.2.2. Analyses élémentaires CHNS	152
IV.3.2.3. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	153
IV.3.2.4. Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN ¹³ C)	157
IV.3.3. Discussion et Reconstruction moléculaire	164
IV.4. Conclusion	168
IV.5. Références Bibliographiques.....	170

CHAPITRE IV. EFFET DU DOPANT SUR LA CONVERSION, LA STABILITE ET LA STRUCTURE MOLECULAIRE EN REGIME THERMOCHIMIQUE

IV.1. Introduction

Ce chapitre a pour objet d'étudier l'influence des propriétés acido-basiques du catalyseur sur les caractéristiques des effluents hydroconvertis à haute température : structure des molécules résiduelles, conversion et structures de rendement, stabilité des effluents. Pour ce faire, des catalyseurs présentant des propriétés acido-basiques de surface différentes ont été préparés et évalués en tests catalytiques. Nous nous intéresserons ici à un catalyseur dopé à 0,62% de sodium (noté Na-NiMo) dont l'acidité de surface est fortement inhibée par rapport au catalyseur de référence NiMo (suppression des sites acides de Lewis et diminution des sites de Brönsted) et au catalyseur dopé à 5,12% de F (noté F-NiMo) qui présente une acidité (Lewis et Brönsted) et une fonction hydrogénante exaltées (cf § III.3.1.), dans les deux cas sans que la présence du dopant ne modifie leur porosité. Ces catalyseurs présentent donc les caractéristiques requises pour l'étude des relations entre les propriétés de surface et la réactivité en hydroconversion profonde des résidus.

Dans ce chapitre, les résultats sont présentés en commençant par l'activité catalytique en test HSC (Hydrogénation à Soufre Constant) des catalyseurs usés après test RSV en autoclave. Ensuite, les consommations d'hydrogène au cours des tests d'hydroconversion sont comparées et les effluents liquides sont analysés par analyse élémentaire afin de déterminer dans quelles coupes pétrolières est incorporé l'hydrogène. La composition des effluents par coupe pétrolière (structures de rendements) et par famille (asphaltènes et maltènes) est ensuite analysée avant de présenter les différences de stabilité induites par l'ajout des dopants. Enfin, la taille et la structure des molécules qui précipitent (asphaltènes) et de leur matrice (maltènes) est également étudiée par chromatographie d'exclusion stérique, résonance magnétique nucléaire et diffusion des rayons X aux petits angles.

Enfin, dans le but de suivre les évolutions structurales des effluents (asphaltènes, maltènes, résines) avec la conversion, des tests catalytiques ont été réalisés sur le catalyseur de référence non dopé NiMo, à plusieurs temps de réaction. L'évolution de la texture du catalyseur a été étudiée en fonction du taux de carbone déposé lors de la réaction ainsi que la formation des sédiments avec la conversion.

IV.2. Influence du dopant sur la conversion, la stabilité et la structure moléculaire

IV.2.1. Caractérisation des catalyseurs usés

IV.2.1.1. Analyses élémentaires CHNS

Ce paragraphe concerne l'analyse élémentaire du catalyseur usé à l'issue de la réaction d'hydroconversion. Le Tableau IV-1 ci-dessous présente les teneurs en carbone, azote, hydrogène et soufre des catalyseurs usés après 2h de test à 430°C, 14,5 MPa.

Tableau IV-1 : Analyse élémentaire des catalyseurs neuf et usés à 430°C

catalyseur	Etat du catalyseur	C (%pds) ±0,38	H (%pds) ±0,10	N (%pds) ±0,21	S (%pds) ±0,24	H/C (mol/mol)
Na-NiMo	neuf sulfuré	0,0	0,6	0,0	4,7	-
	usé 2h 430°C	17,6	2,1	0,5	3,9	1,02
NiMo	neuf sulfuré	0,0	0,6	0,0	5,1	-
	usé 2h 430°C	20,2	1,9	0,8	4,1	0,77
F-NiMo	neuf sulfuré	0,0	0,4	0,0	5,7	-
	usé 2h 430°C	19,8	1,7	0,9	3,4	0,79

Le catalyseur Na-NiMo usé contient moins de carbone et plus d'hydrogène que les deux autres catalyseurs, le coke formé étant de nature moins condensée ou graphitique. Cette plus faible teneur en coke est cohérente avec son niveau d'acidité initial plus faible (inhibition totale des sites de Lewis, diminution de 12% du nombre de sites de Brönsted et de leur force acide, voir Tableau III-3). Rappelons que par spectroscopie UV (Tableau VI-7), l'adsorption des asphaltènes était défavorisée sur ce solide (constante d'adsorption b_{asp} plus faible).

Ce résultat est en accord avec d'autres travaux de la littérature [1,2,3]. Ainsi, Richardson et coll [1] ont observé une diminution de la teneur en coke en hydroconversion d'un bitume lourd Athabaska de 14% avec des catalyseurs NiMo/Al₂O₃ dopés par des alcalins (0,59%pds de Li, 0,18%pds Na ou 2,3%pds K). Cet effet est habituellement interprété par l'inhibition des sites acides responsables de la formation de coke par le métal alcalin [4,5,6].

Le catalyseur F-NiMo présente un taux de coke similaire à l'incertitude près à celui du catalyseur de référence. L'augmentation de l'acidité observée en spectroscopie IR (sites de Brönsted principalement) suite au dépôt de fluor n'est donc pas de nature à amplifier la formation de coke, comme il est parfois écrit dans la littérature [4,7,8,9]. L'augmentation en parallèle du pouvoir hydrogénant du catalyseur est ici un paramètre dont il faut tenir compte

(concept de catalyseur bifonctionnel «idéal» de Weitkamp caractérisé par une fonction acide alimentée de manière optimale par la fonction hydro-déshydrogénante [10,11,12]). La qualité du coke obtenu avec le fluor est identique à celle du coke formé avec le catalyseur de référence, avec un rapport H/C de 0,79 et 0,77 respectivement. Notons que les rapports H/C obtenus avec NiMo et F-NiMo sont également proches de celui des asphaltènes résiduels (H/C=0,73 et 0,74 respectivement, voir le Tableau IV-5), ce qui montre une évolution similaire des molécules adsorbés à la surface du catalyseur et les asphaltènes dans le milieu réactionnel. Pour le catalyseur Na-NiMo, le ratio H/C du coke est supérieur à celui des asphaltènes résiduels, les asphaltènes adsorbés ici n'évoluent donc pas de la même manière à l'état adsorbé sur cette surface neutralisée.

Les tendances observées ci-dessus ont été reportées par Gualda [13]. Après hydrotraitement d'un résidu atmosphérique à 390°C, 5 MPa, le catalyseur NiMo/Alumine dopé au Na présente un cokage moins important pour le catalyseur référence (-1,5%pds), ainsi qu'un rapport H/C plus élevé (+0,2). Le cokage moins important pour le catalyseur dopé au sodium est à nouveau expliqué par le blocage des sites d'adsorption potentiels du coke. Les résultats indiquent également un cokage similaire dans le cas du catalyseur dopé au fluor et du catalyseur de référence. La résistance au cokage du catalyseur dopé au fluor malgré son acidité plus élevée est expliquée par son activité hydrogénante supérieure et par sa plus grande aptitude à convertir les asphaltènes (réduisant ainsi le potentiel cokant de la charge).

La quantité d'azote dans le catalyseur NiMo représente environ 21%pds de l'azote contenu dans la charge. Les teneurs en azote sur les catalyseurs usés est croissante du catalyseur Na-NiMo au catalyseur F-NiMo. Cette augmentation de la teneur en azote peut s'expliquer par l'augmentation de l'acidité de surface initiale du catalyseur qui favorise l'adsorption des espèces basiques présentes dans la charge [4,14,15,52].

IV.2.1.2. Analyse texturale des catalyseurs usés

Les Figure IV-1 et Tableau IV-3 présentent les résultats d'analyse texturale par porosimétrie mercure.

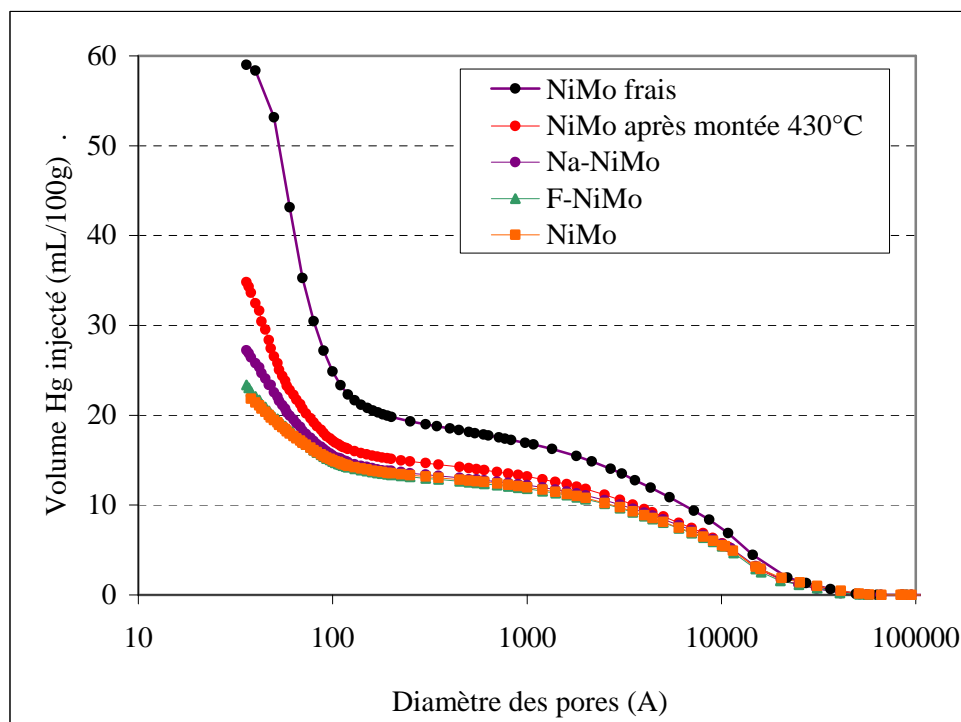


Figure IV-1 : Evolution du volume poreux cumulé (déterminé par porosimétrie Hg) en fonction du catalyseur (T=430°C, P=14,5 MPa)

Tableau IV-2 : Caractéristiques texturales des catalyseurs utilisés

Catalyseur	$V_{\text{mésoporeux}}$ (mL/g)	$V_{\text{macroporeux}}$ (mL/g)	V_{total} (mL/g)	S_{BET} (m ² /g)
NiMo frais	0,41	0,18	0,59	305
NiMo après montée 430°C	0,21	0,14	0,35	152
Na-NiMo	0,14	0,13	0,27	131
NiMo	0,10	0,12	0,22	129
F-NiMo	0,11	0,12	0,23	142

Les résultats montrent que le volume poreux total diminue après la montée en température (-41%), les mésopores étant plus particulièrement affectées. Le volume poreux des catalyseurs utilisés suit l'ordre $V_{\text{Na-NiMo}} > V_{\text{F-NiMo}} \sim V_{\text{NiMo}}$ de manière cohérente avec la teneur en coke.

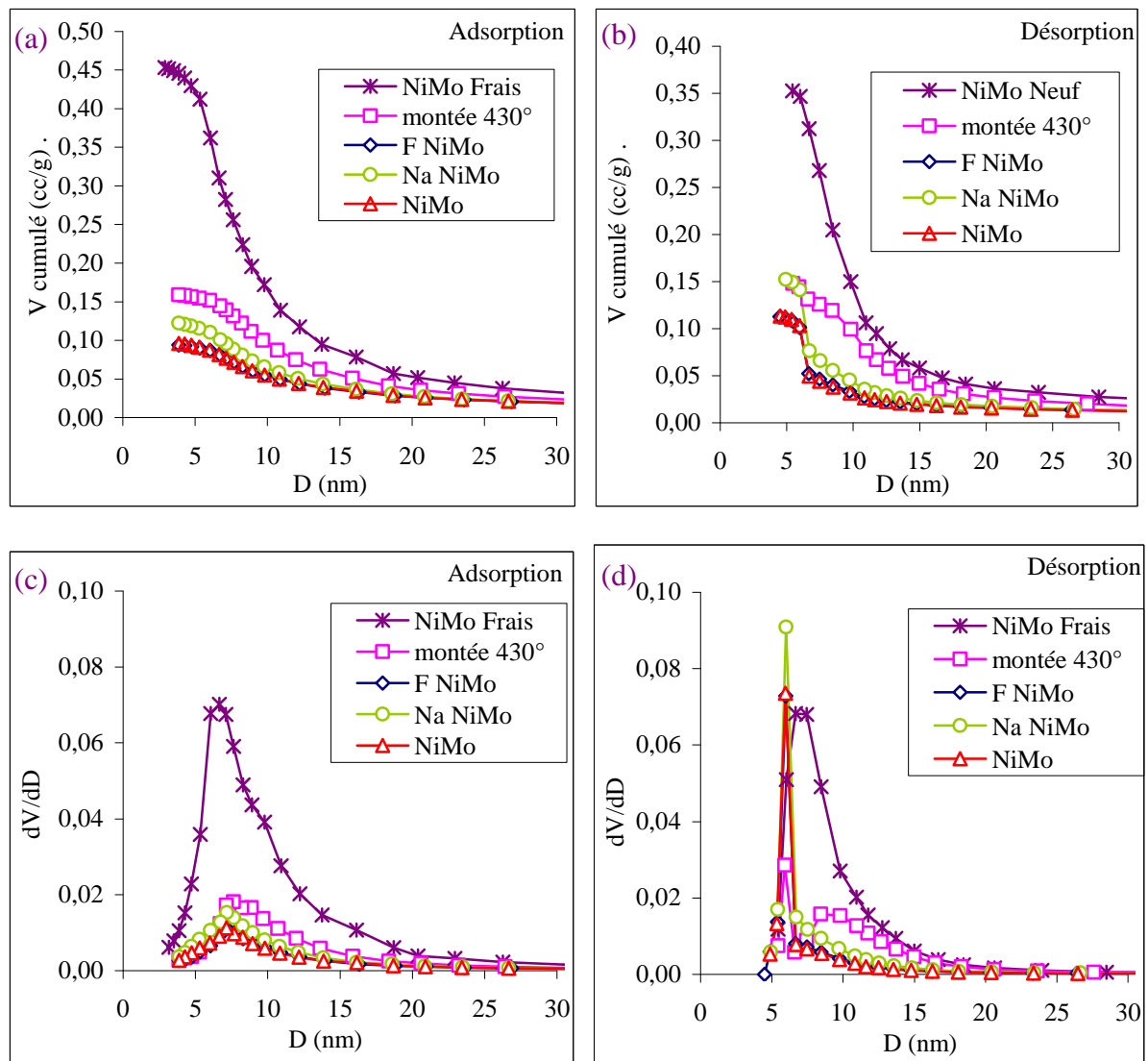


Figure IV-2 : Distribution des tailles de pores (en volume cumulé et dérivé) mesurée par adsorption-désorption d'azote des catalyseurs Na-NiMo, NiMo et F-NiMo usés.

La Figure IV-2 présente les distributions des tailles de pores obtenues à partir des isothermes d'adsorption d'azote. Sur les Figure IV-2 (c) et Figure IV-2 (d), on observe que la taille des mésopores est identique pour les différents catalyseurs (voisine de 7 nm). Le volume mésoporeux cumulé du catalyseur Na-NiMo est supérieur à celui des catalyseurs F-NiMo et NiMo, en accord avec les résultats précédents de porosimétrie mercure (Figure IV-2 (a) et Figure IV-2 (b)).

L'analyse de la branche de désorption nous renseigne sur le phénomène de blocage de pores. On peut ainsi observer sur la Figure IV-2 (a) que la gamme de mésopores qui contrôle le transfert de matière est très étroite (centrée sur 60 Å pour les catalyseurs usés) alors qu'elle était beaucoup plus large sur le catalyseur neuf ou même après montée en température.

La mise en regard de ces résultats avec la taille des nano agrégats d'asphaltènes (résultats du chapitre VI) montre que la diffusion des asphaltènes de la charge (nano agrégats de diamètre hydrodynamique $D_h=59 \text{ \AA}$), serait limitée dans les pores des catalyseurs usés (taille de pores de 60 \AA). Après conversion, les asphaltènes sont de plus petite taille : avec un diamètre hydrodynamique de 18 \AA , leur diffusion dans la mésoporosité est possible dans le catalyseur frais et usé.

IV.2.1.3. Tests d'Hydrogénation à Soufre Constant sur molécules modèles

Dans ce paragraphe sont comparés les résultats des tests HSC des catalyseurs usés après test autoclave sur RSV (Tableau IV-3 et la Figure IV-3).

Tableau IV-3 : Performances catalytiques pour la réaction modèle d'hydrogénation du toluène des catalyseurs neufs et usés en test autoclave (2 h), en fonction du dopant.

Catalyseur		Conversion du toluène (%)	Constante de vitesse hydrogénante (h^{-1})	Désactivation par rapport au catalyseur neuf (%)
Na-NiMo	Neuf	15,8	0,17	-
	usé 2h	1,8	0,02	89
NiMo	Neuf	23,1	0,26	-
	usé 2h	1,6	0,02	94
F-NiMo	Neuf	54,3	0,78	-
	usé 2h	3,4	0,04	96

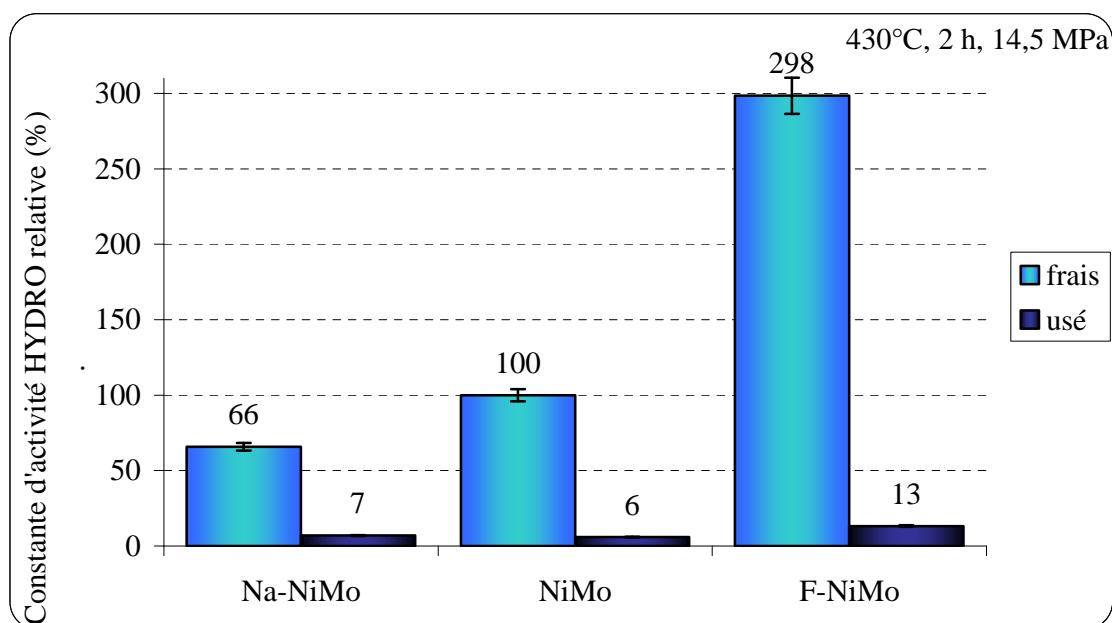


Figure IV-3 : Constante de vitesse de la réaction d'hydrogénation du toluène des catalyseurs neufs et usés, exprimée en relatif par rapport à la constante de vitesse du catalyseur neuf de référence.

Les constantes de vitesses d'hydrogénation des catalyseurs NiMo et Na-NiMo usés sont très proches. En revanche, la désactivation relative du catalyseur dopé au sodium est légèrement moindre (89% contre 94% pour NiMo), en cohérence avec la teneur en coke également moindre pour le catalyseur Na-NiMo.

La constante de vitesse hydrogénante du catalyseur F-NiMo est en revanche significativement supérieure (13% par rapport au catalyseur de référence frais). Ce maintien d'activité est à relier à son niveau d'activité initial nettement supérieur ($0,78\text{h}^{-1}$), son taux de désactivation (96%) étant proche du catalyseur NiMo à nouveau en accord avec les teneurs en coke similaires après test (Tableau IV-1).

Les Tableau IV-4 et Figure IV-4 ci-dessous présentent les constantes de vitesse isomérisante des catalyseurs neufs et usés (2 h en réacteur autoclave à 430°C , 14,5 MPa).

Tableau IV-4 : Performances catalytiques pour la réaction modèle d'isomérisation du cyclohexane des catalyseurs usés en régime thermochimique.

Catalyseur	Conversion du cyclohexane (%)	Constante de vitesse isomérisante ($\times 10^3$) (h^{-1})	Désactivation /catalyseur neuf (%)
Na-NiMo	Neuf	0,1	-
	usé 2h	0,0	100
NiMo	Neuf	0,2	-
	usé 2h	0,0	100
F-NiMo	Neuf	8,6	-
	usé 2h	0,2	98

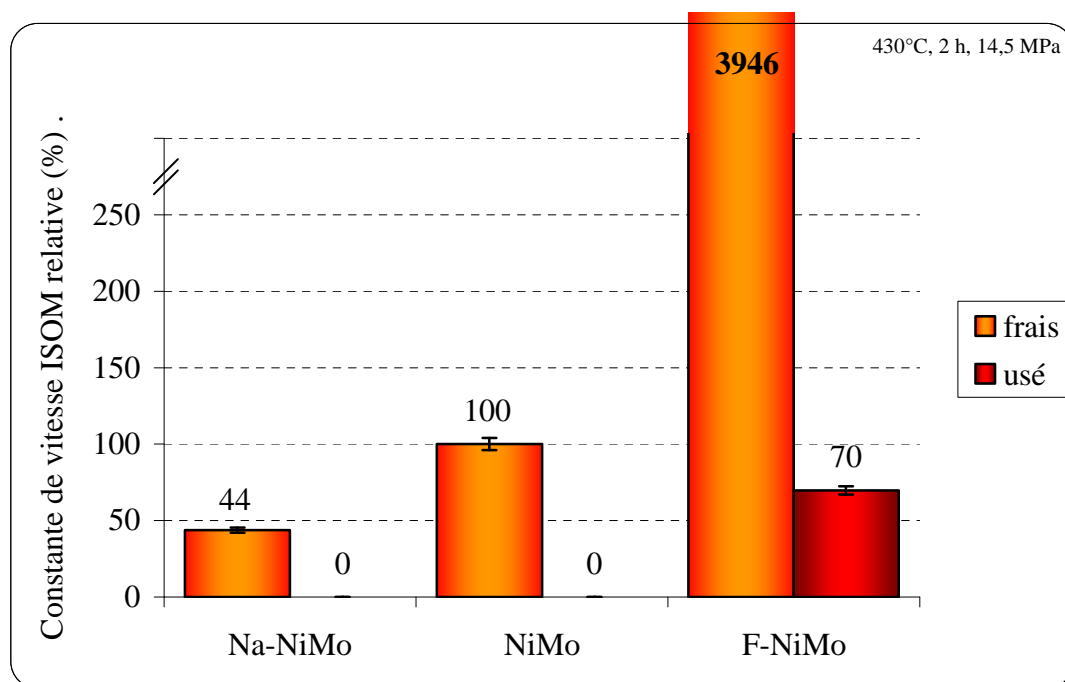


Figure IV-4 : Constante de vitesse isomérisante relative des catalyseurs neufs et usés (2h à 430°C) pour la réaction d'isomérisation du cyclohexane.

La constante de vitesse isomérisante résiduelle des catalyseurs usés Na-NiMo et NiMo de référence est nulle. Cependant, le catalyseur dopé au F conserve une activité résiduelle significative (70% de celle du catalyseur neuf non dopé) en lien avec son activité initiale très largement supérieure ($89,7 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ pour F-NiMo contre $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ pour NiMo). Celle-ci s'explique par la promotion par le F qui augmente le nombre initial de sites OH acides (+137% de sites de Brönsted), leur force (déplacement de la bande $\nu_{\text{CO}} + 8 \text{ cm}^{-1}$) ainsi que le nombre de sites promus NiMoS (+143%).

Conclusion de la caractérisation des catalyseurs usés

La promotion par le F permet de conserver des activités résiduelles hydrogénante et isomérisante après test sur RSV nettement supérieures aux autres catalyseurs. Ce résultat est lié à un nombre plus important de sites actifs (phase NiMoS et sites OH) initiaux et à une force accrue des sites acides.

La présence de Na permet de réduire légèrement la vitesse de désactivation en accord avec son taux de coke inférieur et sa mésoporosité mieux préservée. Dans nos conditions expérimentale, la neutralisation des sites acides par un alcalin permet de diminuer l'adsorption des molécules hydrocarbonées et réduire ainsi le dépôt de coke.

IV.2.2. Influence du dopant sur la conversion du RSV et la stabilité des effluents

Le relevé de la consommation d'hydrogène en fin de test catalytique indique que la consommation d'hydrogène du catalyseur F-NiMo est supérieure de 7% par rapport aux catalyseurs Na-NiMo et NiMo (Tableau IV-7). Dans cette partie, les résultats des tests d'hydroconversion du RSV avec les catalyseurs Na-NiMo, NiMo et F-NiMo sont présentés, en suivant la séquence : analyses élémentaires, structures de rendements, conversion des asphaltènes et stabilité des effluents.

IV.2.2.1. Analyse élémentaire CHNS des effluents

Le Tableau IV-5 présente les résultats d'analyse élémentaire effectuée sur les différentes fractions pétrolières obtenues après distillation préparative D1160 pour les catalyseurs, ainsi que sur les asphaltènes C7 et maltènes obtenus après désasphaltage de la coupe 370⁺.

Tableau IV-5 : Analyse élémentaire des différentes coupes pétrolières et familles de molécules obtenues avec les catalyseurs Na-NiMo NiMo et F-NiMo après 2h de réaction à 430°C

Coupe pétrolière ou famille de molécules	Catalyseur	C (%pds) ± 0,38	H (%pds) ± 0,10	N (%pds) ± 0,21	S (%pds) ± 0,24	H/C (mol/mol)
370 ⁻	Na-NiMo	86,8	11,9	0,1	0,2	1,6
	NiMo	87,0	11,9	0,1	0,3	1,6
	F-NiMo	86,9	11,9	0,1	0,2	1,6
370-520	Na-NiMo	87,5	9,3	0,6	1,1	1,3
	NiMo	87,0	9,3	0,6	1,1	1,3
	F-NiMo	88,0	9,8	0,3	1,0	1,3
520 ⁺	Na-NiMo	86,5	5,5	0,8	2,5	0,8
	NiMo	87,6	5,5	0,8	2,6	0,8
	F-NiMo	85,4	5,5	0,4	2,2	0,8
Maltènes	Na-NiMo	87,5	9,0	0,5	1,8	1,2
	NiMo	88,2	9,0	0,6	2,0	1,2
	F-NiMo	88,9	9,0	0,4	1,7	1,2
Asphaltènes	Na-NiMo	87,2	5,3	1,1	2,5	0,7
	NiMo	88,8	5,5	1,2	2,4	0,7
	F-NiMo	90,0	5,5	1,0	2,1	0,7

Le rapport H/C diminue logiquement lorsque la température de coupe augmente, ce qui montre le caractère aromatique beaucoup plus marqué pour les fractions lourdes. Également, nous retrouvons que le rapport H/C des maltènes de la coupe 370⁺ est plus élevé que celui des asphaltènes. A haute température, il n'y a donc pas de différence significative sur le rapport

H/C et sur le pourcentage d'hydrogène des différentes coupes hormis pour la coupe 370-520 obtenue avec le catalyseur F-NiMo enrichie en hydrogène par rapport aux catalyseurs NiMo et Na-NiMo.

On observe également que la teneur en hétéroéléments dans les différentes coupes pétrolières varie avec le catalyseur : les coupes 370⁺ obtenues avec le catalyseur F-NiMo ont une teneur inférieure en soufre et en azote. Cet effet positif du F sur l'HDN et l'HDS est cohérent avec la fonction hydrogénante supérieure de ce catalyseur dans notre cas et avec des résultats publiés [16,17] et [18-22]. En effet, les molécules contenant les hétéroéléments dans un RSV sont majoritairement des molécules stériquement encombrées qui réagissent par la voie hydrogénante du mécanisme de désulfuration comme pour le 4,6DiMéthylDiBenzoThiophène (4,6DMDBT) plutôt que par le mécanisme de désulfuration directe [23,24]. Du fait des réactions d'HDS et d'HDN notamment (sans oublier l'HDM mais qui n'a pas été suivi dans notre cas), la polarité des asphaltènes résiduels diminue, ce qui a tendance à défavoriser leur agrégation et contribue à l'amélioration de la stabilité comme l'ont montré Spiecker et coll. [25]. En revanche, la polarité des maltènes diminue, ce qui diminue également leurs interactions avec les asphaltènes, donc leur pouvoir stabilisant. La polarité des maltènes dans notre étude ne semble ne peut donc être retenue comme critère primordial pour expliquer les différences de stabilité.

IV.2.2.2. Structures de rendements par DS 420 et DS 421

La Figure IV-5 ci-dessous présente la distribution détaillée des coupes pétrolières obtenues pour les différents catalyseurs.

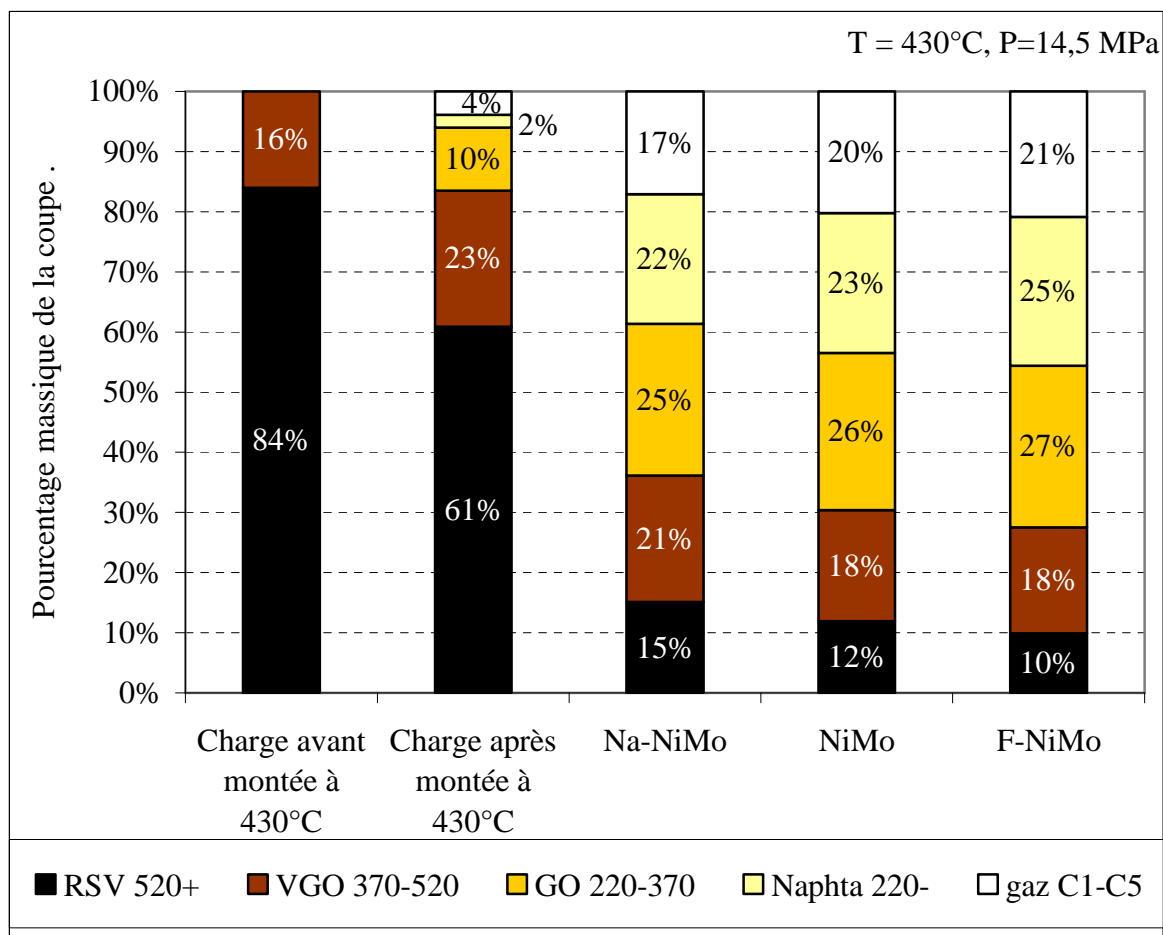


Figure IV-5 : Répartition des différentes coupes pétrolières dans l'effluent en fonction du catalyseur (régime thermochimique).

Après 30 min de montée en température, on observe que la fraction résidu (520^+) ne représente plus que 61% pds au lieu de 84% initialement soit une conversion de 27%. Cette fraction est majoritairement transformée en VGO (23%) et GO (10%).

La répartition par coupe montre que le catalyseur F-NiMo a tendance à convertir légèrement plus de résidu 520^+ en faveur du distillat moyen (coupes GO et naphta). En revanche, la quantité de VGO résiduelle est supérieure pour le catalyseur Na-NiMo avec une conversion 520^+ inférieure à la référence.

On peut donc conclure que l'hydrogène supplémentaire consommé par le catalyseur F-NiMo permet de produire davantage de coupes légères avec un rapport H/C supérieur. La fonction hydrogénante assure la stabilisation des radicaux générés par β -scission radicalaire pyrolytique qui produit des molécules de poids moléculaire inférieur. Elle assure également une meilleure activation de l'hydrogène à la surface du catalyseur, avec pour conséquence de

maintenir l'activité en déplaçant les équilibres d'hydro-déshydrogénation des dépôts carbonés en défaveur de la formation de coke condensé.

Il existe peu de travaux dans la littérature faisant état de l'effet du dopant sur la conversion du résidu. Certains traitent de l'effet de promotion de la phase active du catalyseur sur la conversion du résidu [26,27] et reportent un gain d'environ 10% sur la conversion.

A partir des résultats de la Figure IV-5, il est possible de calculer les conversions des coupes 370⁺ et 520⁺, présentées dans le Tableau IV-6 :

Tableau IV-6 : Conversions des coupes 370⁺ et 520⁺ en fonction du dopant à 430°C.

catalyseur	370 ⁺		520 ⁺	
	%pds	Conversion (%) [*]	%pds	Conversion (%) [*]
Na-NiMo	36	57 (±3)	15,1	75 (±3)
NiMo	30	64 (±3)	11,9	80 (±3)
F-NiMo	28	67 (±3)	9,9	84 (±3)

* : calculée par rapport à la charge RSV après montée à 430°C.

Comme discuté précédemment pour les structures de rendement, on observe que le catalyseur F-NiMo a tendance à augmenter les conversions des coupes 370⁺ (+3%) et 520⁺ (+4%), l'effet inverse étant observé avec le catalyseur Na-NiMo.

IV.2.2.3. Conversions des asphaltènes et du carbone conradson

Le Tableau IV-7 ci-dessous présente l'effet du dopant sur la conversion des asphaltènes C7 et du carbone conradson (CCR).

Tableau IV-7 : Conversion des asphaltènesC7 et du CCR en fonction du dopant à 430°C

catalyseur	Consommation d'H ₂ (mol)	Asphaltènes C7		CCR %pds	
		Teneur (%pds)	Conversion (%) [*]	Teneur (%pds)	Conversion (%) [*]
Na-NiMo	0,56	2,4 (±0,3)	81 (±4)	5,8 (±1,2)	71 (±8)
NiMo	0,57	2,6 (±0,3)	79 (±4)	5,5 (±1,1)	72 (±7)
F-NiMo	0,61	1,9 (±0,3)	85 (±3)	5,0 (±1,0)	75 (±7)

* : calculée par rapport à la charge RSV après montée à 430°C.

Les résultats du Tableau IV-7 indiquent que l'ajout de fluor permet d'accroître les taux de conversion AsC7 et CCR (+6 et +3 % respectivement) par rapport au NiMo de référence.

En ce qui concerne le catalyseur Na-NiMo, les différences de conversions sont trop faibles pour être significatives. On remarque que la conversion des asphaltènes augmente avec la consommation d'hydrogène en accord avec les travaux des références [28,29].

IV.2.2.4. Analyse de la coupe 370° par chromatographie bidimensionnelle (GC2D)

Dans ce paragraphe, la coupe 370° (essence+gazole) est analysée par chromatographie bidimensionnelle (Le Tableau IV-8), l'ensemble des résultats est donné en Annexe 4.

Tableau IV-8 : Résultats d'analyse par GC 2D de la coupes essence + gasoil (370°) obtenue avec les catalyseurs NiMo et F-NiMo à 430°C.

Catalyseur	NiMo	F-NiMo
Paraffines ($\pm 2,2$ %pds)	37,0	36,1
n-paraffines ($\pm 0,8$ %pds)	18,9	18,6
iso-paraffines ($\pm 1,6$ %pds)	18,2	17,5
Naphténiques (%pds)	23,2	22,5
mono-naphtènes ($\pm 0,8$ %pds)	16,3	16,1
di-naphtènes ($\pm 0,5$ %pds)	6,9	6,4
Mono-Aromatiques ($\pm 0,8$ %pds)	24,6	25,0
mono-aromatiques	15,0	15,3
mono-naphto-mono-aromatiques	7,2	7,4
di-naphto-mono-aromatiques	2,5	2,4
Di-Aromatiques ($\pm 1,7$ %pds)	11,3	11,9
di-aromatiques	5,4	5,8
naphto-di-aromatiques	3,7	3,9
di-naphto-di-aromatiques	2,2	2,2
Tri-Aromatiques ($\pm 0,6$ %pds)	3,5	3,9
mono-naphto-tri-aromatiques	2,9	3,2
di-naphto-tri-aromatiques	0,6	0,7
Tetra-Aromatiques ($\pm 0,8$ %pds)	0,4	0,6
mono-naphto-tetra-aromatiques	0,4	0,4
di-naphto-tetra-aromatiques	0,1	0,1

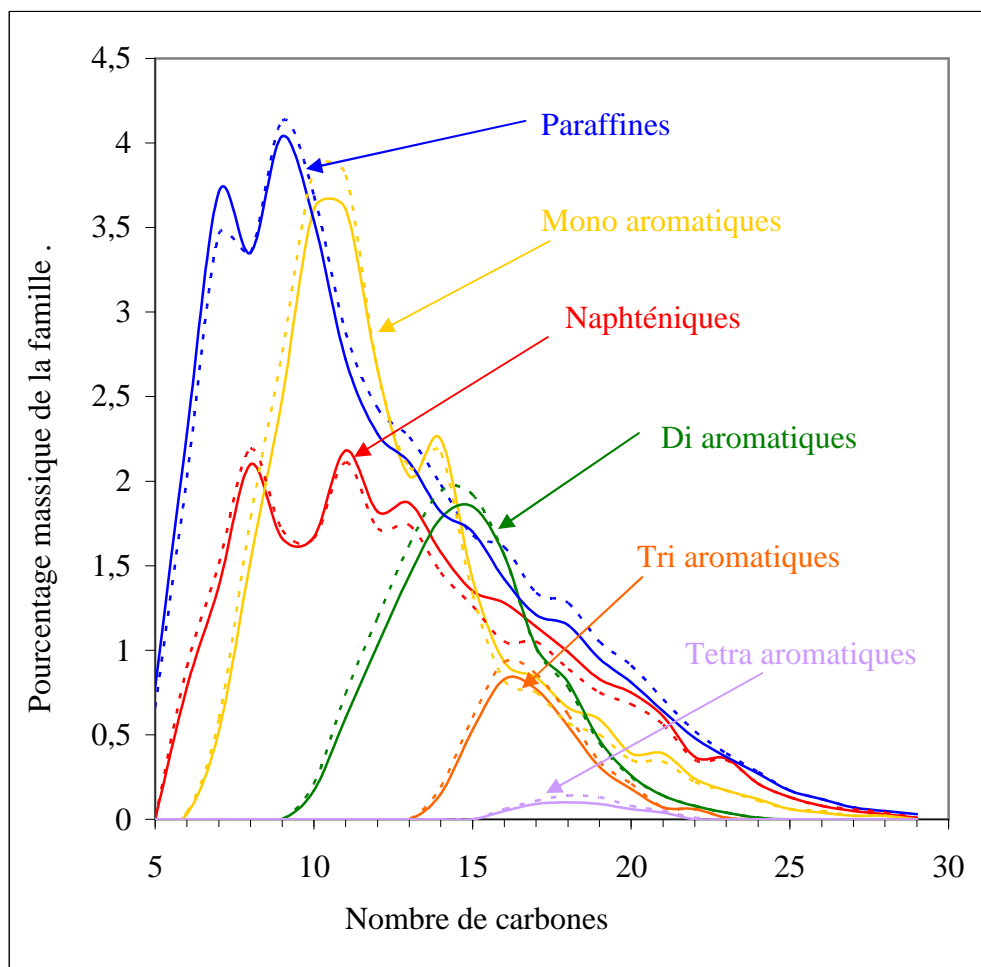


Figure IV-6 : Distribution du pourcentage massique de chaque famille de la coupe 370 en fonction du nombre de carbones (NiMo en trait plein et F-NiMo en pointillés)

Tout d'abord, on peut observer que l'ajout de fluor n'entraîne pas de différence importante de composition des coupes 370. Seul le rendement global en 370 est différent : 70 et 68% pour le NiMo et F-NiMo respectivement. Les résultats d'analyse (Tableau IV-8) montrent que la coupe 370 contient en majorité des paraffines (max en C₇-C₉) réparties à part égale entre les normale et iso avec un nombre de carbone pouvant aller jusqu'à 34.

Les cycles naphthéniques représentent environ 23% pds de la coupe 370, ils sont constitués au 2/3 de mono-naphthènes, eux même majoritairement substitués et peuvent comporter jusqu'à 29 atomes de carbones au total. Les di-naphthènes en C₁₃ (substitués par 3 ou 4 atomes de carbones) sont majoritaires.

Les mono-aromatiques représentent au total environ 25% pds de la coupe 370. Ceux-ci peuvent comporter 1 ou 2 cycles naphthéniques accolés au cycle aromatique. Les mono-aromatiques (sans cycle naphthénique) représentent la majorité d'entre eux (60,9% dans cette famille ou 15% dans la coupe 370) et sont substitués en majorité par 4 atomes de carbones.

Les di-aromatiques représentent environ 11%pds de la coupe 370. Les di-aromatiques sans cycle naphthénique sont les plus nombreux, suivis par les di-aromatiques avec un cycle et 2 cycle naphthéniques. La quantité d'aromatiques avec un ou deux cycles naphthéniques est plus faible que les aromatiques sans cycle naphthénique, ces dernières pouvant plus facilement subir des réactions de craquage thermique par rupture de liaison C-C endocyclique.

Les tri-aromatiques sont constitués de 14 à 23 atomes de carbones au total et représentent une faible part (environ 3%pds). Comme pour les mono-aromatiques, les di-aromatiques avec des cycles naphthéniques sont moins nombreux car plus réactifs.

Concernant l'effet du dopant, les distributions sont légèrement décalées vers les faibles nombres de carbones, en accord avec plus de produits légers formés pour le catalyseur dopé au fluor (structure de rendement Figure IV-5).

IV.2.2.5. Stabilité des effluents d'hydroconversion (IP 375)

La stabilité des effluents obtenus avec les catalyseurs Na-NiMo, NiMo et F-NiMo a été déterminée par mesure de la masse de sédiments après filtration à chaud (IP 375). Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-9 ci-dessous :

Tableau IV-9 : Influence du dopant sur le pourcentage de sédiments à 430°C.

Catalyseur	X _{AsC7} (%pds)	X ₅₂₀₊ (%pds)	Teneur en asphaltènes résiduels	Sédiments dans l'effluent total (%pds)	Sédiments dans la coupe 370 ⁺ (%pds)
Na-NiMo	81	75	2,4 ($\pm 0,3\%$ pds)	0,55 ($\pm 0,04$)	1,99
NiMo	79	80	2,6 ($\pm 0,3\%$ pds)	0,60 ($\pm 0,04$)	1,98
F-NiMo	85	84	1,9 ($\pm 0,3\%$ pds)	0,28 ($\pm 0,03$)	1,02

Les résultats montrent que les effluents obtenus avec le catalyseur F-NiMo ont une teneur en sédiments significativement inférieure (environ 2 fois) à ceux obtenus avec le catalyseur NiMo. Ces différences de stabilité peuvent avoir plusieurs origines :

- la quantité d'asphaltènes résiduels est plus faible pour le catalyseur F-NiMo (1,9%) que dans le cas du catalyseur NiMo (2,6%)
- la composition SARA de l'effluent : les saturés et les asphaltènes ont un effet négatif sur la stabilité tandis que les résines et les aromatiques ont un rôle bénéfique sur la stabilité des effluents [30,31].
- la structure moléculaire des asphaltènes et des maltènes a également une influence. Des espèces péricondensées et très aromatiques auront une tendance

accrue à l'agrégation [32,33,34]. La structure moléculaire des asphaltènes et des maltènes est étudiée par RMN ^{13}C dans le paragraphe suivant.

- la teneur plus faible en hétéroéléments qui diminue la polarité des molécules : d'après Mitra-Kirtley et coll. [35], l'azote est majoritairement présent dans les noyaux aromatiques. Il peut être basique s'il est localisé dans un cycle pyridinique ou neutre dans un pyrrole : l'azote favorise donc la polarisation des cycles aromatiques condensés des asphaltènes par délocalisation des charges, ce qui accroît les interactions intermoléculaires attractives (Mullins, [36]).

Enfin notons que le catalyseur dopé au sodium ne provoque pas de changement significatif de stabilité par rapport au catalyseur NiMo de référence.

Conclusion de l'effet du dopant sur la conversion et la stabilité en régime thermochimique

Les résultats font apparaître une consommation d'hydrogène plus importante pour le catalyseur F-NiMo que pour les catalyseurs NiMo et Na-NiMo. Concernant la conversion des coupes pétrolières, les résultats montrent une diminution de la conversion des coupes 370⁺ (-7%) et 520⁺ (-5%) avec le catalyseur Na-NiMo et une augmentation avec le catalyseur F-NiMo. La conversion CCR et asphaltènes est également améliorée (respectivement +6 et +3%) avec ce dernier catalyseur. L'analyse GC2D de la coupe 370⁺ (essence+gazole) a montré un léger décalage de la distribution des produits vers les nombres de carbones plus faibles pour le catalyseur F-NiMo. Le niveau supérieur d'activité initiale du catalyseur F-NiMo permet de conserver à l'état usé une activité supérieure à celle des catalyseurs Na-NiMo et NiMo et un avancement de la réaction plus important.

Les analyses de stabilité indiquent que le catalyseur F-NiMo produit des effluents qui contiennent environ deux fois moins de sédiments que le catalyseur NiMo. Cette amélioration de la stabilité peut s'expliquer en partie par une quantité moins importante d'asphaltènes résiduels dans l'effluent et une teneur moins élevée en hétéroéléments dans les maltènes et asphaltènes. Le catalyseur Na-NiMo produit autant de sédiments que le catalyseur de référence.

IV.2.3. Effet du dopant sur la structure moléculaire des maltènes et des asphaltènes

Cette partie a pour but d'étudier la taille et la structure moléculaire par analyses en chromatographie à exclusion stérique et RMN ^{13}C des asphaltènes et les maltènes extraits des effluents obtenus avec les catalyseurs NiMo et F-NiMo.

IV.2.3.1. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Le Tableau IV-10 rassemble les masses moléculaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) calculées à partir des chromatogrammes SEC ainsi que l'indice de polydispersité ($PDI=M_w/M_n$). Les résultats montrent que la distribution en masse des asphaltènes est bimodale pour la charge (en accord avec des résultats antérieurs [54-37] avec la même charge Figure IV-7). Cette distribution bimodale est caractéristique de la présence d'asphaltènes associés (de haut poids moléculaire) et d'asphaltènes à l'état moins agrégé (de faible poids moléculaire) [38].

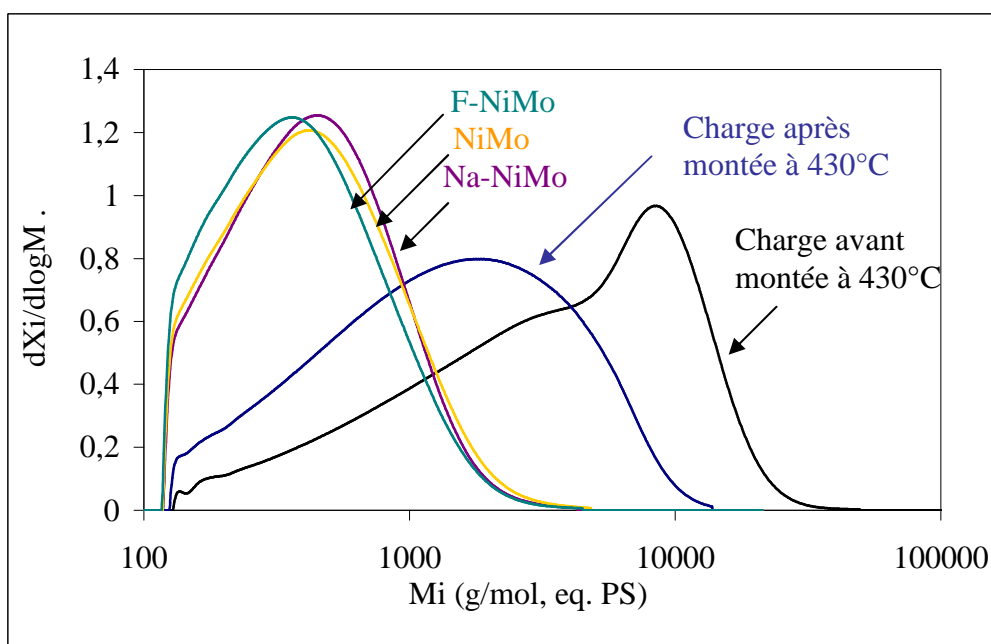


Figure IV-7 : Chromatogrammes SEC des asphaltènes extraits de la charge Safaniya initiale, après montée en température, et convertis après 2 h à 430°C pour les catalyseurs Na-NiMo, NiMo et F-NiMo.

Tableau IV-10 : Effet du dopant sur les masses moléculaires en poids (M_w), en nombre (M_n) et l'index de polydispersité (PDI) pour les asphaltènes après 2 h de conversion à 430°C

Catalyseur	X _{asph} (%pds)	X _{520⁺} (%pds)	M_w (eq. PS, g/mol)	M_n (eq PS, g/mol)	PDI
-	-*	-*	5819	1823	3,2
NiMo	0**	0**	2239	863	2,6
Na-NiMo	81	75	606	409	1,5
NiMo	79	80	623	406	1,5
F-NiMo	85	84	563	377	1,5

* : Charge avant chauffage à 430°C

** : Charge après chauffage à 430°C

PDI = indice de polydispersité

L'indice de polydispersité (PDI) des asphaltènes initialement égal à 3,2 dans la charge, diminue à 2,6 après montée à 430°C et atteint 1,5 après 2h de conversion à 430°C. Cela indique que la diversité moléculaire des asphaltènes diminue et que les structures convergent vers une structure commune lorsque la conversion augmente.

Concernant l'effet du dopant, les profils sont très proches. Les masses moléculaires des asphaltènes obtenus avec les différents catalyseurs sont voisines (entre 563 et 623 g/mol), légèrement inférieure (563 g/mol) pour le catalyseur dopé au fluor. Ce léger décalage peut être mis en perspective avec la conversion supérieure ($X_{\text{Asph}}=85\%$ contre environ $X_{\text{Asph}}=80\%$ pour Na-NiMo et NiMo).

Enfin, remarquons que ces valeurs de masses moléculaires sont du même ordre de grandeur de celles trouvées par Gauthier et coll. [39] (492 g/mol) pour un taux de conversion du résidu 540⁺ (et non 520⁺) de 85% (donc pour un X520⁺ légèrement supérieur).

IV.2.3.2. Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN ¹³C)

Dans cette partie, les asphaltènes et maltènes de la charge avant et après montée à 430°C et issus des différents effluents sont analysés par RMN ¹³C.

Analyse de la charge

Le Tableau IV-11 ci dessous présente les résultats d'analyse des asphaltènes, maltènes et résines de la charge RSV avant et après montée à 430°C.

Tableau IV-11 : Analyse RMN ¹³C de différentes familles de molécules extraites de la charge (valeurs normalisées entre parenthèses)

Famille de molécules	Carbones aromatiques (%pds)					Carbones aliphatiques (%pds)			
	C_{aro} (±2)	C_q (±2)	C_{qcond} (±2)	C_{qsub} (±2)	CH (±2,8)	C_{sat} (±2)	CH (±2,8)	CH₂ (±3,4)	CH₃ (±2,8)
Asphaltènes*	49	40 (81)	18 (45)	22 (55)	10 (19)	51	8 (15)	33 (65)	10(20)
Asphaltènes**	66	52 (79)	26 (51)	26 (49)	14 (21)	34	5 (14)	25 (71)	5 (15)
Résines*	40	27 (69)	11 (40)	16 (60)	13 (31)	60	11 (19)	39 (65)	10 (16)
Résines**	49	35 (70)	16 (46)	19 (54)	15 (30)	51	10 (19)	33 (65)	8 (16)
Maltènes*	27	19 (69)	6 (34)	12 (66)	9 (31)	73	12 (17)	49 (67)	12 (16)
Maltènes**	33	22 (67)	9 (40)	13 (60)	11 (33)	67	12 (17)	47 (70)	9 (13)

* : avant montée à 430°C

** : après montée à 430°C

Si on se penche sur les caractéristiques SARA de la charge initiale, on retrouve que l'aromaticité (%C_{aro}) augmente régulièrement avec la polarité de la famille considérée. Cette augmentation est notamment due aux carbones aromatiques quaternaires (substitués et

condensés). Les Cq des maltènes, résines et asphaltènes ne montrent pas la même répartition $C_{q_{cond}}/C_{q_{sub}}$: la famille la moins polaire (maltènes) ayant un caractère plus substitué (66% de $C_{q_{sub}}$ en relatif) et moins condensé (34% de $C_{q_{cond}}$) que la famille la plus polaire (asphaltènes) avec 55% de $C_{q_{sub}}$ et 45% de $C_{q_{cond}}$ en relatif. La structure des résines est intermédiaire entre celles des maltènes et des asphaltènes. De plus, la longueur des chaînes alkyles est supérieure pour les familles les moins polaires : le rapport CH_2/CH_3 croît des asphaltènes ($CH_2/CH_3=3,3$), aux résines ($CH_2/CH_3=3,9$) jusqu'aux maltènes ($CH_2/CH_3=4,1$).

Pour les résines et les maltènes, les C_{aro} sont constitués à 69% par des carbones quaternaires, tandis que les asphaltènes en possèdent 81% en relatif en accord avec le caractère plus condensées et substituées de ces derniers.

Effet de la montée à 430°C

Après la montée en température (réalisée sans agitation), et malgré une conversion nulle, on peut observer que la structure moléculaire des Asphaltènes évolue : la fraction de C_{aro} passe ainsi de 49 à 66%. Les différents types de carbones saturés (CH , CH_2 , CH_3) sont tous en diminution, avec l'augmentation en parallèle de la fraction des carbones aromatiques (CH , $C_{q_{cond}}$ et $C_{q_{sub}}$). Le calcul du rapport CH_2/CH_3 entre la charge avant et après montée à 430°C montre une augmentation de ce rapport de 3,3 à 5. De plus, le pourcentage de CH_{aro} augmente. Ces deux derniers indicateurs traduisent des réactions de **désalkylation** des chaînes aliphatiques par coupure de type $C_{alkyl}-C_{aryl}$. Le type de coupure au ras du cycle aromatique ($C_{aro}-C_{ali}$ ou $C_{aryl}-C_{alkyl}$) est cohérent avec les études de Javanmardian et coll. et de Safarik et coll. [40-41] sur la décomposition thermochimique des n-alkylaromatiques polycycliques où la coupure de la chaîne alkyl par mécanisme radicalaire a lieu en position $C_{aryl}-C_{alkyl}$. Les réactions de désalkylation qui ont pour effet de diminuer les CH_2 et CH_3 et d'augmenter les CH_{aro} , provoquent aussi une augmentation des Cq par effet de concentration. Enfin, il semble que les **réactions de condensation** aient également lieu dans les premiers instants du test, à haute température : on observe en effet une augmentation significative des $C_{q_{cond}}$ (+8%) et des $C_{q_{sub}}$ (+4%). Cette réaction devrait faire diminuer les CH_{aro} mais ceux-ci pourraient être compensés par les réactions de désalkylation qui ont lieu en parallèle. Il s'agit donc de réactions essentiellement thermiques, ce qui est cohérent avec la température élevée et l'absence d'agitation du milieu réactionnel pendant cette période de chauffage empêchant l'apport en hydrogène. La température à laquelle sont promues les réactions de craquage thermique varie selon la charge et les études. D'après Bartholdy et coll. [42], celles-ci commencent entre 370 et 390°C, et au delà de 400°C pour Gray et coll. [43]. Pour d'autres

auteurs [44,45,46], le craquage thermique est dominant au delà de 420°C. Dans notre cas, les réactions radicalaires peuvent donc avoir lieu majoritairement lors des dix dernières minutes de chauffe pendant lesquelles la température est comprise entre 400 et 430°C.

Concernant les résines et les maltènes, la montée en température provoque les mêmes effets sur leur structure que pour les asphaltènes.

Influence du catalyseur sur la structure moléculaire

Dans cette section sont présentés les résultats d'analyse RMN ^{13}C de l'influence du catalyseur sur la structure des asphaltènes et des maltènes obtenus à haute température (430°C) pour un temps de réaction de 2h.

La séparation des maltènes en [saturés+aromatiques+résines] n'a pas pu être effectuée en raison du caractère trop instable des maltènes. Après l'étape de désasphaltage (une fois refroidis et après bilan matière), les maltènes doivent être resolubilisés dans l'heptane pour être injectés et séparés en chromatographie liquide. Or dans notre cas de figure, les maltènes ne sont plus solubles (ou partiellement), même à chaud du fait de leur fort niveau d'aromaticité. En conséquence, l'analyse des résines n'est pas proposée dans ce chapitre mais le sera dans celui traitant de l'effet du dopant à plus basse température (390°C).

Famille des asphaltènes

Les résultats d'analyse ^{13}C RMN des asphaltènes extraits de la coupe 370⁺ sont présentés dans les Tableau IV-12, Figure IV-8 et Figure IV-9 ci-dessous :

Tableau IV-12 : Analyse ^{13}C RMN des asphaltènes obtenus en régime thermochimique (430°C) : comparatif entre les catalyseurs NiMo, F-NiMo et Na-NiMo (valeurs normalisées entre parenthèses)

Catalyseur	X _{asph} (%pds)	X _{520⁺} (%pds)*	Carbones aromatiques (%pds)					Carbones saturés (%pds)			
			C _{aro} (±2)	C _q (±2)	C _{qcond} (±2)	C _{qsub} (±2)	CH (±2,8)	C _{sat} (±2)	CH (±2,8)	CH ₂ (±3,4)	CH ₃ (±2,8)
NiMo	0*	0*	66	52(79)	26(51)	26(49)	14(21)	34	5(14)	25(71)	5(15)
Na-NiMo	81	75	83	55(67)	32(57)	24(43)	28(33)	17	3(17)	10(58)	4(25)
NiMo	79	80	85	54(63)	30(55)	24(45)	31(37)	15	2(13)	8(52)	5(36)
F-NiMo	85	84	86	56(64)	31(56)	25(44)	31(36)	14	2(12)	7(51)	5(38)

* : charge après montée à 430°C

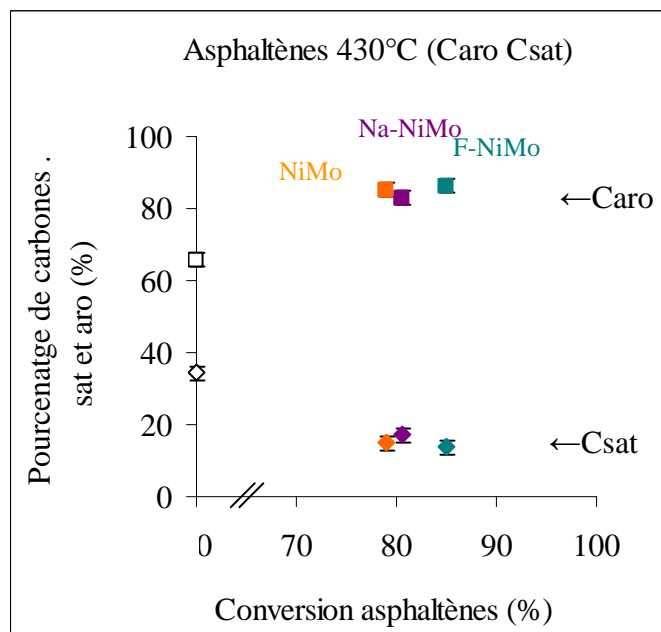


Figure IV-8 : Pourcentage de carbones aromatiques (□) et saturés (◇) des asphaltènes extraits de la charge après montée à 430°C et obtenus après 2h à 430°C avec les catalyseurs Na-NiMo, NiMo et F-NiMo en fonction de la conversion des asphaltènes.

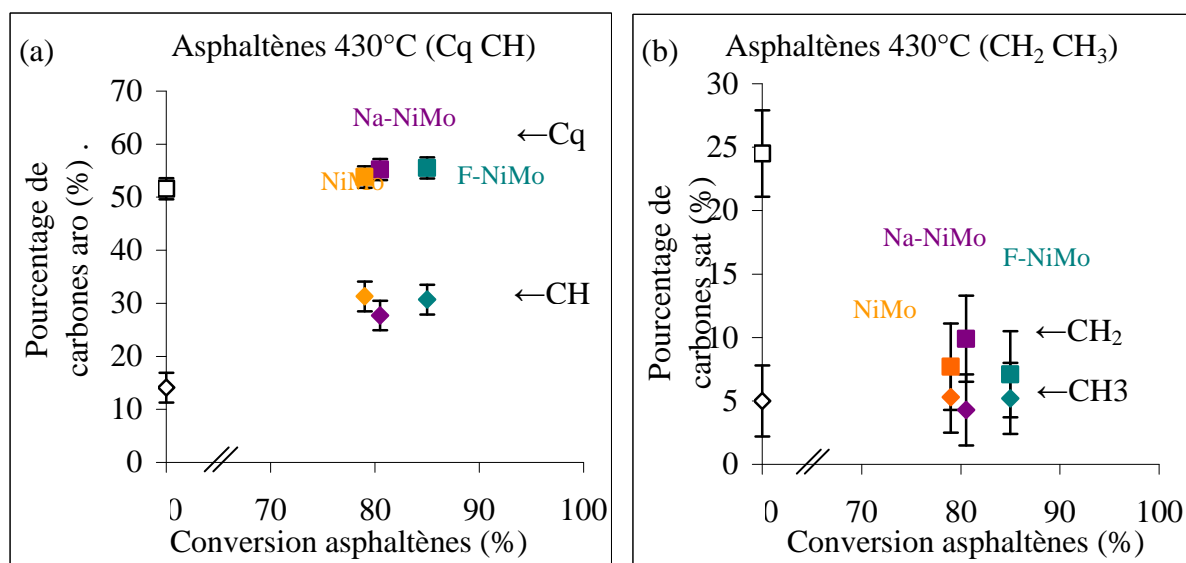


Figure IV-9 : Analyse détaillée de la matrice carbonée des asphaltènes extraits de la charge après montée à 430°C et obtenus après 2h à 430°C avec les catalyseurs Na-NiMo, NiMo et F-NiMo en fonction de la conversion des asphaltènes. (a) teneurs en Cq (□) et CHaro (◇); (b) teneurs en CH₂ (□) et CH₃ (◇)

Concernant l'effet du dopant, les résultats montrent que dans ces conditions de haute température, on n'observe pas de différences significatives sur les structures des asphaltènes résiduels entre les catalyseurs testés en tenant compte de l'incertitude de 2%. Rappelons toutefois que le catalyseur F-NiMo permet d'atteindre une meilleure conversion des asphaltènes que les catalyseurs NiMo et Na-NiMo.

En conclusion, le catalyseur F-NiMo permet d'augmenter la conversion des asphaltènes sans augmentation significative de leur aromaticité, et ne s'inscrit donc pas dans la tendance habituellement observée dans la littérature entre conversion As et aromaticité [47,48,77].

Famille des maltènes

Les résultats sont regroupés dans le Tableau IV-13 et les Figure IV-10 Figure IV-11 ci-dessous :

Tableau IV-13 : Analyse de la structure moléculaire des maltènes obtenus en régime thermochimique (430°C) : comparatif entre le catalyseur de référence et les catalyseurs dopés au sodium et au fluor (valeurs normalisées entre parenthèses)

Catalyseur	X _{asph} (%pds)	X ₅₂₀₊ (%pds)	Carbones aromatiques (%pds)					Carbones saturés (%pds)			
			C _{aro} (±2)	C _q (±2)	C _{q_{cond}} (±2)	C _{q_{sub}} (±2)	CH (±2,8)	C _{sat} (±2)	CH (±2,8)	CH ₂ (±3,4)	CH ₃ (±2,8)
NiMo	0*	0*	33	22(67)	9(40)	13(60)	11(33)	67	12(17)	47(70)	9(13)
Na-NiMo	81	75	54	34(63)	17(50)	17(50)	20(37)	46	7(16)	32(69)	7(16)
NiMo	79	80	52	29(56)	12(40)	18(60)	23(44)	48	6(13)	33(69)	9(18)
F-NiMo	85	84	57	31(55)	13(41)	18(59)	26(45)	43	5(12)	30(69)	8(19)

* : charge après montée à 430°C

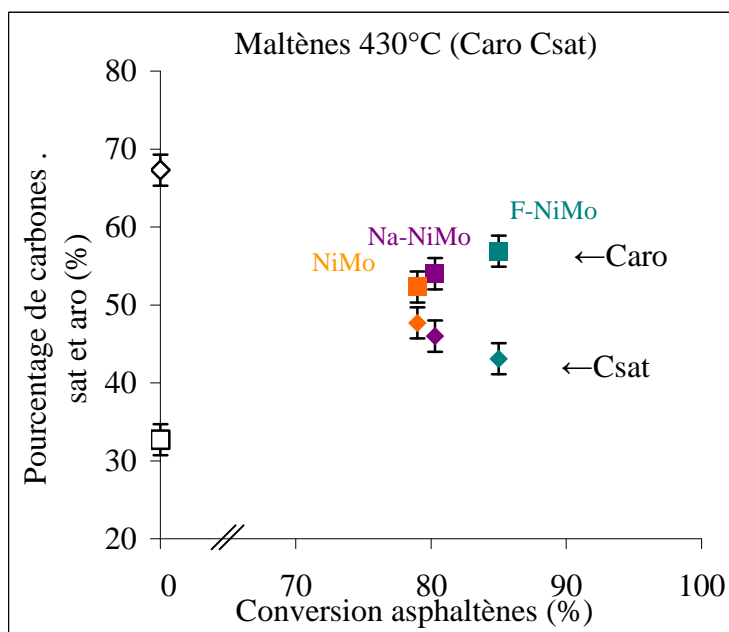


Figure IV-10 : Pourcentage de carbones aromatiques (□) et saturés (◇) des maltènes extraits de la charge après montée à 430°C et après 2h à 430°C avec les catalyseurs Na-NiMo, NiMo et F-NiMo en fonction de la conversion des asphaltènes.

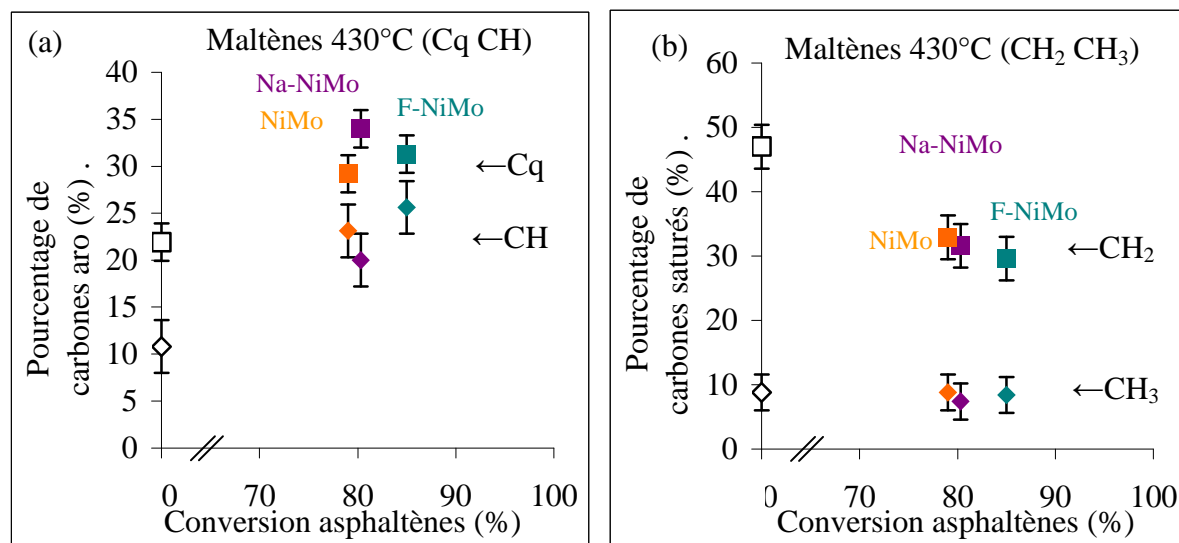


Figure IV-11 : Analyse détaillée de la matrice carbonée des maltènes de la charge après montée à 430°C et obtenus après 2h à 430°C avec les catalyseurs Na-NiMo, NiMo et F-NiMo en fonction de la conversion des asphaltènes. (a) teneurs en Cq (□) et CHaro (◇); (b) teneurs en CH₂ (□) et CH₃ (◇).

Concernant l'effet du dopant, le catalyseur F-NiMo produit légèrement plus de C_{aro} (57%) que les catalyseurs NiMo et Na-NiMo (respectivement 52 et 54%). Ce résultat est en accord avec le schéma réactionnel qui contient la transformation des asphaltènes en maltènes qui sont ainsi enrichis en C_{aro}.

IV.2.3.3. Résultats de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

Les essais menés à température ambiante ont été réalisés sur les asphaltènes dilués dans leurs maltènes, pour les effluents obtenus avec les catalyseurs NiMo et F-NiMo (Tableau IV-14). En raison de l'incertitude expérimentale sur la représentation graphique de $1/M_{app}$ en fonction de C (Figure VIII-17, annexe 5), utilisée pour la détermination de A_2 et M_w , les valeurs de A_2 et M_w pour le catalyseur F-NiMo ne sont pas présentées.

Tableau IV-14 : Coefficients du viriel, rayon de giration et masse moléculaire moyenne des asphaltènes en solution dans leurs maltènes correspondants.

Catalyseur	A_2 (mol.cm ³ .g ⁻²)	R_g (Å)*	M_w (g.mol ⁻¹)
NiMo	-12	38	68000
F-NiMo	n.d.	38	n.d.

n.d. : non déterminé

Le second coefficient du viriel A_2 , qui traduit les interactions entre clusters d'asphaltènes, est négatif pour le catalyseur NiMo. Il indique donc des interactions globalement de nature **attractives**, ce qui est cohérent avec des interactions à courtes distance de type π - π entre les structures très aromatiques trouvées au paragraphe IV.2.3.2 par RMN ^{13}C .

Le rayon de giration des clusters d'asphaltènes R_g égal à 38 Å ne montre pas d'écart entre les deux catalyseurs en accord avec la SEC (tableau IV-12) et la spectroscopie UV (tableau VI-5). La masse moléculaire des clusters est égale à 68000 g/mol pour NiMo. Ces valeurs absolues de R_g et M_w sont supérieures à celle déterminées au chapitre VI ($R_h=9$ Å et de $M_w=1680$ g/mol, tableau VI-5). Il est toutefois délicat de comparer directement ces valeurs absolues étant donné les différences importantes entre les deux techniques d'analyse en termes de conditions opératoires et d'exploitation des données brutes. La concentration en asphaltènes est au moins 7 fois plus importante pour les mesures de SAXS ($1 < C_{\text{asph}} < 5$ g/L) que pour les mesures de diffusion du chapitre VI ($C_{\text{asph}}=150$ mg/L). Or les résultats de la littérature indiquent que la concentration critique au-delà de laquelle les asphaltènes s'autoassocient en nano-agrégats (CNAC ou Critical Nano-Aggregate Concentration) se situe entre 50 et 800 mg/L et que la formation des clusters débute vers 3 g/L (voir paragraphe I.3.1.2. de l'étude bibliographique). Les mesures de spectroscopie UV sont vraisemblablement effectuées sur des nano-agrégats, alors que les mesures de SAXS le sont sur des clusters (agrégation de plusieurs nano-agrégats).

Ces valeurs de masse moléculaire et de rayon de giration obtenues par SAXS sont cohérentes avec des valeurs trouvées par Fenistein et coll. [49] également par SAXS pour des asphaltènes Safaniya en solution dans le toluène (entre 33Å / 24000 g/mol et 44Å / 55000 g/mol). De même, Roux et coll [50] et Gawrys et coll [51] proposent une masse moléculaire de 54600 g/mol et un rayon de giration proche de 45Å pour des asphaltènes du même brut (Safaniya) mesuré par SANS (Small-Angle Neutron Scattering) à 73°C dans du toluène à la même concentration que dans notre étude (1% pds).

Signalons que les résultats de SAXS présentés ici sont originaux de par le type de solvant plus représentatif de l'environnement des asphaltènes en condition d'hydroconversion.

Conclusion de la partie effet du dopant sur la structure moléculaire

Les analyses par SEC ont montré une diminution de la masse moléculaire de 5819 à 623 g/mol (soit quasiment un facteur 10) entre les asphaltènes de la charge avant montrée en T et ceux convertis après 2h en présence du catalyseur NiMo. L'indice de polydispersité diminue également, traduisant la convergence de structure lorsque la conversion augmente. Le catalyseur n'a pas d'impact significatif sur la taille et la masse moléculaire des molécules dans nos conditions. L'analyse des asphaltènes et maltènes par RMN ¹³C n'a pas non plus montré d'effet du dopant sur la structure des asphaltènes résiduels obtenus après 2h à 430°C, malgré une conversion plus importante pour le catalyseur dopé au F. Les analyses par SAXS des asphaltènes dilués dans leur matrice maltènes ont montré des interactions de nature attractives ce qui est cohérent avec leur structure très condensée. Les rayons de giration et masses moléculaires des clusters sont de l'ordre de 38 Å et de 50000 g/mol.

IV.2.4. Conclusion sur l'influence du dopant

Les caractérisations par analyse élémentaire des catalyseurs usés ont fait apparaître un cokage moins important pour le catalyseur dopé au sodium (-2,6% de carbone) avec un rapport H/C supérieur, indiquant un coke plus «mou» généré par des réactions de condensation moins avancées. La désactivation moins importante du catalyseur dopé au sodium observée lors des tests HSC sur molécules modèles peut donc s'expliquer par une formation de coke moins importante grâce à une acidité de Brønsted neutralisée, comme l'attestent les résultats en spectroscopie infrarouge et le test d'isomérisation du cyclohexane. Les analyses élémentaires montrent une teneur en azote en retrait pour le catalyseur usé dopé au Na, ce qui est cohérent avec les résultats de Knözinger [52] qui indiquent que l'adsorption d'espèces carbonées (polaires et/ou basiques) de type porphyrines est défavorisée par la neutralisation des sites acides.

Le gain d'activité hydrogénante du catalyseur F-NiMo à l'état neuf est encore significatif à l'état usé (constante de vitesse d'hydrogénation deux fois supérieure). Cette meilleure activité hydrogénante est également visible pour les tests sur charge réelle, mais dans une moindre mesure (+7% par rapport à NiMo). Toutefois, cette consommation d'hydrogène supérieure affecte peu le rapport H/C du coke déposé sur le catalyseur. L'analyse élémentaire CHNS des différentes coupes n'a pas montré de différence dans la qualité des produits d'un catalyseur à l'autre à cette température. On constate également que le catalyseur F-NiMo a tendance à améliorer la conversion des asphaltènes et du carbone Conradson. Le catalyseur le moins actif (Na-NiMo) forme moins de produits légers et la conversion du résidu est inférieure à celle du catalyseur le plus actif (F-NiMo) (Tableau IV-6 et Figure IV-5). Il

semble donc que les différences en termes de consommation d'hydrogène se retrouvent dans la répartition en quantité des produits plutôt que dans leur qualité.

La stabilité des effluents est améliorée dans le cas du catalyseur au fluor, résultat que nous avons relié à la teneur en asphaltènes résiduels plus faible dans ce cas (IV.2.2.5). Il n'a pas été possible de déterminer la teneur en résines en raison du caractère instable des maltènes empêchant la séparation SAR. Leur participation dans les différences de stabilité n'est pas à exclure. La caractérisation par ^{13}C RMN n'a pas montré de différence significative dans les structures moléculaires permettant d'expliquer la différence de sédiments. Les résultats indiquent des structures très condensées, en accord qualitatif avec les analyses par SAXS qui indiquent des interactions attractives entre les clusters d'asphaltènes.

IV.3. Impact de la conversion du résidu et des asphaltènes sur le cokage, la stabilité, et la structure moléculaire des effluents

Après avoir étudié l'impact du dopant sur le cokage, la stabilité, la conversion et la structure des molécules, la partie qui suit rentre plus en détail dans la compréhension des évolutions structurales des effluents (asphaltènes, maltènes, résines) en fonction de la conversion. Une série de tests à différents temps de réaction (36 min, 1 h 12 et 2 h) ont été réalisés avec le catalyseur de référence NiMo, dans le but de suivre les évolutions texturales du catalyseur usé, l'apparition du phénomène d'instabilité et de caractériser en parallèle la structure des effluents (asphaltènes, résines, maltènes).

IV.3.1. Effet du dépôt de carbone sur la texture et l'activité du catalyseur

Le Tableau IV-15 présente les résultats d'analyse élémentaire du catalyseur de référence usé à différents temps de réaction.

Tableau IV-15 : Analyse élémentaire du catalyseur de référence usé à différents temps de réaction à 430°C

temps de réaction (h)	C (%pds) ±0,38	H (%pds) ±0,10	N (%pds) ±0,21	S (%pds) ±0,24	rapport molaire H/C
-*	0	0,6	0	5,09	-
0**	11,5	1,8	0,2	4,2	1,25
0 h 36	15,5	1,8	0,4	4,1	0,93
1 h 12	18,0	1,8	0,5	3,9	0,80
2 h 00	19,5	1,8	0,5	3,6	0,74

* : analyse du catalyseur neuf sulfuré

** : temps de réaction 0 : correspond au moment où le réacteur atteint sa température de consigne de 430°C.

On observe dans le Tableau IV-15 que dès la fin de la montée en température (après 30min de chauffe), le catalyseur contient déjà 11,5%pds de coke. Le cokage a donc lieu dès les premiers instants du test catalytique, ce résultat est en accord avec les travaux de la littérature qui indiquent un dépôt de coke rapide lors de l'hydroconversion de charges lourdes [53-60]. Dans nos conditions opératoires en système fermé (hormis l'apport en hydrogène), la charge reste en contact avec le catalyseur, et son pouvoir ou potentiel cokant diminue avec le temps de contact comme l'a montré Gualda [53]. En conséquence, le cokage survient essentiellement au début du test lorsque la charge est riche en asphaltènes (précurseurs de coke) avec un potentiel cokant élevé.

Gualda [53] a observé une diminution du taux de coke à la surface du catalyseur lorsque le temps de réaction augmente. On peut expliquer cette différence avec les résultats de notre étude par un rapport $m_{\text{catalyseur}}/m_{\text{charge}}$ égal à 0,4 dans l'étude de Gualda contre 0,17 dans cette étude. D'autre part, la charge utilisée par Gualda est un résidu atmosphérique moins riche en CCR (15,5%pds) et asphaltènes (7,2%pds) que dans notre étude (respectivement 20,14%pds et 12,4%pds), donc ayant un potentiel cokant moins important. Martinez et coll. [61] ont également remarqué que le cokage pouvait être un phénomène réversible à cause de l'épuisement du potentiel cokant de la charge, dans les limites définies par les équilibres thermodynamiques et la cinétique d'hydrogénation des précurseurs de coke au cours du test.

Le taux de C ne cesse de croître pour atteindre 19,5%pds après 2 h de réaction. En revanche, la teneur en hydrogène reste stable (1,8%pds), ce qui a pour effet de diminuer à 0,74 le rapport H/C du coke formé. Les rapports H/C obtenus diminuent de 1,25 à 0,74. Le coke se formant à la surface du catalyseur a donc un caractère aromatique croissant. D'après le Tableau IV-16, ces rapports H/C peuvent être mis en perspective avec des structures benzyl naphthalène (H/C=1,21), tétrahydrophénanthère (H/C=1,00), naphthalène (H/C=0,80) et phénanthrène/anthracène (H/C=0,71).

Tableau IV-16 : Rapports H/C de quelques composés polyaromatiques [62]

Composés	Formule brute	H/C
α -benzyl naphthalène	$\alpha(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)\text{-C}_{10}\text{H}_7$	1,21
β -benzyl naphthalène	$\beta\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_7$	1,21
tétrahydrophénanthère	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$	1,00
naphthalène	C_{10}H_8	0,80
phénanthrène	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	0,71
anthracène	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	0,71
chrysène	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	0,67
pyrène	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	0,63
perylène	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	0,60
coronène	$\text{C}_{24}\text{H}_{12}$	0,50

Les travaux de la littérature qui reportent de telles teneurs en coke sur un catalyseur usé sont plutôt rares. Richardson et coll [63] ont étudié en réacteur autoclave le cokage d'un catalyseur NiMo/Al₂O₃ pour un bitume (55% de 524⁺). A 430°C, ils ont atteint des teneurs en coke de 17,5% sous une pression d'hydrogène de 8,3 MPa.

Le Tableau IV-17 et la Figure IV-13 ci-dessous présentent les résultats d'analyse par porosimétrie mercure pour le catalyseur NiMo en fonction du temps de réaction :

Tableau IV-17 : Analyse texturale du catalyseur NiMo de référence usé à différents temps de réaction

État d'usure du catalyseur	C (%pds)	V _{total} (mL/g)	V _{méso} (mL/g) $\varnothing_{\text{moyen}}=250\text{Å}$	V _{macro} (mL/g)	Densité de grain (g/mL)
Neuf	0	0,59	0,41	0,18	0,669
0 h 00*	12,5	0,37	0,23	0,14	1,309
0 h 36	15,5	0,27	0,14	0,13	1,361
1 h 12	18	0,21	0,09	0,12	1,399
2 h 00	19,5	0,18	0,06	0,12	1,447

* : temps de réaction 0 lorsque le réacteur atteint 430°C

Après la montée en température ($t_r=0$), on constate que le taux de coke atteint 11,5% pds et que le volume poreux total du catalyseur est quasiment divisé par 2. Cette baisse concerne essentiellement le volume mésoporeux qui passe de 0,59 mL/g à 0,37 mL/g (Tableau IV-17).

La diminution du volume poreux total se poursuit jusqu'à atteindre 0,18 mL/g soit une diminution d'un facteur 3 par rapport au volume poreux initial. Après 2 h de réaction, le volume restant est macroporeux à 66% pour 30% sur le catalyseur frais. La densité de grain augmente lorsque le catalyseur est coké, ceci traduit l'augmentation de la quantité de matière pour un même volume apparent.

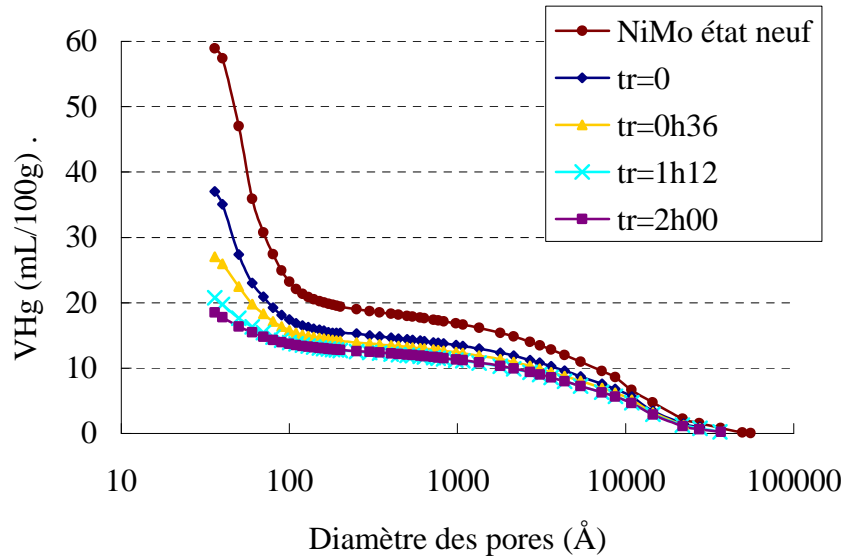


Figure IV-12 : Evolution du volume poreux cumulé (déterminé par porosimétrie Hg) pour le catalyseur de référence à différents temps de contact (T=430°C, P=14,5 MPa)

La diminution du volume mésoporeux est clairement mise en évidence sur la Figure IV-12 ci-dessus. On remarque également que la diminution du volume poreux total est principalement le fait de la diminution du volume mésoporeux (Figure IV-13). Celui-ci subit une baisse de 85% par rapport à son niveau initial contre 33% pour le volume macroporeux.

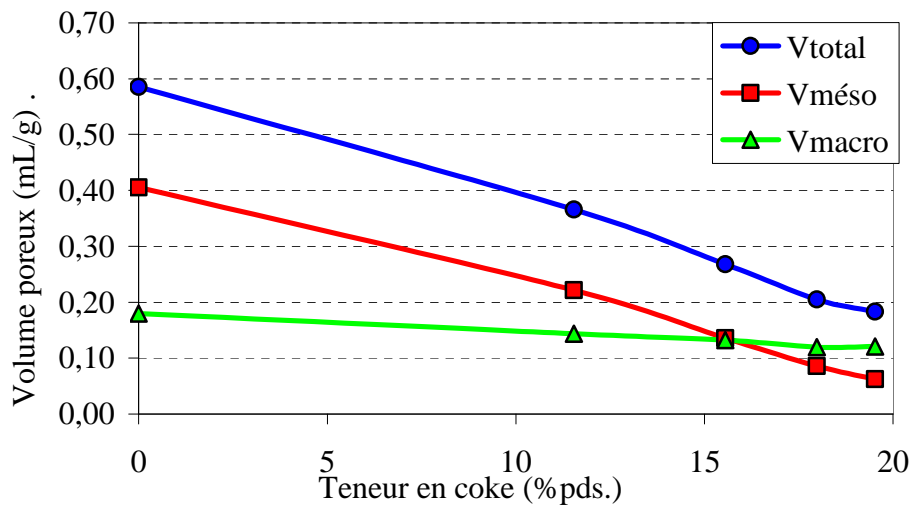


Figure IV-13 : Evolution des volumes méso et macroporeux en fonction de la teneur en coke

La diminution du volume poreux peut avoir deux origines: d'une part le remplissage progressif des pores par le coke ou le bouchage de l'entrée des pores (ou en «bouche de pore») ce qui provoque une diminution brutale de la porosité accessible. Nous quantifierons ces deux phénomènes au prochain paragraphe. La dérivée du volume poreux total en fonction du diamètre des pores (Figure IV-14 ci-dessous) nous permet d'avoir accès la distribution en taille de pore.

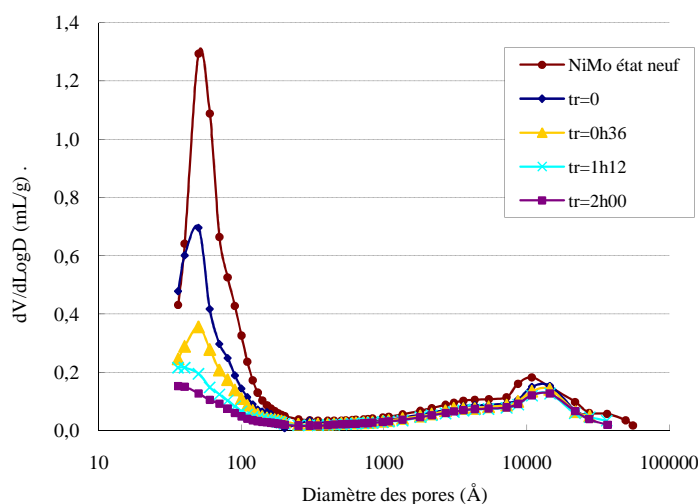


Figure IV-14 : Distribution de la taille des pores du catalyseur de référence à différents temps de contact en régime thermochimique

Sur la Figure IV-14, on peut donc observer qu'à l'état neuf, le catalyseur comporte majoritairement deux types de pores : des mésopores dont la taille moyenne est voisine de 50 Å, et des macropores de taille moyenne proche de 11000 Å. On peut aussi remarquer la quasi absence de porosité entre les deux domaines méso et macroporeux.

Lorsque le temps de réaction augmente, on peut observer un décalage de la taille des mésopores vers des valeurs plus faibles révélant un dépôt au moins en partie par recouvrement de la surface. Après 2 h de réaction, les pores qui développent le plus de volume mésoporeux ont une taille de 36 Å (soit une diminution de 14 Å par rapport au catalyseur neuf) tandis que les macropores se semblent pas affectés. En parallèle, on remarque que les valeurs de densité du catalyseur (Tableau IV-17) augmentent avec les dépôts de coke, ce qui paraît cohérent.

IV.3.1.1. Détermination de la densité de coke formé

Dans ce paragraphe, la densité du coke formé sur les catalyseurs usés à 430°C est évaluée à partir de la densité structurale (déterminée par picnométrie à l'He) et de la teneur en coke en reprenant la méthodologie proposée par Gualda [53] présentée en Annexe 2, et qui mène à l'équation suivante :

$$\frac{1}{DS} = \frac{1}{DS_0} + \left(\frac{1}{ds_{\text{coke}}} - \frac{1}{DS_0} \right) \cdot C \quad (1)$$

avec : ds_{coke} : densité du coke

DS : densité structurale du catalyseur usé

DS_0 : densité structurale du catalyseur frais (3,39g/mL)

La représentation de l'inverse de la densité structurale du catalyseur coké permet de déterminer graphiquement la même valeur de la densité structurale du coke ds_{coke} . La Figure IV-15 représente l'inverse de la densité structurale du catalyseur en fonction du taux de coke qui s'exprime comme une fonction affine. Nous observons une bonne corrélation entre la décroissance de la densité structurale et l'augmentation du taux de coke. Ceci s'explique par l'ajout à un volume de matière dense (constitué d'alumine et de sulfures de métaux) d'un volume de matière moins dense (majoritairement du carbone).

La densité de coke formé sur les catalyseurs usés semble donc indépendante du taux de déposition dans la plage 0-20% pds. La densité de coke est de 1,31 g/cm³. La contribution de l'hydrogène dans la masse volumique étant faible, la diminution du rapport H/C (de 0,85 à 0,51) (Tableau IV-15) n'est pas incompatible avec une densité constante.

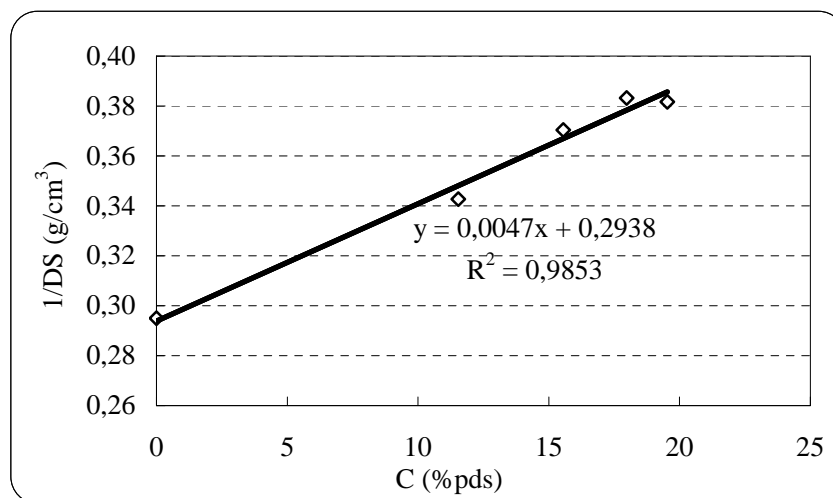


Figure IV-15 : Détermination de la densité de coke des catalyseur usés à 430°C

Cette valeur de densité du coke est légèrement supérieure à celles obtenues par Gualda [53] dans son étude sur le cokage des catalyseurs en hydrotraitement de résidu atmosphérique. ($d_{s_{\text{coke}}}=1,15 \text{ g/cm}^3$ constante sur la plage 4-14%pds). Cette valeur un peu plus faible que celle déterminée dans notre cas s'explique probablement par les conditions moins sévères du procédé d'hydrotraitement (380°C, 8 MPa) et la nature de la charge qui conduisent à la formation de coke moins dense. Espinat [64], dans une étude sur le cokage des catalyseurs de reformage catalytique, observe quant à lui que la densité du coke augmente avec sa teneur (Tableau IV-18). On peut donc conclure que le coke formé dans le cas de l'hydrotraitement ou de l'hydroconversion d'un résidu est différent de celui formé sur les catalyseurs de reformage catalytique, probablement en raison des niveaux thermiques et de pression d'hydrogène différents.

Tableau IV-18 : Variation de la densité du coke en fonction de sa teneur pour des catalyseurs de reforming et d'hydrotraitement

Pourcentage de coke (%pds)	densité de coke $d_{s_{\text{coke}}}$ (g/mL)	Procédé	Auteur
1,63	0,19	Reformage catalytique	Espinat [64]
3,63	0,34		
8,52	0,52		
12,56	1		
22,55	1,29		
27,31	1,27		
de 4 à 14	1,15	Hydrotraitement	Gualda [53]

IV.3.1.2. Etude de la porosité occluse

Le dépôt de coke dans le catalyseur peut se faire par bouchage de l'entrée des pores (rendant inaccessible donc occluse une partie de la porosité) ou par remplissage progressif (recouvrement bidimensionnel). En reprenant la méthodologie développée par Gualda [53] et détaillée en Annexe 2, il est possible de déterminer la proportion de volume occlus, volume accessible et volume occupé par le coke :

$$\frac{\%V_{coke}}{V_o} = \frac{C}{(1-C).ds_{coke}.VTP_o} \quad (2)$$

$$\frac{\%V_{acc}}{V_o} = \frac{VPT}{(1-C).VPT_o} \quad (3)$$

$$\frac{\%V_{occlus}}{V_o} = 1 - \frac{C}{(1-C).ds_{coke}.VTP_o} - \frac{VPT}{(1-C).VPT_o} \quad (4)$$

Avec : VPT_0 : le volume poreux total du catalyseur neuf

VPT : le volume poreux total du catalyseur utilisé

ds_{coke} : la densité du coke

C : le pourcentage massique en carbone

On peut alors déterminer la fraction du volume initial occupée par du coke ou par du vide (accessible ou occlus) dans le catalyseur utilisé (Figure IV-16 et Tableau IV-19).

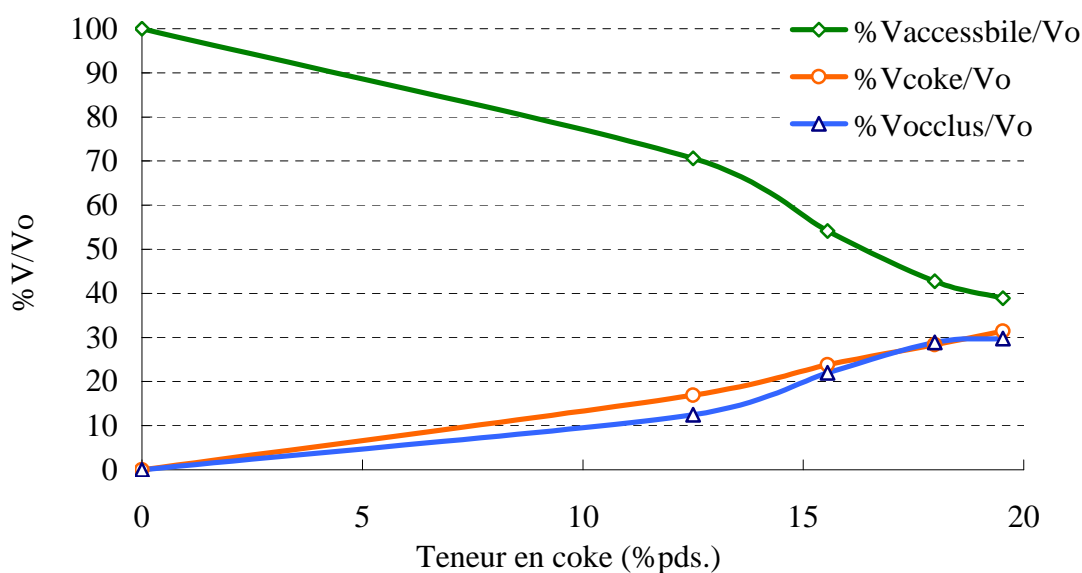


Figure IV-16 : Evolution de la porosité par bouchage et recouvrement en fonction de la teneur en coke du catalyseur de référence.

Tableau IV-19 : Évolution de la porosité par bouchage et recouvrement en fonction de la teneur en coke du catalyseur de référence.

C (%pds)	Vcoke/Vo (%)	Vocclus/Vo (%)	Vacc/Vo (%)
0	0	0	100
12,5	17	13	71
15,5	24	22	54
18	28	29	43
19,5	31	30	39

La diminution du volume poreux accessible varie de manière relativement monotone avec la teneur en coke. Après 2 h de test catalytique, la perte du $V_{\text{accessible}}$ représente 61% du volume poreux initial. Les deux processus (bouchage et recouvrement) interviennent dès le début simultanément, et ont la même contribution aux temps de contacts élevés (ex à après 2h de test : 31% de volume occupé par le coke et 30% de volume poreux occlus. Pour des temps de réaction plus courts (ex 12.5% de coke après 36min de réaction), le processus de recouvrement/bouchage des pores par le coke (17% du volume) semble légèrement prédominant sur l'occlusion ($V_{\text{occlus}}/V_0=13\%$).

- *Caractérisation par adsorption/désorption d'azote*

Les catalyseurs utilisés ont également fait l'objet d'une caractérisation texturale par adsorption-désorption d'azote (Figure IV-17 et Tableau IV-20).

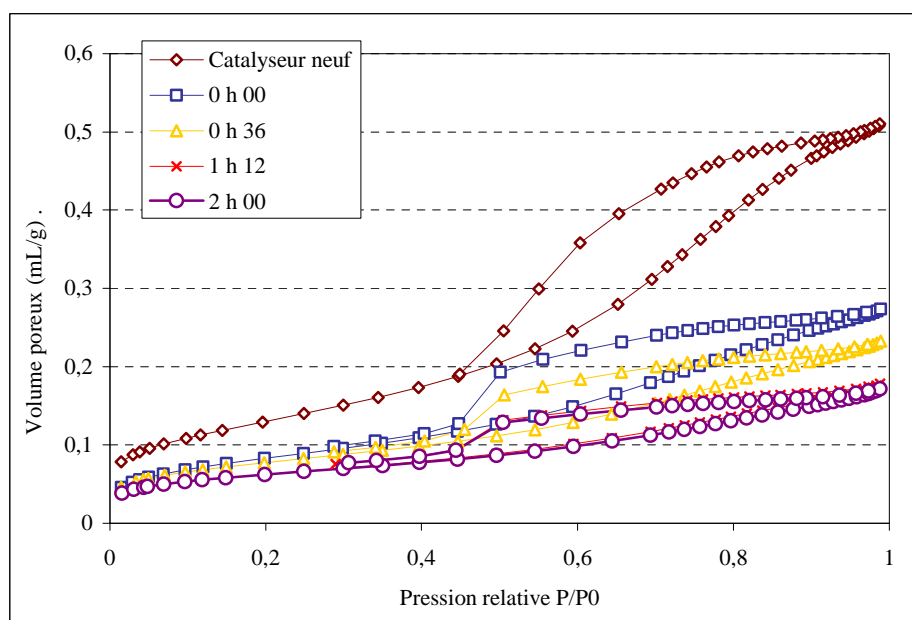


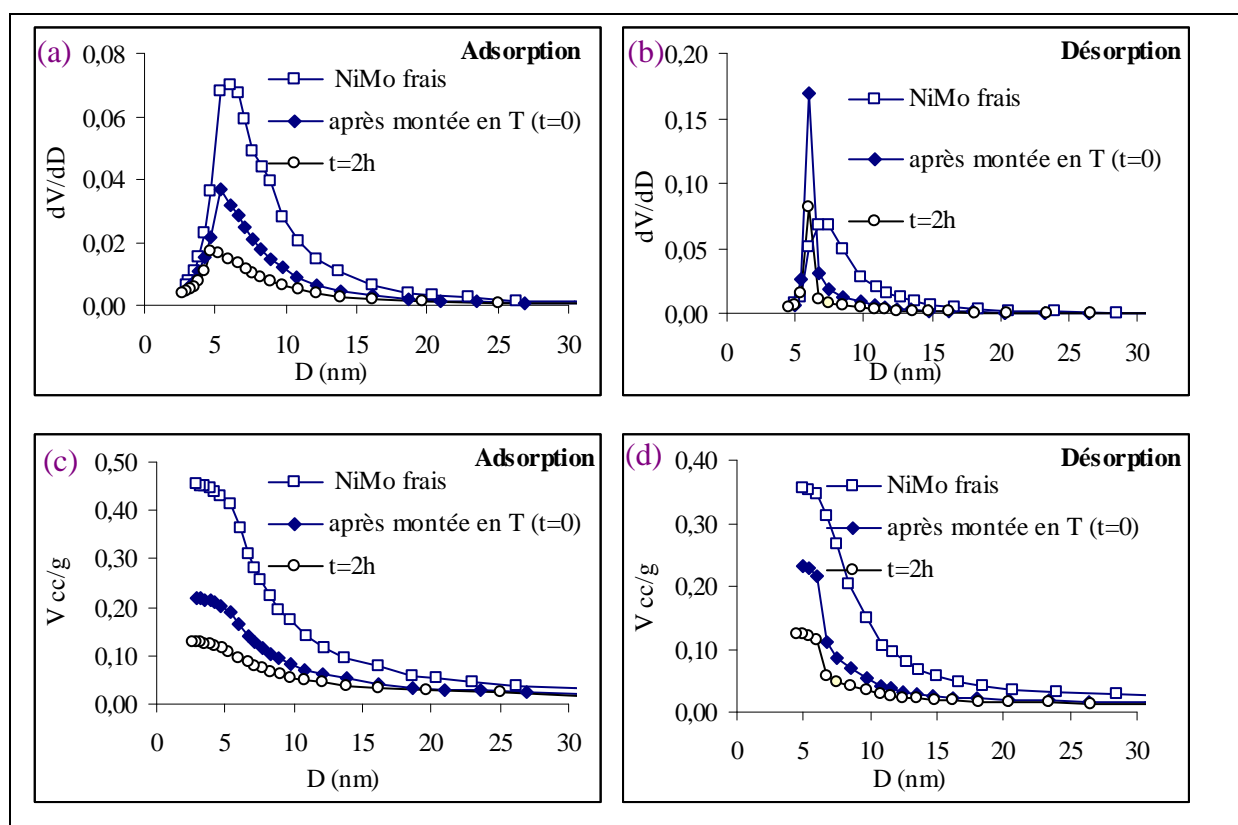
Figure IV-17 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour le catalyseur NiMo pour différents temps de réaction

La Figure IV-17 montre que les isothermes obtenues sont de type IV caractéristiques de solides mésoporeux donnant lieu à un phénomène de condensation capillaire révélé par le cycle d'hystérésis.

Tableau IV-20 : Résultats d'analyse texturale par adsorption-désorption d'azote.

temps réaction (h)	C (%pds)	S_{BET} (m^2/g)	$V_{\text{mésoporeux}}$ (mL/g)
catalyseur neuf	0	305	0,51
0 h 00	12,5	198	0,27
0 h 36	15,5	183	0,23
1 h 12	18	147	0,18
2 h 00	19,5	146	0,17

On observe dans le Tableau IV-20 une diminution régulière de l'aire spécifique, de 305 m^2/g pour le catalyseur frais jusque 146 m^2/g pour le catalyseur utilisé après 2 h 00 de réaction (soit une diminution de 52%). Comme on l'a vu précédemment, cette diminution peut être due à la fois au recouvrement des pores par le coke ou au bouchage de ceux-ci, diminuant ainsi l'aire spécifique accessible. On constate comme précédemment une diminution du volume mésoporeux (-2/3 du volume mésoporeux initial).

**Figure IV-18 : Distribution du volume poreux cumulé en fonction de la taille de pores mesuré par adsorption-désorption d'azote.**

La Figure IV-18 présente les distributions de taille de pores obtenues à partir des isothermes d'adsorption d'azote. On peut observer le décalage des mésopores (Figure IV-18 a) avec le dépôt de carbone de 60 à 53 puis 47 Å de diamètre pour le catalyseur frais, après montée en température, et après 2 h de test. Le volume mésoporeux cumulé est également fortement diminué (respectivement 0,45-0,22-0,13 mL/g Figure IV-18 c). L'analyse de la branche de désorption nous renseigne sur le phénomène de blocage de pores. On peut ainsi observer (Figure IV-18 b) que pour le catalyseur contenant 12,5% de carbone après la montée en température, la désorption de l'azote ne se fait plus que par une gamme très étroite de pores de diamètre 60-70 Å alors que l'accès du liquide à la phase gaz pouvait se faire par des pores compris entre 50 et 120 Å, environ pour le catalyseur frais. Cela montre que le phénomène d'occlusion intervient dès le début à $t_r=0$ (12,5% de Coke et 13% de volume occlus, Tableau IV-19), en limitant l'accès direct aux mésopores de diamètre compris entre 50 et 120 Å. Après 2 h (19,5% C et 30% de volume occlus), cette fenêtre de mésopores qui contrôle le transfert de matière est encore plus réduite réduite à 60 Å sur les catalyseurs usés.

Le rapprochement de ces résultats avec la taille des nano agrégats d'asphaltènes (résultats du chapitre VI) montre que les asphaltènes de la charge (nano agrégats de diamètre hydrodynamique $D_h=59$ Å) peuvent accéder en grande partie à la mésoporosité du catalyseur frais (taille des mésopores comprise entre 50 et 180 Å) ou après montée en température (taille des mésopores comprise entre 50 et 120 Å). En revanche, la diffusion des asphaltènes de la charge serait limitée dans les pores du catalyseur usé après 2h de réaction (taille de pores entre 50 et 70 Å). Ceci serait alors fortement pénalisant pour une mise en œuvre avec apport continue de charge fraîche. Après conversion, les asphaltènes sont de plus petite taille ($D_h=18$ Å), leur diffusion dans la mésoporosité est possible dans le catalyseur frais et usé.

IV.3.1.3. Tests d'Hydrogénation à Soufre Constant (HSC) sur molécules modèles

Les paragraphes ci-dessous sont consacrés aux résultats obtenus sur modèles modèle d'hydrogénation du toluène et d'isomérisation du cyclohexane, pour les catalyseurs usés après test à 430°C en réacteur autoclave sur RSV à différents temps de réaction. Les résultats qui concernent la réaction d'hydrogénation sont présentés dans le Tableau IV-21 et la Figure IV-19 ci-dessous :

Tableau IV-21 : Performances catalytiques (hydrogénation du toluène) du catalyseur de référence utilisé en régime thermochimique en fonction du temps de réaction en autoclave.

Temps de réaction	Taux de conversion du toluène (%)	Constante de vitesse (h^{-1})
NiMo ref (frais)	23,1	0,262
0 h 00*	5,4	0,052
0 h 36	3,6	0,036
1 h 12	2,1	0,026
2 h 00	1,6	0,016

*: après 30 min de chauffe pour atteindre la température de consigne de 430°C

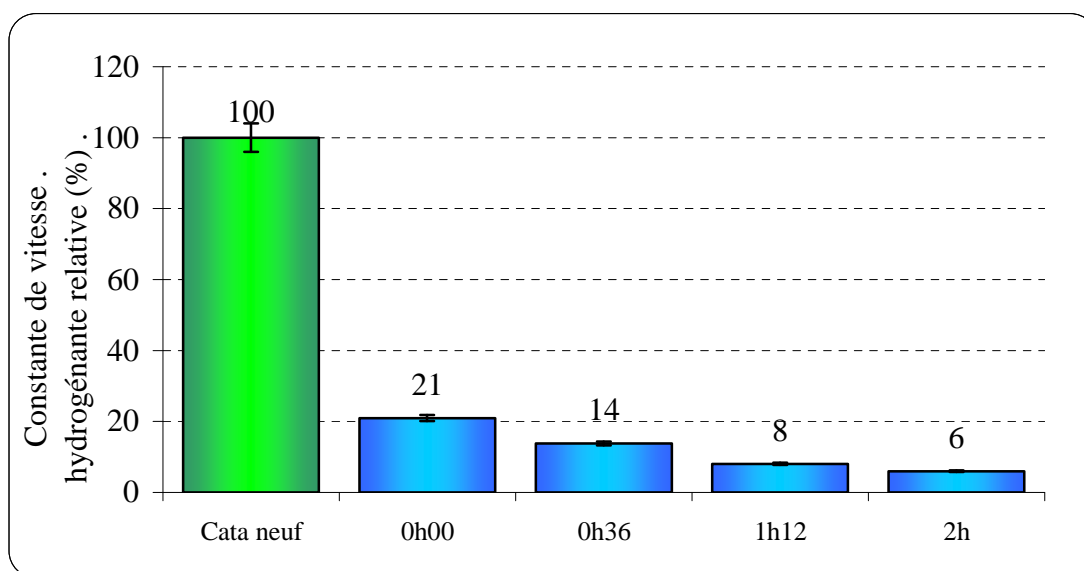


Figure IV-19 : Constante de vitesse de la réaction d'hydrogénation du toluène avec catalyseur de référence utilisé en régime thermochimique, exprimée en relatif par rapport à la constante de vitesse du catalyseur frais, en fonction du temps de réaction.

Les résultats montrent que la conversion du toluène passe de 23,1% (pour le catalyseur frais) à 1,6% pour le catalyseur utilisé (Tableau IV-21). L'activité hydrogénante (Figure IV-19) diminue très fortement dès la fin de la montée en température et plus progressivement ensuite avec l'augmentation du taux de coke (Figure IV-20).

La constante de vitesse isomérisante est en revanche nulle dès la montée en température en accord avec un cokage très rapide du catalyseur (11,5% de carbone après 30 min de chauffage jusque 430°C).

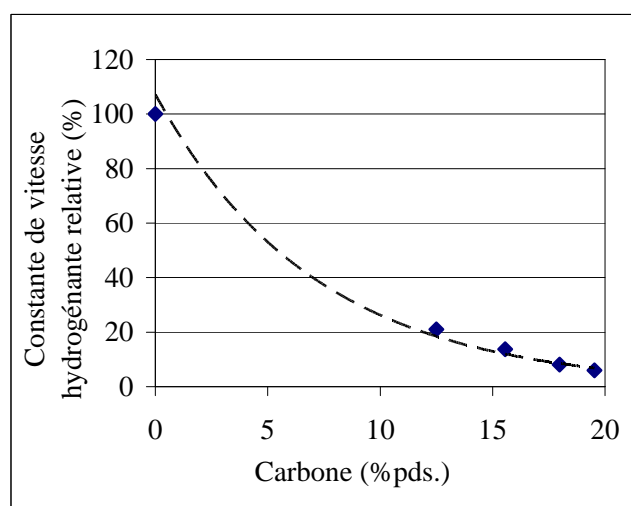


Figure IV-20 : Constante de vitesse hydrogénante relative du catalyseur en fonction de la teneur en coke

- Rôle du recouvrement de la surface et des sites actifs

Dans ce paragraphe, nous évaluons le taux de recouvrement potentiel des sites catalytiques par le carbone en relation avec la désactivation des fonctions catalytiques hydrogénantes et isomérisantes. Pour chaque catalyseur utilisé à différents temps de réaction, l'aire spécifique du catalyseur et la teneur en carbone permettent de déterminer le nombre d'atomes de C par m² de surface. Pour évaluer le taux de recouvrement de la surface par une monocouche de molécule de coke, nous avons choisi de représenter le coke comme une accumulation de molécules de pyrène (méthode développée par Gualda [53], présentée en Annexe 8).

Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-22. Compte tenu des hypothèses fortes qui ont été faites, ces valeurs apportent une description qualitative du processus.

Tableau IV-22 : Comparaison des densités surfaciques du coke et des sites catalytiques

temps de réaction (h)	C (% pds.)	S _{BET} (m ² /g)	densité surfacique C /nm ²	nombre de monocouches de pyrène théoriques	nombre de C/Mo de bord	Rapport nombre d'atomes C/site acide de surface
cata neuf	0	305	0	0,0	0	0
0h00	12,5	198	32	1,2	63	8
0h36	15,5	183	43	1,6	85	11
1h12	18	147	61	2,3	123	15
2h00	19,5	146	67	2,6	134	17

D'après les résultats du Tableau IV-22, la teneur théorique en coke correspondant au recouvrement de l'intégralité de la surface catalytique (surface BET) serait de 10% pds. Ainsi, après la montée en température, toute la surface du catalyseur peut être en théorie recouverte

par le coke. Par rapport à la phase active, les quantités de carbone mises en jeu sont théoriquement largement suffisantes pour inhiber l'ensemble des sites actifs présents sur les feuillets de sulfure de molybdène, dans un rapport de 63 pour 1 dès une teneur de 12,5% pds de carbone. Le modèle de recouvrement par couche n'est donc pas représentatif puisque le catalyseur conserve une activité catalytique. La structure du coke est vraisemblablement plutôt tridimensionnelle en régime thermique.

En ce qui concerne les sites acides présents à la surface de l'alumine, les atomes de carbone peuvent théoriquement les occuper dans un rapport de 8 à 17 pour 1 ce qui est ici suffisant pour inhiber totalement l'activité isomérisante dès 12,5% de coke.

Conclusion de l'effet du dépôt de carbone sur la texture du catalyseur et des performances catalytiques sur molécules modèles

Les résultats obtenus ont confirmé que dans nos conditions le cokage est un phénomène rapide qui a lieu dès les premiers instants de la mise en contact avec la charge en température. Les résultats de caractérisation texturale font apparaître que les macropores sont moins affectés par le cokage que les mésopores dont le volume diminue des 2/3 après 2 h de réaction à 430°C avec une diminution de leur taille moyenne. Il a été établi que la diminution du volume poreux avait deux origines d'égale contribution : d'une part le remplissage (recouvrement) des pores par le coke et d'autre part le bouchage de l'entrée des pores.

Les tests catalytiques sur molécules modèles ont montré une désactivation très rapide du catalyseur dès sa mise en œuvre (montée en température). La constante de vitesse de la réaction d'isomérisation est nulle après 30 min de chauffage, ce qui peut s'expliquer un recouvrement de tous les sites acides. Enfin, la constante de vitesse de la réaction d'hydrogénation est également fortement dépendante de la teneur en coke.

IV.3.2. Effet de la conversion du résidu sur la stabilité et la structure moléculaire des effluents

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'effet de la conversion du résidu sur la stabilité des effluents. En parallèle, leur structure moléculaire est caractérisée par RMN¹³C afin de déterminer quelles évolutions structurales conduisent à des molécules instables.

IV.3.2.1. Stabilité des effluents (IP 375)

La stabilité des effluents a été déterminée par filtration à chaud (IP 375) pour plusieurs temps de réaction (max 2 h) à 430°C avec le catalyseur de référence. La Figure IV-21 et le Tableau IV-23 présentent les résultats ainsi que les valeurs de conversion 520⁺ et la teneur en asphaltènes correspondantes.

Tableau IV-23 : Analyse de la teneur en sédiments dans les effluents totaux en fonction de la conversion

$t_{\text{réaction}}(\text{h})$	$t_{\text{contact}}(\text{h})$	Conversion 520 ⁺ (%pds)*	Teneur en asphaltènes résiduels (%pds.)	Sédiments dans l'effluent total (%pds.)	Sédiments dans la coupe 370 ⁺ (%pds.)
-	-	-	12,4 (±1,1)	0,00	0,00
0 h 36	0,10	64%	3,4 (±0,4)	0,055 (±0,01)	0,09
1 h 12	0,20	68%	2,3 (±0,3)	0,22 (±0,02)	0,50
2 h 00	0,33	80%	1,2 (±0,2)	0,66 (±0,04)	2,06

* : calculée par rapport à la charge RSV après montée à 430°C.

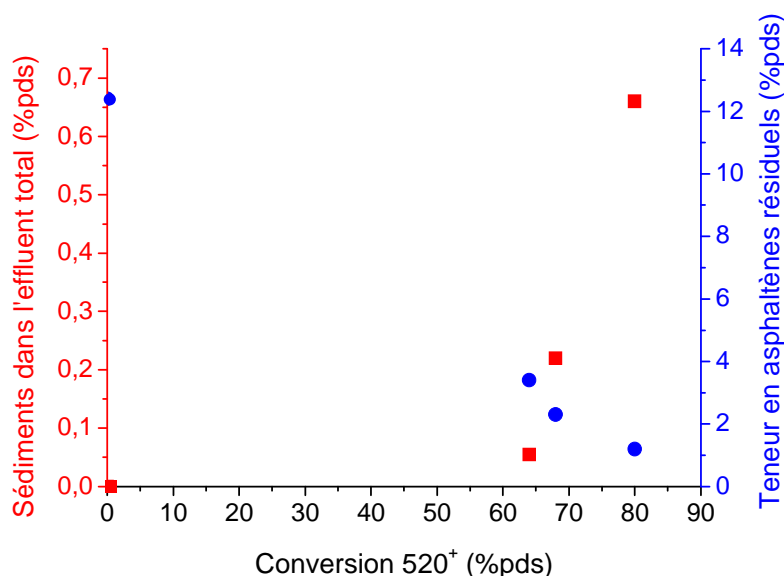


Figure IV-21 : Pourcentage massique de sédiments formés et teneurs en Asphaltènes en fonction de la conversion du résidu à 430°C

La formation de sédiments est croissante avec la conversion du résidu, elle atteint 0,66%pds de l'effluent total après 2 h de réaction à 430°C (Figure IV-21). L'augmentation de l'instabilité avec la conversion du résidu est un phénomène bien connu [65]. Fukuyama et coll. [66] ont suivi la formation de sédiments en fonction de la conversion d'une charge à 18,5 MPa entre 400 et 420°C. La Figure IV-22 montre que la quantité de sédiments augmente rapidement au delà de 55-60%pds de conversion de la coupe résidu 525°C⁺.

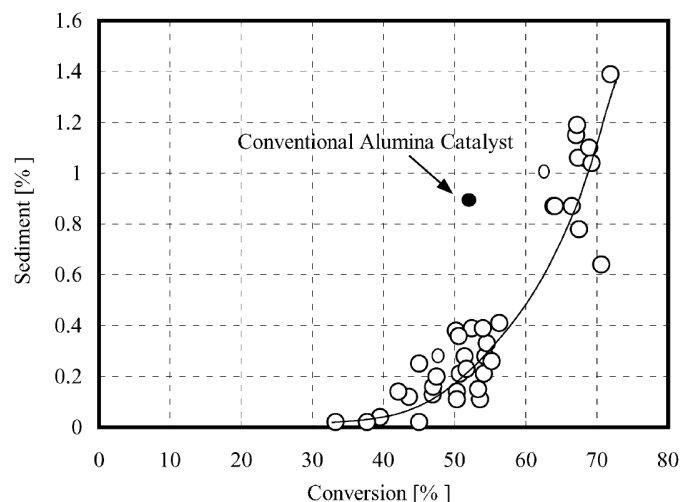


Figure IV-22 : Effet de la conversion résidu 525°C+ sur la formation de sédiments(●) : catalyseur supporté sur alumine (○) catalyseur supporté sur charbon actif [66]

D'autres auteurs comme Ancheyta et coll. [72] et Oh et coll. [67] ont remarqué que la précipitation des asphaltènes était aussi corrélée avec leur structure moléculaire.

Les réactions d'hydroconversion des résidus sont généralement décrites par des processus thermo-catalytiques [68]. C'est-à-dire qu'une activation thermique, qui n'est pas nécessairement additive à l'action catalytique mais en synergie celle-ci, se produit pour certaines réactions. Des résultats de la littérature sur les effets thermiques ont notamment montré qu'un craquage thermique des asphaltènes existait [69,70]. L'ordre de cette réaction de étant généralement de 1, on peut dès lors simuler le craquage thermique en fonction du temps de séjour en comparaison des performances thermocatalytiques observées sur catalyseur de référence (avec une constante de réaction $k=3,59 \text{ h}^{-1}$) [70]. La Figure IV-23 met en évidence la variation de la part du craquage thermique des asphaltènes sur la part du craquage thermocatalytique. Dans ce cas, même s'il n'a pas été prouvé que les effets thermiques et catalytiques soient additifs, il est observé que la vitesse de craquage thermique va avoir un effet croissant sur l'efficacité de la réaction hydrocatalytique lors de l'augmentation du temps de séjour.

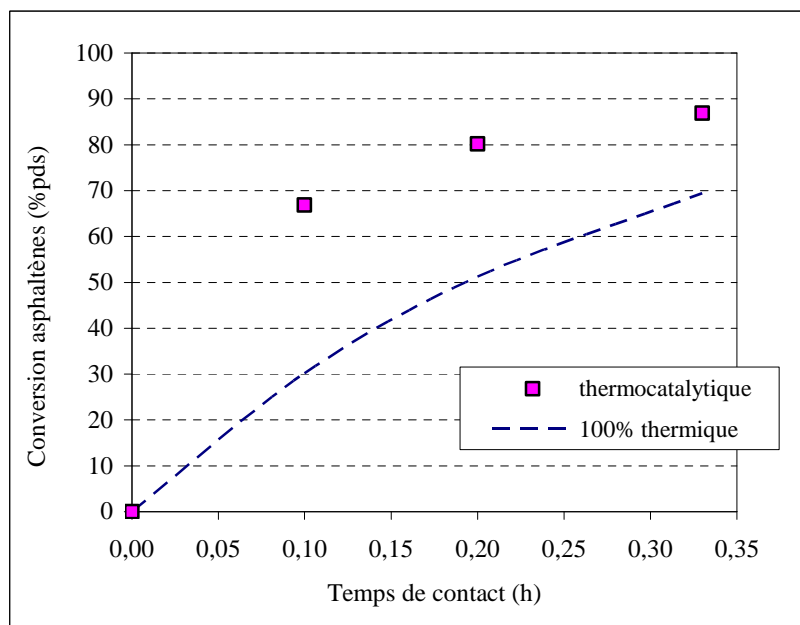


Figure IV-23 : Craquage thermochimique des asphaltènes (simulé pour un ordre 1) et thermocatalytique (expérimental)

Le profil d'évolution de la conversion thermocatalytique est similaire à celui de Morawski et coll [71]. Dans leur étude, une conversion asphaltènes de 81,1% est atteinte pour un temps de contact de 4 h (donc 8 fois plus élevé que dans notre étude) illustrant le rôle important du catalyseur dans la conversion des asphaltènes.

IV.3.2.2. Analyses élémentaires CHNS

Le Tableau IV-24 présente les résultats d'analyses élémentaires. Complétées par les analyses par exclusion stérique et de RMN ^{13}C , ces analyses vont aussi permettre la reconstruction des molécules d'asphaltènes et de résines, proposée dans la partie IV.3.3.

Tableau IV-24 : Analyse élémentaire des asphaltènes et des résines en fonction de leur conversion.

Famille de molécules	Temps de réaction	X520 ⁺ (%pds) *	XAsC7 (%pds)*	C (%pds) ±0,38	H (%pds) ±0,10	N (%pds) ±0,21	S (%pds) ±0,24	H/C (mol/mol)
Asphaltènes	-	-	-	80,6	7,7	0,7	7,7	1,1
	0 h 00**	0	0	84,4	6,4	1,0	8,7	0,9
	0 h 20	39	43	82,7	5,6	0,7	7,3	0,8
	2 h 00	80	79	88,8	5,5	1,2	2,4	0,7
Résines	-	-	-	79,5	8,9	0,5	6,2	1,3
	0 h 00**	39	43	82,1	8,4	0,8	6,4	1,2
	0 h 20	80	79	84	7,8	0,8	5,4	1,1

* : Conversion calculées par rapport à la charge RSV après montée à 430°C.

** : temps de réaction 0 : instant où la température du réacteur atteint 430°C

Le rapport H/C diminue quand la conversion As augmente, ce qui traduit une évolution vers des structures condensées ou désalkylées (Ancheyta et coll [72], Hauser et coll. [73], Le Lannic [81]).

La teneur en azote varie entre 0,7 et 1,2 pour les asphaltènes et entre 0,5 et 0,8 pour les résines. La teneur en azote dans les molécules résiduelles augmente par effet de concentration suite aux réactions d'élimination des atomes de carbone, les molécules résiduelles étant les plus réfractaires à l'HDN (azote contenu dans les cycles insaturés). L'analyse de la teneur en soufre des asphaltènes semble dans un premier temps surprenante : celle-ci augmente entre les asphaltènes extraits de la charge (7,7%pds) et les asphaltènes extraits de l'effluent après montée en température (8,7%pds, X520⁺=29%pds). Cette augmentation est due à un effet de concentration du soufre dans cette famille. En effet, durant la montée à 430°C, seules les réactions thermiques ont lieu et provoquent une élimination d'une partie des carbones saturés. Si on combine ce résultat d'analyse élémentaire à la masse moléculaire, on s'aperçoit qu'en réalité le nombre d'atomes de soufre est quasiment constant. La légère diminution de 7 à 6 atomes de soufre, peut être due aux réactions d'HDS thermiques qui permettent d'éliminer le soufre aliphatique (sulfures, disulfures, d'après Callejas et Martinez [74]).

Dès l'instant où l'agitation est déclenchée, la charge est mise en contact avec le catalyseur et l'hydrogène. Les réactions catalytiques peuvent avoir lieu et la teneur en soufre dans les asphaltènes diminue très rapidement (1 seul atome de soufre par motif après 20 min de réaction à X=56%).

La teneur en soufre passe de 8,7%pds pour les asphaltènes de la charge après montée à 430°C à 2,4%pds pour les asphaltènes résiduels après conversion. D'après Zou [75] et Callejas [76], la majeure partie des atomes de soufre des asphaltènes sont localisés dans des structures de types polyaromatiques thiophéniques, ce qui rend leur élimination difficile.

IV.3.2.3. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Le paragraphe ci-dessous présente les résultats de Chromatographie d'Exclusion Stérique des molécules transformées en régime thermochimique. Les masses molaires sont exprimées en équivalents de polystyrène (éq. PS).

Les asphaltènes

La Figure IV-24 montre l'évolution des profils des asphaltènes après conversion à haute température. On remarque tout d'abord que le profil des asphaltènes extraits de la charge est bimodal. Ce type de profil est typique de charges contenant des asphaltènes associés (de haut poids moléculaire) et des asphaltènes dans un état moins agrégé (faible poids moléculaire).

Les asphaltènes extraits de la charge ont une population centrée sur 10000 g/mol éq. PS et comporte de plus petites espèces allant jusque 100 g/mol éq. PS. A l'origine de cette polydispersité, il faut considérer la formation d'agrégats qui résultent d'interactions physico-chimiques entre les molécules. La taille de ces agrégats peut dépendre de nombreux facteurs chimiques comme l'aromaticité des molécules, la présence d'hétéroatomes, de chaînes alkyles, de cycles naphthéniques etc. Enfin, la queue de la distribution aux basses masses moléculaires n'est pas forcément due à un effet de taille, mais au phénomène d'adsorption des espèces sur la phase stationnaire de la colonne [77].

Lorsque la conversion augmente, la distribution en masse moléculaire se resserre ce qui montre que les molécules ont un caractère polydisperse moins marqué. Après 2h à 430°C, la masse moléculaire maximale des molécules a été divisée par 10 (31000 pour les plus gros asphaltènes de la charge contre 3100 g/mol éq. PS pour les plus gros asphaltènes convertis).

La diminution de la masse moléculaire est directement reliée à l'augmentation du temps de rétention des composés dans la colonne qui pénètrent davantage dans les pores de la colonne. Cela peut être la conséquence de réactions de désalkylation et coupure de liaisons carbonées entre les archipels de la molécule d'asphaltène.

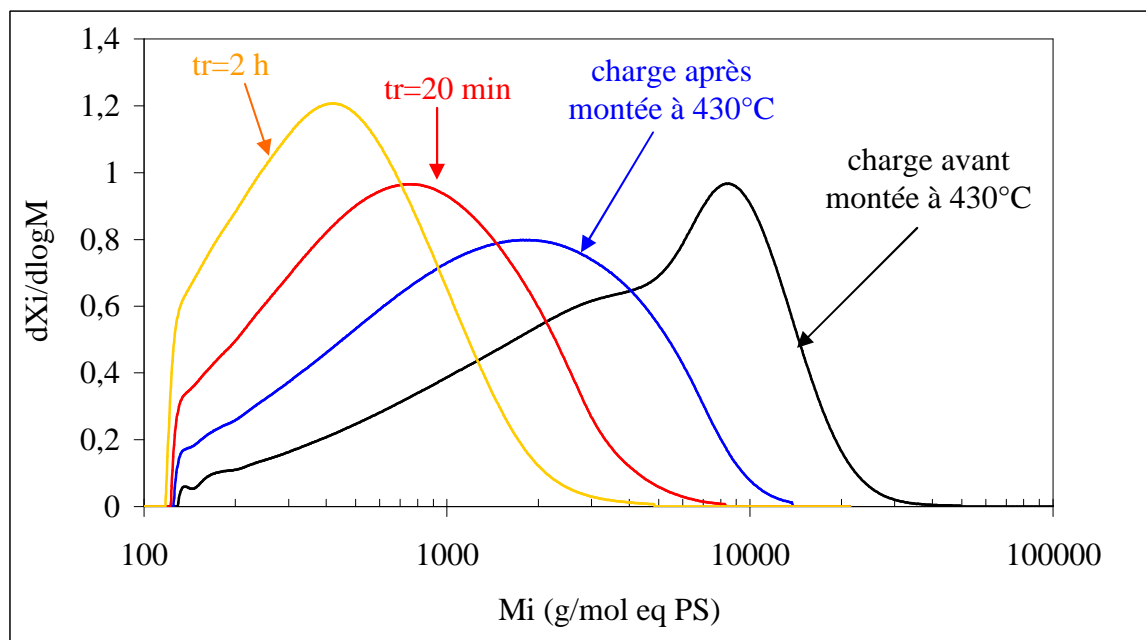


Figure IV-24 : Effet de la conversion thermochimique (430°C) sur la distribution en masse moléculaire des asphaltènes

Le Tableau IV-25 présente les masses moléculaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) des asphaltènes, calculées à partir des courbes de distribution.

Tableau IV-25: Masses moléculaires moyennes des asphaltènes après différents temps de réaction à 430°C.

Temps de réaction	X _{asph} (%pds)	X ₅₂₀ ⁺ (%pds)	M _w (eq. PS, g/mol)	M _n (eq. PS, g/mol)	PDI
_*	_*	_*	5819	1823	3,2
0h00**	0**	0**	2239	863	2,6
0h20	43	39	1108	577	1,9
2h00	79	80	623	406	1,5

* : avant montée à 430°C

** : après montée à 430°C

PDI =indice de polydispersité

Sur le Tableau IV-25, on observe que les asphaltènes non convertis ont une masse moléculaire de 5819 g/mol. Cette masse est cohérente avec d'autres valeurs de la littérature : Ancheyta et coll. [72], pour des asphaltènes C7 d'une charge Maya, trouvent par Osmométrie en Phase Vapeur (VPO) une masse de 5190 g/mol ou 6330 g/mol éq. PS pour des asphaltènes C7 extraits d'une charge Safaniya ([78]). Pour des asphaltènes non convertis de type Safaniya, Marques [79] trouve une masse moléculaire moyenne en poids plus élevée, voisine de 7000 g/mol éq. PS.

Après montée à 430°C, la masse moléculaire des agrégats d'asphaltènes passe de 5819 à 2239 g/mol. On peut proposer que les molécules d'asphaltènes soient initialement sous forme associée de nano agrégat (ici 2 nano agrégats de 2909g/mol = 5819g/mol), qui se dissocient sous l'effet de la température. Espinat et coll. [80] sur des asphaltènes (concentrés à 2% dans le toluène) analysés à différentes températures a montré que les agrégats d'asphaltènes à température ambiante sont plus gros (diamètre 234 Å) que ceux à 76°C (diamètre 175 Å).

Il en résulte une diminution très rapide de la masse des molécules (M_w passe de 5819 à 2239 g/mol), ce qui augmente leur temps de rétention dans la colonne. Après 20 min de réaction, la taille des molécules d'asphaltènes a été divisée par un facteur 2 par rapport aux asphaltènes obtenus après montée en température. Puis, après 2h de réaction, la masse moyenne des asphaltènes n'est plus que de M_w=623 g/mol en accord avec les tendances observées dans la littérature [39,77]. Le Tableau IV-25 montre que l'indice PDI diminue avec la conversion, de 3,2 pour la charge jusque 1,5 pour les asphaltènes convertis après 2h, ce qui indique que les structures obtenues sont de moins en moins variées et que la structure moyenne des molécules semble converger vers une structure type avec la conversion.

Les résines

La Figure IV-25 montre l'évolution des profils des résines en fonction de leur conversion, jusqu'à 20 min de réaction à 430°C. Leur distribution en taille centrée sur 1150 g/mol avec un épaulement à 6500 g/mol, ce qui peut correspondre à des résines aux longues chaînes alkyles, donc ayant une moins bonne pénétration dans la porosité de la colonne. Au cours du test, la taille des résines diminue ainsi que la largeur de la distribution. La structure des résines devient donc de moins en moins variée, comme illustré par l'indice de polydispersité (Tableau IV-26).

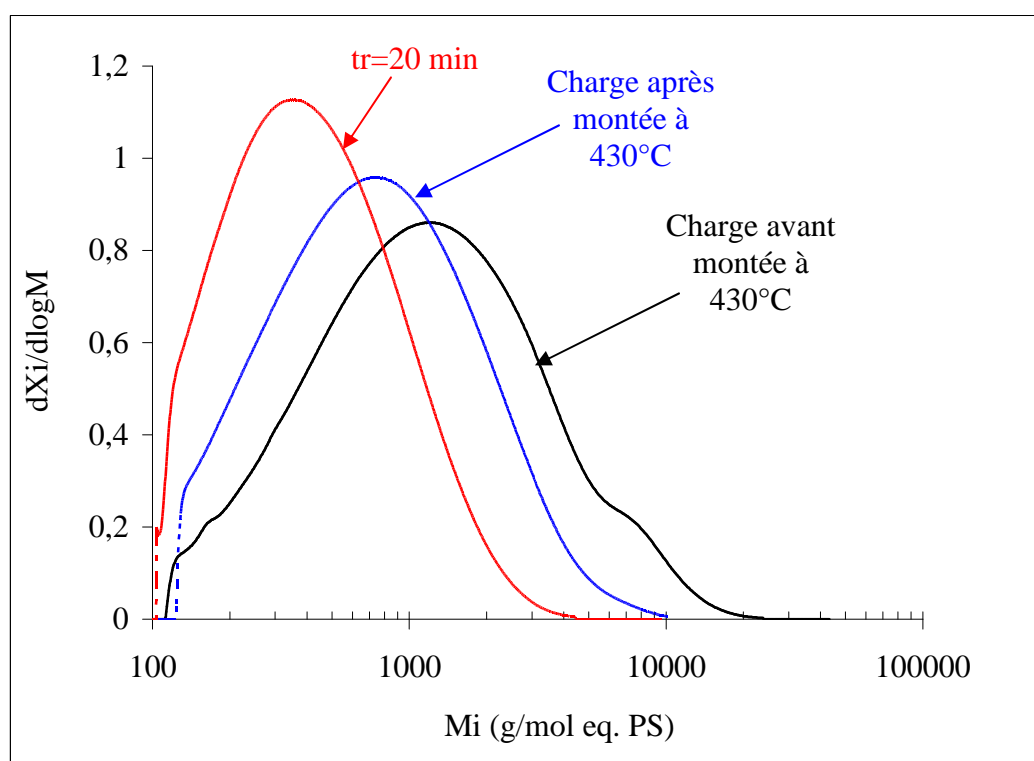


Figure IV-25 : Effet de la conversion (430°C) sur la distribution en masse moléculaire des résines.

Tableau IV-26: Masses moléculaires moyennes en taille et en nombre des résines après différents temps de réaction à 430°C.

Temps de réaction	X _{asph} (%pds)	X ₅₂₀ ⁺ (%pds)	M _w (eq. PS, g/mol)	M _n (eq. PS, g/mol)	PDI
-*	-	-	2162	846	2,6
0h00**	0	0	1187	593	2,0
0h20	43	39	650	408	1,6

Conversions exprimées par rapport à la charge après montée à 430°C

* : charge avant montée à 430°C

** : charge après montée à 430°C

PDI =indice de polydispersité

Les résines voient leur taille diminuer par deux lors de la montée en température et se rapprocher de celle des asphaltènes correspondant après 20min. L'indice de polydispersité diminue avec la conversion (de 2,6 jusque 1,6) indiquant une moindre dispersion en taille.

Comparaison asphaltènes / résines

La Figure IV-26 compare le profil des résines et des asphaltènes aux différents temps de réaction :

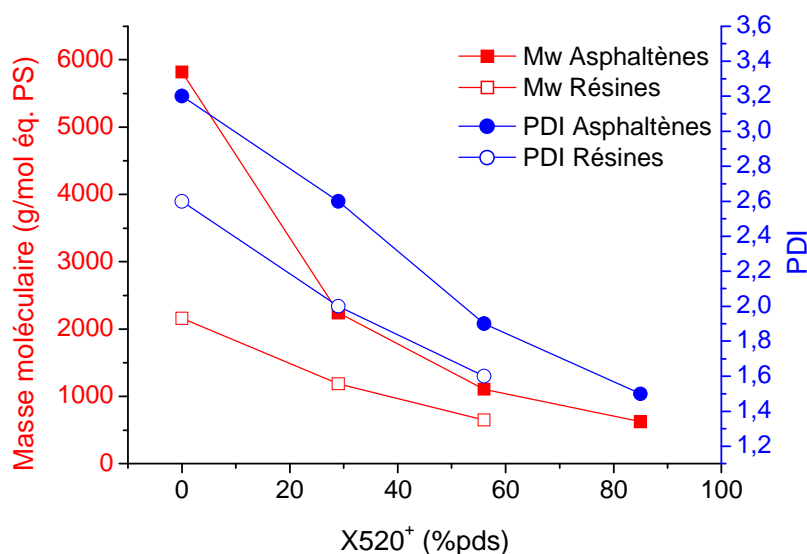


Figure IV-26 : Évolution des masses moléculaires moyennes Mw des asphaltènes et des résines en fonction de la conversion 520⁺ (exprimée par rapport à la charge avant montée à 430°C)

Les résultats montrent que dans la charge, l'écart entre la taille des résines et celle des asphaltènes est bien plus important (facteur 2,7) que pour l'effluent converti à 20 min (56 % de conversion du 520⁺) (facteur 1,7). Cet écart, qui conditionne les propriétés de diffusion relative des molécules, indique que la diffusion des asphaltènes de la charge est défavorisée par rapport à celle des résines dans les premiers instants du test et que cet écart s'amenuise au cours du test.

IV.3.2.4. Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN ¹³C)

Dans cette partie, la structure des asphaltènes, maltènes et résines est caractérisée par RMN afin de suivre les évolutions structurales en fonction du temps de réaction à 430°C.

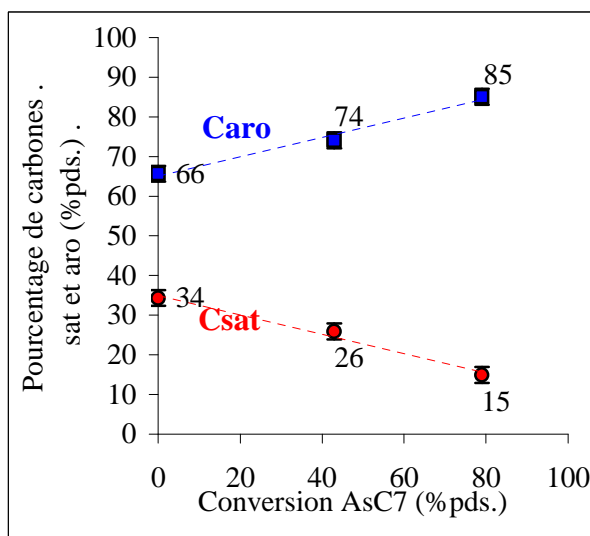
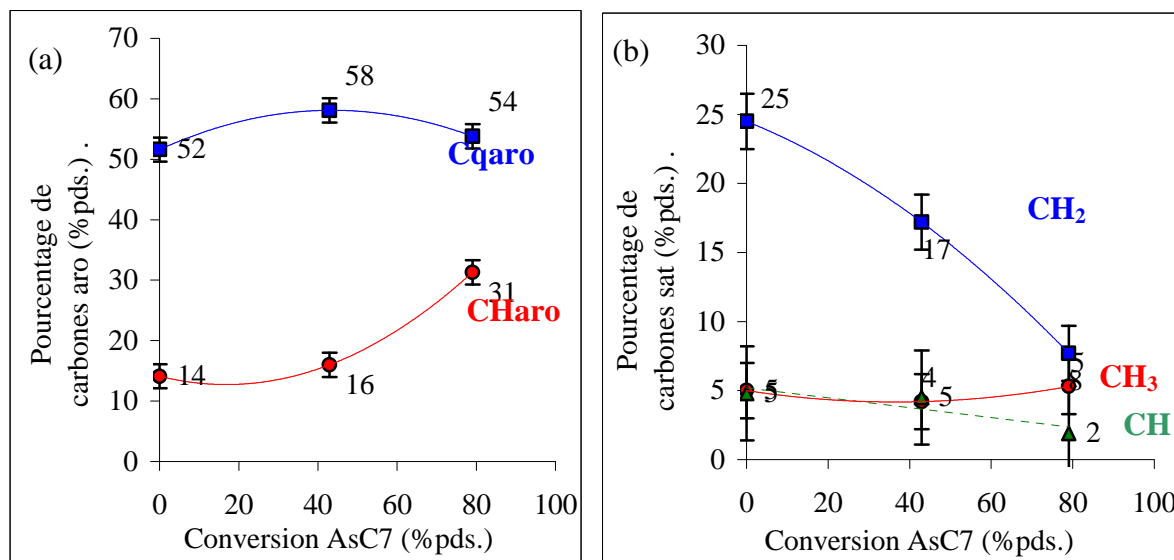
Réactivité des asphaltènes

Le Tableau IV-27 et les Figure IV-27 et Figure IV-28 montrent l'évolution de la structure des asphaltènes en fonction de leur conversion.

Tableau IV-27 : Analyse ^{13}C RMN de la matrice carbonée de la famille asphaltènes, entre 0 et 79% de conversion asphaltènes (valeurs normalisées entre parenthèses)

X _{asph} (%pds) *	X _{520⁺} (%pds) *	Carbones aromatiques (%pds)					Carbones saturés (%pds)			
		C _{aro} (±2)	C _q (±2)	C _{q_{cond}} (±2)	C _{q_{sub}} (±2)	CH (±2,8)	C _{sat} (±2)	CH (±2,8)	CH ₂ (±3,4)	CH ₃ (±2,8)
0	0	66	52(79)	26(51)	26(49)	14(21)	34	5(14)	25(71)	5(15)
43	39	74	58(78)	34(58)	25(42)	16(22)	26	5(17)	17(63)	4(16)
79	80	85	54(63)	30(55)	24(45)	31(37)	15	2(13)	8(52)	5(36)

* : après montée à 430°C


Figure IV-27 : Pourcentage en carbones aromatiques et saturés dans la matrice carbonée des asphaltènes en fonction de leur conversion.

Figure IV-28 : Analyse détaillée de la matrice carbonée des asphaltènes en fonction de leur conversion.

 (a) teneurs en C_q et CH_{aro} ; (b) teneurs en CH_{sat} CH₂CH₃

On remarque que le caractère aromatique des asphaltènes augmente de manière continue avec la conversion 520^+ , passant de 66% d'aromaticité pour les asphaltènes de la charge, à 85% à $X520^+=80\%$. Cette tendance à l'augmentation de l'aromaticité en fonction de la conversion résidu est cohérente avec d'autres résultats parus dans la littérature, notamment ceux de Merdrignac et coll. [77], Gauthier et coll. [39] et Le Lannic [81] sur une charge Buzurgan et une technologie lit fixe et lit bouillonnant. De même Ancheyta et coll. [72], lors de la conversion d'une charge Maya à 7 MPa et entre 380 et 440°C, sont arrivés à la même conclusion en régime thermochimique. Les réactions de désalkylation sont le plus souvent invoquées pour rendre compte de ce résultat.

Entre 0 et 39% de conversion 520^+ , le pourcentage de CH_2 est en diminution (-8%) tandis que le pourcentage de Cq_{cond} augmente (+8%). Les CH_{aro} ont tendance à augmenter et les Cq_{sub} à diminuer. Ces évolutions sont en effet compatibles avec des réactions de **désalkylation, par coupure $\text{C}_{\text{aro}}-\text{C}_{\text{ali}}$** (augmentation CH_{aro} , diminution Cq_{sub} , diminution CH_2 , diminution CH_3) **et par coupure $\text{C}_{\text{ali}}-\text{C}_{\text{ali}}$** (diminution de la longueur des chaînes car diminution du rapport CH_2/CH_3 , augmentation des Cq_{cond} par effet de concentration, faible impact sur les Cq_{sub} et les CH_{aro}).

Entre 39% et 80% de conversion 520^+ , les réactions de désalkylation par coupure $\text{C}_{\text{ali}}-\text{C}_{\text{ali}}$ se poursuivent : la diminution du rapport CH_2/CH_3 (qui passe de 4,25 à 1,6) indique que la longueur des chaînes alkyles diminue. Le rapport $\text{CH}_{\text{aro}}/\text{Cq}$ fait plus que doubler entre 43% et 79% : cela peut correspondre à des réactions de désalkylation, élimination de la partie naphthénique des naphthéno-aromatiques.

Si on calcule le pourcentage que représentent les Cq parmi l'ensemble des C_{aro} , la part des Cq ne fait que diminuer lorsque la conversion augmente, au profit des CH_{aro} (81% des C_{aro} sont des Cq dans les asphaltènes de la charge et cette valeur passe à 63% pour les asphaltènes finaux). Cela est cohérent avec des réactions de désalkylation par coupure au ras des noyaux aromatiques qui transforment les Cq_{sub} en Cq_{cond} (la part des Cq_{cond} dans les Cq a tendance à augmenter avec la conversion, ce qui montre une évolution vers des structures de plus en plus petites et condensées). L'indice de substitution qui passe de 0,6 pour la charge après montée à 430°C à 0,4 pour les asphaltènes résiduels traduit aussi cette évolution structurale.

D'après Storm et coll. [82], l'aromaticité est l'un des deux facteurs-clé ayant une influence sur la stabilité et l'auto-association des asphaltènes (le second étant la proportion résines/asphaltènes). Rogel [32], Szewczyk et coll. [83] et Buenrostro-Gonzalez et coll. [84] et Barré et coll. [85] ont également montré que l'augmentation d'aromaticité des asphaltènes (résultant du raccourcissement des chaînes alkyles, ainsi que de celle des cycles naphthéniques

périphériques) ont un effet très néfaste sur leur stabilité par augmentation des interactions entre les noyaux aromatiques : les chaînes alkyles et cycles naphthéniques périphériques n'assurent plus la répulsion stérique entre les d'asphaltènes [36]. Durand et coll. [86] ont montré que des structures de type continental (type de structure des asphaltènes convertis) ont une tendance accrue à former des agrégats que des structure de type archipel (plus proche des asphaltènes non convertis). Les résultats du Tableau IV-27 montrant une augmentation de l'aromaticité expliquent donc l'accroissement de l'instabilité.

Réactivité des résines

Le Tableau IV-28 montre l'évolution des différents types de carbones aromatiques et saturés des résines de la charge et après 20 min de réaction à 430°C (X_{asph}=43%).

Tableau IV-28 : Analyse ¹³C RMN de la matrice carbonée de la famille résines, entre 0 et 43% de conversion asphaltènes (valeurs normalisées entre parenthèses)

X _{asph} (%pds) *	X ₅₂₀₊ (%pds) *	Carbones aromatiques (%pds)					Carbones saturés (%pds)			
		C _{aro} (±2)	C _q (±2)	C _{qcond} (±2)	C _{qsub} (±2)	CH (±2,8)	C _{sat} (±2)	CH (±2,8)	CH ₂ (±3,4)	CH ₃ (±2,8)
0	0	49	35(70)	16(46)	19(54)	15(30)	51	10(19)	33(65)	8(16)
43	39	59	40(68)	19(48)	21(52)	19(32)	41	9(22)	25(62)	6(16)

* : après montée à 430°C

Les résines analysées dans ce cas sont de deux origines distinctes : les résines converties de la charge, et les asphaltènes de la charge convertis en résines. L'aromaticité des résines augmente de 19% (passage de 40% à 59% d'aromaticité). Si l'on considère la double origine des résines, cette augmentation d'aromaticité est donc la résultante de deux effets : d'une part la conversion des résines initiales qui suivent le même type de transformation précédemment décrites pour les asphaltènes et qui deviennent donc plus aromatiques (tout en restant dans la famille résines), et d'autre part la dilution avec les asphaltènes convertis en résines et qui par nature contiennent un fort pourcentage de carbones aromatique.

Les résultats montrent que les évolutions sont globalement les mêmes que celles observées pour les asphaltènes. Si on considère l'effluent comme étant un continuum de molécules, cette même tendance entre résines et asphaltènes est cohérente. Le rapport CH₂/CH₃ qui donne une indication sur la longueur des chaînes est de CH₂/CH₃=4,2 pour les résines après 20 min et de 4,25 pour les asphaltènes après 20 min. On a donc une longueur de chaînes moyenne équivalente pour les deux familles.

L'augmentation de l'aromaticité et/ou la diminution du nombre des chaînes alkyles des résines a un double effet sur la stabilité. L'augmentation de l'aromaticité est susceptible d'augmenter les interactions asphaltènes / résines améliorant leur effet stabilisant [36]. Le premier effet (négatif) de l'élimination des chaînes alkyles des résines est une diminution de la gêne stérique générée par ces groupements, ce qui augmente les interactions attractives et l'agrégation des asphaltènes [87]. Le second effet (positif) est une diminution de leur taille (comme vu par SEC dans la partie précédente), ce qui améliore leur pénétration dans la structure des nano agrégats d'asphaltènes et permet l'obtention d'agrégats de plus petite taille [32].

Famille des maltènes

Les maltènes correspondants aux asphaltènes précédents ont également été analysés. Le Tableau IV-29, et les Figure IV-29 et Figure IV-30 représentent l'évolution de leur structure en fonction de la conversion des asphaltènes.

Tableau IV-29 : Analyse ^{13}C RMN de la matrice carbonée de la famille maltènes, entre 0 et 79% de conversion asphaltènes

X _{asph} (%pds) *	X ₅₂₀₊ (%pds) *	Carbones aromatiques (%pds)					Carbones saturés (%pds)			
		C _{aro} (±2)	C _q (±2)	C _{qcond} (±2)	C _{qsub} (±2)	CH (±2,8)	C _{sat} (±2)	CH (±2,8)	CH ₂ (±3,4)	CH ₃ (±2,8)
0	0	33	22	9	13	11	67	12	47	9
43	39	35	23	10	14	12	65	11	46	8
79	80	52	29	12	18	23	48	6	33	9

* : après montée à 430°C

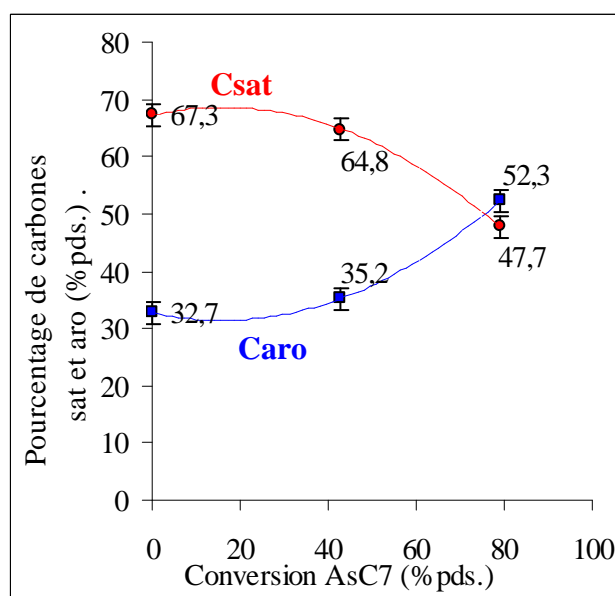


Figure IV-29 : Pourcentage en carbones aromatiques et saturés dans la matrice carbonée des maltènes en fonction de la conversion des asphaltènes

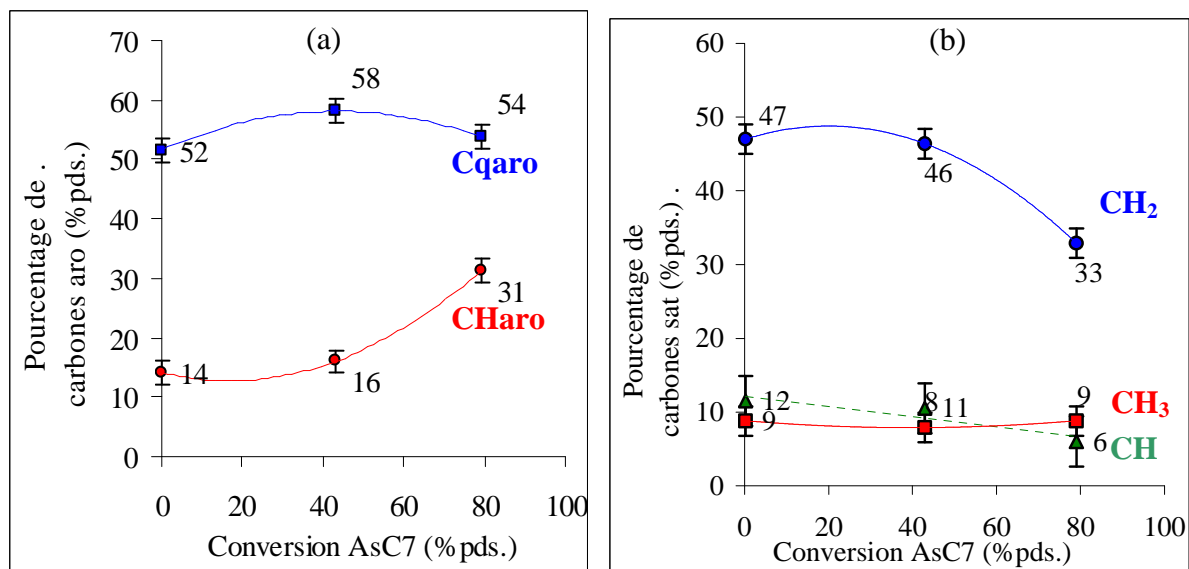


Figure IV-30 : Analyse détaillée de la matrice carbonée des maltènes en fonction de la conversion des asphaltènes. (a) teneurs en Cq et CH_{aro}; (b) teneurs en CH_{sat} CH₂ CH₃

On remarque sur la Figure IV-29 que l'augmentation d'aromaticité des maltènes ne suit pas tout à fait la même tendance que pour les asphaltènes : entre 0 et 43% de conversion asphaltènes, l'aromaticité des maltènes augmente légèrement (+8%). Entre 43% et 79% de conversion des asphaltènes, elle est plus marquée (+17%) alors que celle des asphaltènes était moins importante (+11%) dans cette gamme de conversion. L'interprétation de ces résultats doit toutefois tenir compte des éléments suivants :

- la présence simultanée des trois familles saturés aromatiques et résines
- des asphaltènes convertis ont intégré la famille des maltènes, il est donc difficile de comparer les maltènes résiduels avec les maltènes de la charge
- une grande partie des maltènes (qui représentent 88%pds avant conversion) se sont transformés en produits légers, donc non analysés (coupe 370⁻). Les maltènes 370⁺ analysés ne représentent plus que 22% du mélange total après conversion.

Dans le Tableau IV-29, on remarque qu'entre 0% et 43% de conversion des asphaltènes, tous les types de carbones suivent la même évolution que pour les asphaltènes : les réactions qui prédominent semblent donc être du même type (hydrogénation/désalkylation C_{aro}-C_{ali}). Cependant les variations entre les maltènes de la charge et les maltènes convertis sont très faibles, malgré la forte conversion des asphaltènes (de 0 à 43%). Des effets de compensation de plusieurs réactions peuvent être à l'origine de ce résultat. Par exemple, la désalkylation augmente les C_{qcond} et CH_{aro} et diminue les C_{qsub}, l'hydrogénation diminue les C_{qcond} et les

CH_{aro} et augmente les C_{qsub} . Le pourcentage de CH_3 reste stable (de 8 à 9%) ce qui indique que le nombre de chaînes alkyles est constant. Parallèlement, Le rapport CH_2/CH_3 diminue globalement ce qui indique une diminution de la longueur des chaînes alkyles. D'autre part, les cycles naphthéniques sont éliminés car le pourcentage de CH_{aro} augmente de 11%, le pourcentage de CH_2 diminue et le pourcentage de CH_3 reste constant.

Lorsqu'on calcule le pourcentage que représentent les C_{q} parmi les C_{aro} , on remarque que leur part ne fait que diminuer lorsque la conversion augmente (baisse de 69% pour la charge avant chauffage jusque 56% pour les maltènes finaux), au profit des CH_{aro} . Cela est à nouveau cohérent avec la présence de réactions de désalkylation par coupure au ras des noyaux aromatiques qui transforment les C_{qsub} en C_{qcond} . En ce qui concerne l'analyse des valeurs normalisées des C_{q} , on observe que la part des C_{qcond} dans les C_{q} a tendance à augmenter avec la conversion (comme pour les asphaltènes), ce qui montre une évolution vers des structures de plus en plus petites et condensées. Enfin, l'indice de substitution diminue de 0,6 à 0,4 ce qui montre que les molécules sont moins substituées.

Conclusion des résultats de stabilité de d'analyse structurale

Les analyses de stabilité par filtration à chaud ont montré que la présence de sédiments dès 36 min d'hydroconversion à 430°C ($X_{520+}=64\%$). L'instabilité s'accroît fortement avec la conversion du résidu et le pourcentage de sédiments dans l'effluent total atteint 0,66% pds à 80% de conversion du 520⁺.

Les résultats de SEC ont mis une évidence une diminution de la masse moléculaire des asphaltènes et des résines lorsque la conversion augmente. La diminution de la masse moléculaire des asphaltènes est très rapide dès les premiers instants du test ce qui peut correspondre à la dissociation de nano-agrégats d'asphaltènes. Après 2h réaction à 430°C, le profil SEC des asphaltènes se resserre et leur masse moléculaire moyenne est divisée par 10 par rapport aux asphaltènes extraits de la charge. La masse moléculaire des résines diminue moins rapidement que celle des asphaltènes. La diminution de la taille des résines pourrait avoir un impact favorable sur leur effet stabilisant des agrégats d'asphaltènes en pénétrant dans leur structure. Au regard des tailles des molécules, la diffusion des asphaltènes est plus difficile que celle des résines mais cette différence est fortement diminuée après 20 min de test.

Les résultats de RMN ¹³C ont montré une augmentation continue de l'aromaticité des asphaltènes et des résines lorsque la conversion augmente. Les réactions principales identifiées sont la désalkylation des chaînes alkyles par mécanisme de coupure $\text{C}_{\text{aryl}}-\text{C}_{\text{alkyl}}$ et $\text{C}_{\text{alkyl}}-\text{C}_{\text{alkyl}}$ ainsi que l'élimination des cycles naphthéniques formés par hydrogénation des noyaux aromatiques. L'augmentation de l'aromaticité des molécules a un effet néfaste sur la stabilité du système : les asphaltènes en devenant plus aromatiques ont une tendance accrue à l'auto-association tandis que les résines perdent leur pouvoir stabilisant que leur conféraient leurs chaînes alkyles. La modification structurale des molécules qui précipitent (asphaltènes) et qui stabilisent (résines) peut donc rendre compte de la moindre stabilité constatée avec l'augmentation de la conversion.

IV.3.3. Discussion et Reconstruction moléculaire

Les structures des asphaltènes extraits de la charge avant et après montée à 430°C, après 20 min à 430°C, et après 2 h à 430°C ont été reconstruites par la méthode SAAH présentée en annexe 6 (Figure IV-31). Les Figure IV-31 et Figure IV-32 présentent le schéma d'évolution structurale des asphaltènes et des résines convertis à 430°C en fonction de la conversion du résidu 520⁺. L'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques devient plus important lorsque la molécule est peu convertie. Or de manière générale, moins les asphaltènes sont convertis et plus ils contiennent d'hétéroéléments et de métaux. Les écarts entre valeurs expérimentales et théoriques proviennent aussi du fait que ce modèle n'inclut pas les hétéroéléments.

A 0% de conversion, les asphaltènes contiennent une part égale entre C_{aro} et C_{sat}. Les structures sont formées de 2 molécules d'asphaltènes de 2909 g/mol agrégées et dont la masse totale est 5819 g/mol. Du fait du nombre important de chaînes alkyles, ce type de structure génère des interactions limitant l'agrégation par gêne stérique [32].

Durant la montée en température (sans agitation), les asphaltènes et les résines subissent des modifications structurales par voie thermique. D'après les résultats d'analyse ¹³C RMN, les réactions sont essentiellement la désalkylation au ras des noyaux aromatiques. La proportion et le nombre de CH₃ terminaux diminue de moitié. La ¹³C RMN combinée à la SEC et aux analyses élémentaires montre également la présence de réactions de condensation entre les noyaux aromatiques pour les asphaltènes. Les modifications structurales subies par les asphaltènes ne sont toutefois pas suffisamment importantes pour les convertir en maltènes (X_{asph}=0%).

Entre 0 et 39% de conversion 520⁺, les réactions thermiques se poursuivent par désalkylation de noyaux aromatiques. D'autre part, la consommation d'hydrogène est très importante dans ce domaine de conversion car l'hydrogène est utilisé à la fois pour stabiliser un grand nombre de radicaux, formés durant la période de montée en température et entre 0 et 39% de conversion. Dans ce domaine de conversion, le nombre de CH₂ diminue de manière importante, ce qui correspond au raccourcissement des chaînes alkyles et au craquage de cycles naphthéniques. En parallèle, la taille des résines diminue jusque 650 g/mol. Selon Rogel [88], la taille des résines a une influence sur leur pouvoir solvatant : les résines permettent de diminuer la taille des agrégats en pénétrant dans leur structure et en les dissociant en agrégats de plus petite taille. Les calculs de thermodynamique moléculaires montrent que des résines sans chaînes alkyles ont une meilleure pénétration dans la structure des agrégats d'asphaltènes

et diminue le nombre d'agrégats, par rapport à des résines ayant un même cœur aromatique et portant des chaînes alkyles. On peut donc imaginer que la plus faible taille des résines obtenues après 20 min de conversion leur permette de mieux stabiliser les asphaltènes.

Entre 39 et 80% de conversion, le nombre de chaînes alkyles des asphaltènes reste constant mais le nombre de cycles naphthéniques diminue (diminution du nombre de CH_{sat} et CH_2 pour former des CH_{aro}). L'élimination des cycles naphthéniques contribue donc à l'augmentation des interactions attractives entre les asphaltènes, comme le montre Rogel [32]. Finalement, on obtient des asphaltènes de petite taille (623 g/mol), très aromatiques ($\text{C}_{\text{aro}}=85\%$ pds) et très condensés. Ce type de structure développe de fortes interactions attractives entre les feuillets aromatiques [32,82,89-90] favorisant la formation de sédiments.

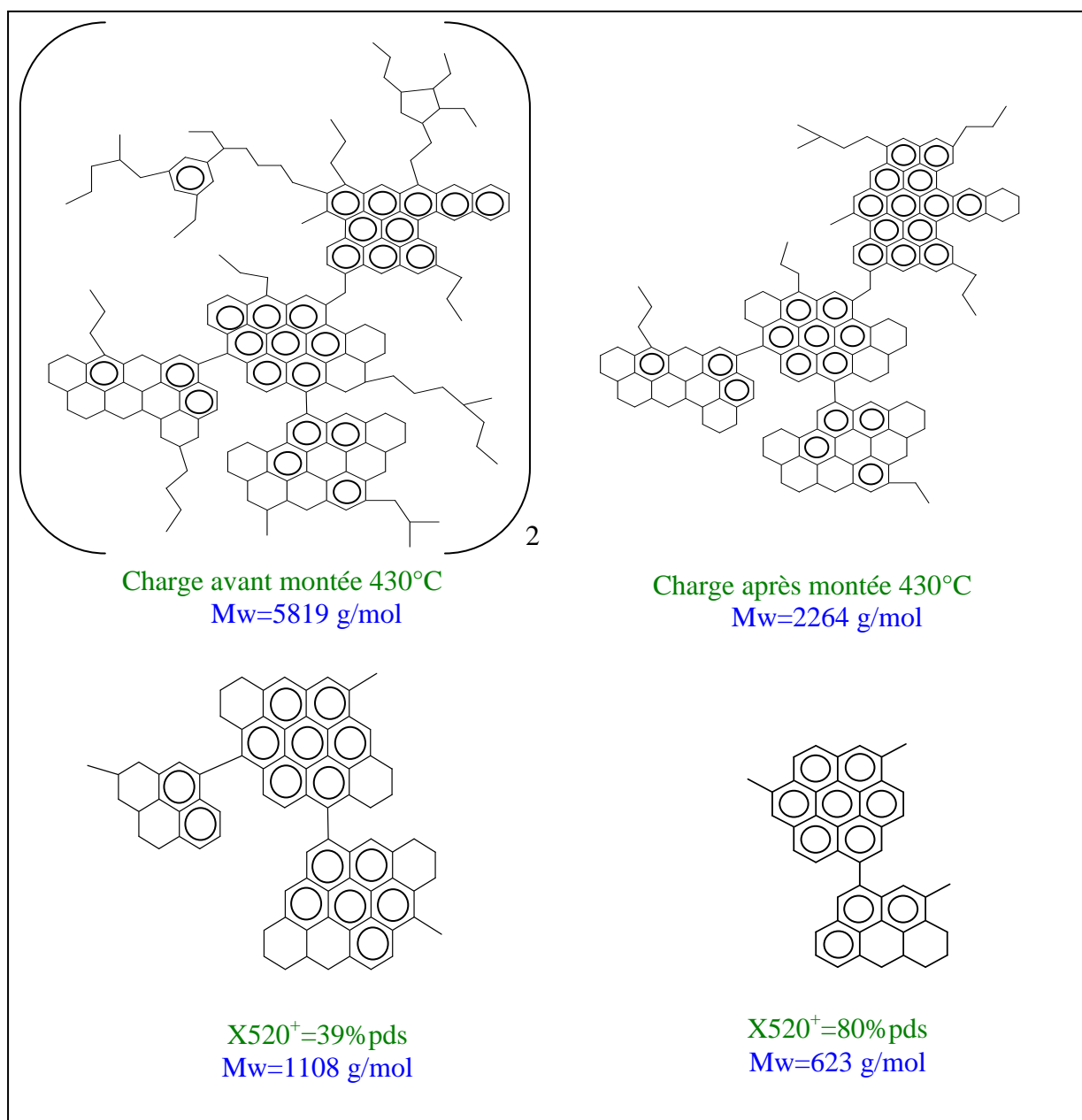


Figure IV-31 : Evolutions structurales des asphaltènes en fonction de la conversion 520⁺ par reconstruction SAAH

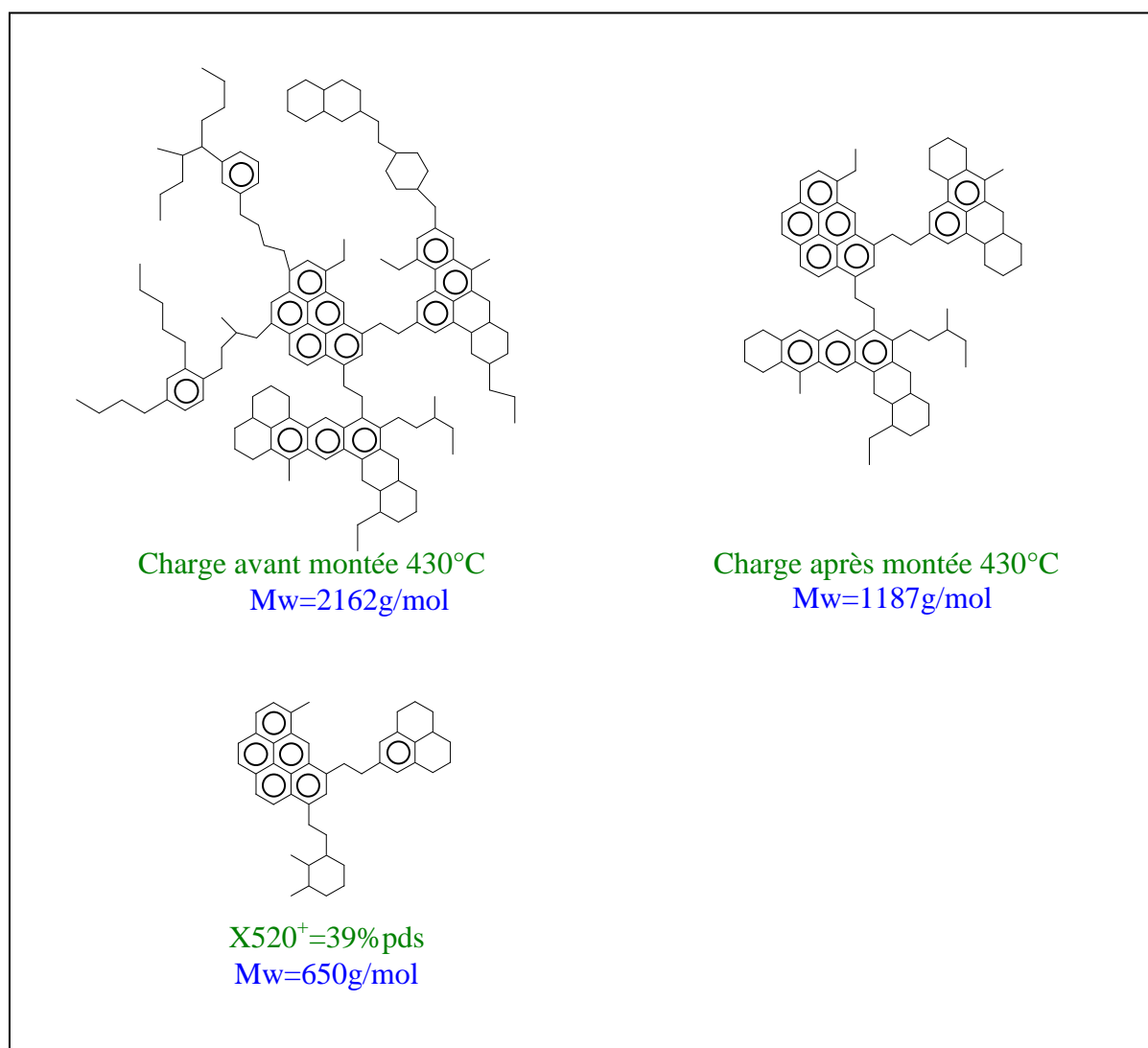


Figure IV-32 : Evolutions structurales des résines en fonction de la conversion 520⁺ par reconstruction SAAH

IV.4. Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre l'effet du dopant et du temps de réaction pour le catalyseur de référence sur la stabilité et les caractéristiques des effluents d'hydroconversion profonde. Parmi les trois catalyseurs testés, le catalyseur dopé à 5,12% de fluor (F-NiMo) a montré une amélioration significative de la stabilité de l'effluent. Cette amélioration n'est pas dans ce cas à relier à des différences structurales entre les molécules (maltènes ou asphaltènes), en revanche, les analyses pétrolières ont montré un effet du dopant sur le niveau de conversion. Le catalyseur dopé à 0,62% de sodium (Na-NiMo) a conduit à une conversion du résidu en retrait par rapport au catalyseur de référence NiMo. Ce catalyseur, bien que moins coké et moins désactivé par rapport au catalyseur NiMo, a une activité initiale inférieure ce qui le pénalise. Le catalyseur F-NiMo induit une consommation d'hydrogène plus importante. Cette consommation d'hydrogène accrue est corrélée avec les résultats de tests catalytiques sur molécules modèles qui montrent que la constante de vitesse d'hydrogénation du toluène est nettement supérieure à l'état frais (x3) et usé (x2) que celle du catalyseur NiMo. D'autre part, le catalyseur F-NiMo a montré une tendance à mieux convertir la coupe VGO 370-520°C avec un rapport H/C plus élevé. Les résultats d'analyse élémentaire et d'analyse par GC2D de la coupe 370 sont identiques avec ceux du catalyseur NiMo. La coupe lourde RSV 520°C⁺ est également mieux convertie caractérisée par un rapport H/C identique au catalyseur NiMo. Le catalyseur F-NiMo est le solide le plus hydrogénant ce qui lui permet d'être également plus performant en purification (HDN et HDS). En conséquence, les coupes pétrolières et particulièrement les asphaltènes obtenus avec ce catalyseur sont moins riches en hétéroéléments et sont donc moins polaires, ce qui peut contribuer à une meilleure stabilité. Enfin, ce catalyseur a également permis d'améliorer significativement la conversion des asphaltènes sans en modifier leur structure, comme le montrent les analyses élémentaires, par SEC et par RMN ¹³C. Les analyses par diffusion des rayons X aux petits angles ont mis en évidence des interactions de nature attractives entre les asphaltènes pour les deux catalyseurs NiMo et F-NiMo. L'amélioration de la stabilité observée semble donc tirer son origine d'une meilleure conversion en quantité des asphaltènes et d'une polarité un peu moins élevée.

Les résultats de ce chapitre concernant l'effet du temps de réaction ont montré que le phénomène d'instabilité est déjà visible à 64% de conversion 520⁺ et ne cesse de prendre de l'ampleur lorsque la conversion du résidu augmente. En revanche, les résultats d'analyse pétrolière ont montré que la quantité d'asphaltènes résiduelle était en constante diminution.

L'augmentation de la quantité de sédiments ne peut donc pas être expliquée par le seul paramètre concentration en asphaltènes. En revanche, les techniques d'analyse ont montré une évolution de la structure des résines et des asphaltènes. La RMN ^{13}C montre une augmentation constante de l'aromaticité des molécules sous l'effet des réactions thermiques (désalkylation). La SEC a mis en évidence une augmentation du temps de rétention des asphaltènes à haute conversion qui peut s'interpréter par une diminution de la taille des molécules (désalkylation), ce qui confirme les résultats de ^{13}C RMN. La SEC a également mis en évidence une diminution du rapport entre la taille des asphaltènes et des résines, ce qui montre que la différence entre les vitesses de diffusion des molécules diminue lorsque la conversion augmente. Les analyses élémentaires ont également montré une diminution du rapport H/C des asphaltènes et résines qui tendent vers des structures très condensées et aromatiques. Ces trois analyses ont permis de reconstruire la structure des asphaltènes pour des niveaux de conversion croissants. La structure des molécules évolue donc de façon défavorable à la stabilité, et la tendance naturelle des asphaltènes à s'auto-associer s'en retrouve accrue. Après 2 h à 430°C, les asphaltènes ont rapport H/C de 0,7 une masse moléculaire moyenne d'environ 600g/mol et un pourcentage d'aromaticité de 85%. Les analyses élémentaires et texturales du catalyseur de référence usé à différents taux de conversion ont montré une augmentation du taux de coke jusqu'à 19,5%. Le coke provoque une diminution de la surface spécifique et du volume poreux. La diminution du volume poreux est à attribuer à deux phénomènes concomitants : le recouvrement de la surface par le coke et le bouchage des pores qui provoque leur obstruction. Ces deux phénomènes ont une contribution identique dans la diminution du volume poreux. La modification des propriétés texturales a un impact fort sur l'activité catalytique. Les tests catalytiques HSC sur molécules modèles montrent une inhibition totale de l'activité isomérisante dès la fin de la période du chauffage du réacteur à 430°C et une diminution de la constante de vitesse hydrogénante de 94%. Cette désactivation du catalyseur nuit à l'hydrogénation des asphaltènes qui deviennent de plus en plus aromatiques, s'agrègent et finalement sédimentent.

IV.5. Références Bibliographiques

- 1 S.M. Richardson and M.R. Gray, *Energy Fuels*, 11 (1997) 1119.
- 2 J. Kelly and M. Ternan, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 57 (1979) 726.
- 3 J.R. Baker, R.L. McCormick and H.W. Haynes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1987) 1895.
- 4 M. Absi-Halabi, A. Stanislaus and F. Trejo, *Applied Catalysis*, 72 (1991) 193.
- 5 W.G. Appleby, J.W. Gibson and J.M. Good, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1 (1962) 102.
- 6 A.W. Scaroni, R.G. Jenkins, J.R. Utrilla and P.L. Walker, *Fuel Processing Technology*, 9 (1984) 103.
- 7 J.F. Kritz and M. Ternan. In : *Catalysis on the Energy Scene*. S. Kaliaguine, A. Mahah (Eds). Elsevier, Amsterdam, 1990, p 451.
- 8 E. Furimsky and F.E. Massoth, *Catalysis Today*, 52 (1999) 381.
- 9 H. Kim, J.J. Lee, J.H. Koh and S.H. Moon, *Applied Catalysis B: Environmental*, 54 (2004) 33.
- 10 J. Weitkamp. In : *Hydrocracking and hydrotreating* ; J.W. Wards, S.A. Qader (Eds). ACS Symposium Series 20, ACS Washington DC, p.1.
- 11 J.A. Martens, P.A. Jacobs and J. Weitkamp, *Applied Catalysis*, 20 (1986) 283.
- 12 H. Pichler, H. Schultz, H.O. Reitemeyer, J. Weitkamp, *Erdoel Kohle, Erdgas, Petrochem*, 25 (1972) 494.
- 13 Gualda, G., Thèse de doctorat, Désactivation par cokage des catalyseurs d'hydrotraitements de résidus pétroliers, Université Pierre et Marie Curie, 1990.
- 14 E. Furimsky, *Applied Catalysis A: General*, 171 (1998) 177.
- 15 E. Furimsky and F.E. Massoth, *Catalysis Today*, 52 (1999) 381.
- 16 M. Lewandowski and Z. Sarbak, *Applied Catalysis A: General*, 156 (1997) 181.
- 17 Marques J., Thèse de doctorat, Hydrocraquage catalytique des asphaltènes pour l'hydrotraitement des résidus en lit fixe, Université de Poitiers, 2008.
- 18 J. Ramirez, R. Cuevas, L. Gasque, M. Vrinat and M. Breyse, *Applied Catalysis*, 71 (1991) 351.
- 19 H. Matralis, C. Papadopoulou and A. Lycourghiotis, *Applied Catalysis A: General*, 116 (1994) 221.
- 20 A. Benitez, J. Ramirez, A. Vazquez, D. Acosta and A. Lopez Agudo, *Applied Catalysis A: General*, 133 (1995) 103.
- 21 P.M. Boorman, K. Chong, K.S. Jasim, R.A. Kydd, J.M. Lewis, J.R. Brown and C. Fairbridge, *Journal of Molecular Catalysis*, 53 (1989) 381.
- 22 P.M. Boorman, R.A. Kydd, T.S. Sorensen, K. Chong, J.M. Lewis and W.S. Bell, *Fuel*, 71 (1992) 87.
- 23 V. Lamure-Meille, E. Schulz, M. Lemaire and M. Vrinat, *Applied Catalysis A: General*, 131 (1995) 143.
- 24 F. Bataille, J.-L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse and S. Kasztelan, *Journal of Catalysis*, 191 (2000) 409.
- 25 P.M. Spiecker, K.L. Gawrys and P.K. Kilpatrick, *Journal of Colloid and Interface Science*, 267 (2003) 178.
- 26 M.R. Gray, F. Khorasheh, S.E. Wanke, U. Achia, A. Krzywicki, E.C. Sanford, O.K.Y. Sy and M. Ternan, *Energy Fuels*, 6 (1992) 478.
- 27 J.W. Kim, D.C. Longstaff and F.V. Hanson, *Fuel*, 77 (1998) 1815.
- 28 J.P. Janssens, G. Elst, E.G. Schrikkema, A.D. Van Langeveld, S.T. Sie and J.A. Moulijn, *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 115 (1996) 465.
- 29 F. Vandeneckhoutte, R. Hubaut, S. Pietrzyk, T. Des Courieres and J. Grimblot, *Reaction kinetics and catalysis letters*, 45 (1991) 191.

- 30 J.G. Speight, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 22 (1999) 3.
- 31 S. Asomaning, *Petroleum Science and Technology*, 21 (2003) 581.
- 32 E. Rogel, *Langmuir*, 20 (2004) 1003.
- 33 E. Rogel, O. Leon, G. Torres and J. Espidel, *Fuel*, 79 (2000) 1389.
- 34 E. Rogel, *Energy Fuels*, 22 (2008) 3922.
- 35 S. Mitra-Kirtley, O.C. Mullins, J. Van Elp, S.J. George, J. Chen and S.P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 252.
- 36 O.C. Mullins, *Energy Fuels*, 24 (2010) 2179.
- 37 Caumette, G., Thèse de doctorat., Analyse de la spéciation des métaux dans les produits lourds du pétrole par couplage HPLC-ICP MS, Université de Pau et des pays de l'Adour, 2009.
- 38 J. Marques, I. Merdrignac, A. Baudot, D. Guillaume, D. Espinat, S. Brunet and L. Barre, *Oil & Gas Science and Technology*, 63 (2008) 139.
- 39 T. Gauthier, P. Danial-Fortain, I. Merdrignac, I. Guibard and A.A. Quoineaud, *Catalysis Today*, 130 (2008) 429.
- 40 M. Javanmardian, P.J. Smith and P.E. Savage, *ACS Div. Fuel Chem. Preprints*, 33 (1988) 242.
- 41 I. Safarik, and O.P. Strausz, *Research on Chemical Intermediates*, 23 (1997) 179.
- 42 J. Bartholdy, R. Lauridsen, M. Mejlholm and S.I. Andersen, *Energy Fuels*, 15 (2001) 1059.
- 43 C.M. Blanchard and M.R. Gray, *Preprints of the Division of Fuel Chemistry of the American Chemical Society*, 45 (1997) 137.
- 44 J. Ancheyta, G. Centeno, F. Trejo and G. Marroquin, *Energy Fuels*, 17 (2003) 1233.
- 45 J.F. Le Page, F. Morel, A. M. Trassard and J. Bousquet, *Preprints, Div. of Petrol. Chem., ACS*, 32 (1987) 470 .
- 46 F.M. Dautzenberg and J.C. De Denken, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, 30 (1985) 8.
- 47 T. Gauthier, P. Danial-Fortain, I. Merdrignac, I. Guibard and A.A. Quoineaud, *Catalysis Today*, 130 (2008) 429.
- 48 J. Ancheyta, G. Centeno, F. Trejo and G. Marroquin, *Energy Fuels*, 17 (2003) 1233.
- 49 D. Fenistein and L. Barre, *Fuel*, 80 (2001) 283.
- 50 J.N. Roux, D. Broseta and B. Deme, *Langmuir*, 17 (2001) 5085.
- 51 K.L. Gawrys and P.K. Kilpatrick, *Journal of Colloid and Interface Science*, 288 (2005) 325.
- 52 H. Knözinger, D. Cordischi and B. Vielhaber, *Catalysis Today*, 7 (1990) 447.
- 53 Gualda, G., Thèse de doctorat, Désactivation par cokage des catalyseurs d'hydrotraitements de résidus pétroliers, Université Pierre et Marie Curie, 1990.
- 54 Marques J., Thèse de doctorat, Hydrocraquage catalytique des asphaltènes pour l'hydrotraitement des résidus en lit fixe, Université de Poitiers, 2008.
- 55 J.M. Ammus, G.P. Androutsopoulos and A.H. Tsetsekou, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1987) 1312.
- 56 J.V. Sanders, J.A. Spink and S.S. Pollack, *Applied Catalysis*, 5 (1983) 65.
- 57 T.L. Cable, F.E. Massoth and M.G. Thomas, *Fuel Processing Technology*, 10 (1985) 105.
- 58 H. Nomura, H. Sawabe, Y. Sekido and Y. Ohguchi, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 24 (1981) 259.
- 59 M. Marafi and A. Stanislaus, *Petroleum Science and Technology*, 19 (2001) 697.
- 60 D.S. Thakur and M.G. Thomas, *Applied Catalysis*, 15 (1985) 197.
- 61 M.T. Martinez, A.M. Benito and M.A. Callejas, *Fuel*, 76 (1997) 899.
- 62 *Handbook of Chemistry and Physics*, 1980-1981, 61st edition.
- 63 S.M. Richardson, H. Nagaishi and M.R. Gray, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 3940.
- 64 Espinat, D., Thèse de doctorat, Contribution à l'étude du vieillissement par dépôt de coke des catalyseurs de reformage catalytique, Ecole Nationale Supérieure du pétrole et des Moteurs, 1982.

- 65 J. Mc Namara, D.E. Sherwood, J.M. Ginestra and W.D. Ijlstra. Correct catalyst selection leads to improved on-stream factor in high conversion upgrading units, 2nd Russia & CIS Bottom of the Barrel Technology Conference & Exhibition, 1997,
- 66 H. Fukuyama, S. Teraia, M. Uchidab, J.L. Canoc and J. Ancheyta, *Catal. Today*, 98 (2004) 207.
- 67 K. Oh, S.C. Oblad, F.V. Hanson and M.D. Deo, *Energy Fuels*, 17 (2003) 508.
- 68 J.F. Le Page, S.G. Chatila and M. Davidson. Raffinage et conversion des produits lourds du pétrole. In: Paris, 2003 ; Chapitre 4.
- 69 Haulle, F-X., Thèse de doctorat, Modélisation cinétique de l'hydrotraitement en lit fixe des résidus pétroliers, Université Paris VI, 2002.
- 70 R.O. Köseoglu and C.R. Phillips, *Fuel*, 66 (1987) 741.
- 71 I. Morawski and J. Mosio-Mosiewski, *Fuel Processing Technology*, 87 (2006) 659.
- 72 J. Ancheyta, G. Centeno, F. Trejo and G. Marroquin, *Energy Fuels*, 17 (2003) 1233.
- 73 A. Hauser, A. Marafi, A. Stanislaus and A. Al-Adwani, *Energy Fuels*, 19 (2005) 544.
- 74 M.A. Callejas and M.T. Martinez, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 3285.
- 75 R. Zou, L. Lui, in : T.F. Yen, G.V. Chilingarian (Eds.), *Asphaltenes and Asphalts*, vol. 1, Elsevier Science B.V., New York, 1994, p. 339.
- 76 M.A. Callejas, M.T. Martinez, *Energy Fuels* 14 (2000) 1304.
- 77 I. Merdrignac, A.A. Quoineaud and T. Gauthier, *Energy Fuels*, 20 (2006) 2028.
- 78 I. Merdrignac, C. Truchy, E. Robert, I. Guibard and S. Kressmann, *Petroleum Science and Technology*, 22 (2004) 1003.
- 79 Marques, J., Thèse de doctorat, Hydrocraquage catalytique des asphaltènes pour l'hydrotraitement des résidus en lit fixe, Université de Poitiers, 2008.
- 80 D. Espinat, J.C. Ravey, V. Guille, J. Lambard, T. Zemb, J.P. Cotton, *J. Phys. IV* 3 (1993) 181.
- 81 Le Lannic, K., Désulfuration profonde de résidus pétroliers, élaboration d'un modèle cinétique, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2006.
- 82 D.A. Storm, S.J. Decanio, J.C. Edwards and E.Y. Sheu, *Petroleum Science and Technology*, 15 (1997) 77.
- 83 V. Szewczyk, F. Behar, E. Behar and M. Scarsella, *Oil & Gas Science and Technology*, 51 (1996) 575.
- 84 E. Buenrostro-Gonzalez, H. Groenzin, C. Lira-Galeana and O.C. Mullins, *Energy Fuels*, 15 (2001) 972.
- 85 L. Barre, J. Jestin, A. Morisset, T. Palermo and S. Simon, *Oil & Gas Science and Technology*, 64 (2009) 617.
- 86 E. Durand, M. Clemancey, J.M. Lancelin, J. Verstraete, D. Espinat and A.A. Quoineaud, *Energy Fuels*, 24 (2010) 1051.
- 87 J.C. Pereira, I. Lopez, R. Salas, F. Silva, C. Fernandez, C. Urbina and J.C. Lopez, *Energy Fuels*, 21 (2007) 1317.
- 88 E. Rogel, *Energy Fuels*, 22 (2008) 3922.
- 89 Ancheyta, G. Centeno, F. Trejo and G. Marroquin, *Energy Fuels*, 17 (2003) 1233.
- 90 O. Leon, E. Rogel, J. Espidel and G. Torres, *Energy Fuels*, 14 (2000) 6.

Chapitre V : Effet du dopant sur la conversion, la stabilité des effluents et la structure moléculaire en régime catalytique

CHAPITRE V. EFFET DU DOPANT SUR LA CONVERSION, LA STABILITE DES EFFLUENTS ET LA STRUCTURE MOLECULAIRE EN REGIME CATALYTIQUE

V.1. Introduction	174
V.2. Caractérisation des catalyseurs usés.....	174
V.2.1. Analyses élémentaires CHNS	174
V.2.2. Analyses texturales.....	176
V.2.3. Tests d'Hydrogénation à Soufre Constant (HSC) sur molécules modèles	179
V.3. Effet du dopant sur la conversion du résidu et la stabilité des effluents.....	183
V.3.1. Analyses élémentaires CHNS des effluents	183
V.3.2. Structures de rendements par DS 420 et DS 421	184
V.3.3. Conversion des asphaltènes et CCR.....	189
V.3.4. Analyse de la coupe 370 ⁺ par chromatographie bidimensionnelle (GC 2D).....	191
V.3.5. Stabilité des effluents (IP 375)	194
V.4. Taille et structure moléculaire des résines, asphaltènes et maltènes	196
V.4.1. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	196
V.4.2. Caractérisation des effluents par résonance magnétique nucléaire (RMN ¹³ C)..	202
V.4.3. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)	214
V.5. Discussion et reconstruction moléculaire	217
V.6. Conclusion.....	220
V.7. Références bibliographiques	222

CHAPITRE V. EFFET DU DOPANT SUR LA CONVERSION, LA STABILITE DES EFFLUENTS ET LA STRUCTURE MOLECULAIRE EN REGIME CATALYTIQUE

V.1. Introduction

Ce chapitre présente les résultats des tests catalytiques réalisés à $T=390^{\circ}\text{C}$, $P=14,5$ MPa, $t_{\text{réaction}}=8$ h, la température étant choisie afin de promouvoir les réactions d'hydrocraquage catalytique par rapport aux réactions radicalaires thermiques, favorisées au-delà de 400°C environ [1-5]. Le temps de réaction a été augmenté par rapport aux tests à haute température afin d'atteindre des conversions en résidu 520^{+} suffisamment élevées, situées dans le domaine d'instabilité des effluents. En suivant une méthodologie similaire à celle du chapitre précédent, les performances des catalyseurs Na-NiMo, NiMo et F-NiMo ont été évaluées sur charge réelle et les résultats des différentes caractérisations des catalyseurs et des effluents ont été rapprochés afin d'établir les relations structure-stabilité-réactivité.

V.2. Caractérisation des catalyseurs usés

Dans cette partie sont présentés les résultats des caractérisations par analyse élémentaire et des tests catalytiques sur molécules modèles (HSC) des catalyseurs usés.

V.2.1. Analyses élémentaires CHNS

Le Tableau V-1 ci-dessous présente l'effet du dopant et du volume de catalyseur sur la composition élémentaire des catalyseurs usés.

Tableau V-1 : Analyse élémentaire des catalyseurs usés à 390°C : influence du dopant (test avec 15 mL ou 30 mL)

catalyseur	Etat du catalyseur	Volume de catalyseur (mL)	Carbone (%pds) $\pm 0,38$	Hydrogène (%pds) $\pm 0,10$	Azote (%pds) $\pm 0,21$	Soufre (%pds) $\pm 0,24$	H/C (mol/mol)
Na-NiMo	neuf sulfuré	-	0,0	0,6	0,0	4,7	-
	usé 8h 390°C	15	14,6	1,9	0,6	3,5	1,07
NiMo	neuf sulfuré	-	0,0	0,6	0,0	5,1	-
	usé 8h 390°C	15	15,0	2,0	0,5	3,7	1,12
	usé 8h 390°C	30	10,7	1,7	0,5	4,5	1,23
F-NiMo	neuf sulfuré	-	0,0	0,4	0,0	5,5	-
	usé 8h 390°C	15	12,8	2,1	0,8	3,6	1,60
	usé 8h 390°C	30	8,1	1,5	0,9	4,0	1,63

Les résultats du Tableau V-1 montrent que la teneur en carbone du catalyseur F-NiMo (12,8%pds) est inférieure à celle des catalyseurs Na-NiMo et NiMo (respectivement 14,6 et 15%pds). De plus, le coke est de nature moins graphitique, avec un rapport H/C plus élevé (H/C=1,6). Rappelons que l'écart de teneur en coke à 430°C n'était pas significatif entre le catalyseur F-NiMo et NiMo (chapitre IV) probablement en raison de limitations thermodynamiques à haute température limitant les réactions d'hydrogénation des espèces hydrocarbonées adsorbées. En revanche, à 390°C, le catalyseur le plus hydrogénant peut donc se différencier.

La tendance du fluor à limiter la formation de coke n'a pas été observée par Gualda [6] qui trouve des teneurs similaires en C et H entre le catalyseur de référence (NiMo/Al₂O₃) et le catalyseur dopé à 2,65%pds de fluor (8 et 8,2% pds respectivement, réacteur autoclave, 5 MPa, 390°C). Cette différence peut s'expliquer par la charge de nature différente (résidu atmosphérique donc moins « cokant ») pour la valeur en absolue en C et par la pression plus faible (5 MPa au lieu de 14,5 MPa dans notre cas), l'apport d'hydrogène pouvant alors être plus limitant que dans notre étude. Gualda a également montré que la neutralisation par le sodium (1,05%pds) permettait de réduire la quantité de coke sur le catalyseur (-19% relatif). Dans ce cas, le sodium en neutralisant les sites d'adsorption, déplace l'équilibre d'adsorption des hydrocarbures, phénomène indépendant de la pression partielle d'hydrogène. Nos résultats concernant le catalyseur F-NiMo sont similaires avec ceux de Marques [7] en hydrotraitement de la même charge RSV Safaniya en réacteur autoclave (T=370°C, P=9,5 MPa) qui montrent que des catalyseurs NiMo/Al₂O₃ dopés au fluor (à 1,5 ; 3 ; 4 et 6%pds) présentent tous une teneur en C inférieure à celle du catalyseur non dopé de référence avec un rapport H/C est plus faible pour des teneurs en fluor comprise entre 1,5 et 4%pds. Ici, la pression partielle d'hydrogène pourrait être à nouveau suffisante pour exploiter le pouvoir hydrogénant supérieur du catalyseur dopé au fluor.

Les analyses élémentaires montrent que la teneur en azote du catalyseur F-NiMo est supérieure à celle des catalyseurs NiMo et Na-NiMo en accord avec une activité hydrogénante plus importante. En effet, rappelons que le mécanisme d'hydrodézotation des molécules aromatiques fait intervenir des intermédiaires hydrogénés. Les différences de teneur en soufre sont non significatives entre les catalyseurs du fait notamment de la nature même des catalyseurs.

V.2.2. Analyses texturales

La Figure V-1 présente l'effet du dopant sur la texture des catalyseurs usés Na-NiMo, NiMo et F-NiMo.

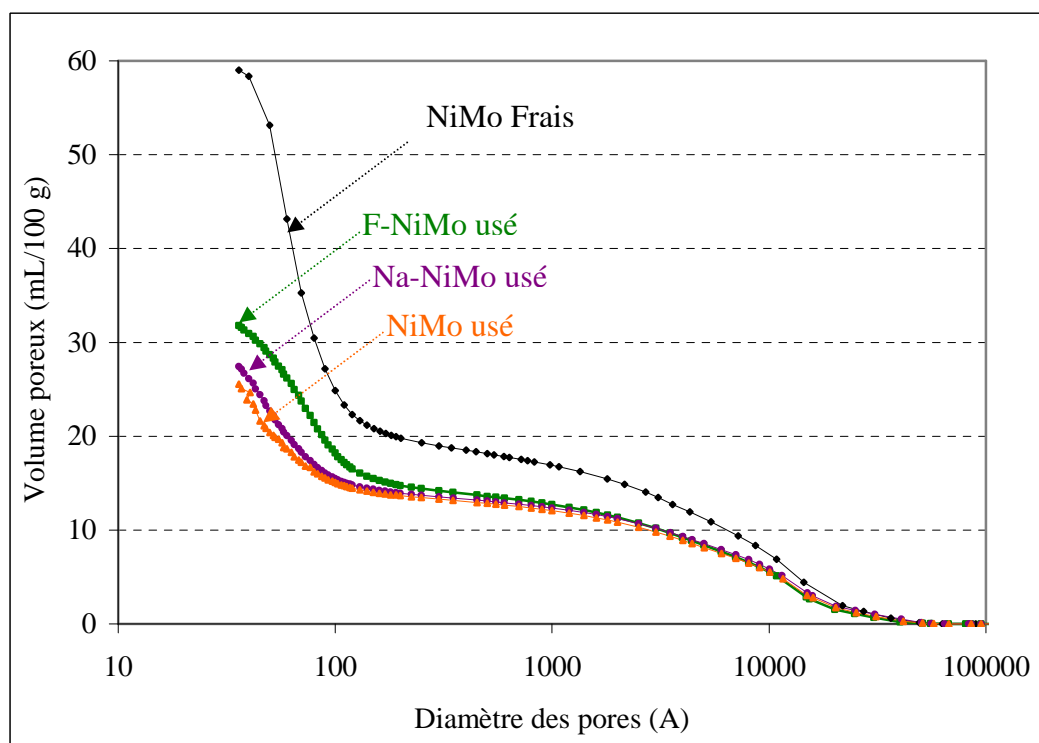


Figure V-1 : Analyse texturale des catalyseurs NiMo Na-NiMo et F-NiMo usés après 8 h à 390°C et du catalyseur NiMo frais.

Le volume mésoporeux du catalyseur F-NiMo est donc mieux préservé par rapport aux autres catalyseurs en accord avec sa teneur en coke inférieure, le cokage étant croissant suivant F-NiMo < Na-NiMo < NiMo. Le Tableau V-2 présente les résultats d'analyse texturale du catalyseur NiMo neuf et des catalyseurs Na-NiMo, NiMo et F-NiMo usés à 390°C :

Tableau V-2 : Analyse texturale du catalyseur NiMo neuf et des catalyseurs usés 390°C.

Catalyseur	C (%pds)	V_{total} (mL/g)	$V_{\text{mésoporeux}}$ (mL/g)	$V_{\text{macroporeux}}$ (mL/g)
NiMo Neuf	0	0,59	0,41	0,18
NiMo montée 390°C	12,4	0,36	0,22	0,14
Na-NiMo 8 h	14,6	0,27	0,14	0,13
NiMo 8 h	15	0,26	0,13	0,13
F-NiMo 8 h	12,8	0,32	0,18	0,14

Les résultats montrent que le volume macroporeux diminue pendant la période de montée à température (-22%), puis reste constant pendant les 8 h de réaction à 390°C. Le bouchage du volume macroporeux pendant la demi-heure de chauffage jusque 390°C peut être dû au dépôt physique de gros asphaltènes sous forme agrégée dans la charge. Au cours du test, le volume mésoporeux (catalyseur NiMo) diminué de 68%. On remarquera également que le volume poreux du catalyseur F-NiMo est peu modifié durant le test (rappelons que les catalyseurs neufs ont une porosité identique cf chapitre III).

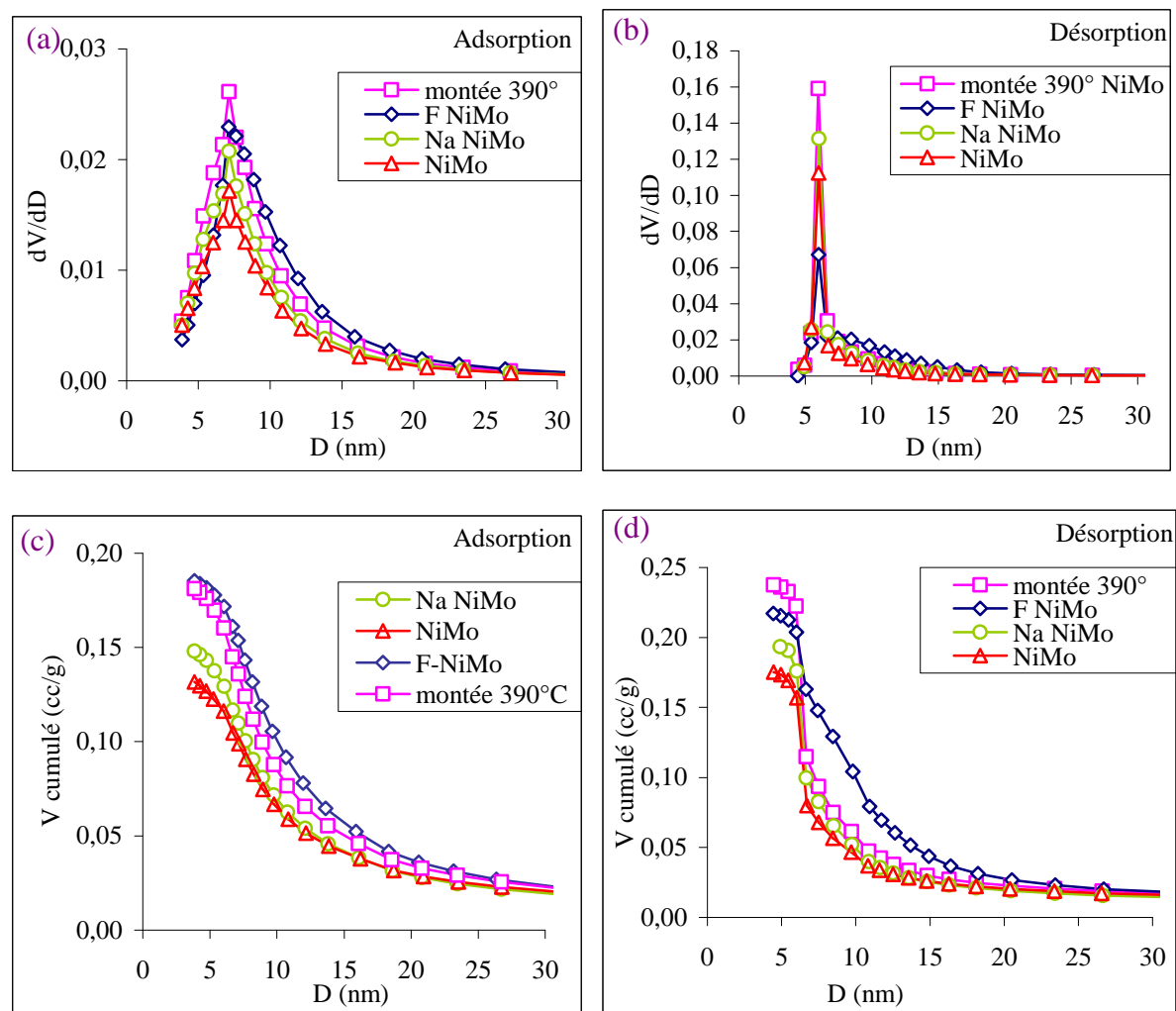


Figure V-2 : Distribution du volume poreux cumulé en fonction de la taille de pores (mesuré par adsorption-désorption d'azote) des catalyseurs Na-NiMo, NiMo et F-NiMo

La Figure V-2 présente les distributions de taille de pores obtenues à partir des isothermes d'adsorption d'azote. Sur les Figure V-2 (a) et Figure V-2 (b), on observe que les catalyseurs NiMo et Na-NiMo ont une taille de pores de 60 Å (même valeur qu'à 430°C). Par ailleurs, le catalyseur F-NiMo possède davantage de mésopores (entre 70 et 170 Å) que les catalyseurs NiMo et Na-NiMo. Les Figure V-2 (c) et Figure V-2 (d) montrent que le volume mésoporeux

cumulé du catalyseur F-NiMo est supérieur à celui des catalyseurs Na-NiMo et NiMo, en accord avec les résultats de porosimétrie mercure.

L'analyse de la branche de désorption nous renseigne sur le phénomène de blocage de pores. On peut ainsi observer sur la Figure V-2 (d) que le catalyseur F-NiMo comporte moins de pores bloqués par rapport aux catalyseurs NiMo et F-NiMo, ce qui est cohérent avec les analyses par porosimétrie qui montrent un volume mésoporeux plus important.

La mise en regard de ces résultats avec la taille des nano agrégats d'asphaltènes (résultats du chapitre VI) montre que la diffusion des asphaltènes de la charge (nano agrégats de diamètre hydrodynamique $D_h=59 \text{ \AA}$), serait limitée dans les pores des catalyseurs usés après 2h de réaction (taille de pores de 60 \AA). Après conversion, les asphaltènes sont de plus petite taille : avec un diamètre hydrodynamique de 18 \AA , leur diffusion dans la mésoporosité est possible dans le catalyseur frais et usé.

- Détermination du volume poreux occlus

En suivant le même protocole que précédemment (chapitre IV), nous avons déterminé la densité de coke et l'évolution du pourcentage du volume poreux occlus et du volume occupé par le coke en fonction du taux de coke du catalyseur (Figure V-3). Les résultats conduisent à des valeurs très proches de densité de coke pour le catalyseur NiMo et F-NiMo ($d_{s_{\text{coke}}}=1,47 \text{ g/cm}^3$ et $1,40 \text{ g/cm}^3$ respectivement). Par ce calcul, on ne retrouve pas la différence en terme de composition (H/C supérieur pour le F-NiMo).

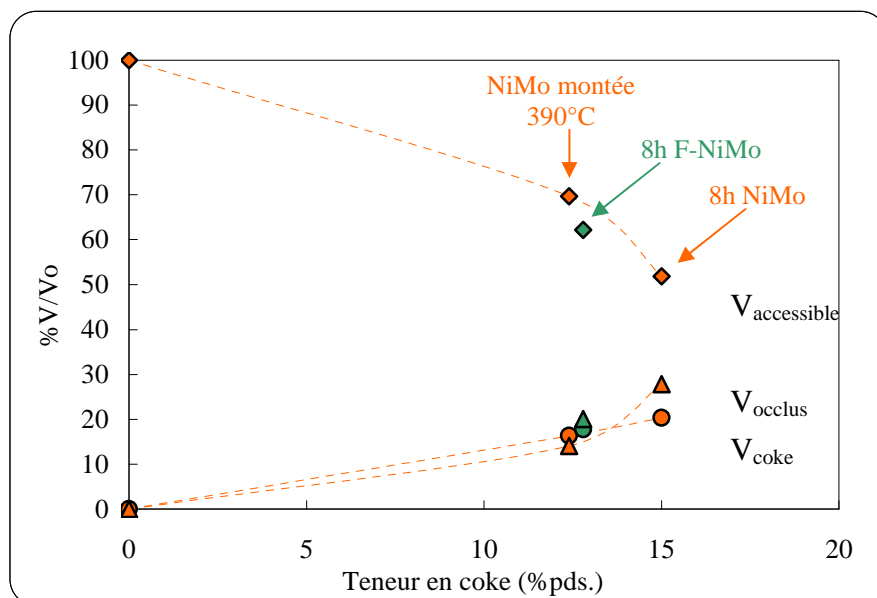


Figure V-3 : Évolution de la porosité par bouchage et recouvrement en fonction de la teneur en coke pour les catalyseurs NiMo et F-NiMo $V_{\text{accessible}}$ (\diamond), V_{occlus} (Δ), V_{coke} (\circ)

Pour le catalyseur NiMo, les résultats montrent qu'après montée à 390°C, le volume occupé par le coke (V_{coke}) et le volume occlus (V_{occlus}) représentent une part équivalente (comme à 430°C pour le même taux de coke), respectivement 16 et 14% du volume initial. **La température influe donc peu et le taux de coke durant la demi-heure de chauffage du réacteur.** Lors de cette étape (non catalytique), on peut penser que le mécanisme procède par des processus similaires gouvernés essentiellement par l'adsorption des molécules lourdes.

Après 8 h à 390°C, le catalyseur NiMo possède un taux de coke de 15%pds. Le volume occupé par le coke et le volume occlus représentent alors respectivement 20 et 28% du volume initial. Pour un cokage similaire à 430°C (15,5%pds après 36 mn de test), on avait obtenu $V_{\text{coke}} \approx V_{\text{occlus}} = 20\%$ (Figure IV-18). **Pour un même taux de coke, on a donc un volume de coke identique et un volume occlus supérieur à basse température.** Cela peut s'expliquer par la taille des asphaltènes (sous forme nanoagrégée) plus importante à 390°C (1361 g/mol éq. PS, voir Tableau V-11 contre 623 g/mol éq. PS à 430°C (tableau IV-27)).

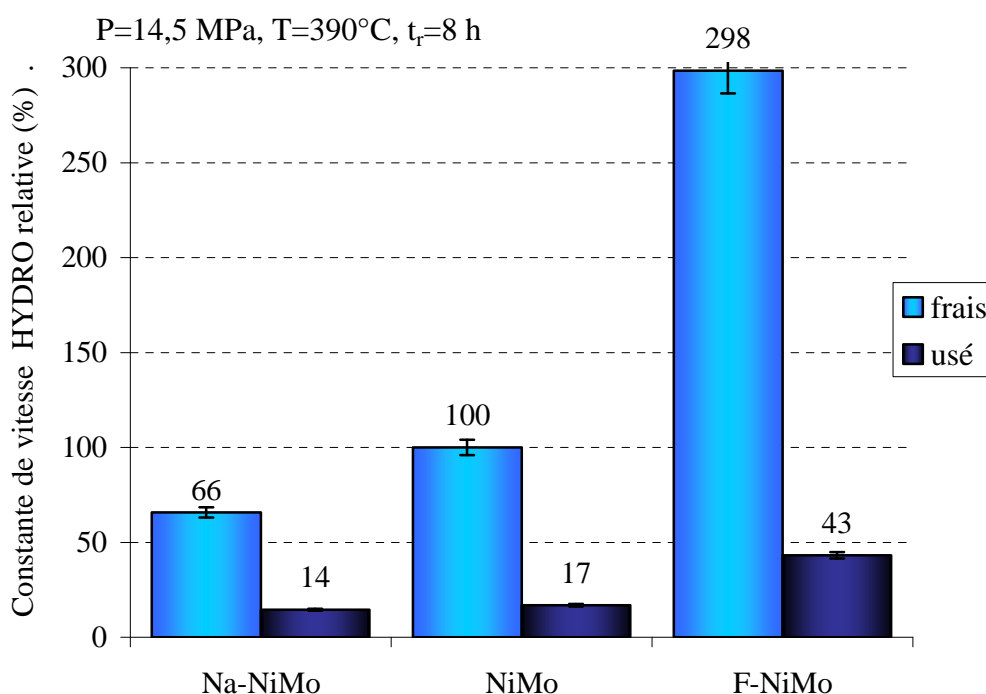
Après 8 h à 390°C, le volume occlus du catalyseur F-NiMo représente 20% de la porosité totale contre 18% pour le volume de coke. Il semble que le catalyseur F-NiMo limite la perte de volume poreux par occlusion des pores. Cela peut s'expliquer par une concentration en asphaltènes résiduels deux fois moins élevée que NiMo (cf Tableau V-7), limitant ainsi le nombre de nanoagrégats comme le montre Rogel [8]. Notons également, la teneur en hétéroéléments des As plus faible dans le cas du F-NiMo, ce qui défavorisera également les interactions intermoléculaires à l'origine de la formation des agrégats.

V.2.3. Tests d'Hydrogénation à Soufre Constant (HSC) sur molécules modèles

Dans ce paragraphe, les résultats des tests catalytiques sur molécules modèles des catalyseurs usés après test d'hydroconversion en autoclave sont présentés ($t_r=8$ h, $T=390^\circ\text{C}$, $P=14,5$ MPa). Les performances catalytiques en hydrogénation du toluène (Tableau V-3 et Figure V-4) ci-dessous sont comme dans le chapitre précédent exprimées en relatif par rapport au catalyseur de référence neuf NiMo.

Tableau V-3: Performances catalytiques des catalyseurs utilisés en régime catalytique pour la réaction d'hydrogénation du toluène, en fonction du dopant.

Catalyseur	Conversion du toluène (%)	constante de vitesse d'hydrogénation (h^{-1})	Désactivation par rapport au catalyseur neuf (%)
Na-NiMo	Neuf	15,8	0,17
	usé 8h	3,7	0,04
NiMo	Neuf	23,1	0,26
	usé 8h	4,3	0,04
F-NiMo	Neuf	54,3	0,78
	usé 8h	10,7	0,11

**Figure V-4 : Constantes de vitesse hydrogénante relative des catalyseurs neufs et usés en régime catalytique en fonction du dopant.**

Le catalyseur NiMo usé convertit le toluène à 4,3% ce qui correspond à une constante de vitesse hydrogénante relative de 17% par rapport au catalyseur de référence neuf. Cette valeur est donc trois fois supérieure à celle mesurée pour le même catalyseur usé à haute température. Sa désactivation est également légèrement inférieure à celle mesurée à 430°C (83 contre 94%).

Concernant le catalyseur utilisé Na-NiMo, son activité hydrogénante résiduelle (14%) est très proche de celle du catalyseur de référence utilisé et sa désactivation (78%) légèrement moins marquée.

Le catalyseur F-NiMo conserve une activité hydrogénante significative ($0,11 \text{ h}^{-1}$), 2,5 x plus importante que celle du catalyseur NiMo utilisé, du fait de sa meilleure activité initiale. Cette meilleure activité résiduelle est à mettre en regard des résultats du paragraphe V.2.1 (cokage moins important et nature du coke plus hydrogéné). Enfin, sa désactivation (86%) inférieure à celle observée à 430°C (96%, voir chapitre VI) est légèrement supérieure à celle du catalyseur de référence (83%).

La Figure V-5 représente l'évolution de la constante de vitesse hydrogénante relative en fonction du taux de coke sur les catalyseurs NiMo, Na-NiMo et F-NiMo à 390 et 430°C . L'activité catalytique diminue fortement entre 12 et 15% pds de coke puis semble se stabiliser à partir de 15% pds de coke. A 390°C , 20% du volume poreux initial est occupé par le coke, contre 30% à 430°C (le % de volume occlus étant proche aux 2 températures, égal à environ 30% du V_p initial). En conséquence, le volume poreux plus faible à 430°C ($0,18 \text{ mL/g}$) qu'à 390°C ($0,26 \text{ mL/g}$) peut contribuer à l'écart d'activité catalytique observé entre les deux températures.

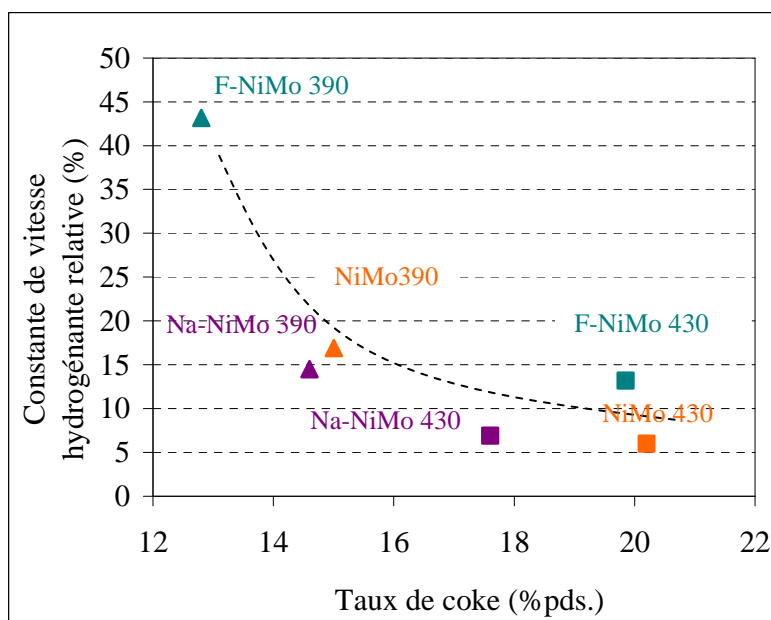


Figure V-5 : Evolution de la constante de vitesse hydrogénante en fonction du taux de coke sur les catalyseurs NiMo, Na-NiMo et F-NiMo à 390 et 430°C

Le tableau V-4 et la Figure V-6 présentent les performances des catalyseurs utilisés pour la réaction d'isomérisation du cyclohexane. Les résultats montrent que pour les catalyseurs

Na-NiMo utilisé et NiMo utilisé, l'activité isomérisante résiduelle est nulle après 8 h de conversion à 390°C. En revanche, le catalyseur F-NiMo utilisé conserve une activité isomérisante relative de 146% par rapport au catalyseur NiMo neuf (rappelons son très haut niveau initial d'activité isomérisante, $89,7 \cdot 10^{-03} \text{ h}^{-1}$, bien supérieur à celui de la référence, $2,3 \cdot 10^{-03} \text{ h}^{-1}$). Cette activité est également environ 2 fois plus élevée que celle mesurée après le test à 430°C ($3,3 \cdot 10^{-03} \text{ h}^{-1}$ à 390°C contre $1,6 \cdot 10^{-03} \text{ h}^{-1}$ à 430°C).

Tableau V-4: Performances catalytiques des catalyseurs usés en régime catalytique pour la réaction d'isomérisation du cyclohexane, en fonction du dopant.

Catalyseur		Conversion du cyclohexane (%)	Constante de vitesse isom ($\times 10^{-3}$) (h^{-1})	Désactivation par rapport au catalyseur neuf (%)
Na-NiMo	Neuf	0,1	1,0	-
	Usé 8h	0,0	0,0	100
NiMo	Neuf	0,2	2,3	-
	usé 8h	0,0	0,0	100
F-NiMo	Neuf	8,6	89,7	-
	usé 8h	0,3	3,3	96

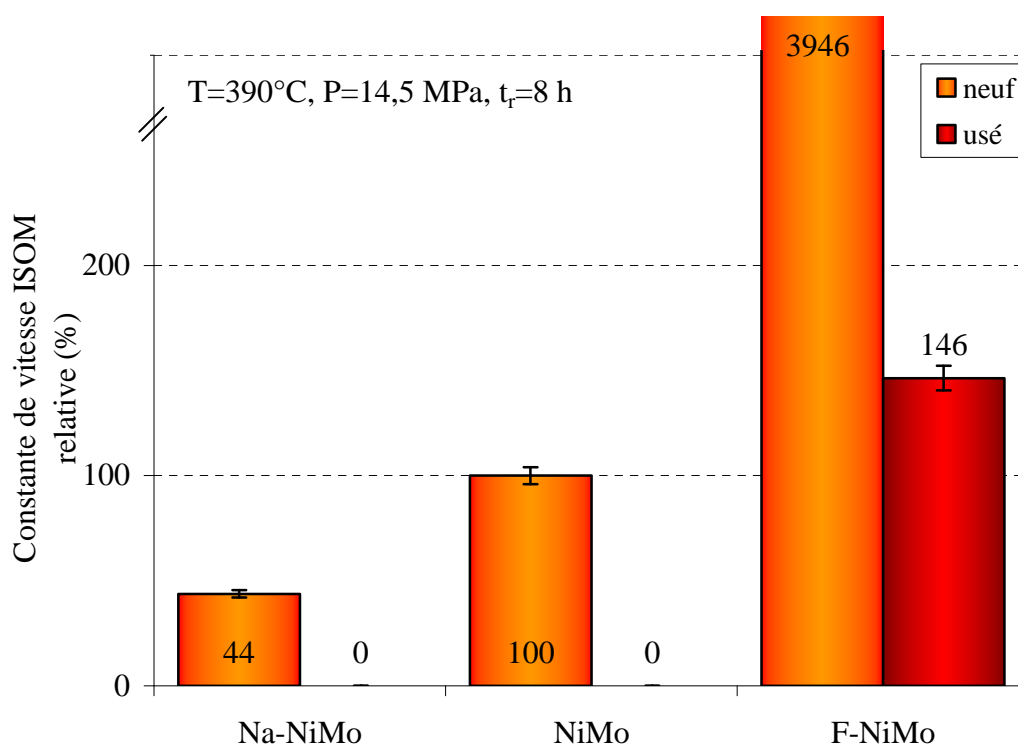


Figure V-6 : Constante de vitesse isomérisante relative des catalyseurs usés en régime catalytique en fonction du dopant.

Conclusion de la caractérisation des catalyseurs usés

A l'issue du test d'hydroconversion à 390°C, le catalyseur F-NiMo a le taux de coke le plus faible (avec un ratio H/C plus élevé), en accord avec une constante de vitesse hydrogénante du toluène mieux préservée. Le catalyseur F-NiMo a également un volume poreux mieux préservé que les catalyseurs Na-NiMo et NiMo. Les processus de cokage semblent de nature différente en fonction de la température: à basse température, le cokage par occlusion des pores a une contribution plus importante en relation avec la taille supérieure des nano agrégats. Ce phénomène semble limité pour le catalyseur F-NiMo qui en produisant un effluent appauvri en asphaltènes (également moins polaire) limite la formation de nano agrégats et l'occlusion des pores qui en résultent.

V.3. Effet du dopant sur la conversion du résidu et la stabilité des effluents

La consommation d'hydrogène en fin de test catalytique est supérieure dans le cas du catalyseur F-NiMo : 0,83 mol contre 0,73 mol pour les catalyseurs Na-NiMo et NiMo, soit un gain de 12% (Tableau V-6). Dans cette partie, nous détaillerons les résultats des tests d'hydroconversion du RSV, en suivant la séquence : analyses élémentaires, structures de rendements, conversion des asphaltènes et stabilité des effluents afin notamment de déterminer les conséquences de cette différence de consommation d'hydrogène sur la qualité des produits.

V.3.1. Analyses élémentaires CHNS des effluents

Le Tableau V-5 présente les résultats des analyses élémentaires effectuées sur les différentes coupes pétrolières obtenues après distillation préparative D1160, ainsi que sur les asphaltènesC7 et maltènes (obtenus après désasphaltage de la coupe 370⁺). On peut observer que de manière cohérente, le rapport H/C diminue et que la teneur en hétéroatomes augmente lorsque le point d'ébullition de la coupe augmente (Tableau V-5). Le catalyseur ne modifie pas de manière significative le rapport H/C de la coupe 370⁻. En revanche, le rapport H/C de la coupe 520⁺ résiduelle est supérieur pour le catalyseur F-NiMo. Les asphaltènes obtenus avec ce même catalyseur ont également un rapport H/C supérieur, contrairement à ce qui avait été obtenu à haute température où aucune différence n'était observée.

On peut également observer une diminution de la teneur en hétéro éléments S et N pour les coupes 370-520 et 520⁺. Les réactions d'HDS des molécules lourdes (familles des alkyl DBT) étant réalisées préférentiellement via une étape d'hydrogénation sont ainsi favorisées en présence de ce catalyseur dont la fonction hydrogénante est exaltée. La teneur en azote est également plus faible pour le catalyseur F-NiMo. La diminution de polarité des asphaltènes

avec le catalyseur F-NiMo diminue donc leurs interactions et favorise leur stabilité. En revanche, la diminution de polarité des maltènes diminue, ce qui diminue également leurs interactions avec les asphaltènes, donc leur pouvoir stabilisant [9-10]. Le polarité des maltènes ne semble donc pas un critère critique pour expliquer les différences de stabilité.

Tableau V-5 : Analyse élémentaire des différentes coupes pétrolières et familles de molécules obtenues avec les catalyseurs Na-NiMo NiMo et F-NiMo après 8 h de réaction à 390°C

Coupe pétrolière	Catalyseur	C (%pds) ± 0,38	H (%pds) ± 0,1	N (%pds) ± 0,21	S (%pds) ± 0,24	H/C
370 ⁻	Na-NiMo	86,5	13,1	0,1	0,4	1,8
	NiMo	86,4	13,0	0,1	0,4	1,8
	F-NiMo	86,3	13,1	0,2	0,2	1,8
370-520	Na-NiMo	89,6	12,2	0,4	0,7	1,6
	NiMo	89,3	12,2	0,4	0,8	1,6
	F-NiMo	88,5	12,6	0,3	0,6	1,7
520 ⁺	Na-NiMo	88,6	9,2	0,4	1,6	1,2
	NiMo	89,5	9,2	0,4	1,7	1,2
	F-NiMo	88,9	11,5	0,3	1,2	1,6
Maltènes	Na-NiMo	86,7	11,1	0,5	1,8	1,5
	NiMo	86,8	11,5	0,3	1,5	1,6
	F-NiMo	86,5	11,6	0,2	0,9	1,6
Résines	NiMo	88,0	8,3	1,3	1,8	1,1
	F-NiMo	88,6	8,3	1,0	1,4	1,1
Asphaltènes	Na-NiMo	85,5	6,1	0,7	2,8	0,9
	NiMo	88,3	6,3	1,2	3,1	0,9
	F-NiMo	84,3	6,6	0,9	2,2	0,9

V.3.2. Structures de rendements par DS 420 et DS 421

La Figure V-7 ci-dessous présente les structures de rendement des effluents obtenues par distillation simulée DS420 et DS421 sur chacune des coupes 370⁻ et 370⁺ respectivement après distillation préparative D1160 :

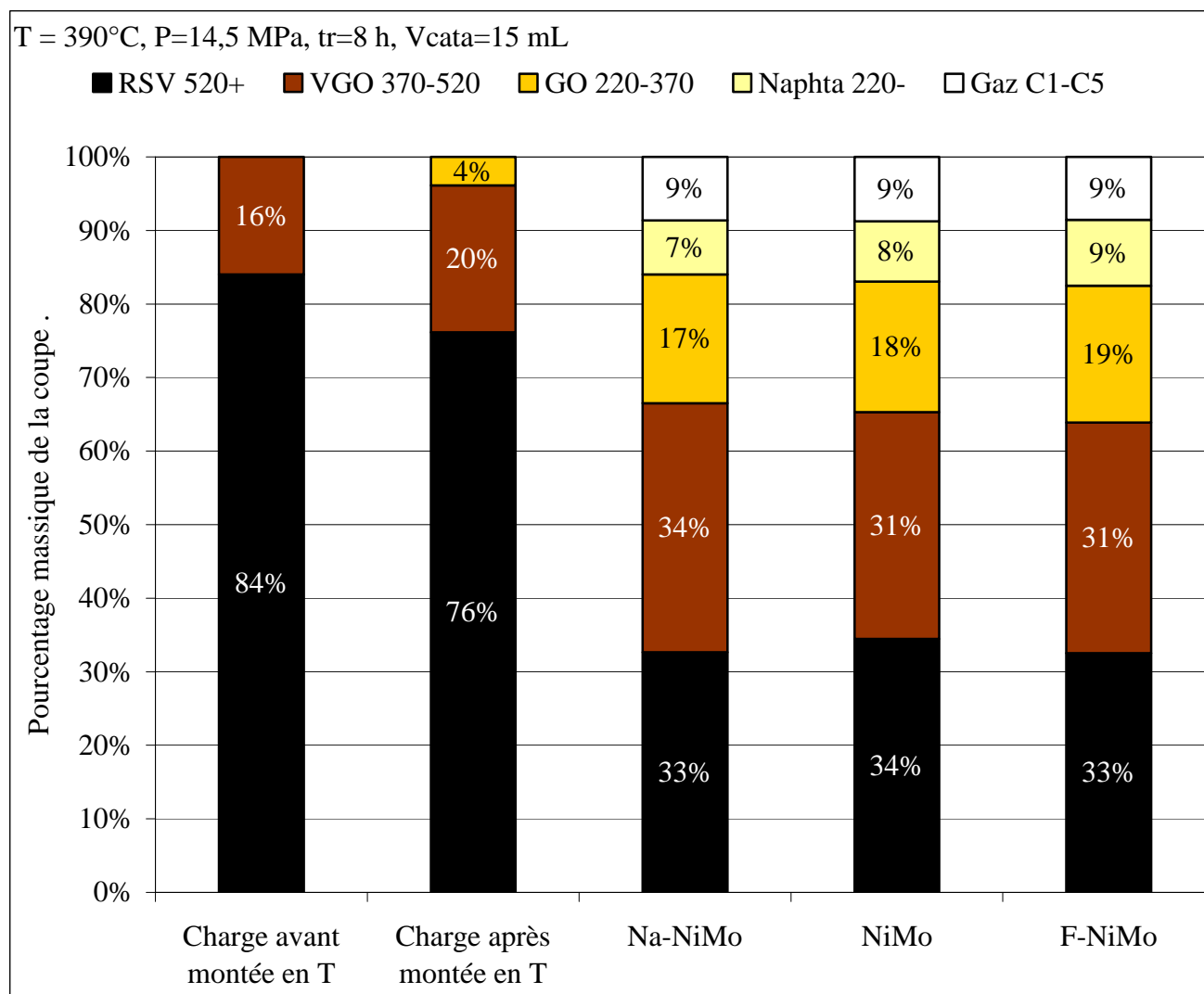


Figure V-7 : Répartition des différentes coupes pétrolières dans l'effluent en fonction du catalyseur (390°C).

Après 30 min de montée en température (en présence du catalyseur NiMo), on observe que la fraction résidu (520⁺) ne représente plus que 76% pds au lieu des 84% pds initiaux. Cette fraction résidu est transformée en hydrocarbures plus légers: VGO (20%) essentiellement et GO (4%) sans formation de produits légers (gaz non condensés à 100°C et naphta 220⁻). Après 8 h de test, les résultats sont globalement assez proches. On peut toutefois dégager observer que la conversion de la coupe 370⁺ augmente légèrement avec l'acidité de surface (Na-NiMo < NiMo < F-NiMo) (Tableau V-6), le catalyseur F-NiMo conduisant à légèrement plus de coupes légères (GO +1%, naphta +1%). Les conversions des coupes 370⁺ et 520⁺ calculées à partir des structures de rendements précédentes ci-dessus sont présentées dans le Tableau V-6 :

Tableau V-6 : Conversion des coupes 370⁺ et 520⁺ en fonction du catalyseur à T=390°C.

Nature du catalyseur	Consommation d'H ₂ (mol)	Coupe 370 ⁺		Coupe 520 ⁺	
		Teneur (%pds)	Conversion (%)*	Teneur (%pds)	Conversion (%)*
Na-NiMo	0,74	67	31	33	57
NiMo	0,73	65	32	35	55
F-NiMo	0,83	64	34	33	57

* : calculée par rapport à la charge RSV après montée à 390°C

La Figure V-8 ci-dessous présente les répartitions SARA de la coupe 370⁺ de la charge avant et après montée en température ainsi que des différents effluents. Rappelons que les valeurs correspondent aux % de saturés, aromatiques résines et asphaltènes de la coupe 370⁺, rapportés à l'effluent total.

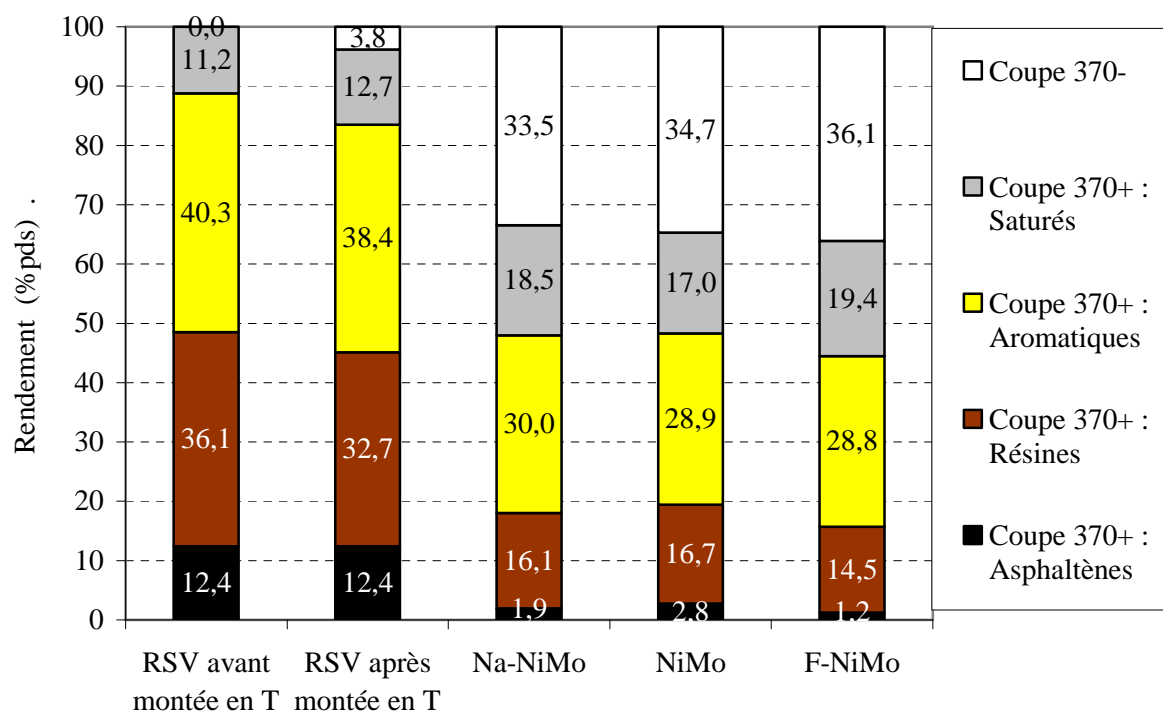


Figure V-8 : Fraction 370⁻ et composition SARA de la coupe 370⁺ de la charge et des effluents en régime catalytique.

On peut voir qu'après la montée en température à 390°C, la coupe 370⁺ ne représente que 96,2% de l'effluent total suite à la conversion de 3,8% de cette coupe en produits plus légers. En termes de composition, on constate que la concentration en asphaltènes reste constante (12,4%pds) en accord avec les résultats précédents obtenus par l'analyse pétrolière (norme T60-115, Tableau V-7, 0% de conversion). Toutefois, la non conversion des

asphaltènes n'exclut pas des modifications de leur structure. On remarquera également que la montée en température entraîne une diminution de la teneur en résines (-3,4%) et dans une moindre mesure celle des aromatiques au profit des saturés lourds et de la fraction 370⁻ par un processus de nature thermique (pas d'apport d'hydrogène en l'absence d'agitation). Les modifications de la composition de la charge durant la montée en température sont donc de nature à accroître son instabilité.

Concernant l'influence du dopant, on observe que la quantité résiduelle de 370⁺ diminue avec la série Na-NiMo (66,5%), NiMo (65,3%) et F-NiMo (63,9%). Le catalyseur F-NiMo produit le plus de saturés et de coupe 370⁻ en convertissant également davantage les asphaltènes. Pour ce catalyseur, le rapport Résines/Asphaltènes de 12 est nettement supérieur à ceux obtenus pour les catalyseurs Na-NiMo et NiMo (respectivement de 8,5 et 6). D'après Park [11] et Ali Mansoori [12], les résines jouent un rôle clef dans la solubilisation des asphaltènes. Si leur teneur est insuffisante pour recouvrir toute la surface des asphaltènes, les asphaltènes s'agrègent et flocculent. **Le rapport Résines/Asphaltènes supérieur pour F-NiMo peut rendre compte de l'amélioration de stabilité** discutée au paragraphe V.6. L'augmentation de la conversion des asphaltènes peut être expliquée par la diminution de leur polarité induite par leur hydrogénation et par élimination des hétéroéléments (Tableau V-5).

- Effet du volume de catalyseur

La distribution détaillée des coupes pétrolières obtenues après 8 h de réaction à 390°C, en fonction du volume de catalyseur montre peu d'effet sur les structures de rendement des coupes lourdes. La quantité de gaz produite avec 30 mL de catalyseur est légèrement moins importante (-1% pour NiMo ou F-NiMo) qu'avec 15 mL. La quantité de coupe 370⁻ est également inférieure avec 30 mL de catalyseur (-2,6% pour NiMo et -0,3% pour F-NiMo). La répartition des coupes lourdes est similaire lorsque la quantité de catalyseur est doublée. Cependant, cela n'exclut pas des transformations moléculaires impactant les molécules sans les faire changer de coupe (hydrogénation et ruptures C-C insuffisantes pour faire baisser le point d'ébullition en dessous de 520°). Le peu d'effet de la quantité de catalyseur sur la conversion du résidu peut s'interpréter par une acidité trop faible pour augmenter significativement les réactions d'hydrocraquage des liaisons C-C.

A haute température, Morawski et coll [16] observent une augmentation très faible de la conversion du résidu (+0,5%) lorsque la quantité de catalyseur est multipliée par 5 ou par 10 (+1,3% pds). De même, Mosio-Mosiewski et coll. [13] ont observé que la conversion n'était pas affectée par une augmentation de la quantité de catalyseur (entre 1 et 10% pds, 430°C, 16

MPa, $VVH=0,5 \text{ h}^{-1}$). Remarquons toutefois, le niveau de température supérieur dans cette étude ne nous permet pas de transposer directement l'interprétation, étant donné qu'en régime thermochimique, le catalyseur intervient peu sur la conversion des hydrocarbures.

La Figure V-9 présente l'analyse SARA des coupes 370+ obtenues avec 15 et 30 mL de catalyseurs NiMo et F-NiMo :

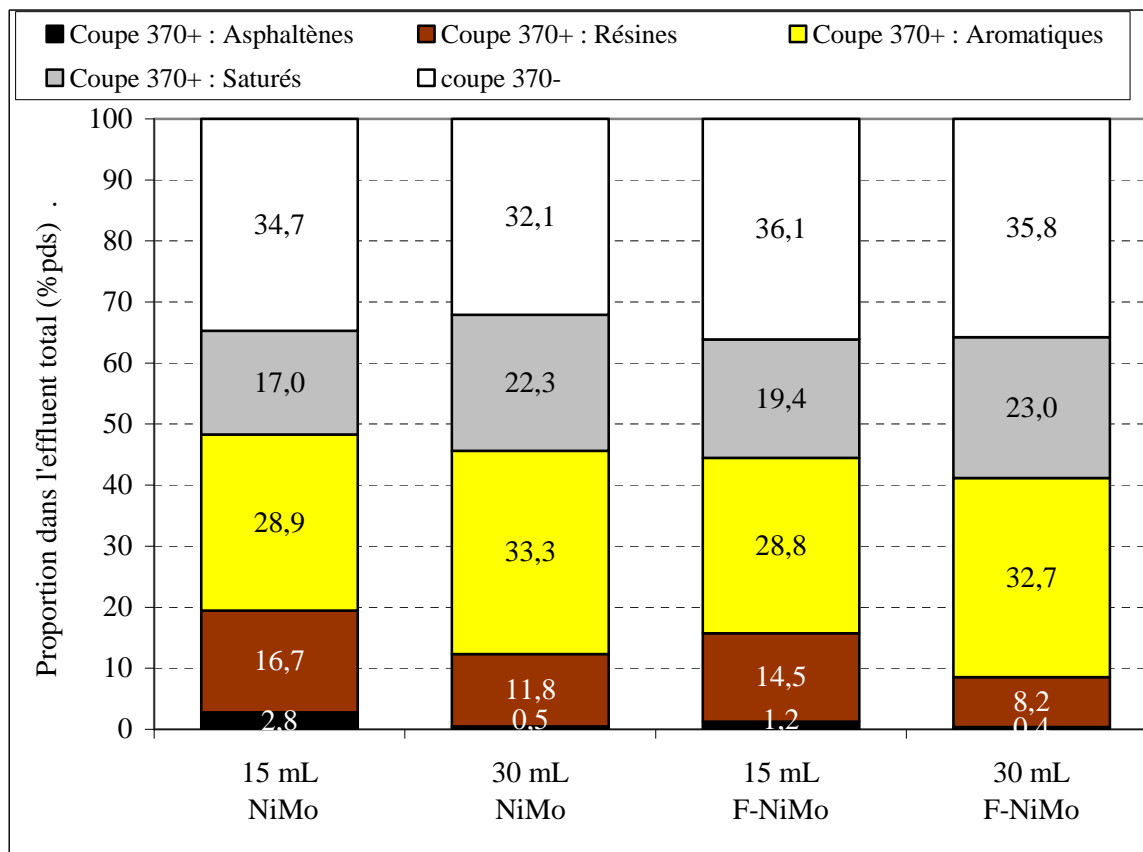


Figure V-9 : Fraction 370⁻ et composition SARA de la coupe 370⁺ dans l'effluent avec 15 mL et 30 mL de catalyseurs NiMo et F-NiMo

On peut observer que l'augmentation du volume de catalyseur conduit à une **diminution de la teneur en résines et asphaltènes au profit des aromatiques et saturés** à iso rendement en 370⁺. Ces résultats sont concordants avec les consommations d'hydrogène, croissante avec le volume de catalyseur. Le mécanisme consécutif de transformation des asphaltènes et résines en aromatiques et saturés est compatible avec les mécanismes consécutifs de conversion des asphaltènes proposés par Klein et coll. [14] et Marques [7], même si ces deux études n'ont pas étudié la composition détaillée des maltènes.

Les résines et asphaltènes sont les seules familles de la coupe 370⁺ à contenir des métaux (Ni, V) [15] et sont également les seules dont le pourcentage diminue. Du fait de l'élimination des métaux (hypothèse car les teneurs en métaux sur les familles SARA n'ont pas été déterminées mais sont corrélées aux teneurs en azote du fait des structures porphyriniques ou similaires) et des hétéroéléments, les asphaltènes et les résines deviennent moins polaires et sont convertis en composés saturés et aromatiques. Ces résultats permettent de mettre en évidence le rôle de la fonction catalytique : élimination des hétéroéléments et conversion par hydrogénation des fractions asphaltènes et résines en saturés et aromatiques.

Le Lannic [3] a proposé un mécanisme de conversion des asphaltènes à partir des analyses SARA et élémentaires, en distinguant les molécules SAR de la coupe 370-520 (identifiées par un exposant (-) et les molécules SARA de la coupe 520⁺ (notées «+»), comme le montre la Figure V-10 ci-dessous. Dans ce modèle, les asphaltènes sont tout d'abord transformés en résines (-), des aromatiques et du gaz (sans donner des résines +) et les résines (+) de la charge sont transformées directement en saturés et gaz, sans produire des résines (-). Ce modèle de réactivité des asphaltènes est donc compatible avec les résultats expérimentaux de notre étude.

H-Asp + 2.7E-5 H ₂ → 0.33 H-Res ⁻ + 0.28 H-Aro ⁺ + 0.15 H-Aro ⁻ + 0.24 H-Gaz	k
H-Res ⁺ + 6.3E-1 H ₂ → 0.76 H-Sat + 0.24 H-Gaz	11.47
H-Res ⁻ + 1.6E-1 H ₂ → 0.18 H-Aro ⁺ + 0.12 H-Gaz	19.94
H-Aro ⁺ → 0.94 H-Aro ⁻ + 0.05 H-Gaz + 0.02 H-Gaz	1.62
H-Aro ⁻ → H-Sat	0.46
	0.12

Figure V-10 : Mécanisme réactionnel préférentiel pour la conversion d'une charge RSV Buzurgan à 390°C, 15 MPa [3]

Enfin remarquons le rapport massique résines / asphaltènes qui est égal à 23,6 pour 30 mL de NiMo et à 20,4 pour 30 mL F-NiMo (contre Rés/Asph=6 pour NiMo et Rés/Asph=12 pour F-NiMo avec 15 mL de catalyseur). On a donc un rapport résines/asphaltènes environ deux fois supérieur avec 30 mL de catalyseur (surtout car les asphaltènes sont plus convertis).

V.3.3. Conversion des asphaltènes et CCR

- Effet du dopant

Les Tableau V-7 ci-dessous présente l'effet du dopant sur la conversion des asphaltènes C7 et du carbone conradson ainsi que sur la consommation d'hydrogène.

Tableau V-7 : Conversion des asphaltènesC7, du CCR et consommation d'H₂ en fonction du dopant du catalyseur à 390°C, 15 mL de catalyseur

catalyseur	Consommation d'H ₂ (mol)	AsphaltènesC7		CCR	
		Teneur (%pds)	Conversion (%)*	Teneur (%pds)	Conversion (%)*
NiMo (montée à 390°C)	0	12,4 (±1,1)	0	20,1 (±2,6)	0
Na-NiMo	0,74	1,9 (±0,3)	85 (±3)	6,5 (±1,2)	68 (±8)
NiMo	0,73	2,1 (±0,3)	83 (±4)	6,7 (±1,1)	67 (±8)
F-NiMo	0,83	1,0 (±0,2)	92 (±2)	4,9 (±1,0)	75 (±7)

* : calculée la conversion par rapport à la charge après montée en température

Les résultats confirment les résultats précédents de l'analyse SARA avec une conversion des asphaltènes supérieure dans le cas du catalyseur F-NiMo. Pour la conversion du carbone Conradson, les écarts de conversion, bien que situés dans l'incertitude de mesure (±8%), montrent la même tendance.

- Effet du volume de catalyseur

Le Tableau V-8 présente l'effet de la quantité de catalyseur sur la conversion des asphaltènes et du carbone Conradson (disponible uniquement pour F-NiMo) :

Tableau V-8 : Conversion des asphaltènes et du carbone conradson en fonction du volume de catalyseur F-NiMo à 390°C

Volume de catalyseur F-NiMo	Consommation d'H ₂ (mol)	AsphaltènesC7		CCR	
		Teneur (%pds)	Conversion (%)*	Teneur (%pds)	Conversion (%)*
15 mL	0,83	1,0 (±0,2)	92 (±2)	4,9 (±1,0)	75 (±7)
30 mL	1,05	0,1 (±0,1)	99 (±0,9)	2,3 (±0,6)	88 (±3,9)

* : calculée par rapport à la charge après montée à 390°C

La quantité de catalyseur a donc une influence importante sur la conversion des asphaltènes et du CCR également en accord avec les résultats SARA. Une cinétique d'ordre apparent de 1,2 peut rendre compte de cette augmentation de conversion avec le temps de contact. Pour la conversion des asphaltènes à 430°C entre 0 et 88%, un ordre 2,1 avait été trouvé (Annexe 1). Rappelons qu'un ordre élevé (supérieur à 1) est généralement interprété par une distribution large de la famille considérée en différentes structures chimiques de réactivité très différentes. La diminution de l'ordre apparent avec la conversion peut ainsi

rendre compte de la simplification de la matrice conduisant à des structures moléculaires voisines de réactivité similaire.

Morawski et coll. [16] ont constaté une augmentation de la conversion des asphaltènes, CCR et résidu (coupe 538⁺) lorsque le temps de contact augmente à 430°C. Dans notre cas, la conversion des asphaltènes augmente également lorsque le temps de contact double ($t_{\text{contact}}=t_{\text{réaction}} \times V_{\text{catalyseur}}/V_{\text{charge}}$) de 1,33 à 2,66 h mais sans variation de la conversion résidu. Cette différence rend compte de la faible contribution des réactions thermiques radicalaires dans le processus global à 390°C.

La Figure V-11 montre l'évolution de la conversion des asphaltènes en fonction de la conversion du résidu. On remarque que la conversion des asphaltènes est nettement favorisée par rapport à la conversion du résidu en régime catalytique, contrairement aux essais à haute température.

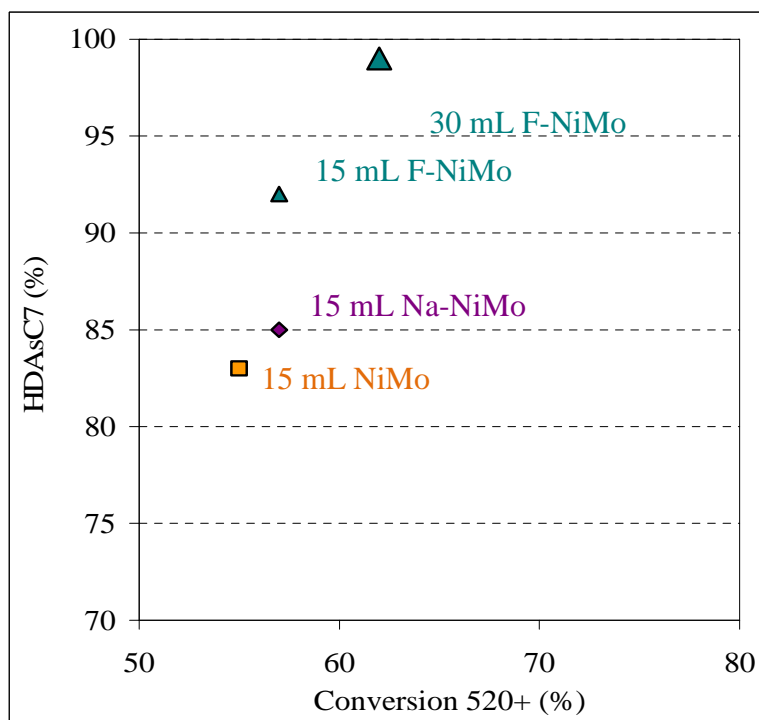


Figure V-11 : Évolution de la conversion asphaltènes en fonction de la conversion 520⁺

V.3.4. Analyse de la coupe 370⁻ par chromatographie bidimensionnelle (GC 2D)

Dans cette section, la coupe essence+gazole (370⁻) est analysée par chromatographie gazeuse bidimensionnelle. Cette technique d'analyse permet une quantification précise des différents types d'hydrocarbures en fonction de leur nombre de carbones et d'insaturations.

Les analyses ont été réalisées uniquement pour les catalyseurs NiMo et F-NiMo qui présentent le plus de différences en termes de réactivité. Le Tableau V-9 et la Figure V-11 présentent les résultats d'analyse GCxGC. Les tableaux détaillés des résultats sont présentés en Annexe 4.

Tableau V-9 : Résultats de GCxGC de la coupe essence + gasoil (370°) obtenue avec les catalyseurs NiMo et F-NiMo à 390°C, 14,5 MPA, t_r=8h (15 mL de catalyseur).

Catalyseur	NiMo	F-NiMo
Paraffines (±2,2 %pds)	35,0	33,8
n-paraffines (±0,8 %pds)	13,3	12,5
iso-paraffines (±1,6 %pds)	21,8	21,3
Naphténiques (%pds)	23,3	24,1
mono-naphtènes (±0,8 %pds)	14,1	14,6
di-naphtènes (±0,5 %pds)	9,2	9,5
Mono-Aromatiques (±0,8 %pds)	30,2	30,8
mono-aromatiques	16,9	16,8
mono-naphto-mono-aromatiques	8,7	9,2
di-naphto-mono-aromatiques	4,7	4,9
Di-Aromatiques (±1,7 %pds)	9,0	9,1
di-aromatiques	4,1	4,1
naphto-di-aromatiques	2,9	2,9
di-naphto-di-aromatiques	2,0	2,1
Tri-Aromatiques (±0,6 %pds)	2,1	1,9
mono-naphto-tri-aromatiques	1,7	1,5
di-naphto-tri-aromatiques	0,4	0,4
Tetra-Aromatiques (±0,8 %pds)	0,2	0,2
mono-naphto-tetra-aromatiques	0,2	0,2
di-naphto-tetra-aromatiques	0,0	0,0

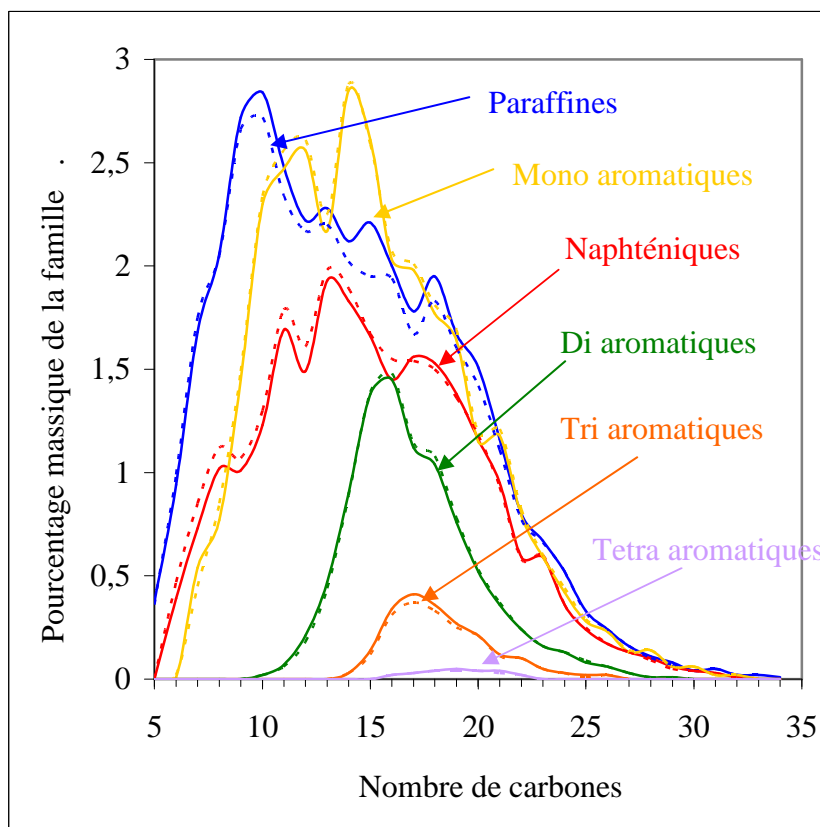


Figure V-12 : Distribution du pourcentage massique de chaque famille de la coupe 370 en fonction du nombre de carbones pour le catalyseur (NiMo en trait plein et F-NiMo en pointillés)

On peut donc conclure que la présence de fluor n'impacte pas de manière significative la composition de la coupe essence+gazole dans nos conditions de test. Dans le cas du catalyseur NiMo, la coupe 370⁻ contient majoritairement des paraffines (35%pds) réparties en normales paraffines (38%) et iso paraffines (62%). Les iso-paraffines contiennent de 5 à 34 atomes de carbones. Les naphténiques représentent environ le quart de la coupe 370⁻ (23,3%). Cette famille de molécules, formée après hydrogénation de cycles aromatiques, comporte en majorité des naphtènes monocycliques (14,1%pds) par rapport à leur homologues di naphto (9,2%pds) : les espèces di naphto plus réactives notamment par réaction d'ouverture de cycle sont minoritaires. Les monoaromatiques représentent la seconde famille la plus importante de la coupe 370⁻ (30,2%). Ils possèdent entre 7 et 32 atomes de carbone. Les di-aromatiques, tri aromatiques et tétra-aromatiques ne représentent respectivement que 9% 2,1% et 0,2% de la coupe 370⁻. On remarquera enfin que les distributions en nombre de carbones se resserrent lorsque les molécules deviennent de plus en plus aromatiques.

Concernant l'effet du dopant, on peut observer que le catalyseur F-NiMo produit moins de paraffines légères (entre 9 et 21 atomes de carbones) et davantage de monoaromatiques

légers entre 10 et 13 atomes de C). Les distributions sont légèrement décalées vers les plus faibles nombres de carbones avec le catalyseur F-NiMo (en accord avec plus de conversion), comme observé à 430°C.

V.3.5. Stabilité des effluents (IP 375)

La stabilité des effluents obtenus pour les différents catalyseurs Na-NiMo, NiMo et F-NiMo a été déterminée par la mesure de la masse de sédiments après filtration à chaud (IP 375). Les résultats sont présentés dans le Tableau V-10 ci-dessous :

Tableau V-10 : Influence du catalyseur sur la teneur en sédiments à 390°C

Catalyseur	X ₅₂₀₊ (%)	X _{AsC7} (%pds)	Teneur en asphaltènes résiduels	Concentration en sédiments dans l'effluent total (%pds)	Concentration en sédiments dans la coupe 370 ⁺ (%pds)
Na-NiMo	57	85	1,9 ($\pm 0,3\%$ pds)	0,11 ($\pm 0,02$)	0,18
NiMo	55	83	2,1 ($\pm 0,3\%$ pds)	0,12 ($\pm 0,02$)	0,16
F-NiMo	57	92	1,0 ($\pm 0,2\%$ pds)	0,06 ($\pm 0,01$)	0,09

Les résultats montrent que les effluents obtenus avec le catalyseur F-NiMo sont nettement plus stables que ceux obtenus avec les catalyseurs NiMo et Na-NiMo. A 61% de conversion de la coupe 520⁺, le catalyseur dopé au fluor ne produit que 0,06%pds de sédiments contre 0,12% avec le catalyseur de référence. En revanche, le catalyseur dopé Na-NiMo ne modifie pas significativement la stabilité. La Figure V-13 présente la relation entre les quantités de sédiments et d'asphaltènes résiduels.

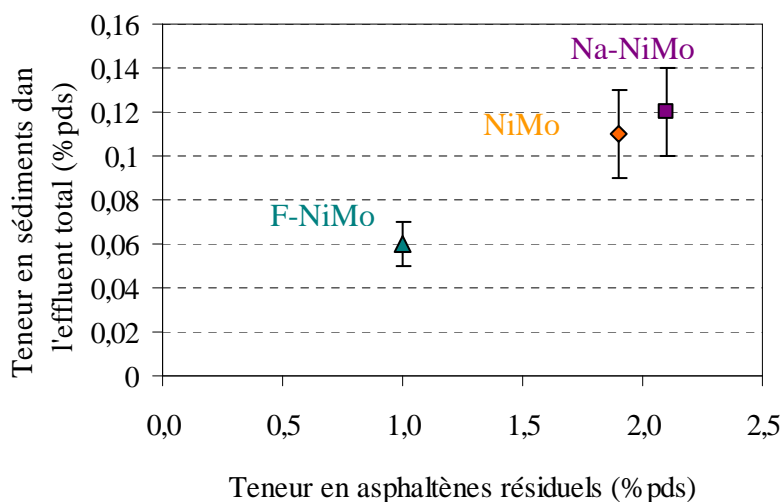


Figure V-13 : Évolution de la teneur en sédiments en fonction de la teneur en asphaltènes résiduels.

Wandas et coll [17] ont également observé une corrélation entre asphaltènes résiduels et teneur en sédiments en hydroconversion (H-Oil) d'une charge RSV Oural à 410 et 450°C à une pression comprise entre 7 et 18 MPa (Figure V-14). Les deux paramètres semblent donc fortement corrélés dans une large gamme de concentration en asphaltènes.

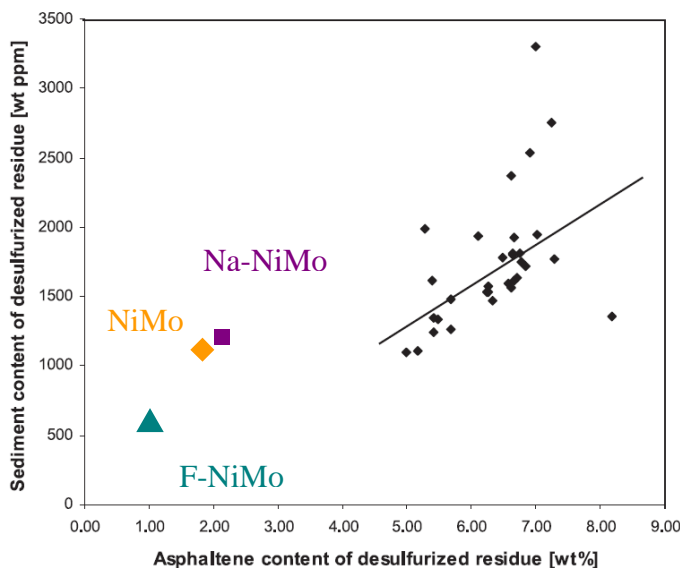


Figure V-14 : Corrélation entre teneur en asphaltènes résiduels et teneur en sédiments dans un RSV hydrotraité [17].

L'amélioration de la stabilité peut être au moins en partie expliquée ici par un simple effet quantitatif, les effluents du catalyseur F-NiMo contenant moins d'asphaltènes. Outre ce paramètre, la quantité de molécules stabilisantes (résines et aromatiques) joue également un rôle clef dans la stabilité des effluents. Les analyses SARA (Figure V-8) ne montrent pas de différence significative de la teneur en aromatiques entre les catalyseurs NiMo et F-NiMo. En revanche, les rapports massiques entre la quantité de résines et d'asphaltènes pour les catalyseurs NiMo et F-NiMo sont respectivement de 6 et 12,1 ce qui est en faveur d'une stabilité améliorée pour ce dernier.

L'analyse de la bibliographie a montré [18-22] que la stabilité peut également être reliée à la structure des molécules d'asphaltènes et celle des résines. Leur structure moléculaire sera étudiée dans la partie RMN ^{13}C au paragraphe V.4.2.

Conclusion de l'effet du dopant sur la conversion du résidu et la stabilité des effluents

Les résultats ont montré que l'ajout de fluor à la phase active NiMo a un impact significatif sur la consommation d'hydrogène. Les analyses CHNS et les structures de rendement ont montré que l'hydrogène était en partie incorporé dans les coupes lourdes asphaltènes et coupe 520⁺ et dans une moindre mesure dans la coupe 370-520. Les réactions mises en jeu conduisent également à un rendement supérieur en coupes légères à iso H/C (saturés de la coupe 370⁺ et coupe 370⁻).

Les résultats ont également mis en évidence une forte influence du dopant sur la conversion des asphaltènes : le catalyseur F-NiMo diminuant leur teneur résiduelle de 50%. Les conversions des coupes 370⁺ et 520⁺ sont en revanche peu affectées par le dopant même si une légère augmentation est observée pour cette dernière. La distribution SARA de la coupe lourde (370⁺) a fait apparaître une conversion des résines et asphaltènes supérieure pour le catalyseur F-NiMo avec une formation de saturés plus importante. La chromatographie gazeuse bidimensionnelle de la coupe 370⁻ montre peu de différences de composition. La présence de sodium ne semble pas produire de modifications mesurables sur la conversion des asphaltènes, CCR, résidu et consommation d'hydrogène dans nos conditions.

Les caractérisations des effluents obtenus en doublant la masse de catalyseur ont permis de confirmer le rôle catalytique sur les réactions d'élimination des hétéroéléments et des asphaltènes.

Le dopage du catalyseur NiMo par du fluor conduit à l'obtention d'effluents ayant une teneur en sédiments deux fois plus faible que le catalyseur de référence. L'amélioration de la stabilité dans le cas du catalyseur F-NiMo peut à ce stade être reliée à la teneur plus faible en asphaltènes (avec une teneur similaire en résines), augmentant en conséquence le rapport résines / asphaltènes.

V.4. Taille et structure moléculaire des résines, asphaltènes et maltènes

V.4.1. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La première partie des résultats concerne l'analyse des asphaltènes et la seconde celle des résines. L'effet de la présence de dopant (Na-NiMo, NiMo et F-NiMo) a été étudié, ainsi que l'effet du volume de catalyseur (volume standard de 15 mL ou volume double de 30 mL).

Analyse des asphaltènes

Effet du dopant

La Figure V-15 et le Tableau V-11 ci-dessous présentent l'effet du dopant (avec 15 mL de catalyseur) sur la distribution en masse des molécules.

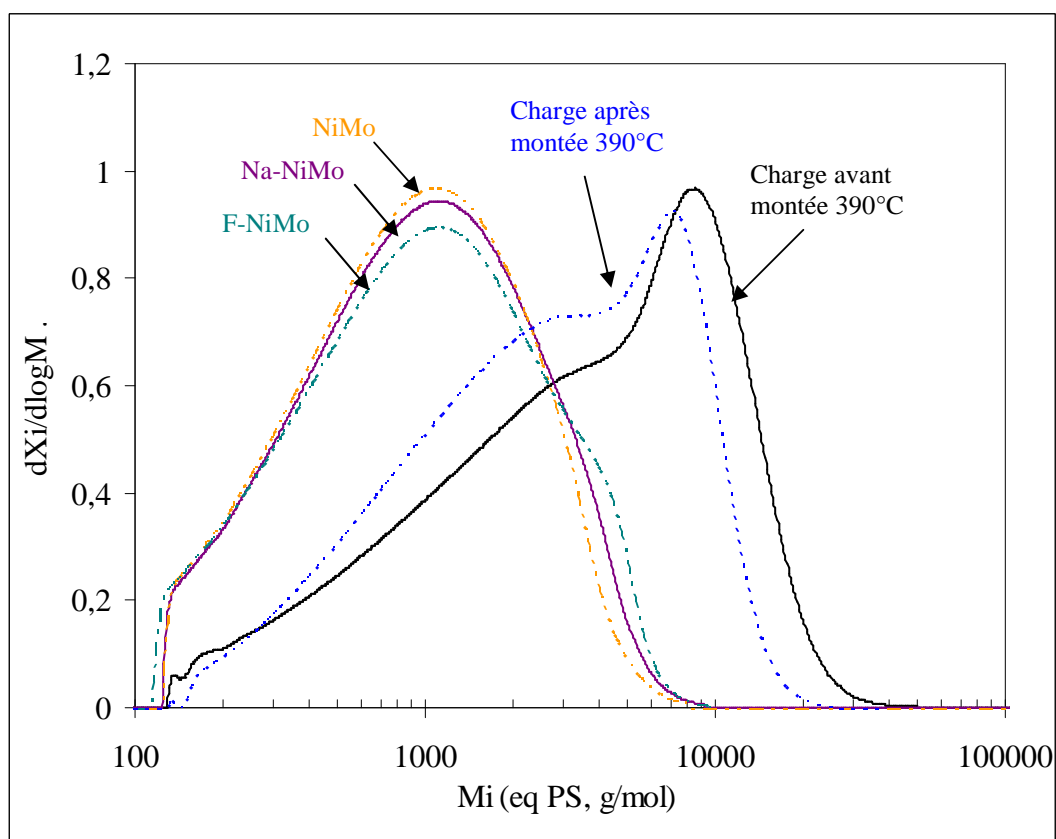


Figure V-15 : Effet du dopant (15 mL) sur la distribution en masse des asphaltènes convertis à 390°C.

Tableau V-11: Masses moléculaires en poids (M_w) et en nombre (M_n) et index de polydispersité (PDI) des asphaltènes après conversion à 390°C.

Temps de réaction	Catalyseur	X_{asph} (%pds)	X_{520+} (%pds)	M_w (eq. PS, g/mol)	M_n (eq PS, g/mol)	PDI
00:00*	-	0	0	5819	1823	3,2
00:00**	NiMo	0	0	4180	1478	2,8
08:00	Na-NiMo	85 (± 3)	57 (± 3)	1478	734	2,0
08:00	NiMo	83 (± 4)	55 (± 3)	1361	688	2,0
08:00	F-NiMo	92 (± 2)	57 (± 3)	1540	727	2,1

* : Charge avant chauffage à 390°C

** : Charge après chauffage à 390°C

Après 30min de chauffage jusqu'à 390°C, la distribution en masse des asphaltènes se déplace vers les faibles masses moléculaires avec un renforcement de l'épaule à 2500 g/mol eq PS (déjà présent pour les asphaltènes de la charge). Après montée en température, on passe de $M_w=5819$ g/mol pour la charge à 4180 g/mol. L'indice de polydispersité diminue également, indiquant que la distribution en taille des asphaltènes est plus resserrée.

Après test avec le catalyseur NiMo, la population est monomodale avec une masse moléculaire moyenne de $M_w=1361$ g/mol, soit une diminution d'un facteur 4,3 par rapport à la charge initiale.

Concernant l'effet du dopant, on ne note pas de différence significative d'un catalyseur à l'autre, les masses moléculaires étant assez proches (1350-1550 g/mol) avec un indice de polydispersité d'environ 2. En considérant les tailles des agrégats identiques d'un catalyseur à l'autre (hypothèse basée sur les masses moléculaires proches), et en rappelant que le volume mésoporeux (ou intragranulaire) est 1,4 fois plus élevé pour F-NiMo, on peut donc conclure que la diffusion efficace D_{eff} des asphaltènes (proportionnelle à la porosité intra granulaire ε_p elle-même proportionnelle au volume mésoporeux) est 1,4 fois plus élevée dans le catalyseur F-NiMo que dans le catalyseur NiMo.

Effet du volume de catalyseur

La Figure V-16 et le Tableau V-12 présentent l'effet du volume de catalyseur (NiMo) sur la distribution en masse des molécules.

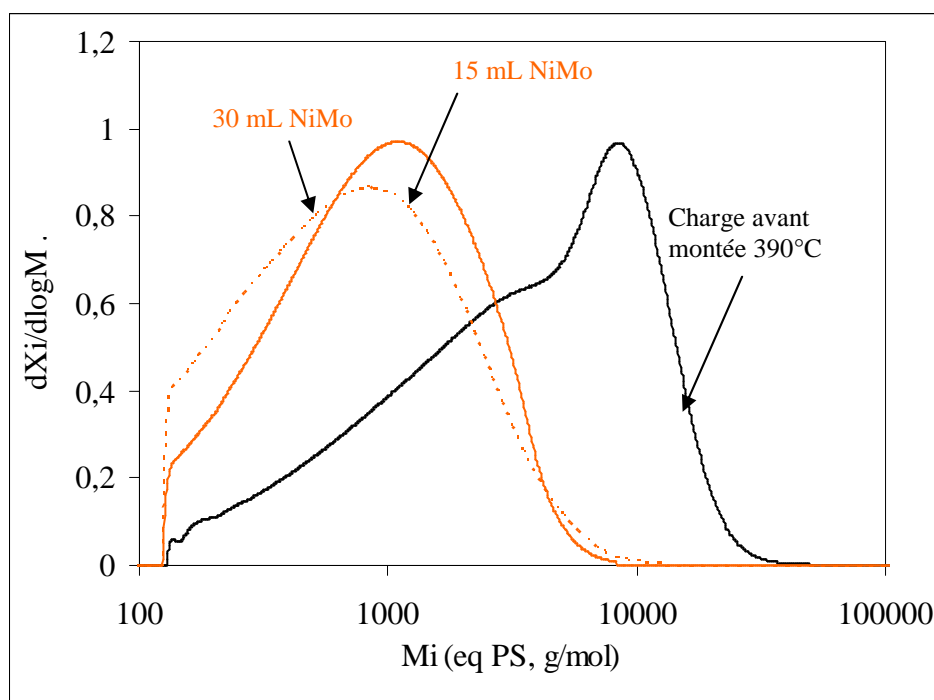


Figure V-16 : Effet du volume de catalyseur NiMo (15 et 30 mL) sur la distribution en masse des asphaltènes convertis à 390°C.

Tableau V-12: Masses moléculaires moyennes des asphaltènes après conversion à 390°C en fonction du volume de catalyseur NiMo (15 ou 30 mL).

Temps de réaction	X _{asph} (%pds)	X ₅₂₀₊ (%pds)	Catalyseur	M _w (eq. PS, g/mol)	M _n (eq PS, g/mol)	PDI
00:00*	0	0	-	5819	1823	3,2
08:00	92 (±2)	59 (±3)	15 mL NiMo	1361	688	2,0
08:00	99 (±1)	62 (±3)	30 mL NiMo	1235	591	2,0

La distribution en masse des asphaltènes convertis avec 30 mL de catalyseur est décalée vers les faibles masses moléculaires (M_w=1235 g/mol contre M_w=1361 g/mol) en accord avec une conversion asphaltènes supérieure (+7%pds). L'indice de polydispersité est équivalent pour les deux volumes de catalyseur.

Analyse des résines

- Effet du dopant

La Figure V-17 et le Tableau V-13 montrent l'effet du dopant sur la distribution en masse des résines (test avec 15 mL).

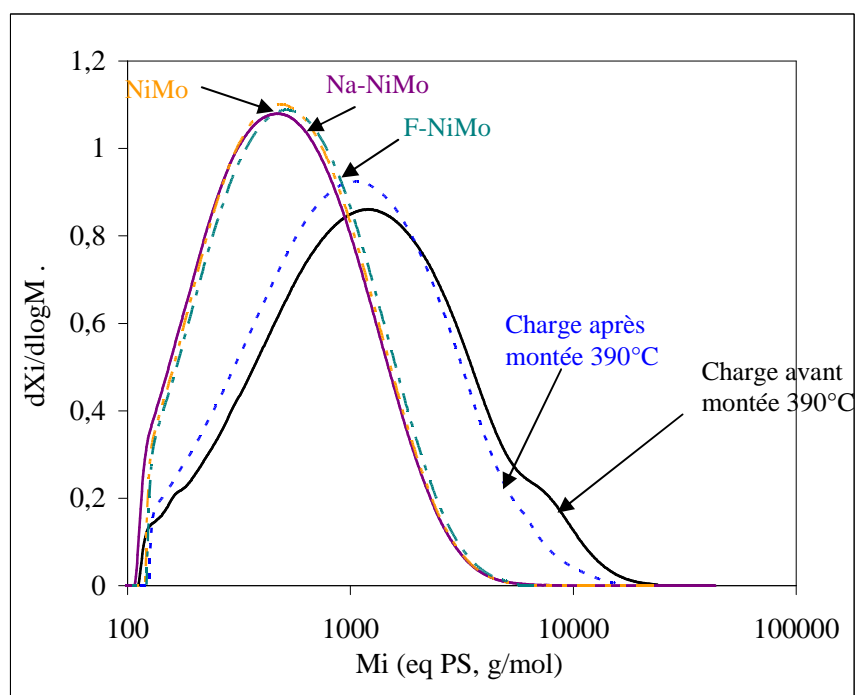


Figure V-17 : Effet du dopant (avec 15 mL de catalyseur) sur la distribution en masse des résines converties à 390°C.

Tableau V-13: Masses moléculaires moyennes des résines après conversion à 390°C en fonction du catalyseur employé (15 mL)

Temps de réaction	Catalyseur	X _{asph} (%pds)	X ₅₂₀₊ (%pds)	M _w (eq. PS, g/mol)	M _n (eq PS, g/mol)	PDI
00:00*	-	0	0	2162	846	2,6
00:00**	NiMo	0	9	1683	743	2,3
08:00	Na-NiMo	85 (±3)	57 (±3)	789	468	1,7
08:00	NiMo	83 (±4)	55 (±3)	791	471	1,7
08:00	F-NiMo	92 (±2)	57 (±3)	819	484	1,7

* : Charge avant chauffage à 390°C

** : Charge après chauffage à 390°C

La distribution en masse des résines extraites de la charge Safaniya présente un profil monomodal centré sur M_w=2162 g/mol, soit 1,7 fois plus faible que les asphaltènes de la charge, avec un épaulement à environ 7000 g/mol (Figure V-17). L'indice de polydispersité est également inférieur (2,6 contre 3,2 pour les asphaltènes de la charge initiale).

Après la montée en température, la distribution est légèrement décalée vers les faibles masses moléculaires (M_w=1683 g/mol) et l'épaulement n'est plus visible. Après 8 h de conversion à 390°C, la distribution en masse des résines se resserre (PDI=1,7) et leur masse moyenne n'est plus que de M_w=791 g/mol pour le catalyseur NiMo.

La Figure V-18 ci-dessous montre l'évolution de l'indice de polydispersité (PDI) et de la masse moléculaire moyenne des asphaltènes et des résines en fonction de la conversion du résidu :

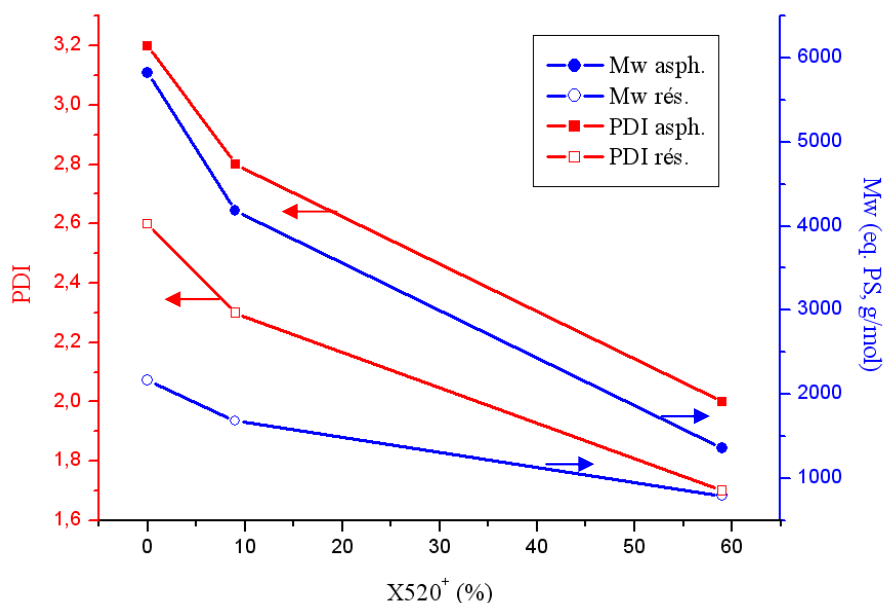


Figure V-18 : Évolution de l'indice de polydispersité et de la masse moléculaire moyenne des asphaltènes et des résines en fonction de la conversion du résidu (calculée par rapport à la charge avant montée en température)

L'indice de polydispersité des asphaltènes est toujours plus élevé que celui des résines mais cet écart diminue quand la conversion augmente (Figure V-18). De même, la diminution de la masse moléculaire moyenne est plus marquée pour les asphaltènes que pour les résines. Cela peut en partie s'expliquer en partie par la conversion des asphaltènes en résines. Ainsi, on peut remarquer que pour la charge, la différence de masse moléculaire entre les asphaltènes et les résines était de 3657 g/mol, alors qu'après test, cette différence de masse n'est plus que de 570 g/mol. Les effluents contiennent donc des molécules de masses relativement proches mais de polarité suffisamment différentes pour les faire appartenir à des familles différentes. Cet écart qui conditionne les propriétés de diffusion relative des molécules indique que la diffusion des asphaltènes de la charge est défavorisée par rapport à celle des résines dans les premiers instants du test et que cet écart s'amenuise au cours du test.

Notons enfin qu'il peut exister des asphaltènes de masse moléculaire plus faible que des résines (asphaltènes après test versus résines de la charge).

- Effet du volume de catalyseur sur la taille des résines

Le Tableau V-14 montre l'effet du volume de catalyseur pour les catalyseurs NiMo et F-NiMo.

Tableau V-14: Masses moléculaires moyennes des résines après conversion à 390°C en fonction du dopant et du volume de catalyseur (15 ou 30mL)

X_{asph} (%pds)	X_{520}^+ (%pds)*	Catalyseur	M_w (eq. PS, g/mol)	M_n (eq. PS, g/mol)	PDI
0	0	Charge	2162	846	2,6
83 (± 4)	59 (± 3)	15 mL NiMo	791	471	1,7
99 (± 1)	58 (± 3)	30 mL NiMo	870	497	1,8
92 (± 2)	61 (± 3)	15 mL F-NiMo	819	484	1,7
99 (± 1)	62 (± 3)	30 mL F-NiMo	844	479	1,8

* : calculée par rapport à la charge avant montée en température car test de montée à 390°C avec 30 mL de catalyseur non effectué.

Le Tableau V-14 montre que les masses moléculaires sont proches avec 15 et 30 mL de catalyseur. La légère augmentation de la masse moléculaire des résines lorsque que la quantité de catalyseur est doublée peut s'expliquer par la plus forte conversion des asphaltènes (+16% pour NiMo et +7% pour F-NiMo). Cela est confirmé par l'indice de polydispersité plus élevé dans le cas des résines obtenues avec 30 mL de catalyseur, témoin d'un caractère plus polydisperse des résines.

V.4.2. Caractérisation des effluents par résonance magnétique nucléaire (RMN ^{13}C)

Dans ce paragraphe sont présentées les caractérisations par RMN ^{13}C des familles asphaltènes, maltènes et résines issues de la séparation SARA de la coupe 370⁺ des effluents après hydroconversion du RSV sur les catalyseurs Na-NiMo, NiMo et F-NiMo à 390°C.

V.4.2.1. Caractérisation des asphaltènes

Les résultats d'analyse RMN des asphaltènes extraits de la coupe 370⁺ sont présentés dans le Tableau V-15 et les Figure V-19 et Figure V-20 ci-après :

Tableau V-15 : Analyse détaillée de la structure moléculaire des asphaltènes obtenus à 390°C en fonction du dopant (entre parenthèses les valeurs normalisées).

Catalyseur	X _{asph} (% pds)	X520 ⁺ (% pds)	Carbones aromatiques (%pds)					Carbones saturés (%pds)			
			C _{aro} (± 2)	C _q (±2)	C _{qcond} (±2)	C _{qsub} (±2)	CH (±2,8)	CH _{sat} (±2)	CH (±2,8)	CH ₂ (±3,4)	CH ₃ (±2,8)
-	0*	0	49	40(81)	18(45)	22(55)	10(19)	51	8(15)	33(65)	10(20)
NiMo	0**	0	56	46(83)	24(53)	22(47)	10(17)	44	6(14)	33(74)	6(12)
Na-NiMo	85	57	70	54(77)	36(67)	18(33)	16(23)	30	6(19)	20(65)	5(16)
NiMo	83	55	72	55(76)	31(56)	24(44)	18(24)	28	4(13)	17(62)	7(24)
F-NiMo	92	57	72	52(73)	32(61)	21(39)	20(27)	28	4(14)	18(63)	7(23)

* : asphaltènes de la charge avant montée en température

** : asphaltènes de la charge après montée à 390°C avec le catalyseur NiMo

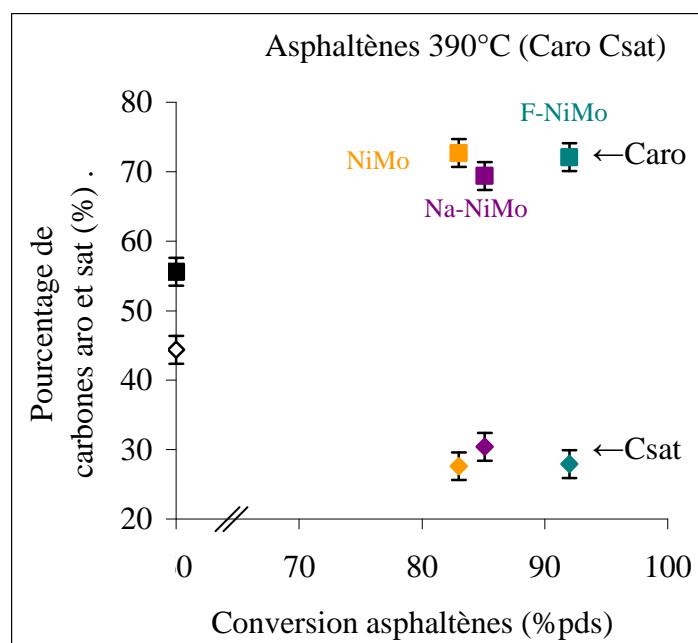


Figure V-19 : Pourcentage de carbones aromatiques (□) et saturés (◇) des asphaltènes obtenus après montée à 390°C et après test sur Na-NiMo, NiMo et F-NiMo en fonction de la conversion des asphaltènes.

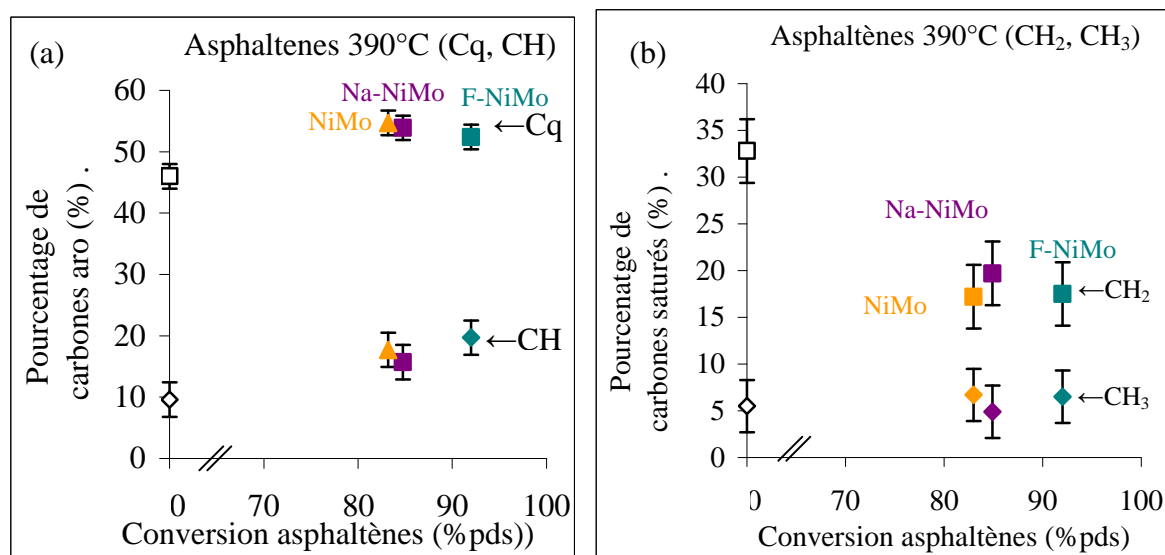


Figure V-20 : Analyse ^{13}C RMN des asphaltènes obtenus après montée à 390°C et après test avec 15 mL de catalyseur Na-NiMo, NiMo et F-NiMo en fonction de la conversion des asphaltènes. (a) teneurs en Cq (□) et CH_{aro} (◇); (b) teneurs en CH₂ (□) et CH₃ (◇).

Entre les asphaltènes de la charge avant et après montée en température, la composition de la matrice carbonée (Tableau V-15) montre une variation faible mais significative : diminution de C_{sat} (-7%) et augmentation de C_{aro} (+7%). On retrouve les mêmes évolutions qu'en régime thermochimique mais de manière beaucoup moins marquée.

Après 8h à 390°C , la fraction de carbones aromatiques augmente de 56 à 70-72% pds et celle des carbones saturés diminue de 44 à 28-30%. Cette tendance, déjà rapportée dans la littérature [5,23-24] est généralement attribuée aux réactions de désalkylation. Les proportions relatives des C_q (condensés) diminuent et CH_{aro} augmentent également suite à ces réactions qui peuvent être de deux natures :

- la désalkylation par coupure Caro-Cali (en α du noyau aromatique) provoque une augmentation du pourcentage de CH_{aro} par transformation d'un C_{q_{sub}} en CH_{aro}. Elle provoque également une augmentation des C_{q_{cond}} (par effet de concentration) et une légère baisse des C_{q_{sub}} (transformés en CH).

- la désalkylation par coupure C_{ali}-C_{ali} (en β du cycle) provoque par effet de concentration une augmentation des CH_{aro}, des C_{q_{cond}} sans affecter la quantité de C_{q_{sub}} et de CH₃.

D'après l'étude bibliographique [25,26], pour des cycles aromatiques à partir de 4 atomes de carbones exocycliques, les deux types de coupures C_{aro}-C_{ali} (réaction "d'épluchage du cycle" ou "paring reaction") et C_{ali}-C_{ali} (coupure par β -scission) sont possibles. La β -scission du cycle est favorisée par rapport aux ruptures des liaisons C_{ali}-C_{ali} plus éloignées du

cycle. La coupure $C_{ali}-C_{ali}$ n'a pas pour effet de modifier le pourcentage de $C_{q_{sub}}$ et de CH_3 , comme observé dans le Tableau V-15 (à l'incertitude près).

Entre les asphaltènes de la charge après montée à 390°C et après 8 h de conversion, la répartition $C_{q_{cond}}/C_{q_{sub}}$ est constante pour le catalyseur NiMo (53/47 avant réaction et 56/44 après réaction). Concernant les carbones saturés, la teneur relative des CH_3 dans la molécule finale augmente (12% avant réaction et 24% après réaction) tandis que la part des CH_2 diminue. En conséquence, le rapport CH_2/CH_3 diminue de 6,0 à 2,6 ce qui peut s'interpréter par une diminution de la longueur moyenne des chaînes, et/ou une élimination des cycles naphthéniques. La longueur des chaînes est donc supérieure à 390°C ($CH_2/CH_3=2,6$) qu'à 430°C ($CH_2/CH_3=1,6$), en revanche il n'y pas d'écart significatif entre les catalyseurs.

Concernant l'effet du dopant sodium, l'analyse RMN montre que le pourcentage de $C_{q_{cond}}$ avec le catalyseur Na-NiMo est plus élevé (+5% par rapport à NiMo) tandis que les $C_{q_{sub}}$ sont moins nombreux. Le catalyseur le moins hydrogénant produit le pourcentage en carbones condensés le plus élevé.

Pour le catalyseur F-NiMo, on n'observe aucune augmentation de l'aromaticité des asphaltènes malgré leur conversion qui est significativement améliorée. **Le catalyseur au fluor permet donc d'améliorer la conversion des asphaltènes sans modification significative des motifs structuraux.** Rappelons que les travaux rapportés dans la littérature et réalisés pour l'essentiel à haute température montrent que l'aromaticité des asphaltènes augmente avec leur conversion [27 , 28 , 29]. En régime catalytique, il semble donc envisageable au moyen de catalyseur très hydrogénant d'obtenir des tendances différentes.

V.4.2.2. Famille des maltènes (saturés, aromatiques, résines)

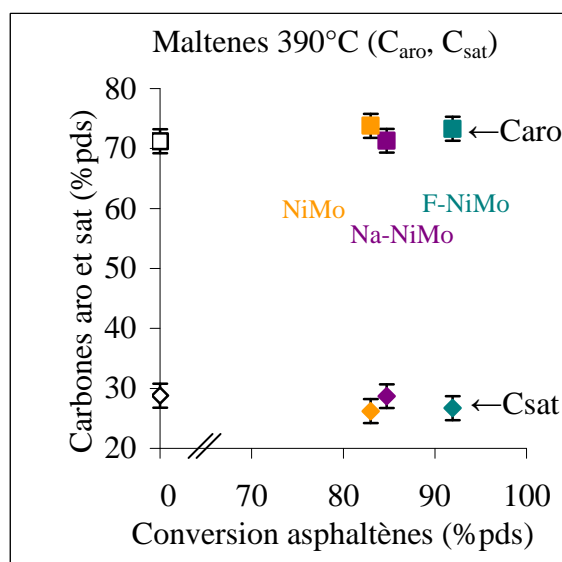
Les résultats d'analyse RMN des maltènes sont présentés dans le Tableau V-16 et les Figure V-21 et Figure V-22 ci-dessous :

Tableau V-16 : Analyse détaillée de la structure moléculaire des maltènes obtenus en régime catalytique (390°C) : comparatif entre le catalyseur de référence et catalyseurs dopés au sodium et au fluor.

V _{cata} (mL)	Catalyseur	X _{asph} (%pds)	X _{520⁺} (%pds)	Carbones aromatiques (%pds)					Carbones saturés (%pds)			
				C _{aro} (±2)	C _q (±2)	C _{q_{cond}} (±2)	C _{q_{sub}} (±2)	CH (±2,8)	C _{sat} (±2)	CH (±2,8)	CH ₂ (±3,4)	CH ₃ (±2,8)
15	-	0*	0	27	19 (69)	6 (34)	12 (66)	9 (31)	73	12 (17)	49 (67)	12 (16)
	NiMo	0**	0	29	19 (65)	7 (37)	12 (63)	10 (35)	71	12 (17)	50 (70)	9 (13)
	Na-NiMo	85	57	29	20 (69)	10 (51)	10 (49)	9 (31)	71	13 (18)	50 (70)	9 (12)
	NiMo	83	55	26	18 (68)	9 (51)	9 (49)	8 (32)	74	15 (20)	51 (70)	8 (11)
	F-NiMo	92	57	27	17 (65)	6 (34)	11(66)	9 (35)	73	13 (17)	53 (72)	8 (11)
30	NiMo	99	58	23	15 (64)	5 (34)	10 (65)	8 (36)	77	15 (19)	54 (71)	8 (10)
	F-NiMo	99	62	22	14 (67)	5 (38)	9 (63)	7 (33)	78	15 (19)	56 (72)	7 (9)

* : maltènes extraits de la charge avant chauffage

** : maltènes extraits de la charge après montée en température à 390°C avec le catalyseur NiMo


Figure V-21 : Pourcentage de carbones aromatiques (□) et saturés (◇) des maltènes obtenus après montée à 390°C et obtenus après 8h à 390°C avec 15 mL de catalyseur Na-NiMo, NiMo et F-NiMo en fonction de la conversion asphaltènes.

Les résultats montrent que la structure carbonée des maltènes varie très peu avant et après montée en température. Entre les maltènes obtenus après montée à 390°C et ceux de l'effluent, l'aromaticité est inchangée bien qu'on atteigne des conversions 520⁺ et asphaltènes élevées (60%pds et 85% respectivement). Ce résultat peut s'interpréter par une compensation entre les différentes familles de molécules : formation de saturés qui diminue le caractère aromatique du mélange concomitante avec l'augmentation de l'aromaticité des résines, notamment celles produites à partir des asphaltènes (en cohérence avec l'analyse SARA qui montre un passage (Asph + Rés) en (Aro + Sat), voir Figure V-8 et Figure V-9).

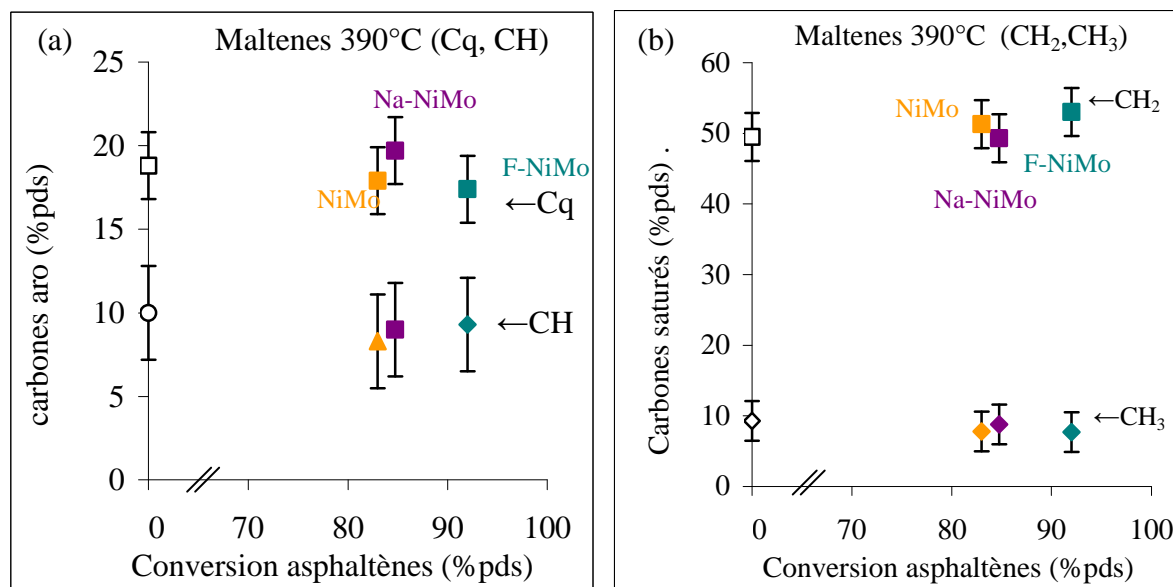


Figure V-22 : Analyse ^{13}C RMN des maltènes obtenus après montée à 390°C et obtenus après 8h à 390°C avec 15 mL de catalyseur Na-NiMo, NiMo et F-NiMo en fonction de la conversion asphaltènes. (a) teneurs en Cq (□) et CH_{aro} (◇) ; (b) teneurs en CH_2 (□) et CH_3 (◇).

Concernant l'effet du dopant sur la structure des maltènes, les résultats ne montrent pas de différence significative d'un catalyseur à l'autre dans nos conditions. En doublant la masse de catalyseur, les résultats ne montrent pas non plus de différence significative dans la structure des maltènes résiduels entre le catalyseur F-NiMo et NiMo.

V.4.2.3. Famille des résines

Les résultats de l'analyse des résines obtenues avec le catalyseur NiMo et les catalyseurs Na-NiMo et F-NiMo sont présentés dans le Tableau V-17 et les Figure V-23 et Figure V-24 ci-après :

Tableau V-17 : Analyse ^{13}C RMN des résines obtenues en régime catalytique (390°C) : comparatif entre le catalyseur de référence et les catalyseurs dopés au sodium et au fluor

V_{cata} (mL)	Catalyseur	Xasph (%pds)	X520 ⁺ (%pds)	Carbones aromatiques (%pds)					Carbones saturés (%pds)			
				C_{aro} (±2)	Cq (±2)	C_{qcond} (±2)	C_{qsub} (±2)	CH (±2,8)	C_{sat} (±2)	CH (±2,8)	CH_2 (±3,4)	CH_3 (±2,8)
15	-	0*	0	40	27 (69)	11 (40)	16 (60)	13 (31)	60	11 (19)	39 (65)	10 (14)
	NiMo	0**	0	43	33 (77)	16 (50)	16 (50)	10 (23)	58	10 (18)	39 (68)	8 (19)
	Na-NiMo	85	57	53	34 (65)	16 (46)	19 (54)	18 (35)	48	9 (18)	30 (63)	9 (18)
	NiMo	83	55	53	34 (64)	15 (44)	19 (56)	19 (36)	47	8 (18)	30 (64)	9 (19)
	F-NiMo	92	57	54	38 (69)	19 (51)	19 (49)	17 (31)	46	8 (18)	30 (66)	7 (16)
30	NiMo	99	58	50	33 (67)	17 (50)	17 (50)	16 (33)	50	10 (19)	32 (63)	9 (17)
	F-NiMo	99	62	52	36 (69)	19 (53)	17 (47)	16 (31)	48	9 (19)	31 (65)	8 (16)

* : résines extraites de la charge avant chauffage

** : résines extraits de la charge après 30min de chauffage jusque 390°C avec le catalyseur NiMo

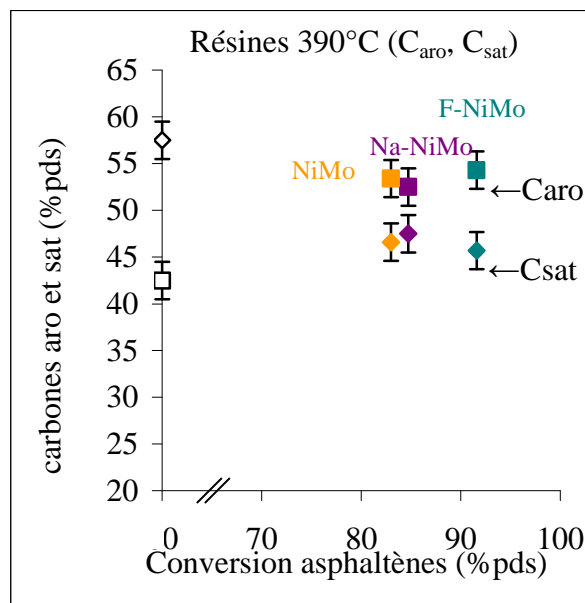


Figure V-23: Pourcentage de carbones aromatiques (□) et saturés (◇) des résines obtenues après montée à 390°C et obtenues après 8h à 390°C avec 15 mL de catalyseur Na-NiMo, NiMo et F-NiMo en fonction de la conversion asphaltènes.

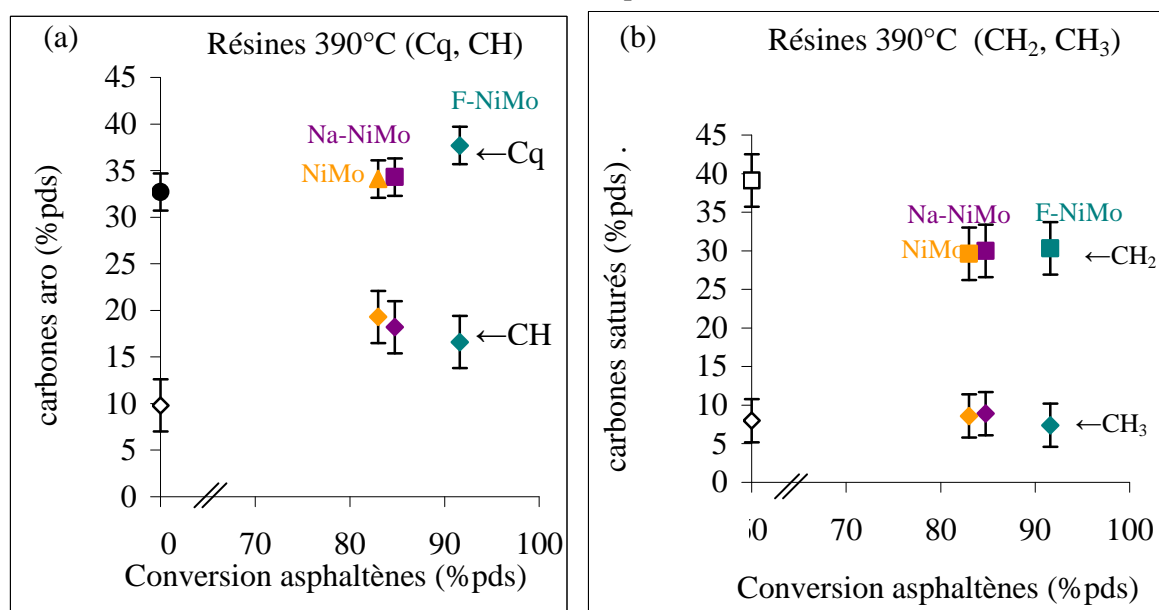


Figure V-24 : Analyse ^{13}C RMN des résines obtenues après montée à 390°C et obtenues après 8h à 390°C avec 15 mL de catalyseur Na-NiMo, NiMo et F-NiMo en fonction de la conversion asphaltènes. (a) teneurs en Cq (□) et CHaro (◇) ; (b) teneurs en CH₂ (□) et CH₃ (◇)

Lors de la montée en température, on observe la même évolution structurale que pour les asphaltènes mais de manière moins prononcée.

Pour l'effluent obtenu avec le catalyseur NiMo, l'aromaticité augmente de 10% (43% à 53%). Ces évolutions structurales peuvent être attribuées aux réactions suivantes:

- désalkylation par coupure C_{aro}-C_{ali} (\nearrow CH_{aro}, \searrow CH₂,)
- désalkylation par coupure C_{ali}-C_{ali} (\searrow CH₂, \nearrow C_{qsub}, \nearrow C_{qcond}, CH₃=)
- hydrogénation (\nearrow C_{qsub}, \searrow C_{qcond})

Concernant l'effet du dopant, les résines obtenues avec le catalyseur F-NiMo contiennent davantage de C_{qcond} (Tableau V-17). Or la conversion des asphaltènes est supérieure avec ce catalyseur (92%pds contre 83%pds pour la référence). La teneur plus élevée en C_{qcond} par rapport aux autres catalyseurs peut s'interpréter soit par l'apport d'asphaltènes convertis en résines et plus condensés (les asphaltènes résiduels obtenus avec F-NiMo possèdent 32% de C_{qcond}), soit par une fonction désalkylante plus forte pour ce catalyseur. Les autres caractéristiques sont inchangées d'un catalyseur à l'autre. Enfin, avec 30 mL de catalyseur, les tendances entre NiMo et F-NiMo sont similaires.

L'évolution du rapport CH₂/CH₃ (qui détermine) après la montée à 390°C et après 8 h à 390°C montre que la longueur moyenne des chaînes alkyles diminue (3,3 contre 4,9 resp). Cette dernière valeur est supérieure à celle trouvée pour les asphaltènes (CH₂/CH₃=2,6) ce qui montre que les résines résiduelles ont des chaînes alkyles plus longues et plus nombreuses (%CH₃ également supérieur).

V.4.2.4. Étude de la structure moléculaire des résines résiduelles en fonction des charges pétrolières

Dans ce paragraphe, nous cherchons à mieux comprendre la structure moléculaire des résines résiduelles en faisant varier la nature de la charge. En effet, les résines résiduelles du RSV correspondent à un mélange :

- les asphaltènes de la charge : pour connaître la structure des résines issues de ces asphaltènes convertis, des asphaltènes ont été mélangés à du LCO (matrice légère sans résines, de point d'ébullition inférieur à 370°C, ref IFP S5002, voir partie expérimentale §II.3.2.1.). La quantité d'asphaltènes dissoute dans le LCO est identique à celle présente dans 92,5g de RSV à 12,4%pds d'asphaltènes (soit 11,47 g). De cette manière, le rapport entre le nombre de moles d'asphaltènes et le nombre de sites actifs du catalyseur est inchangé par rapport aux tests précédents sur charge RSV.

- les résines initiales de la charge : pour étudier leur transformation, une charge DAO (ou 100% maltènes) a été utilisée. Celle-ci a été préparée par désasphaltage du RSV Safaniya

utilisé pour les tests RSV (IFP 9305). La masse de DAO est égale à la masse de RSV utilisée pour un test standard. Cela revient donc à remplacer les asphaltènes du RSV (11,47g) par des maltènes et de s'affranchir de l'apport des asphaltènes convertis dans la famille des résines.

Dans les paragraphes qui suivent, nous comparons donc les structures de résines obtenues avec 3 charges différentes dans le but d'obtenir une description des différentes molécules constituant les résines :

- la charge RSV (origine des résines : résines + asphaltènes)
- la charge LCO+asph (origine des résines : asphaltènes)
- la charge DAO (origine des résines : résines)

Pour ces tests, les conditions opératoires sont identiques à un test RSV standard : 8 h à 390°C avec 15 mL de catalyseur F-NiMo. Après test catalytique, les résines sont extraites puis analysées en RMN¹³C. Les résultats sont exprimés en fonction de la conversion 520⁺ du résidu (rem : pour la charge LCO + asphaltènes, la conversion 520⁺ est égale à la conversion asphaltènes car les asphaltènes sont les seules molécules lourdes présentes dans la charge).

Le taux de conversion d'une molécule influe fortement sur son niveau d'aromaticité. Il est donc important de connaître son niveau de conversion lorsqu'on compare sa structure avec celle d'autres molécules converties. Le taux de conversion des résines ne peut être déterminé avec précision pour une charge RSV car les résines de l'effluent sont composées à la fois des résines résiduelles provenant de la charge et des résines issues de la conversion des asphaltènes, ces deux familles de résines ayant probablement une structure moléculaire différente des précédentes. Un encadrement de la conversion des résines est toutefois possible :

- la conversion minimale des résines est obtenue en faisant l'hypothèse que les asphaltènes convertis se transforment en aromatiques+saturés exclusivement (ceux-ci n'ont alors pas d'incidence sur la quantité de résines résiduelles). La conversion minimale des résines est donnée par la formule suivante :

$$HD Re = \frac{[Re]_{CH,RSV} - [Re]_{PDT,RSV}}{[Re]_{CH,RSV}} \times 100 \quad (1)$$

avec :

[Re]_{CH,RSV} la concentration en résines dans la charge RSV
 [Re]_{PDT,RSV} la concentration en résines dans le produit de réaction obtenu avec charge RSV

Dans ce cas, la conversion est sous-estimée car les résines ex-asphaltènes sont comptées comme des résines n'ayant pas réagi.

La conversion maximale des résines est obtenue en faisant l'hypothèse que les asphaltènes du RSV se convertissent exclusivement en résines. Dans ce cas, on retranche aux résines de l'effluent les asphaltènes convertis. La conversion maximale des résines est alors donnée par :

$$HDRe = \frac{[Re]_{CH,RSV} - ([Re]_{PDT,RSV} - [Asph]_{réagi})}{[Re]_{PDT,RSV}} \times 100 \quad (2)$$

$$HDRe = \frac{[Re]_{CH,RSV} - ([Re]_{PDT,RSV} - ([Asph]_{CH,RSV} - [Asph]_{PDT,RSV}))}{[Re]_{PDT,RSV}} \times 100 \quad (3)$$

avec :

$[Re]_{CH,RSV}$: concentration en résines dans la charge RSV

$[Re]_{PDT,RSV}$: concentration en résines dans l'effluent total obtenu avec charge RSV

$[Asph]_{CH,RSV}$: concentration en asphaltènes dans la charge RSV

$[Asph]_{PDT,RSV}$: concentration en asphaltènes dans l'effluent total obtenu avec charge RSV

Cette conversion est maximale car les asphaltènes ne se transforment pas exclusivement en résines, mais aussi en aromatiques, saturés et produits légers 370. On retranche donc dans ce cas une quantité maximale de résines.

- une estimation de la conversion réelle des résines est possible en faisant l'hypothèse qu'avec la charge RSV, les asphaltènes se transforment de la même manière qu'avec la charge LCO + asphaltènes. Cette hypothèse se justifie par un rapport quantité d'asphaltènes de la charge/nombre de sites du catalyseur identique entre la charge RSV et la charge LCO. Cependant, la charge RSV contenant des maltènes qui entrent en compétition avec les asphaltènes, la conversion des asphaltènes dans le LCO peut être supérieure à celle dans le RSV (entraînant une éventuelle surestimation de la conversion asphaltènes). Pour calculer cette conversion, on retranche à la quantité de résines finale la quantité de résines ex-asphaltènes (connue pour le test charge LCO + asph et égale à 1%pds de résines sur l'effluent total après conversion). La conversion estimée des résines est alors donnée par :

$$HDX = \frac{[Re]_{CH,RSV} - ([Re]_{PDT,RSV} - [Re]_{PDT,LCO})}{[Re]_{PDT,RSV}} \times 100 \quad (4)$$

avec :

$[Re]_{CH,RSV}$: concentration en résines dans la charge RSV

$[Re]_{PDT,RSV}$: concentration en résines dans l'effluent total obtenu avec charge RSV

$[Re]_{PDT,LCO}$: concentration en résines dans l'effluent total obtenu avec charge LCO+asphaltènes

Les résultats de conversion sont rassemblés dans le Tableau V-18 suivant :

Tableau V-18 : Conversions 520⁺, Asphaltènes et résines avec 3 types de charge (RSV, LCO+asph, DAO).

Type de molécule	X_{asph} (% pds)	X_{520+} (% pds)	X Résines (% pds)		
			min	estimée	max
Résines ex asph+res (charge RSV)	92	61	60	63	91
Résines ex asph (charge LCO+asph)	100	100	n.d.*		
Résines ex résines (charge DAO)	n.d.*	62	77		

* : Non déterminable

Les résultats d'analyse RMN des résines avec les trois charges LCO+asph, DAO et RSV sont présentés sur les Figure V-25 et Figure V-26 et les Tableau V-19 et Tableau V-20.

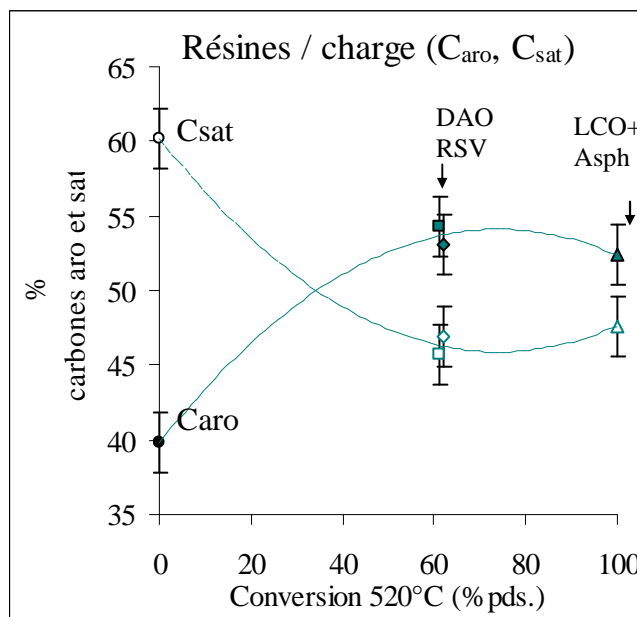


Figure V-25 : Pourcentage de Caro et Csat des résines extraites de la charge (o), et après test catalytique 8h à 390°C avec le catalyseur F-NiMo avec une charge RSV (□), DAO (◇) et LCO+Asph (Δ) en fonction de la conversion résidu.

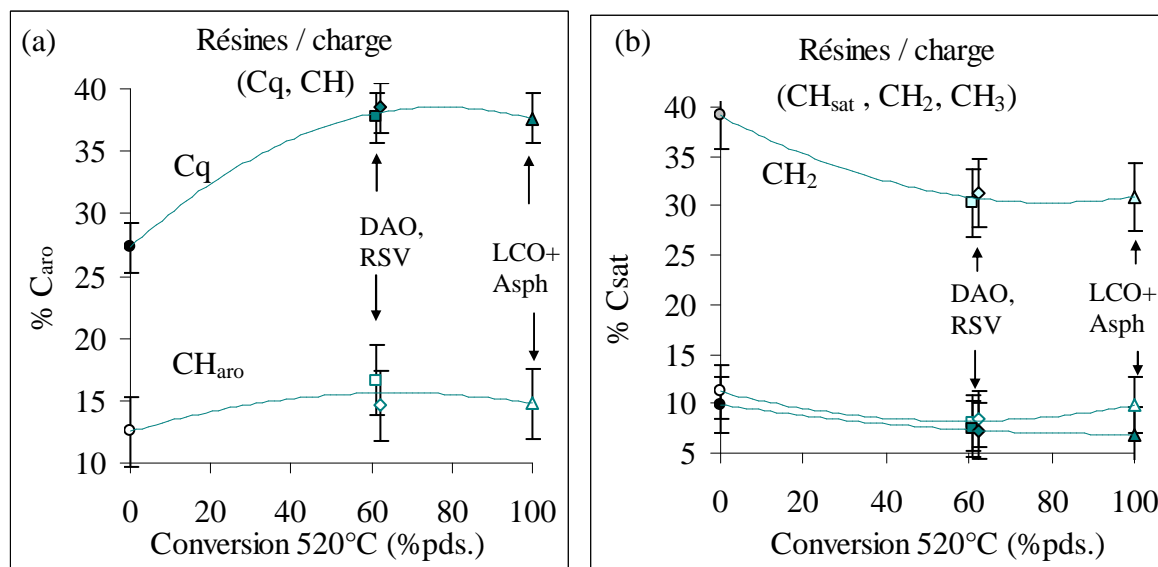


Figure V-26 : Analyse RMN C¹³ des résines extraites de la charge (o), et après test catalytique 8h à 390°C avec le catalyseur F-NiMo avec une charge RSV (□), DAO (◇) et LCO+Asph (Δ) en fonction de la conversion résidu. (a) teneurs en C_q (marques pleines) et CH (marques vides) ; (b) teneurs en CH_{sat} (marques vides), CH₂ et CH₃ (marques pleines)

Tableau V-19 : Analyse détaillée des carbones aromatiques des résines extraites de la charge et après test catalytique 8h à 390°C avec le catalyseur F-NiMo avec les charges RSV, DAO et LCO+Asph.

Type de molécule	X _{asph} (% pds)	X _{520⁺} (% pds)	X _{Res} (% pds)	Carbones aromatiques (% pds)				
				C _{aro} (±2)	C _q (±2)	C _{q_{cond}} (±2)	C _{q_{sub}} (±2)	CH (±2,8)
Résines charge RSV*	-	-	-	40	27(69)	11(40)	16(60)	13(31)
Asphaltènes charge RSV*	-	-	-	49	40(81)	18(45)	22(55)	10(19)
Résines ex (asph+res) (charge RSV)	92	61	60<x<91 (63)	54	38(69)	19(51)	19(49)	17(31)
Résines ex asph (charge LCO+asph)	100	100	n.d.**	52	38(72)	19(52)	18(48)	15(28)
Résines ex résines (charge DAO)	n.d.**	62	77	53	39(73)	20(51)	19(49)	15(27)
Asphaltènes convertis (charge RSV)	83	59	60<x<91 (63)	72	55(76)	31(56)	24(44)	18(24)

* : charge RSV avant montée en température

** : non disponible pour cette charge

Tableau V-20 : Analyse ^{13}C RMN des carbones saturés des résines extraites de la charge et après test catalytique 8h à 390°C avec le catalyseur F-NiMo avec les charges RSV, DAO et LCO+Asph

Type de molécule	Xasph (%pds)	X520+ (%pds)	XRes (%pds)	Carbones saturés (%pds)			
				C sat (± 2)	CH ($\pm 2,8$)	CH ₂ ($\pm 3,4$)	CH ₃ ($\pm 2,8$)
Résines charge RSV*	0	0	0	60	11(19)	39(65)	10(16)
Asphaltènes charge RSV*	0	0	0	51	8(15)	33(65)	10(20)
Résines ex asph+res (charge RSV)	92	61	60<x<91 (63)	46	8(18)	30(66)	7(16)
Résines ex asph (charge LCO+asph)	100	100	n.d.*	48	10(21)	31(65)	7(14)
Résines ex résines (charge DAO)	n.d.**	62	77	47	8(18)	31(67)	7(15)
Asphaltènes convertis (charge RSV)	83	59	60<x<91	28	4(34)	17(62)	7(24)

* : charge RSV avant montée en température

** : non disponible pour cette charge

Charge DAO

Les résultats montrent que l'aromaticité des résines ex résines (charge DAO) est croissante entre la charge et les effluents (resp. 40% et 53%). On retrouve la tendance déjà observée précédemment (augmentation des C_{aro} avec la conversion). Cette augmentation de l'aromaticité correspond à une augmentation de tous les types de carbones aromatiques tandis que les différents C saturés diminuent (même observation que pour les résines charge RSV). Les valeurs normalisées entre parenthèses indiquent que la part relative des CH_{sat} , CH_2 et CH_3 dans les C_{sat} et des CH_{aro} , C_{qaro} dans les C_{aro} est stable par rapport aux résines de la charge. La structure des résines ex résines est donc identique (à l'erreur expérimentale près) à la structure des résines ex résines + ex asphaltènes (charge RSV). Nous allons maintenant nous intéresser à la structure des résines ex asphaltènes (charge LCO+asph).

Charge LCO+asph

La charge LCO+asph donne la structure des résines produites à partir de la transformation des asphaltènes. On transforme des asphaltènes ayant 49% de C_{aro} (charge), en résines qui en comptent 52%. L'analyse nous indique que leur structure est la même que celle des résines ex-résines (charge DAO). On peut donc conclure qu'à 390°C, les résines ex-asphaltènes n'ont pas une structure significativement différente des résines résiduelles issues de la transformation des résines de la charge. On peut donc s'attendre à ce que ces deux familles de résines développent des interactions similaires avec les asphaltènes. En d'autres

termes, les résines issues de la conversion des As stabiliseraient de manière similaire les nanoagrégats d'asphaltènes.

- Effet des maltènes sur la conversion des asphaltènes : comparaison RSV/LCO+Asph

Les résultats montrent que la conversion asphaltènes est totale en l'absence de maltènes (charge LCO+asph) alors qu'elle n'est que de 92% pour la charge RSV. **La conversion des asphaltènes est donc supérieure en absence de maltènes.** Cela peut s'expliquer par une compétition d'adsorption sur les sites actifs plus favorable aux asphaltènes. Egalement, les analyses indiquent un cokage plus limité pour le test LCO+asph (8,7% pds de C contre 12,8% pds de C pour le test RSV) ce qui au vue des résultats précédent nous laisse penser que la porosité du catalyseur sera plus ouverte facilitant ainsi la diffusion des grosses molécules. Dans le cas de la charge LCO+As, la conversion des As en (aro+sat) est donc directe (seulement 1% de résines résiduelles). Par railleurs, la faible quantité de résines résiduelles $[Re]_{PDT,LCO}$ explique que la valeur estimée de la conversion des résines (63%) soit proche de la leur conversion minimale (60%).

V.4.3. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

Dans cette partie sont présentés les résultats de mesure des interactions asphaltènes / maltènes, réalisées par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Les mesures ont été effectuées en température (330°C) dans le but :

- de solubiliser correctement les asphaltènes dans les maltènes, si possible dans un état faiblement agrégé,
- d'être plus représentatif des interactions asphaltènes / maltènes dans les conditions de mesure plus proche des conditions du procédé

La Figure V-27 montre l'impact de la température sur la solubilisation des asphaltènes dans les maltènes, une température de l'ordre de 300°C est nécessaire pour diminuer de manière très significative la présence des clusters issu du regroupement de nanoagrégats.

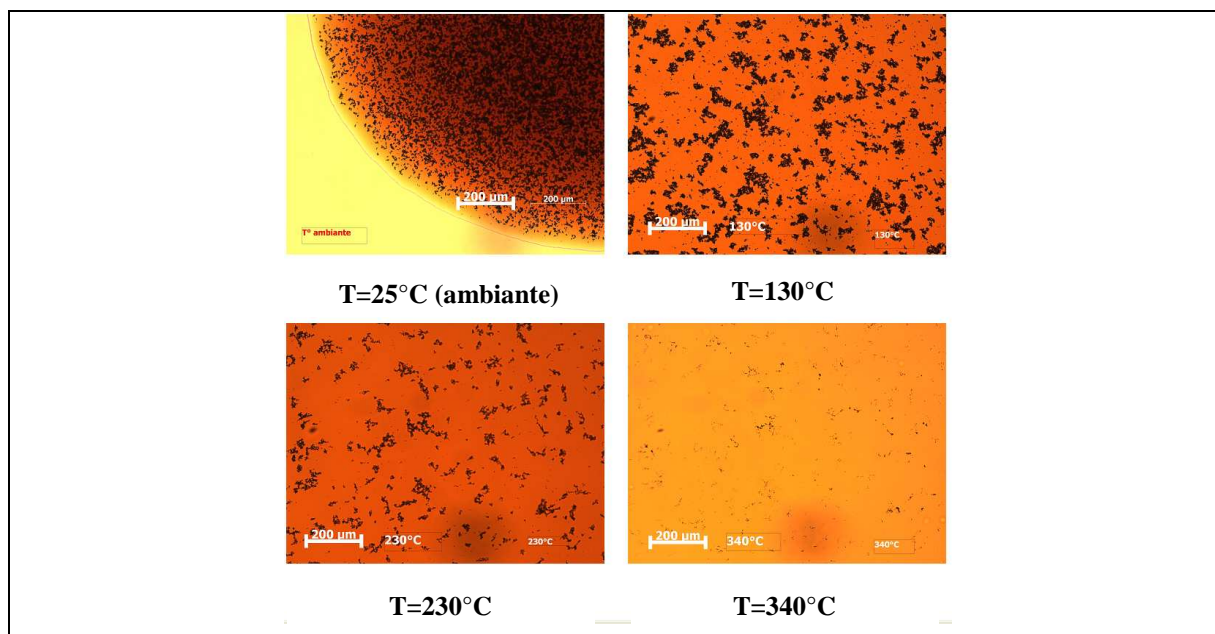


Figure V-27 : Clichés de microscopie optique montrant l'effet de la température sur la solubilisation des asphaltènes dans les maltènes

Le Tableau V-21 présente les résultats de rayon de giration, masse moléculaire et du second coefficient du viriel.

Tableau V-21 : Coefficients du viriel, rayon de giration et masse moléculaire moyenne des asphaltènes en solution dans leurs maltènes correspondants

	A_2 (mol.cm ³ .g ⁻²)	R_g (Å)*	M_w (g.mol ⁻¹)
NiMo	-1	38	58000
F-NiMo	24	24	16000

* : rayon de giration calculé pour la concentration la plus faible (1 g/L)

Second coefficient du viriel A_2

Le second coefficient du viriel traduit les interactions entre clusters d'asphaltènes. Des valeurs négatives sont la marque d'interactions attractives alors que des valeurs positives indiquent des interactions répulsives. Pour le catalyseur NiMo, ce coefficient est (faiblement) négatif ($A_2=-1$) ce qui indique des interactions attractives ou neutres. Pour le catalyseur F-NiMo, les interactions sont plutôt de nature répulsive ($A_2=24$).

Rayon de giration et masse moléculaire moyenne

Les résultats montrent que le rayon de giration des agrégats d'asphaltènes est inférieur avec le catalyseur F-NiMo (24 Å) que pour le catalyseur NiMo (38 Å). Concernant la masse

moléculaire des agrégats, celle-ci est égale à 58000 g/mol avec NiMo et 16000 g/mol avec F-NiMo. Ces valeurs sont cohérentes avec des interactions de nature attractive pour NiMo (formant des agrégats de masse moléculaire importante) et des interactions de nature répulsive avec F-NiMo.

Les valeurs de rayon de giration et de masse moléculaire sont cohérentes avec les valeurs trouvées par Fenistein et coll. [30] par SAXS pour des asphaltènes extraits de la charge Safaniya en solution dans le toluène. Après ultracentrifugation, les asphaltènes de la charge ont été séparés en 6 fractions et analysés) T_{amb} . Les deux premières fractions ont des rayons de giration et masses molaires respectives de 33Å / 24000 g/mol et 44Å / 55000 g/mol. Roux et coll [31] et Gawrys et coll [32] ont également mesuré par SANS (Small-Angle Neutron Scattering) la taille et la masse d'asphaltènes de charge Safaniya, à 73°C en solution dans de toluène et à la même concentration que les mesures réalisées dans notre étude (1% pds). Les auteurs trouvent une masse moléculaire de 54600 g/mol et un rayon de giration proche de 45 Å, ce qui est dans le même ordre de grandeur que les résultats trouvés dans ce travail.

Conclusion de la partie effet du catalyseur sur la structure moléculaire en régime catalytique (390°C)

Les analyses structurales par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) n'ont pas mis en évidence un effet du dopant sur la distribution en masse des asphaltènes et des résines résiduels (valeurs moyennes respectivement d'environ 1500 et 800 g/mol éq. PS). L'écart de taille entre les asphaltènes et les résines diminue très fortement entre la charge ($\Delta=3500$ g/mol) et les effluents ($\Delta= 600$ g/mol).

Les analyses par ^{13}C RMN n'ont pas montré d'effet significatif du dopant sur les motifs structuraux des différentes familles résiduelles (asphaltènes, maltènes, résines). Le catalyseur F-NiMo permet donc d'atteindre des conversions As supérieures en conservant des structures moléculaires similaires, notamment sans augmentation de l'aromaticité. Les résines ex-asphaltènes et les résines ex-résines ne semblent pas avoir des structures suffisamment différentes qui permettrait d'envisager des interactions et par voie de conséquence une stabilisation différente.

Les analyses en SAXS ont révélé des interactions inter asphaltènes de nature différente, selon le catalyseur utilisé : répulsives pour le F-NiMo et (faiblement) attractives pour le NiMo. Compte tenu des remarques précédentes, ces différences d'interaction ne peuvent être attribuées à des différences structurales mais plutôt à un effet de concentration (moins d'asphaltènes avec F-NiMo donc rapport Res/Asph supérieur que pour NiMo).

V.5. Discussion et reconstruction moléculaire

Les résultats du paragraphe V.3.5 ont montré que la quantité de sédiments des effluents obtenus avec le catalyseur F-NiMo est deux fois moins importante que pour les autres catalyseurs Na-NiMo et NiMo. Différents facteurs peuvent jouer sur la stabilité de l'effluent dans des conditions expérimentales identiques (pression, température) :

- la quantité d'asphaltènes (matière qui précipite) présente dans l'effluent,
- la composition SARA de l'effluent : les saturés et les asphaltènes ont un effet néfaste sur la stabilité tandis que les résines et les aromatiques ont un rôle bénéfique,
- la structure moléculaire a également une influence : des asphaltènes avec une structure très aromatique auront une tendance accrue à l'agrégation tandis qu'une structure comportant de nombreuses chaînes alkyles limitera leur agrégation. La structure des résines (molécules peptisantes) a aussi une importance : l'augmentation de l'aromaticité/élimination des chaînes alkyles des résines a un double effet sur la stabilité : le premier effet (négatif) de l'élimination des chaînes alkyles des résines est une diminution de la gêne stérique qu'occasionnent les chaînes alkyles en empêchant le rapprochement et l'agrégation avec d'autres asphaltènes [33]. Le second effet (positif) est une diminution de leur taille (comme vu par SEC dans la partie précédente), ce qui améliore leur pénétration dans la structure des agrégats d'asphaltènes et permet l'obtention d'agrégats de plus petite taille [34].

Concernant la quantité d'asphaltènes présente dans l'effluent, le dosage des asphaltènes par analyse pétrolière a montré que la quantité d'asphaltènes résiduels est deux fois plus faible pour F-NiMo que pour NiMo. Cette amélioration de la conversion des asphaltènes peut s'expliquer par :

- une meilleure fonction hydrogénante du catalyseur F-NiMo (Tableau V-3) avec pour conséquence un plus grand rapport H/C des asphaltènes correspondants (ce qui a également pour effet d'augmenter la stabilité d'après Matsushita et coll. [35]).
- des réactions de purifications plus poussées en présence de fluor (Tableau V-5), possible grâce à la fonction hydrogénante améliorée. La diminution de la polarité des asphaltènes peut avoir pour effet de diminuer la quantité d'asphaltènes obtenus par désasphaltage.
- une fonction acide également mieux préservée (Tableau V-4) favorisant les réactions d'hydrocraquage
- un cokage moins important, donc davantage de porosité disponible pour permettre la diffusion des molécules (Figure V-1).

Cette plus faible concentration en asphaltènes résiduels peut améliorer la stabilité de manières différentes :

- la plus grande teneur en asphaltènes résiduels (molécules instables) diminue la teneur en sédiments par un effet purement quantitatif
- la taille des agrégats est plus petite lorsque la concentration en asphaltènes est plus faible. En effet, des travaux de la littérature (Rogel [8]) indiquent que le nombre d'asphaltènes formant les agrégats augmente avec leur concentration.
- le rapport Résines/Asphaltènes très en faveur du catalyseur F-NiMo (Rés/Asph=12) par rapport au catalyseur NiMo (Rés/Asph=6) comme le montrent les analyses SARA (Figure V-8). Avec un rapport espèces stabilisantes/espèces précipitantes favorable, le catalyseur dopé fluor permet de limiter l'auto-association des asphaltènes grâce à la présence de résines qui entourent les asphaltènes et permettent de limiter leur agrégation.

Un autre facteur pouvant jouer sur la stabilité est la teneur plus faible en hétéroéléments des effluents obtenus avec le catalyseur F-NiMo qui en diminuant leur polarité défavoriser leur auto agrégation. Ces résultats sont en accord par les analyses de stabilité par diffusion des rayons X aux petits angles qui révèlent des interactions de nature (faiblement) attractive (moins de résines par asphaltène pour empêcher l'agrégation et molécules plus polaires) pour le catalyseur non promu et des interactions de nature répulsive avec le catalyseur dopé au F.

Concernant la structure des asphaltènes, les analyses structurales par RMN ^{13}C et GPC ont montré que les asphaltènes convertis avec F-NiMo et NiMo ont une structure identique. Le catalyseur dopé au fluor permet donc de convertir davantage les asphaltènes tout en conservant la même structure qu'avec le NiMo. Ce résultat diffère de ceux rapportés habituellement à haute température pour lesquels, une augmentation de l'aromaticité va de pair avec une augmentation de la conversion.

La combinaison des analyses élémentaires CHNS, RMN ^{13}C et SEC ont permis de proposer une reconstruction moléculaire de la structure des asphaltènes (Figure V-28) et des résines (Figure V-29) de la charge après montée à 390°C et après 8 h de réaction.

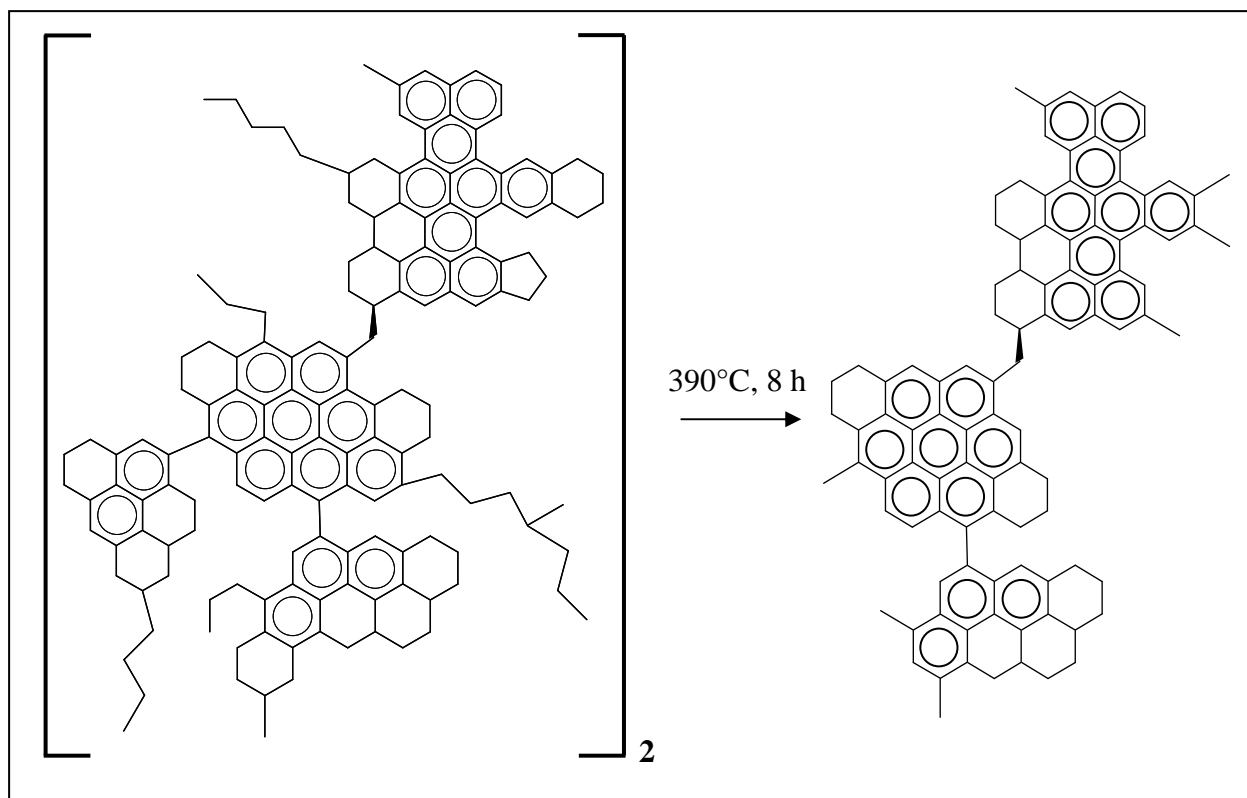


Figure V-28 : Évolution de la structure carbonée des asphaltènes en régime catalytique : à gauche : asphaltènes après montée à 390°C et à droite : asphaltènes obtenus après 8 h à 390°C

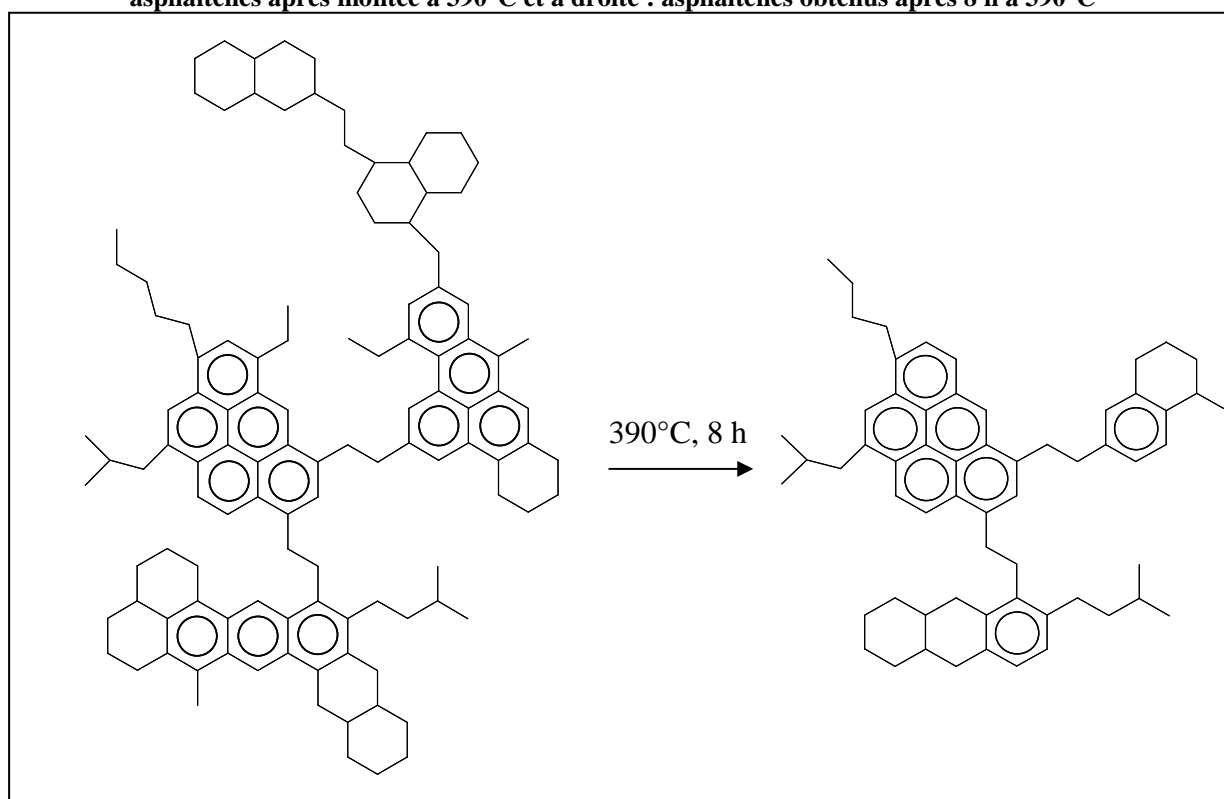


Figure V-29 : Évolution de la structure carbonée des résines en régime catalytique : à gauche : résines après montée à 390°C et à droite : résines obtenues après 8 h à 390°C

V.6. Conclusion

Dans ce chapitre, l'effet du dopant sur la conversion, la stabilité et la structure moléculaire des effluents a été étudié.

Les résultats d'analyses pétrolières ont montré que la teneur en asphaltènes résiduels est deux fois plus faible avec le catalyseur F-NiMo. L'augmentation de la conversion des asphaltènes semble pouvoir être reliée à l'amélioration de la fonction hydrogénante de ce catalyseur, amélioration confirmée par un faisceau d'indicateurs : consommation d'hydrogène sur charge réelle et vitesse d'hydrogénation sur molécules modèle, teneur inférieure et ratio H/C supérieur du coke sur le catalyseur, rapport H/C supérieur pour la coupe RSV 520⁺ et les Asphaltènes.

En revanche, aucune modification de la teneur en hydrogène de la coupe légère 370⁻ n'a été mesurée, ce qui est cohérent avec les résultats d'analyse par GC 2D qui ne montrent pas de différence significative entre les catalyseurs NiMo et F-NiMo. Les structures de rendement pour chaque catalyseur ont montré que la conversion des coupes lourdes VGO 370-520 et RSV 520⁺ sont améliorées de 2% avec le catalyseur F-NiMo. Enfin, la taille des molécules mesurées par SEC est similaire pour les différents catalyseurs.

Les analyses de stabilité ont montré que le catalyseur F-NiMo a un impact positif sur la stabilité des effluents en réduisant la quantité de sédiments par un facteur 2 par rapport au catalyseur NiMo et Na-NiMo. Cette amélioration de la stabilité ne peut pas être attribuée à des différences structurales entre les effluents (asphaltènes, maltènes, résines), les différences en termes de motifs structuraux n'étant pas significatives. En revanche, la conversion des asphaltènes est significativement améliorée avec le catalyseur F-NiMo, rendue possible grâce à davantage de réactions d'hydrogénation, purification (diminution de la polarité des asphaltènes donc conversion) et meilleure diffusion efficace des asphaltènes (volume mésoporeux plus élevé). Toutefois, la part des résines reste importante dans l'effluent : le rapport résines/asphaltènes est deux fois plus important pour le catalyseur F-NiMo (Rés/Asph=12), que pour le catalyseur NiMo (Rés/Asph=6). Les asphaltènes obtenus avec le catalyseur F-NiMo bénéficient donc d'un meilleur effet stabilisant des résines qui ont pour effet d'empêcher l'auto-association des asphaltènes par la présence de chaînes alkyles. Les analyses par SAXS confirment cette hypothèse en indiquant des interactions de nature attractive en présence du catalyseur NiMo, alors qu'en présence du catalyseur F-NiMo les interactions sont de nature répulsive (schéma Figure V-30).

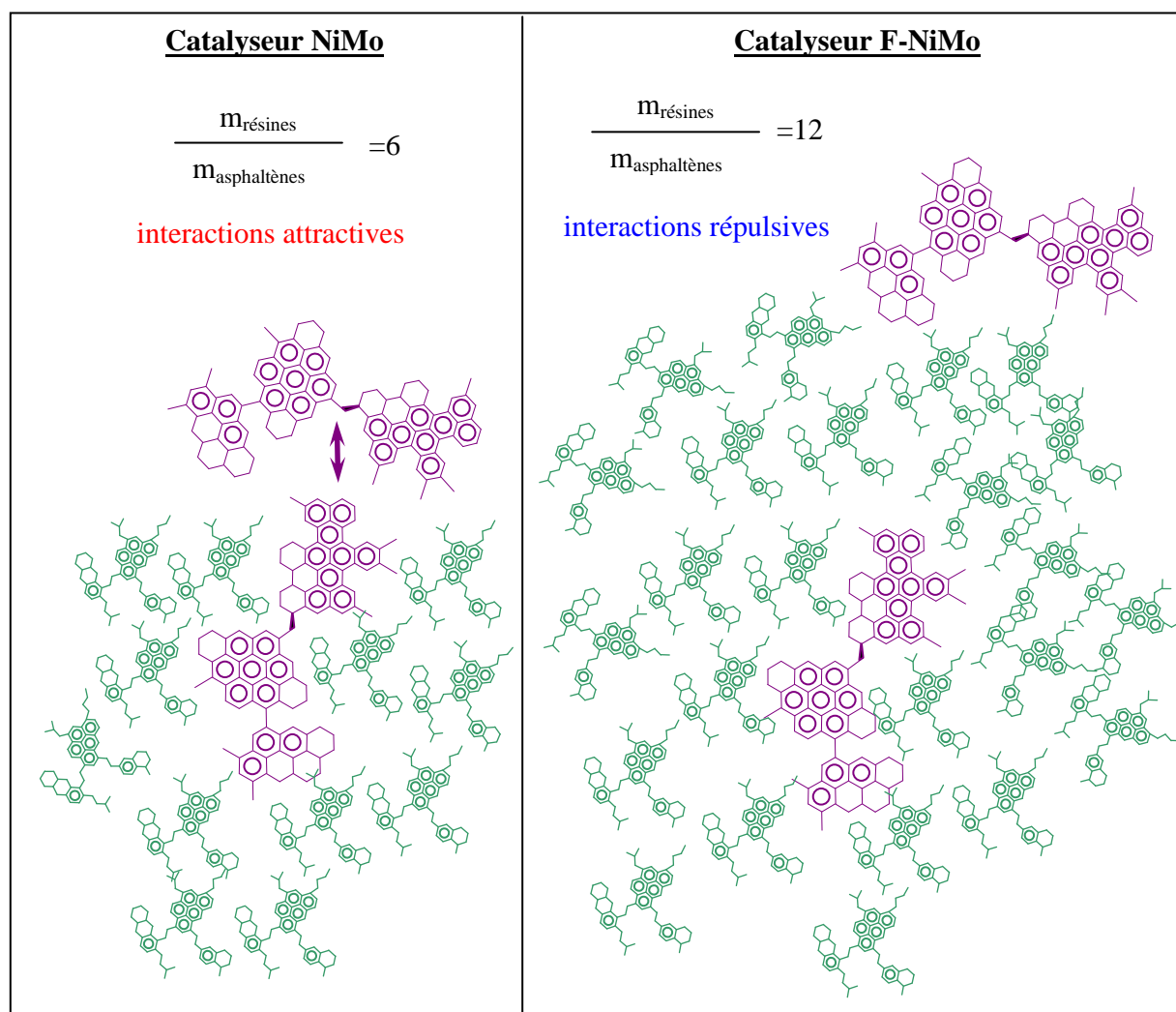


Figure V-30 : Schéma récapitulatif des interactions entre asphaltènes en fonction du catalyseur et de la quantité de résines résiduelles, en respectant le rapport Res/Asph (en considérant que la masse d'une molécule de résine est égale à la moitié de celle d'une molécule d'asphaltène).

V.7. Références bibliographiques

- 1 M. Tojima, S. Suhara, M. Imamura and A. Furuta, *Catalysis Today*, 43 (1998) 347.
- 2 J. Ancheyta, F. Trejo and M.S. Rana, in: Speight, J. G. (Eds), *Asphaltenes Chemical Transformation during hydroprocessing of heavy oil*. CRC Press. Taylor & Francis, London, 2009.
- 3 K. Le Lannic, I. Guibard and I. Merdrignac, *Petroleum Science and Technology*, 25 (2007) 169.
- 4 A. Hauser, A. Marafi, A. Stanislaus and A. Al-Adwani, *Energy Fuels*, 19 (2005) 544.
- 5 H. Seki and F. Kumata, *Energy Fuels*, 14 (2000) 980.
- 6 Gualda, G., Thèse de doctorat, Désactivation par cokage des catalyseurs d'hydrotraitements de résidus pétroliers, Université Pierre et Marie Curie, 1990.
- 7 Marques, J., Thèse de doctorat, Hydrocraquage catalytique des asphaltènes pour l'hydrotraitement des résidus en lit fixe, Université de Poitiers, 2008.
- 8 E. Rogel, *Langmuir*, 20 (2004) 1003.
- 9 P.M. Spiecker, K.L. Gawrys and P.K. Kilpatrick, *Journal of Colloid and Interface Science*, 267 (2003) 178.
- 10 O.C. Mullins, *Energy Fuels*, 24 (2010) 2179.
- 11 S.J. Park, J. Escobedo, G.A. Mansoori. In : *Asphaltenes and Asphalts*. Vol. 1. T.F. Yen, Chiligaruan (Eds.) Elsevier Science BV, New York, 1994, p.179.
- 12 G. Ali Mansoori, *International journal of oil, gas and coal technology*, 2 (2009) 141.
- 13 J. Mosio-Mosiewski and I. Morawski, *Applied Catalysis A: General*, 283 (2005) 147.
- 14 P.E. Savage and M.T. Klein, *Energy Fuels*, 2 (1988) 619.
- 15 Rapport interne IFP, Ref. 60632.
- 16 I. Morawski and J. Mosio-Mosiewski, *Fuel Processing Technology*, 87 (2006) 659.
- 17 R. Wandas, *Petroleum Science and Technology*, 25 (2007) 153.
- 18 E. Buenrostro-Gonzalez, H. Groenzin, C. Lira-Galeana and O.C. Mullins, *Energy Fuels*, 15 (2001) 972.
- 19 L. Barre, J. Jestin, A. Morisset, T. Palermo and S. Simon, *Oil & Gas Science and Technology*, 64 (2009) 617.
- 20 I. Gawel and K. Baginska, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, 49 (2004) 265.
- 21 O. Leon, E. Rogel, J. Espidel and G. Torres, *Energy Fuels*, 14 (2000) 6.
- 22 V. Szewczyk, F. Behar, E. Behar and M. Scarsella, *Oil & Gas Science and Technology*, 51 (1996) 575.
- 23 H. Seki and F. Kumata, *Energy Fuels*, 14 (2000) 980.
- 24 J. Ancheyta, G. Centeno, F. Trejo and G. Marroquin, *Energy Fuels*, 17 (2003) 1233.
- 25 B.W. Wojciechowski and A. Corma. In: *Catalytic Cracking: Catalysis, Chemistry, and Kinetics*; Heinemann, H. (Eds). Marcel Dekker, New York, 1986.
- 26 C. Marcilly. Réactivité et modes de transformation des grandes familles d'hydrocarbures. In: *Catalyse acido-basique. Application au raffinage*. Technip : Paris, 2003 ; Chapitre 4, 292.
- 27 T. Gauthier, P. Danial-Fortain, I. Merdrignac, I. Guibard and A.A. Quoineaud, *Catalysis Today*, 130 (2008) 429.
- 28 M. Tojima, S. Suhara, M. Imamura and A. Furuta, *Catalysis Today*, 43 (1998) 347.
- 29 J. Bartholdy and S.I. Andersen, *Energy Fuels*, 14 (2000) 52.
- 30 D. Fenistein and L. Barre, *Fuel*, 80 (2001) 283.
- 31 J.N. Roux, D. Broseta and B. Deme, *Langmuir*, 17 (2001) 5085.
- 32 K.L. Gawrys and P.K. Kilpatrick, *Journal of Colloid and Interface Science*, 288 (2005) 325.
- 33 J.C. Pereira, I. Lopez, R. Salas, F. Silva, C. Fernandez, C. Urbina and J.C. Lopez, *Energy Fuels*, 21 (2007) 1317.
- 34 E. Rogel, *Energy Fuels*, 22 (2008) 3922.
- 35 K. Matsushita, A. Marafi, A. Hauser and A. Stanislaus, *Fuel*, 83 (2004) 1669.

Chapitre VI : Étude de la diffusion et de
l'adsorption des asphaltènes dans des
catalyseurs d'hydroconversion par
spectrométrie UV-visible

CHAPITRE VI. ETUDE DE LA DIFFUSION ET DE L'ADSORPTION DES ASPHALTENES DANS DES CATALYSEURS D'HYDROCONVERSION PAR SPECTROMETRIE UV-VISIBLE

VI.1. Résumé	224
VI.2. Introduction	225
VI.3. Experimental section	227
VI.3.1. Asphaltene Preparation	227
VI.3.2. Catalysts characteristics.	228
VI.3.3. UV spectrometry.	230
VI.4. Mathematical model	231
VI.4.1. Material Balances.....	232
VI.4.2. Model initialization.	233
VI.4.3. Estimated Parameters.....	234
VI.4.4. Calculated Parameters.....	234
VI.4.5. Numerical method.....	237
VI.5. Results and discussion	238
VI.5.1. Effect of asphaltenes conversion level.....	244
VI.5.2. Diffusion - adsorption on spent NiMo catalyst.....	247
VI.5.3. Effect of the modification of acid surface properties by addition of dopants....	248
VI.6. Conclusion	250
VI.7. Glossaire	252
VI.8. Références bibliographiques	254

CHAPITRE VI. ÉTUDE DE LA DIFFUSION ET DE L'ADSORPTION DES ASPHALTENES DANS DES CATALYSEURS D'HYDROCONVERSION PAR SPECTROMETRIE UV-VISIBLE

VI.1. Résumé

Ce chapitre concerne l'étude de la diffusion et de l'adsorption d'asphaltènes dans les catalyseurs d'hydroconversion préparés au chapitre III. La cinétique d'adsorption et de diffusion a été suivie par des mesures de spectrométrie dans le domaine du visible.

Après extraction à l'heptane à chaud (méthode IFP 9305), les asphaltènes sont dissous dans du toluène à basse concentration et mis en contact avec le catalyseur étudié. La dynamique du processus de diffusion/adsorption au sein du catalyseur a été étudiée en mesurant l'absorbance d'une radiation visible monochromatique à 750 nm en fonction du temps de contact. Les paramètres étudiés sont l'acidité de surface du catalyseur, modifiée par ajout de dopants, et le niveau de conversion des asphaltènes, modifié par ajustement du temps de réaction dans le réacteur autoclave. L'effet du coke sur la diffusion/adsorption a également été étudié. Le catalyseur coké a été obtenu après test catalytique d'hydroconversion sur charge réelle en réacteur autoclave.

A partir des courbes de diffusion/adsorption expérimentale, la partie modélisation permet la détermination du coefficient d'adsorption, coefficient de diffusion, du nombre de segments des asphaltènes et du nombre de sites d'adsorption.

Les résultats montrent que les dopants ont un effet modéré. Le sodium diminue le coefficient d'adsorption tandis que ce dernier est légèrement augmenté en présence d'étain. Les résultats montrent aussi que le coke a un impact important sur les coefficients de diffusion/adsorption qui diminuent à cause du bouchage de la porosité. De plus, après hydroconversion profonde des résidus, les asphaltènes sont très convertis et de petite taille : les coefficients d'adsorption sont plus importants que pour les asphaltènes non convertis et leur coefficient de diffusion est accru d'un ordre de grandeur.

Article correspondant : C. Marchal, E. Abessalem, M. Tayakout-Fayolle and D. Uzio, Asphaltene Diffusion and Adsorption in Modified NiMo Alumina Catalysts Followed by ultraviolet (UV) spectroscopy. *Energy Fuels*, 24 (2010) 4290.

VI.2. Introduction

The decline of available oil resources coupled with the increase of fuel demand compel refiners to process increasing volumes of heavy crudes. Middle distillate valuable fractions can be recovered converting atmospheric and vacuum residues in different thermal and or catalytic processes based on carbon rejection or hydrogen addition schemes ¹. Among the major issues while upgrading residues, asphaltene handling is still an unsolved challenge mainly due to their high ability to flocculate and precipitate contributing to the formation of deposits on the catalysts and equipments. Fouling results in frequent shut down of units and strongly decreases the efficiency of the process. It is then of main interest to improve the performances of hydrotreating catalysts in order to achieve longer cycle lengths ².

Asphaltenes have been extensively studied in literature and are defined by a solubility class molecules, insoluble in n-paraffins / soluble in toluene, with a very high molecular weight. They are made of polar aromatic compounds with mainly carbon (circa 80-86 wt%), hydrogen (6-8 wt%), oxygen (0.5-2 wt%), nitrogen (0.5-2 wt%), sulfur (2-9 wt%) and metals (Ni, V associated to porphyrins structures) ³⁻⁴. Asphaltenes are characterized by a broad size and molecular pattern distributions.

Models have been developed in order to provide a better molecular representation of asphaltenes, for instance with the so called continental or archipelago configurations ⁵⁻⁶. The size of these structures ranges in a wide window from 10 to several hundreds of angstroms ⁷. For instance, with SANS (Small Angle Neutron Scattering), the radius of asphaltenes structures was determined to be in the range 30-100 Å with a disc like shape by Ravey et al ⁸, and Herzog et al proposed radius between 13 and 800 Å from SAXS (Small Angle X ray Scattering) measurements ⁹.

High level of conversion of asphaltenes can be achieved under severe operating conditions of temperature and hydrogen pressure using heterogeneous catalysts. Dedicated technologies such as ebullated bed have been developed in order to process high metal containing feedstocks ¹⁰⁻¹¹. Catalyst characteristics are also important to improve the performances, and textural properties of the support have been found to be a critical parameter. Pore size distribution including a mixture of large macropores and smaller mesopores seem to be compromise in order to combine suitable diffusion properties and sufficient surface area giving access to large number of active sites ¹².

Many studies were focused on asphaltenes characterization and phenomenon governing aggregation in different medium ¹³⁻¹⁴ but still more investigations are required to have a better understanding of the diffusion and adsorption process in the porous network of

hydrotreating catalysts. Asphaltenes are known to exhibit a high tendency to adsorb on the catalyst surface blocking the entrance of the pores and further on the access to active sites. Asphaltenes are supposed to interact with acidic sites through basic nitrogen¹⁵⁻¹⁶. In the case of VO-porphyrins extracted from Boscan crude, Galiasso and Morales¹⁷ reported that diffusion is strongly influenced by surface acidity and particle size: large particles and acidic surfaces exhibited the lowest diffusion rates and metal porphyrin adsorption capacity. Morales et al¹⁸ proposed an interaction through the oxygen ligand of the vanadyl group with the electron acceptor (Lewis acid sites) of the γ -Al₂O₃ surface. On the other hand, on a sulfided CoMo supported catalyst, interaction is likely to take place via a transfer from an electron donor site (basic Lewis or Brönsted surface site such as O²⁻ or OH⁻) to the vanadyl group. Knözinger et al¹⁹ proposed that adsorption sites on both alumina and sulfided Mo/Al₂O₃ catalyst are located on uncovered support surface and proceed via two forms of donor-acceptor interactions. Among the studies dedicated on diffusion of asphaltenes in porous solids, Xiaofeng et al²⁰ using a diffusion-adsorption model showed that when increasing molecular weight of the asphaltene fraction, the adsorption constant monotonically increases, and the effective diffusivity decreases. Liu et al²¹ focused on the diffusion of various vacuum residua fractions in a 23 nm SiO₂ model catalyst and concluded that the diffusion coefficient decreases with average molecular weight of the oil fraction from 4.6×10^{-10} m²/s to 0.5×10^{-10} m²/s. Interesting results from Mieville²² also highlight the strong influence of macroporosity on diffusion coefficient and the hindering effect of coke deposit on the diffusion of asphaltenes. Östlund²³ using pulsed field gradient spin echo nuclear magnetic resonance (PGF-SE NMR) concluded to a disc like shaped asphaltene model from a Venezuelan crude oil with a diffusion coefficient at infinite dilution of 2.2×10^{-10} m²/s.

Collins and Melrose found that the presence of water, either pre-adsorbed on the mineral surface or co-adsorbed with the asphaltenes, decreases the amount of asphaltene adsorption on the clay. As a general rule, the presence of water decreases but not fully hinders the adsorption of asphaltenes²⁴. In the present study, we will see that the maximum of pre-adsorbed water on our solids is far below the values supposed to interfere with asphaltene adsorption²⁵.

More recently several studies brought new insights in the comprehension of changes in the chemical nature of asphaltene during hydroprocessing^{2,26}. Using Size Exclusion Chromatography and ¹³C NMR, it has been shown that aromaticity of unconverted asphaltenes increases with conversion level mainly because of dealkylation reactions. In a comprehensive study on chemical changes during hydrotreatment, Bartholdy et al report that

the temperature transition between catalytic hydrogenation reaction and high temperature thermal cracking regime is in the range 370-390°C and feed dependent. Sludge formation is a result of the precipitation of small residual asphaltenes, and the whole oil including the stabilizing fraction (resins) is chemically modified²⁷. Gonzales²⁸ showed that in the case of archipelago type asphaltenes, the hydrocarbon skeleton plays a minor role on adsorption compared to heteroatom's nature and content. Oxygen and particularly nitrogen present in the structure of the adsorbed molecules were found to be the heteroatoms determining the adsorption dynamics over macroporous kaolin.

In the present study, UV spectroscopy has been used to investigate the effect of surface acido-basic properties of modified NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts on diffusion and adsorption properties of fresh and residual Safaniya asphaltenes recovered after hydrotreating catalytic test performed at different conversion levels. Using a recently developed model²⁹, different parameters such as effective diffusivity or adsorption coefficients have been determined in order to assess the respective contributions of the diffusion process of the species in the porous network and the adsorption step via the interactions with the acid-base surface sites.

VI.3. Experimental section

VI.3.1. Asphaltene Preparation

In the present work, asphaltenes have been recovered in hot n-heptane using the AFNOR T60-115 method. Unconverted Asphaltenes (Asph0) have been extracted from a Safaniya Vacuum Residue (SVR). The main properties of the SVR feedstock are reported in Table VI-1.

Converted asphaltenes have been obtained by hydroconversion catalytic tests of the Safaniya vacuum residue (SVR) performed in a 300 mL stainless steel batch reactor under constant pressure in presence of 15 mL of presulfided NiMo/ γ Al₂O₃ catalyst and 90 mL of SVR. The operating conditions were the following: temperature 430°C, constant pressure 14.5 MPa, catalyst/oil weight ratio=0.1, stirring rate 900 rpm. Reaction time has been adjusted to obtain different asphaltene conversion levels. After 1h12 of reaction, the conversion of asphaltenes reaches 80%, these asphaltenes will be designated as Asph80. For a reaction time of 2h, the asphaltenes conversion level reaches 90% (Asph90). Asphaltenes density is measured by a Minidens solid densimeter. The asphaltenes are dissolved in toluene (Carl-

Erba 99.8% purity). In order to avoid the formation of large unstable aggregates usually observed at high concentration (0.25 wt% is the onset of “macro” aggregation found in ref 30), asphaltene concentration in toluene is fixed at 0.15 wt.% so that asphaltenes can be seen as stable “nano” aggregates.

Table VI-1 : Main characteristics of Safaniya Vacuum Residue

Ni (ppm)	43
V (ppm)	143
S (wt.%)	4.8
N (wt.%)	0.37
C (wt.%)	84.6
H (wt.%)	10.1
Specific gravity	1.0277
Viscosity at 100°C (Cst)	1516
C7 asphaltenes (wt.%)	11.9
Conradson carbon (wt.%)	20

VI.3.2. Catalysts characteristics.

The physico-chemical characteristics of the different catalyst samples are presented in Table VI-2. Starting from a standard NiMo/ γ -Al₂O₃ hydrotreating catalyst with a meso-macro bimodal pore size distribution and a 0.9 mm diameter cylindrical extrudate shape and a length of 3 mm, different additives (Na, Sn) have been used to modify the acido-basic surface properties of this starting material. After incipient wetness impregnation of precursors, Sn(C₄H₉)₄ in *n*-heptane, NaNO₃ in water, samples were matured 24h at room temperature in a water-controlled humidity cell, dried 24h at 120°C and calcined 2h at 500°C under air flow. Using a JEOL JXA 8100 electron-probe microanalyzer, it has been checked that the different additives were uniformly dispersed across the diameter of the extrudates. Tin and sodium amounts in the catalyst have been determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). Used catalyst is obtained after SVR hydroconversion catalytic tests as previously described. The spent catalyst is recovered, washed three times with toluene in a reflux system (Soxtherm, Gerhardt, Germany) at the solvent's boiling point (110°C at

atmospheric pressure) during 7 hours in order to remove soft part of coke. The solid is then dried in an oven at 150°C during 3 hours. Coke is defined in this work as the carbon content of the spent catalyst after washing by hot toluene. Table VI-2 shows that the mean pore diameter is increasing for the coked catalyst, indicating the filling of small size pores. The specific surface area and mesopore size distribution have been determined from N₂ isotherms at 77K using a Micromeritics ASAP2420 apparatus after heating at 350°C, 4h (300°C for coked catalyst). Hg porosimetry has also been used in order to obtain the whole pore size distribution including the macroporosity and performed on a Micromeritics Autopore IV 9500Series porosimeter after a thermal treatment at 250°C during 4h. Finally, Optic Microscopy as been performed using an Olympus BX51 microscope.

Table VI-2. Extra and intra-granular porosities and pore radii of the catalysts and initialization condition.

	NiMo	Na-NiMo	Sn-NiMo	Spent-NiMo
wt.% dopant	-	0.27	0.33	-
Density (kg/m ³) ρ_{cata}	1009	1011	1025	1399
Mesoporous volume (mL/g) $V_{meso [70-500]}$	0.20	0.20	0.21	0.07
Intra-granular porosity ϵ_p^a	0.202	0.202	0.215	0.101
Extra-granular porosity ϵ_i^b	0.935	0.935	0.936	0.953
Mean Pore Diameter (Å), d_0^c	250	250	248	260
coke (wt.%)	0	0	0	19.5
Specific surface area (BET) (m ² /g)	305	306	308	146

^a: calculated using equation (20)

^b: calculated using equation (21)

^c: calculated using equation (22)

VI.3.3. UV spectrometry.

Asphaltene aggregates diffusion versus time was followed using a UV visible spectrometer CARY 4G (Varian). The catalyst is weighed and previously mixed with the toluene, so that the whole porosity of the solid is filled by the solvent. The excess of toluene is then removed. A 10 mm quartz cell (Hellma-QS) is filled with 0.25 g of catalyst and 2.5 g of a solution containing 0.15 wt.% of asphaltene in toluene. The asphaltenes to catalyst weight ratio is close to 1.5. Experiments were performed at constant room temperature of 24°C.

A large space in the cell, free of material, allows the correct absorption measurement of a monochromatic radiation (750 nm) (I/I_0). Cell temperature and radiation intensity (I_0) fluctuations are corrected by comparison to the reference cell (I_{ref}/I_0) filled with pure toluene (Figure VI-1).

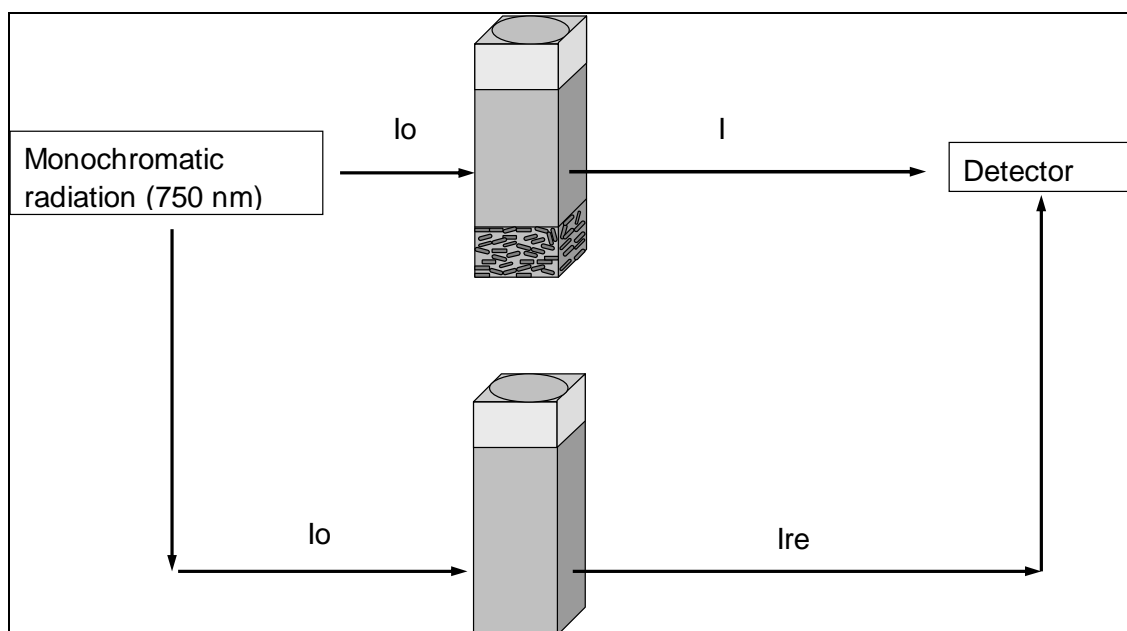


Figure VI-1 : Experimental device for dissuion and adsorption process of asphaltenes in solution in toluene into hydroconversionj catalysts

The measured ratio (I/I_{ref}) can be recorded as a function of time. The absorbance $A = -\log(I_{ref}/I)$ depends on asphaltenes concentration in the solution according to the following expression (Beer-Lambert's law):

$$A = \varepsilon.l.c \quad (1)$$

where “ l ” is the cell thickness (cm), “ c ” is the asphaltene concentration (mol/L) and “ ε ” is the molar absorption coefficient (L/mol/cm), which is characteristic of the interaction between incident radiation and asphaltene molecules. In the figures presented in this paper, the relative concentration (C/C_0) is plotted versus time.

It has been checked that the variation of the intensity with the amount of asphaltene in toluene was perfectly linear (below 0.25 wt.%) for both unconverted and converted asphaltenes in a diluted range, chosen to limit aggregation phenomenon as mentioned in the asphaltenes preparation section (Figure VI-5). The linearity of the calibration plot means that the "nano" aggregates do not affect the behavior of the chromophores. Moreover, stability of the intensity versus time without catalyst confirmed the absence of large aggregation and showed that no significant evaporation of the solvent took place during the experiment interval. Repeating the same adsorption/diffusion experiment (NiMo catalyst, unconverted asphaltenes) 4 times allowed the determination of the measurements accuracy: +/- 0.015 (Asph0 - NiMo catalyst) and is supposed to be the same for each experiment.

VI.4. Mathematical model

In this section, a brief description of the mathematical model is given. A more detailed description is reported elsewhere²⁹. The model assumes that the contact between alumina and asphaltene solution takes place in a tank at constant volume and temperature conditions. The model is based on the "Stefan-Maxwell" equations taking into account the volume constraints defined by Fornasiero^{31,32,33}, which suggest that collisions between solvent molecules and the solute involve a small part of the largest molecule (asphaltene). The size of this collision area is not very different from the size of the solvent molecule. Thus, the solute molecule can be represented by several connected beads or segments ($n_{s,asph}$), each having the same frictional properties.

This model considers the following assumptions:

- The liquid mixture is ideal.
- The molar volumes in the liquid and adsorbed phases are identical.
- The adsorption equilibrium is represented by the generalized Langmuir model and the local equilibrium hypothesis is assumed along the whole radius.
- Studied catalysts are cylindrical extrudates with a diameter of 0.9 mm and an average length of 3 mm.
- The catalyst support has a meso-macro bimodal pore size distribution. We assume that only the mesopore range contributes to the mass transfer resistance.
- The mass transfer in the catalyst support takes place in radial position and is described by the Maxwell-Stefan equation taking into account the volume constraints.

- Mass transfer resistance at the pellet surface is lumped into a single external film mass transfer coefficient k_{asph} .
- Intra-granular porosity and pore diameter variations are taken into account via the adsorbed volume.
- The catalyst is supposed to be filled by the solvent before the beginning of Asphaltene diffusion.

VI.4.1. Material Balances.

The previous hypotheses lead to the following set of equations (see nomenclature). In these equations, the index *asph* stands for asphaltene molecules and *tol* stands for the toluene used as a solvent for asphaltene solutions. The superscript refers to the fluid or porous (catalyst) phases. The mass balances are established in volume fraction taking into account that the concentration is defined as follows: $C_i^j = \frac{\phi_i^j}{n_{s,i} \vartheta^0}$ with $n_{s,i}$ the segments number ($n_{s,tol} = 1$) and $\vartheta^0 = \vartheta_{tol}$.

Considering a cylindrical pellet, the mass balance in the bulk fluid of quartz cell, expressed in fluid volume fractions, is given by equation 2:

$$\frac{\partial \phi_{asph}^f}{\partial t} = \frac{(1 - \varepsilon_i)}{\varepsilon_i} \frac{2}{R_p} k_{asph} (\phi_{asph}^f - \phi_{asph}^p(R_p, t)) \quad (2)$$

$$\text{and } \phi_{tol}^f = 1 - \phi_{asph}^f \quad (3)$$

The mass balance in the mesoporosity of a cylindrical pellet written in fluid volume fractions is given by equation 4:

$$\varepsilon_p \frac{\partial \phi_{asp}^p(r, t)}{\partial t} + n_{s,asp} \vartheta_{tol} (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q_{asp}(r, t)}{\partial t} = n_{s,asp} \vartheta_{tol} \varepsilon_p \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \cdot N_{asp}(r, t)) \quad (4)$$

The flux described with the number of segments is given by:

$$N_{asp}^0 = n_{s,asp} N_{asp} = \frac{D_{eff}}{n_{s,asp} \vartheta_{tol}} \nabla \phi_{asp}^p. \text{ The adsorption equilibrium is represented by the}$$

$$\text{generalized Langmuir model } q_i = \frac{q^{\max} b_i C_i^p}{1 + \sum_{j=1}^{nc} b_j C_j^p}$$

By substituting the two above equations in equation (4) the mass balance in the mesoporosity of a cylindrical pellet could be written as in equation (5):

$$\left(\varepsilon_p + \frac{(1-\varepsilon_p)q^{\max}b_{asph}}{\left(1 + \sum_{j=1}^{nc} b_j C_j^p\right)^2} \left((1+b_{tol}C_{tol}^p) + \frac{n_{s,asph}}{n_{s,tol}} b_{tol} C_{asph}^p \right) \right) \frac{\partial \phi_{asph}^p(r,t)}{\partial t} = \frac{D_{eff}}{n_{s,asph}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \phi_{asph}^p}{\partial r} \right) \quad (5)$$

The boundary conditions are:

$$\forall t \quad \text{at} \quad r = r_p \quad \left. \frac{D_{eff}}{\varepsilon_p n_{s,asph}} \frac{\partial \phi_{asph}^p}{\partial r} \right|_{r=R_p} = k_{asph} (\phi_{asph}^f - \phi_{asph}^p(R_p, t)) \quad (6)$$

$$\forall t \quad \text{at} \quad r = 0 \quad \left. \frac{\partial \phi_{asph}^p}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$$

Porosity and pore radius variations have been calculated using the method of Tayakout et al.²⁹ as shown in equation (7):

$$\frac{\varepsilon_p(r,t)}{\varepsilon_p(r,0)} = \frac{V(r,t)}{V(r,0)} \quad (7)$$

If we consider a cylindrical model of porous geometry with a pore length L and radius r the last relation can be written as:

$$r_0(r,t) = r_0(r,0) \sqrt{\frac{\varepsilon_p(r,t)}{\varepsilon_p(r,0)}} \quad (8)$$

To obtain the pore radius, the intra-granular porosity at a given time is calculated through a volume balance as shown in equation (9):

$$\varepsilon_p(r,t) = \frac{\varepsilon_p(r,0) - q_{asp}(r,t)\vartheta_{tol} n_{s,asp} - q_{tol}(r,t)\vartheta_{tol} n_{s,tol}}{1 - q_{asp}(r,t)\vartheta_{tol} n_{s,asp} - q_{tol}(r,t)\vartheta_{tol} n_{s,tol}} \quad (9)$$

$$\text{with } q_i = \frac{q^{\max} b_i C_i^p}{1 + \sum_{j=1}^{nc} b_j C_j^p} \quad i=1, nc \quad (10)$$

VI.4.2. Model initialization.

The experimental initial conditions considered in the model are the following:

$$t = 0 \quad \text{fluid phase} \quad \begin{cases} W_{asph}^f(t=0) = W_{asph}^{0f} \\ W_{tol}^f(t=0) = W_{tol}^{0f} \end{cases} \quad (11)$$

$$t=0 \quad \text{porous phase} \quad \left\{ \begin{array}{l} W_{asph}^p = 0 \\ W_{tol}^p = 1 \end{array} \right. \quad (12)$$

As the experimental results are acquired in mass fractions and the model is written in volume fractions, an experimental data treatment was needed to obtain the model feed:

$$\phi_i^p = \frac{\rho_T n_{si} v_{tol}}{M_i} W_i^p \quad i=1, \text{nc} \quad (13)$$

VI.4.3. Estimated Parameters.

Five parameters are estimated by fitting the model to the experimental data:

- The translational diffusion coefficient (D_∞).
- The thermodynamical parameters governing the adsorption of toluene and asphaltene aggregate (b_{asph} and b_{tol}).
- The saturation concentration (q^{\max}).
- The asphaltene aggregate segment number ($n_{s,asph}$).

The translational phase diffusion coefficient D_∞ and numbers of segments $n_{s,asph}$ are estimated for each asphaltene conversion level (Asph0, Asph80 and Asph90) and kept constant for all other estimations. When the catalyst used for the experiment does not change, the thermodynamic Langmuir coefficient of toluene (b_{asph}) and the saturation concentration (q^{\max}) are kept constant.

VI.4.4. Calculated Parameters

Effective diffusion coefficient. Concerning the effective diffusion coefficient, a mathematical hydrodynamic model has been proposed for hindered diffusion^{34,35} and allows its calculation from translational diffusion coefficient (D_∞).

Two main phenomena are taken into account:

- The first one is a partitioning of the solute $\left(K_p = \frac{\phi_{asph}^p}{\phi_{asph}^f} \right)$ (14)

- The second Kr is coefficient that considers the viscous drag of the molecule (Kr). When a solute molecule to move through the solvent within the pore, the molecule mobility is reduced due to pore wall and its viscous drag is increased.

Two expressions for K_p and K_r have been proposed in the literature³⁴, depending on the ratio $\lambda=R_h/r_0$ where R_h is the hydrodynamic radius of asphaltenes nano-aggregates considered spherical and r_0 the average pore radius:

$$K_p = (1 - \lambda)^2 \quad (15)$$

$$K_r = 1 - 2,104\lambda + 2,089\lambda^3 - 0,948\lambda^5 \quad (16)$$

Taking both effects in account, the effective diffusion coefficient can be calculated using the following expression (17) which is accurate for $\lambda \leq 0.5$:

$$D_{eff} = \varepsilon_p K_r K_p D_\infty \quad (17)$$

where ε_p is the intra-granular porosity.

Considering a spherical morphology of asphaltenes nano-aggregates, the hydrodynamic diameter D_h can be calculated according to the Stokes-Einstein equation,

$$D_h = \frac{2kT}{6\pi\eta D_\infty} \quad (18)$$

where η is the solvent viscosity and D_∞ the translational diffusion coefficient

Molecular weight. The molecular weight of asphaltenes nano-aggregates is calculated according to equation (19):

$$M_w = \rho_{asph} \cdot \vartheta_{tol} \cdot n_{s,asph} \quad (19)$$

where ρ_{asph} is the density of asphaltenes, ϑ_{tol} the molar volume of toluene and $n_{s,asph}$ the number of segments of the component i, relative to the elementary volume. The molar volume of asphaltene is given by $\vartheta_{asph} = n_{s,asph} \vartheta_{tol}$.

Intra-granular and extra-granular porosities. Intra-granular and extra-granular porosities have been assessed taking into account the following hypothesis: asphaltene nano-aggregates do not penetrate into pores with a diameter lower than their hydrodynamic diameter. The hydrodynamic diameter of Safaniya-asphaltene-aggregates has been estimated to be close to 66 Å²⁹. As a consequence, intra-granular porosity (ε_p) is defined in our study as the catalyst mesopores in the 70 - 500 Å range. The extra-granular porosity (ε_e) is essentially

the packed-bed porosity (void fraction between catalyst extrudates) plus the porosity of the macropores (pore size > 2000 Å). As shown in Figure VI-4, the volume of the pores between 500 and 2000 Å is negligible since the catalysts used in this work has a meso/macro bimodal pore-size-distribution. Diffusion resistance is supposed to occur only in intra-granular porosity (ε_p). The mass transfer resistance in macropores is not taken in consideration since D_{eff} is only reduced by 7 % for a pore size equal to 2000 Å ($\lambda=0.033$).

Hence, the intra-granular porosity is calculated according to the following relationship:

$$\text{At } t=0 \quad \forall r \quad \varepsilon_p = V_{meso} \rho_{cata} \quad (20)$$

where V_{meso} is the porous volume corresponding to mesopores (from 70 to 500 Å) per mass units determined by Hg porosimetry (Figure VI-4).

On the other hand, the extra-granular porosity is given by:

$$\varepsilon_i = \frac{V_{liq} + V_{macro}}{V_{liq} + V_{cata}} = \frac{\left(\frac{m_{asph+tol}}{\rho_{asph+tol}} \right) + V_{macro} \cdot m_{cata}}{\left(\frac{m_{asph+tol}}{\rho_{asph+tol}} \right) + \frac{m_{cata}}{\rho_{cata}}} \quad (21)$$

where V_{liq} is the volume of the liquid asphaltene+toluene solution, V_{macro} the volume of macroporous catalyst network, V_{cata} the volume of catalyst, $m_{asph+tol}$ the mass of the diluted asphaltene solution, $\rho_{asph+tol}$ the density of the solution, m_{cata} the catalyst's mass, ρ_{cata} is the specific mass of the catalyst grain.

The average pore diameter (d_0), representing pores at which hindered diffusion occurs, is calculated using Hg porosimetry measurements as shown in equation (22) :

$$d_0 = \frac{\sum_{70}^{500} y \cdot x dx}{\sum_{70}^{500} y \cdot dx} \quad (22)$$

where x is the catalyst pore diameter and y the injected Hg volume.

Mass transfer coefficient. In this work the pellet is considered as a sphere equivalent. The mass transfer coefficient of asphaltenes (k_{asph}) is obtained by solving the differential equation (23) which describes the concentration in the surrounding fluid as a function of the radius, for a sphere in an infinite fluid 36:

$$Sh_i = \frac{2R_p k_i^m}{D_{i,oil}} = 2 \quad (23)$$

Liquid diffusion coefficient. The liquid diffusion coefficient of asphaltene aggregates in toluene was calculated using the Scheibel correlation as shown in equation (24) 37 .

$$D_{asp,tol} (cm^2 / s) = 1.10^{-8} \frac{T}{\eta_{tol} \vartheta_{asp}^{1/3}} \left(1 + \left(\frac{3\vartheta_{tol}}{\vartheta_{asp}} \right)^{2/3} \right) \quad (24)$$

Where η_{tol} is toluene's viscosity (in cP) and $\vartheta_{tol}, \vartheta_{asp}$ are toluene and asphaltene molar volumes (mL/mol) respectively $\vartheta_{asp} = n_{asp} \cdot \vartheta^0$.

All data used to calculate parameters are given in Table VI-2 and Table VI-3.

Table VI-3. Properties of toluene and asphaltene aggregates (initialization condition)

Toluene				Asphaltenes	
Density (kg/m ³), ρ_{tol}	Molecular weight (g/mol), M_w	Molar volume (m ³ /mol), ϑ_{tol}	Viscosity (Pa.s) η_{tol}	Density (kg/m ³) ρ_{asph}	Concentration (wt.%)
867	92	1.061x10 ⁻⁰⁴	5.9x10 ⁻⁰⁴	1170	0.15

VI.4.5. Numerical method.

The computing code based on the previous model has been developed in FORTRAN. Orthogonal collocations were used as spatial discretization method. Subroutines JCOBI and DFOPR developed by Villadsen et al.³⁸ were used. The resulting ordinary differential-algebraic system of equations is solved by the DDASPG integration subroutine (IMSL library), based on the Petzold-Gear BDF method. The five parameters are grouped in the parameters vector (θ). The optimization is performed by a Levenberg-Marquard procedure (subroutine DBCLS of the IMSL library). The criterion to minimize with respect to θ is the sum of the square difference between the experimental and simulated results taking as a physical constraint that parameters are non negative.

The precision of estimated parameters is calculated by using the following assumptions. First, errors associated to two successive measurements are independent and centered. They follow a normal distribution of which the variance is estimated by:

$$\sigma^2 = \frac{1}{N_p - k} \sum_{i=1}^{N_p} [\phi_{asp,meas}^f(i) - \phi_{asp,mod}^f(i)]^2$$
 where $\phi_{asp,mod}^f(i)$ and $\phi_{asp,meas}^f(i)$ are respectively the calculated and the measured outputs at the i^{th} sample time, N_p is the number of sample points and k is the number of parameters θ_j . Moreover, the precision of each parameter θ_j is calculated as follows: $\hat{\theta}_j - s_{N-k} \sqrt{H_{jj} \sigma^2} < \theta_j < \hat{\theta}_j + s_{N-k} \sqrt{H_{jj} \sigma^2}$ where $\hat{\theta}_j$ is the estimation of θ_j , H_{jj} is the j^{th} diagonal element of the Hessian matrix H and s_{N-k} is the student variable^{38 39 40}.

The Hessian matrix $H = S^T S$ is calculated by using the $k * N$ analytical sensitivity matrix S . The elements of S are defined as follows: $S_{ij} = \frac{\partial \phi_{asp}^f(i)}{\partial \theta_j}$. The S matrix is numerically calculated.

VI.5. Results and discussion

Figure VI-2 presents the nitrogen adsorption measurement for the fresh and spent catalysts after the residue hydroconversion catalytic test. Isotherms are classical type IV according to IUPAC classification with a typical hysteresis loop for mesoporous materials. Specific surface area and porous volume are dramatically decreased by coke deposition as shown on Table VI-2. Pore size distributions (Figure VI-3) obtained from adsorption and desorption isotherms, using a BJH derived model⁴¹, are very similar for the fresh catalyst whereas in the case of the coked catalyst, desorption abruptly occurs in a very narrow range of small pores (around 60 Å). Coke deposition modifies the network of the mesopores larger than 60 Å which access to the vapor phase only via these 60 Å windows.

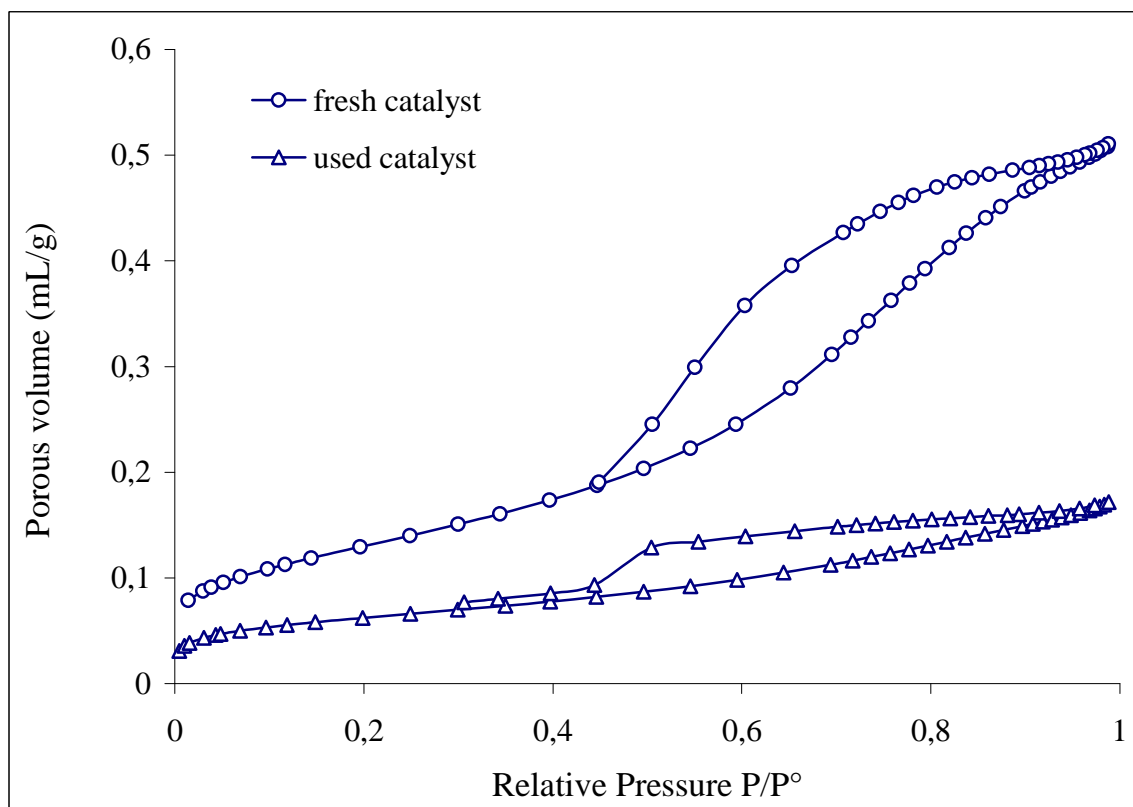


Figure VI-2. Nitrogen adsorption isotherm for fresh and spent NiMo catalysts.

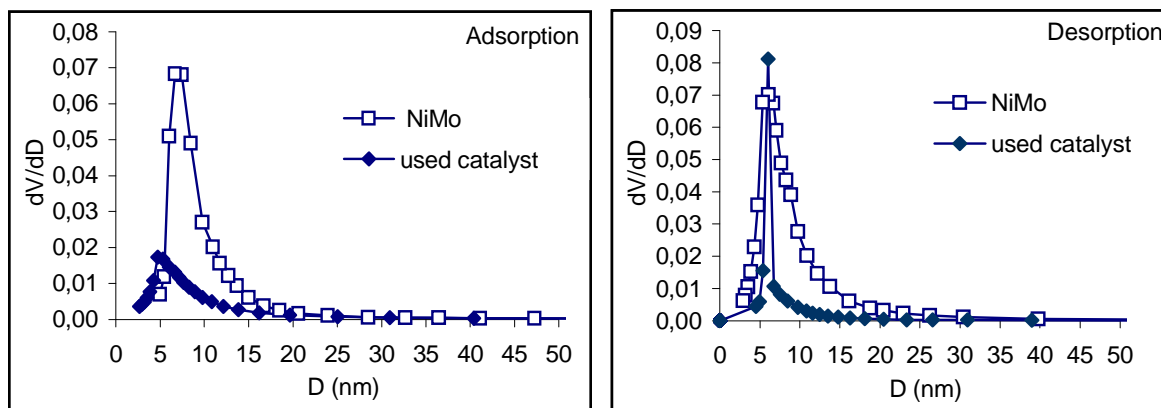


Figure VI-3. Pore size distributions obtained from nitrogen adsorption and desorption isotherms for fresh and used NiMo catalyst.

Cumulative porous volume distributions for fresh and spent NiMo catalysts obtained from Hg porosimetry are presented on Figure VI-4. The results show a meso-macro bimodal pore size distribution for the two catalysts. Hg porosimetry measurements also showed a decrease of the total porous volume from 0,59 mL/100g for the fresh catalyst to 0,19 mL/100g for the spent one due to high coke loading (C: 19.5 wt.%) (Table VI-2). Finally, the two

contributions are very distinct and the porous volume between 500 and 2000 Å is very low, about 0.3 cc/g.

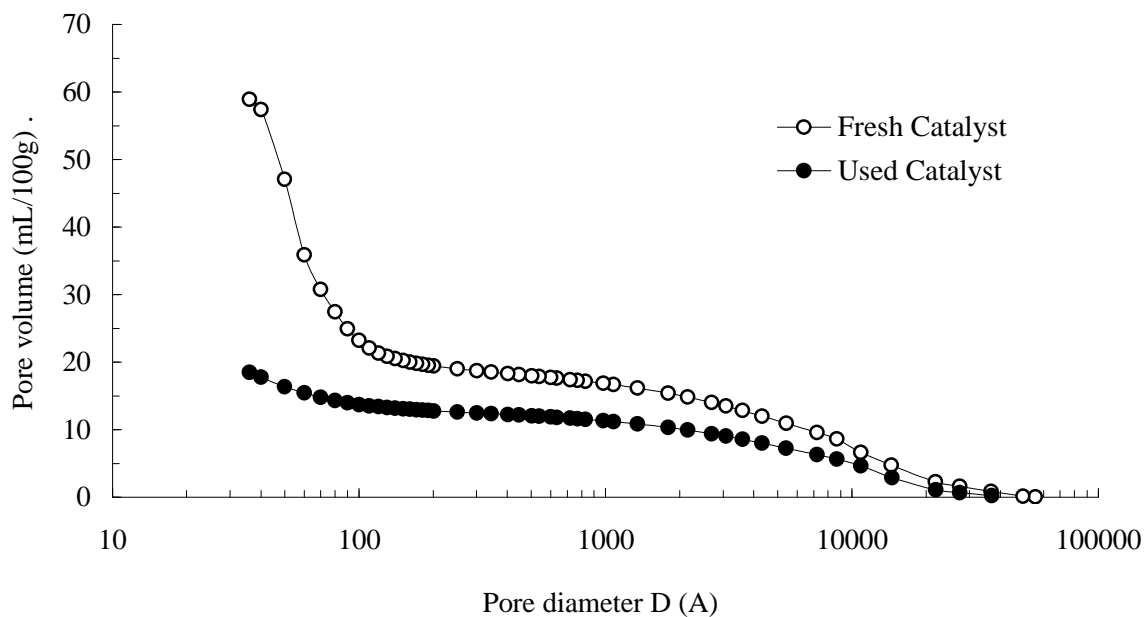


Figure VI-4. Bimodal pore size distribution of fresh and spent NiMo catalysts determined by Hg porosimetry.

Calibration curves used for UV-spectroscopy ($\lambda=750$ nm) are presented in Figure VI-5. The adsorption-diffusion dynamic of the standard case (fresh catalyst and unconverted asphaltenes extracted from the feed) is shown on Figure VI-6. The parameters estimated by the model are presented in Table VI-4.

Table VI-4. Adjusted parameters for the diffusion of unconverted asphaltenes (Asph0) in the fresh catalyst (Fresh Cat)

Catalyst / Asphaltene	Fresh Cat / Asph0
<i>Estimated parameters</i>	
D_{∞} (m ² /s)	$1.3 \times 10^{-10} \pm 1.4 \times 10^{-11}$
b_{asp} (m ³ /mol)	9.1 ± 1.3
q^{max} (mol/m ³)	71 ± 10
b_{tot} (m ³ /mol)	$7.8 \times 10^{-06} \pm 8.5 \times 10^{-07}$
$n_{\text{s,asp}}$	32 ± 9
<i>Calculated parameters</i>	
D_{eff} (m ² /s)	7.8×10^{-12}
D_{h} (Å)	59
M_{w} (g/mol)	3972

Values of diffusivity and asphaltene aggregate diameter are in agreement with other results reported in literature²⁹. A long duration test (21 days) has also been performed and the saturation was reached for 3.5 wt% of asphaltene deposited on the solid, which corresponds to a surface coverage of 2.5 mol.m⁻² which also in the range of literature data²⁸. Assuming a spherical shape of the asphaltene aggregate, this surface coverage is close to 16 %wt. In the standard experimental conditions (17 h), the amount of deposited asphaltene is close to 1 wt%. We will neglect the impact of this low carbonaceous deposit, so textural properties are supposed to be unchanged during the adsorption experiment.

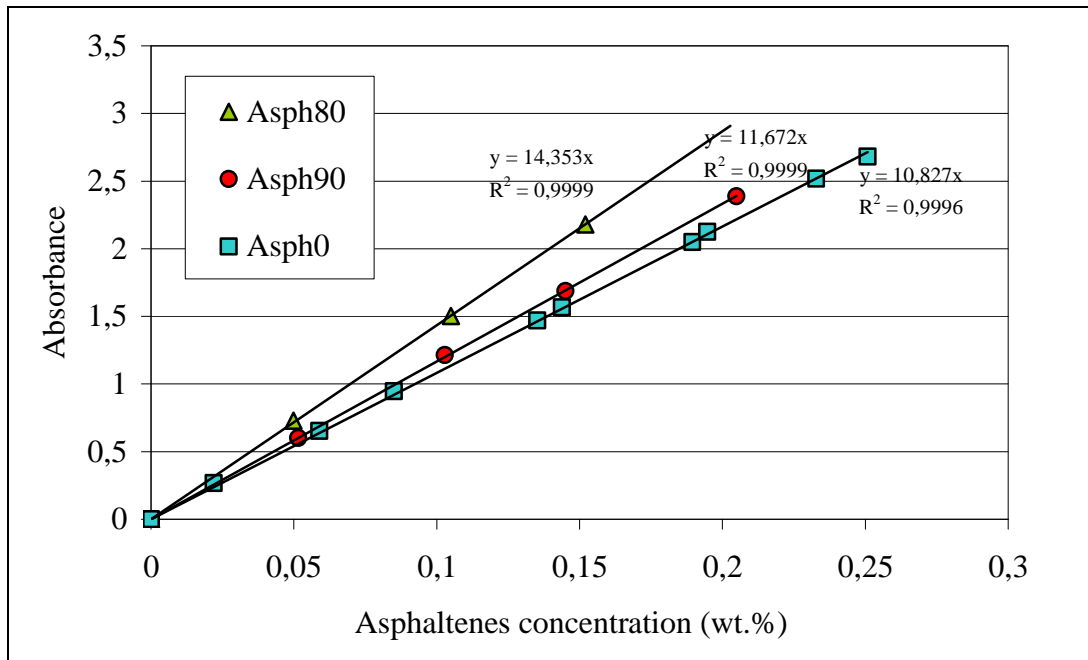


Figure VI-5 : UV-Spectroscopy calibration curves determined for $\lambda=750$ nm. (□) unconverted asphaltenes; (Δ) 80% converted asphaltenes; (○) 90% converted asphaltenes.

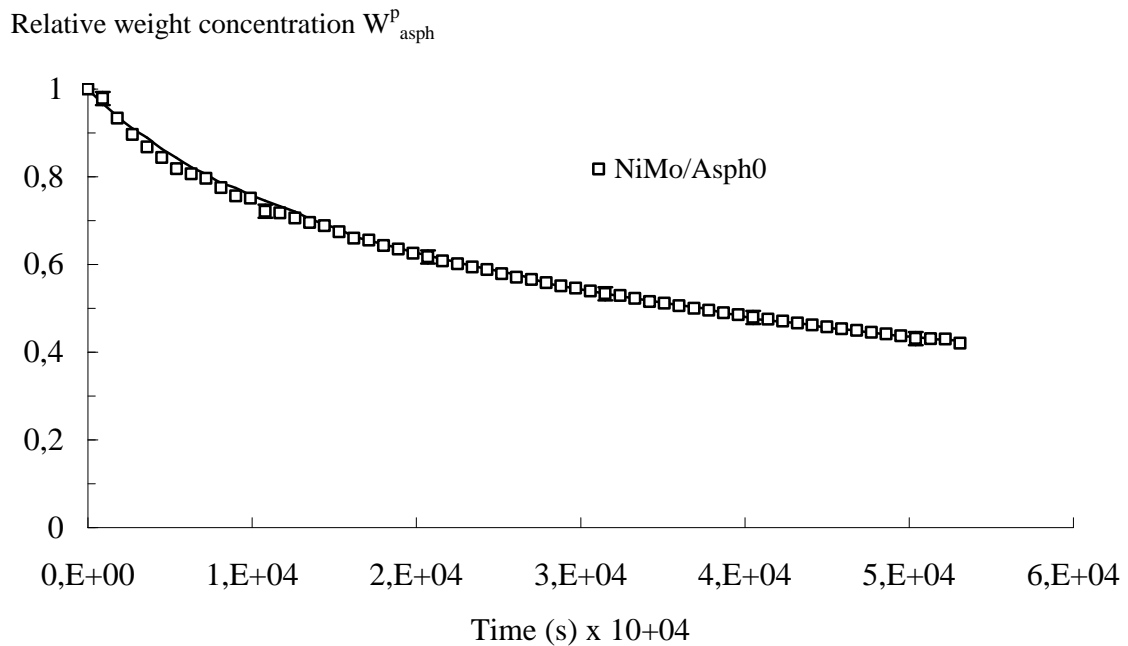


Figure VI-6. Relative weight concentration of unconverted asphaltene aggregates versus time with reference NiMo catalyst, experimental data (square) and modeling results (continuous lines).

A parameter sensitivity study has been carried out, by calculating the influence of the variation of the estimated parameters on the model output. A parameter θ_j is experimentally

identifiable if its sensitivity is not negligible $S_j = \frac{\partial \phi_{asp}^f(t)}{\partial \theta_j} \neq 0$ and if its sensitivity is not

proportional to the sensitivity of any other parameter $S_j = \frac{\partial \phi_{asp}^f(t)}{\partial \theta_j} \neq A \frac{\partial \phi_{asp}^f(t)}{\partial \theta_k} \quad \forall k \neq j$, where

$\phi_{asp}^f(t)$ is the output of the model, θ_j the input parameters and A is a constant independent of time. Results are displayed on Figure VI-7. All the parameters are sensitive in our experimental conditions, that is to say no parameter can be neglected a priori. The translational diffusion coefficient (D_∞) is the most sensitive, followed respectively by b_{asph} and b_{tol} , q^{\max} and n_{asph} . Moreover, all the sensitivities are distinct except for b_{tol} and q^{\max} .

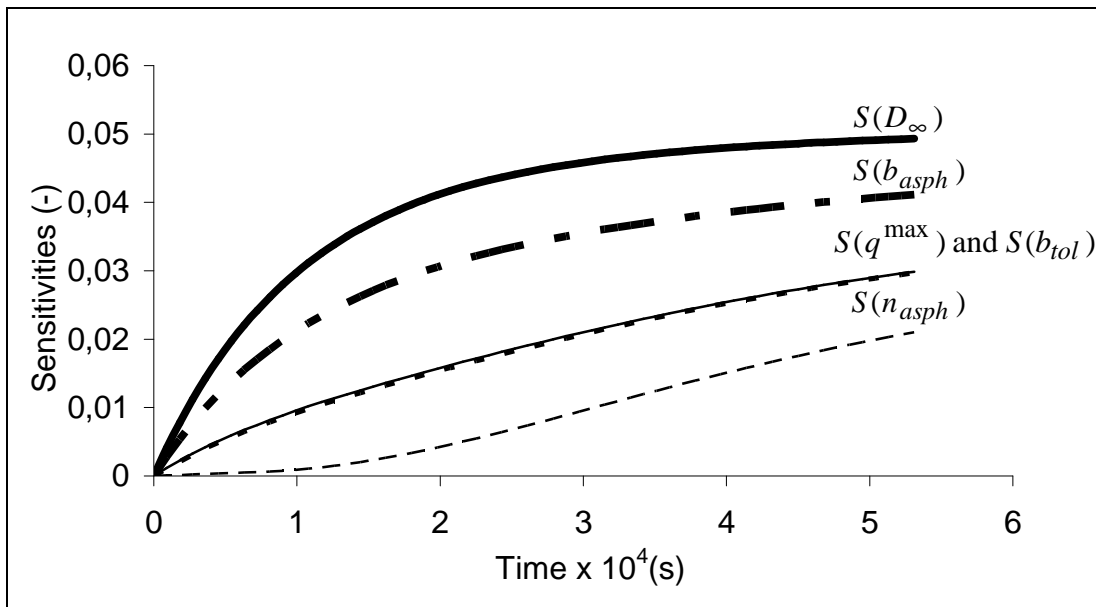


Figure VI-7 : Evolution with time of the normalized sensitivities for the five estimated parameters: translational diffusion coefficient ($S(D_\infty)$), toluene thermodynamical parameter ($S(b_{tol})$), asphaltene thermodynamical parameter ($S(b_{asph})$), the saturation concentration ($S(q^{\max})$) and asphaltene segment number ($S(n_{asph})$).

The penetration depth of the asphaltene aggregates can also be followed by optical microscopy (Figure VI-8). After a short contact time (2 h), the solution starts to fill the porous network of the catalyst but still remains mostly located at the outer-shell of the extrudate. After 17h of experiment, almost 1/3 of the extrudate volume is browned by asphaltene solution with a darker coloration than after 2h. After a much longer period (21 days), the extrudate is not yet completely filled since a white area is still visible. The coloration is quite

similar than after 17h but the surface occupied by asphaltenes has grown: about 80% of the porous surface is then filled with asphaltenes. These results show that in these conditions the diffusion process of the unconverted asphaltene aggregate may go on even after 21 days or exposure. Nevertheless, if one estimates the average penetration depth ($\langle x \rangle$) from the modeling results using the equation ($\pi x \phi = 2\sqrt{\frac{tD_{eff}}{\pi}}$), we find a much larger distance for the different durations, circa four and ten times the distance measured according the colored zone on the micrograph for 2 and 17h respectively (Figure VI-8). For instance, a comparable penetration depth with $t=17h$ (about 0.3 mm) can be obtained if we consider the diffusion of bigger asphaltene aggregates (average size $D_h = 180 \text{ \AA}$), or limiting the diffusion of the previous (smaller) asphaltene aggregates ($D_h = 59 \text{ \AA}$) in pores not larger than 70 \AA . This discrepancy may be explained by the fact that the previous integrated equation overestimates the penetration depth for a given duration. Indeed it doesn't consider the decrease over time of the D_{eff} coefficient because of the pore plugging due to the continuous asphaltene deposition (decrease of ϵ_p intra-granular porosity and d_o average pore diameter). This is also consistent with the fact that this disparity increases with time.

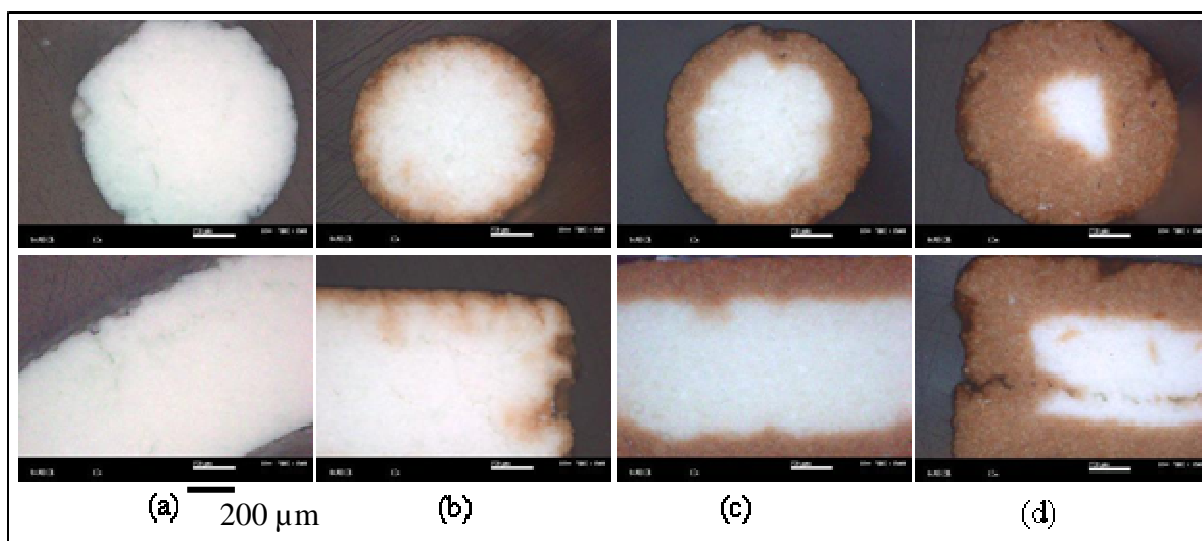


Figure VI-8. Pictures of radial and longitudinal section of fresh NiMo/Al₂O₃ extrudates (a), after 2h in contact with unconverted asphaltenes (b), after 17h (c) and after 21 days (d) (zoom x100).

VI.5.1. Effect of asphaltenes conversion level

Figure VI-9 shows the variation of the relative weight concentration versus the hydroconversion level of the asphaltenes. Results of modeling are presented in Table VI-5.

Table VI-5. Adjusted parameters for the diffusion of unconverted asphaltenes (Asph0) and converted asphaltenes (Asph80 and Asph90) in the fresh catalyst.

Catalyst / Asphaltene	Fresh Cat / Asph0	Fresh Cat / Asph80	Fresh Cat / Asph90
<i>Estimated parameters</i>			
D_{∞} (m ² /s)	$1.3 \times 10^{-10} \pm 1.4 \times 10^{-11}$	$3.8 \times 10^{-10} \pm 5.5 \times 10^{-11}$	$4.2 \times 10^{-10} \pm 2.2 \times 10^{-11}$
b_{asp} (m ³ /mol)	9.1 ± 1.3	13.2 ± 2.3	15.9 ± 1.2
q^{\max} (mol/m ³)	71 ± 10	70 ± 11	68 ± 10
b_{tol} (m ³ /mol)	$7.8 \times 10^{-06} \pm 8.5 \times 10^{-07}$		
$n_{s,asp}$	32 ± 9	17 ± 3	14 ± 2
<i>Calculated parameters</i>			
D_{eff} (m ² /g)	7.8×10^{-12}	5.5×10^{-11}	6.2×10^{-11}
D_h (Å)	59	19	18
M_w (g/mol)	3972	2075	1680

Effective diffusion coefficient D_{eff} is increased by a factor 8 from the unconverted to the 90% converted asphaltene aggregates when in the same time, adsorption constant is also increased (9.1 to 15.9). The size of the residual asphaltene aggregates at high conversion is about the third of the ones of the feed, with no significant difference between 80 and 90% conversion. The average number of segment ($n_{s,asp}$) decreases when conversion increases, indicating the variation of the molar volume of the asphaltene aggregates. This variation is likely to be due to the structural modifications during hydroconversion under severe operating conditions. Indeed it is reported in the literature that above 50% of conversion chemical structure of asphaltene units still significantly evolves through dealkylation mechanisms, leading to highly peri-condensed structures which survive at higher conversion levels 26. These residual structures exhibit high aromaticity and polarity and less steric hindrance for adsorption and as a consequence may develop stronger interactions with the alumina surface sites. The corresponding hydrodynamic diameter of asphaltenes nano-aggregates is between 59 Å (feed) and 18 Å (after 2 hours), close to values reported by Heck and al. ⁴².

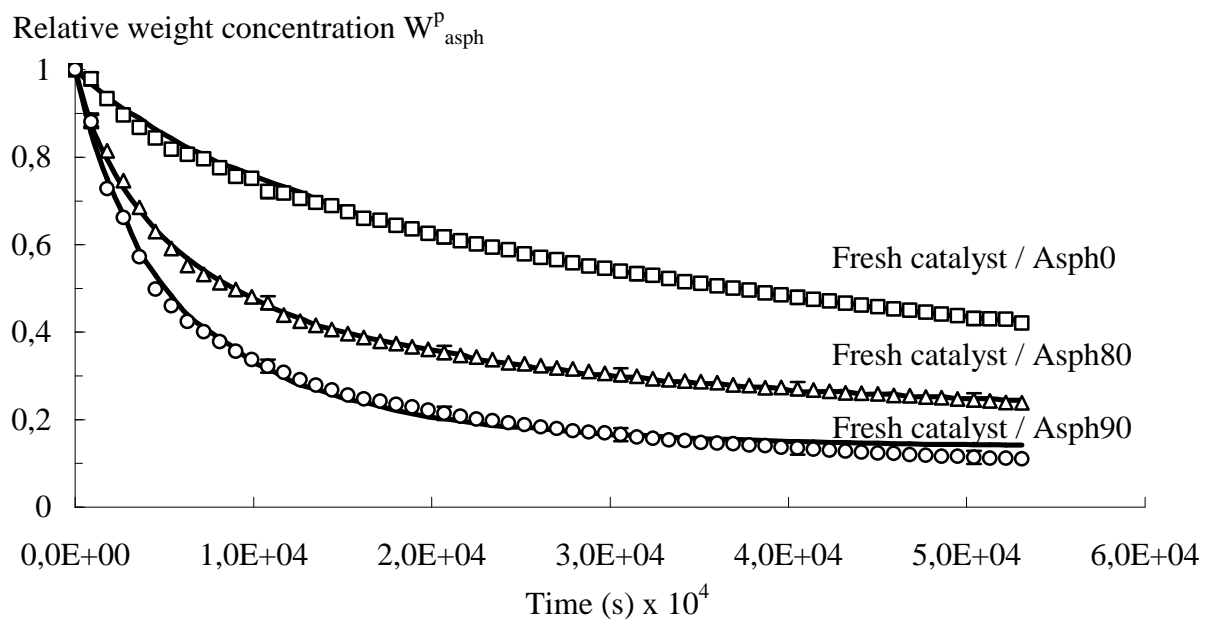


Figure VI-9. Relative weight concentration of asphaltenes at different conversions versus time with reference (NiMo) fresh catalyst. Comparison between experimental data (dots) and modeling results (continuous lines).

Pictures of the extrudates after 17h of experiments clearly illustrate the penetration profiles into the catalyst grains for the different types of asphaltene aggregates (Figure VI-10). Whereas a core shell repartition is observed in the case of the unconverted structures, penetration is much more pronounced and the repartition more homogeneous when the asphaltene aggregates are converted in agreement with the previous results.

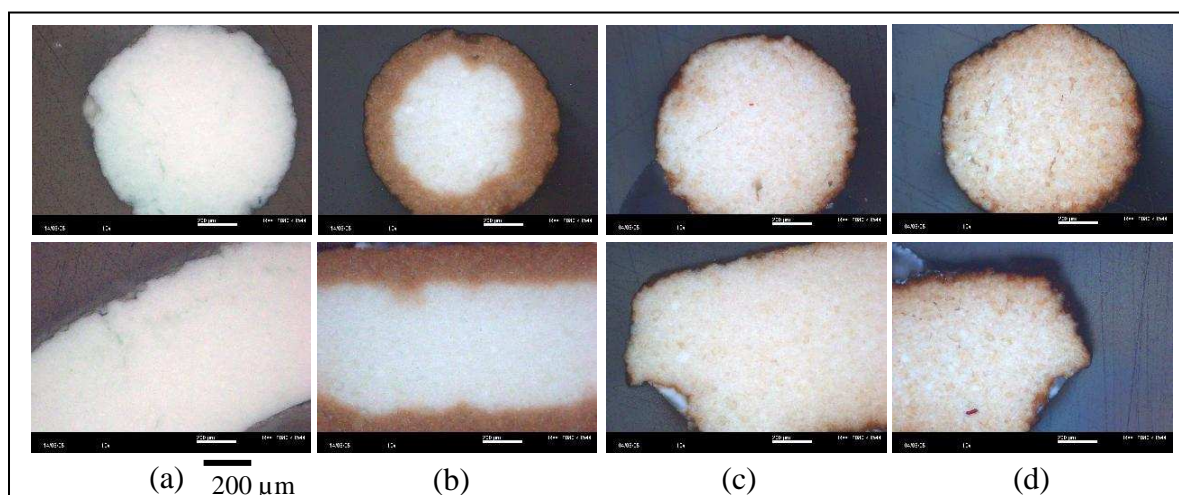


Figure VI-10. Pictures of radial (upper line) and longitudinal (lower line) sections of fresh NiMo/Al₂O₃ extrudates (a) after 17h in contact with Asph0 (b), Asph80 (c), and Asph90 (d).

VI.5.2. Diffusion - adsorption on spent NiMo catalyst

Figure VI-11 shows the effect of coke deposit during the hydroconversion of the vacuum residue on the kinetics of diffusion / adsorption in the case of unconverted asphaltene structures. The parameters obtained from the model are listed in Table VI-6. Data show that the adsorption constant (b_{asph}) and saturation concentration (q^{max}) are markedly affected by the coke deposition. Coke deposition increases hydrophobicity of the surface and neutralizes acidic sites which are supposed to act as adsorption sites for asphaltenes via basic nitrogen 43^{15,16}. In the same time, textural properties are modified by coke deposition: the mesoporous volume (pores size between 70 and than 500 Å where resistance transfer occurs) is divided by a factor two by coking. This has a direct impact on the intra-granular porosity ϵ_p which decreases from 0.202 to 0.101 (Table VI-2) and as a consequence effective diffusivity is strongly decreased by coke deposition as shown in Table VI-6.

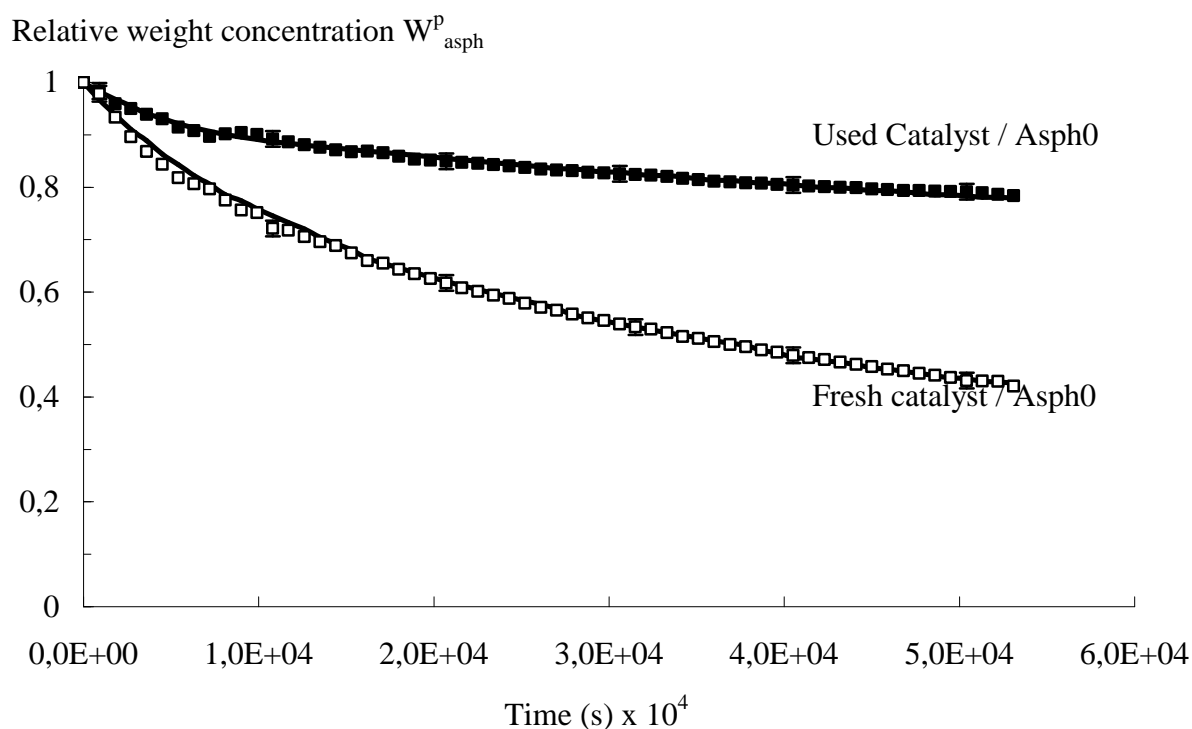


Figure VI-11. Relative weight concentrations of Asph0 versus time for the fresh and used catalysts: experimental data (points) and modeling results (continuous lines).

Table VI-6. Adjusted parameters for the diffusion of unconverted asphaltenes (Asph0) on the fresh (Fresh Cat) and used (Used Cat) catalyst.

Catalyst / Asphaltene	Fresh Cat / Asph0	Used Cat / Asph0
<i>Estimated parameters</i>		
D_{∞} (m ² /s)	$1.3 \times 10^{-10} \pm 1.4 \times 10^{-11}$	

b_{asp} (m ³ /mol)	9.1 ± 1.3	4.2 ± 0.4
q^{max} (mol/m ³)	71 ± 10	31 ± 5
b_{tol} (m ³ /mol)	$7.8 \times 10^{-06} \pm 8.5 \times 10^{-07}$	$5.2 \times 10^{-06} \pm 6.0 \times 10^{-07}$
$n_{\text{s,asp}}$	32 ± 3	
<i>Calculated parameters</i>		
D_{eff} (m ² /g)	7.8×10^{-12}	4.1×10^{-12}
D_{h} (Å)	59	
M_{w} (g/mol)	3972	

VI.5.3. Effect of the modification of acid surface properties by addition of dopants

Figure VI-12 shows the variation of the relative weigh concentration versus time for the experiments carried out with the unconverted asphaltene units on the different modified catalysts.

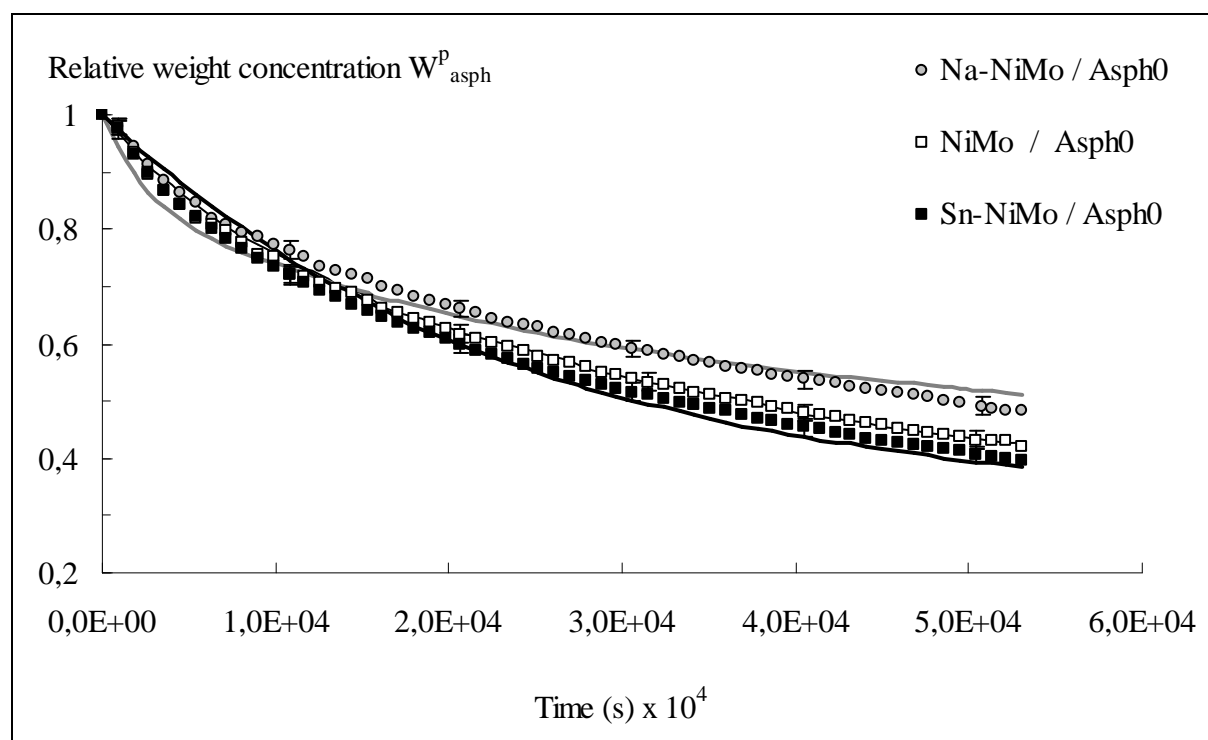


Figure VI-12. Relative weight concentration of asphaltenes vs. time for unconverted asphaltenes (Asph0) for the fresh catalyst, sodium and tin doped ones (points stand for experimental data and continuous lines for modeling result).

The adjusted and calculated parameters are presented in Table VI-7. The differences are rather small but significant, and the final asphaltene concentration in solution catalyst is higher for Na-NiMo than for NiMo (reference) and for Sn-NiMo catalyst, the consumption of asphaltenes is the slightly faster in this last case. We can notice that the only parameter which is modified is the asphaltene adsorption constant (b_{asp}) which increases in the case of Sn modified catalyst and slightly decreases in the case of Na doping compared to the starting NiMo solid. Since textural properties of the support are not modified by the impregnation of the dopants as checked by N_2 isotherms, no change in the diffusion coefficients is expected as confirmed by the calculation. These tendencies are in agreement with an adsorption process involving acidic centers of the alumina which are inhibited by Na deposition¹⁹. Tin doping is also expected to decrease alumina acidity^{44, 45} but in a much lesser extent and as a compensation effect, SnO_x clusters may also act as new adsorption sites for asphaltene molecules.

Table VI-7. Adjusted parameters for the diffusion of unconverted asphaltenes (Asph0) in the doped catalysts.

Catalyst / Asphaltene	NiMo/Asph0	Na-NiMo/Asph0	Sn-NiMo/Asph0
<i>Estimated parameters</i>			
D_{∞} (m ² /s)	$1.3 \times 10^{-10} \pm 1.4 \times 10^{-11}$		
b_{asp} (m ³ /mol)	9.1 ± 1.3	7.3 ± 1.3	10.6 ± 1.1
q^{max} (mol/m ³)	71 ± 10	71 ± 9	71 ± 10
b_{tol} (m ³ /mol)	$7.8 \times 10^{-06} \pm 8.5 \times 10^{-07}$	$7.8 \times 10^{-06} \pm 4.1 \times 10^{-07}$	$7.8 \times 10^{-06} \pm 5.5 \times 10^{-07}$
$n_{\text{s,asp}}$	32 ± 9		
<i>Calculated parameters</i>			
D_{eff} (m ² /g)	7.8×10^{-12}	7.7×10^{-12}	8.2×10^{-12}
D_h (Å)	59		
M_w (g/mol)	3972		

Figure VI-13 shows the case of highly converted asphaltene structures (Asph90) used in the same conditions for the different modified catalysts. As already observed for the dopant free catalyst, the concentration decrease in the solution is drastically faster than in the case of unconverted aggregates but no significant differences can be observed anymore between the different catalysts. Converted asphaltenes dynamic of diffusion / adsorption is no longer

modified by the presence of the dopants and the associated surface properties modifications. The values of the fitted parameters (not presented here) are the same with the reference catalyst within the accuracy. The structure of the aggregates seems to play a role since the residual asphaltenes of hydroconversion performed at high temperature are known to have a high degree of condensation (aromaticity) and a lower solubility compared to the asphaltenes present in the initial feedstock ²⁶.

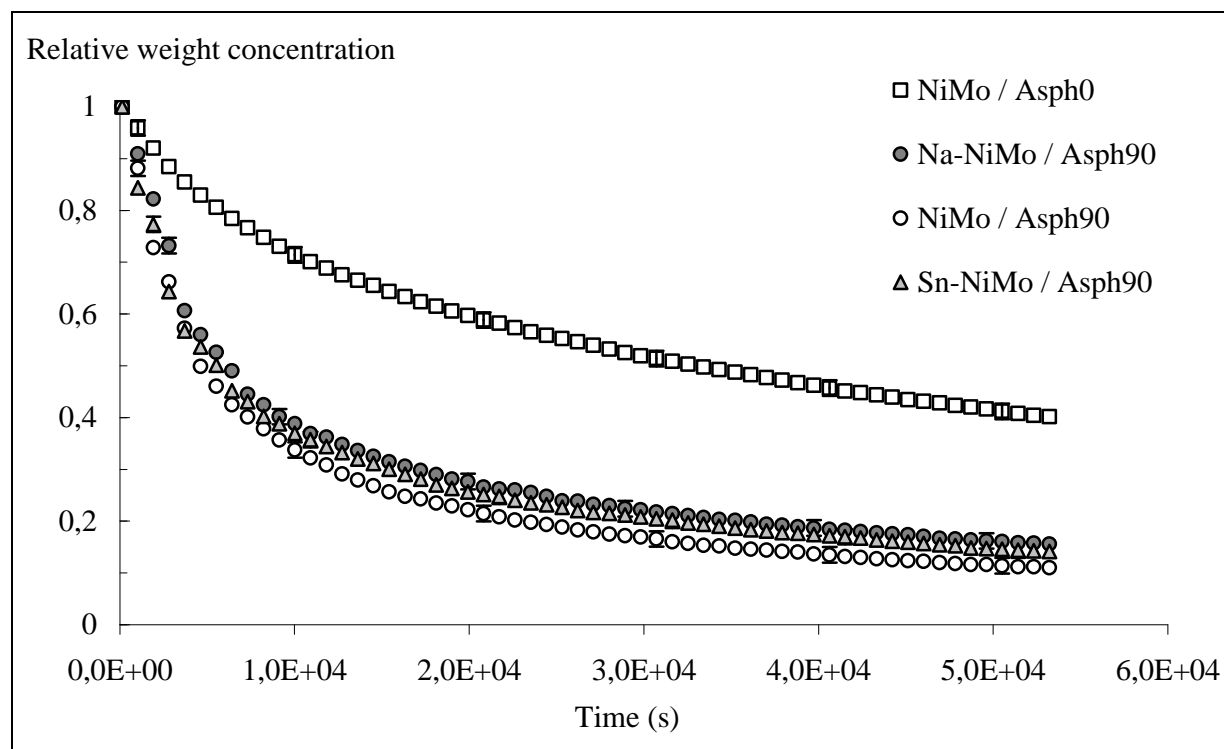


Figure VI-13. Additional weight concentration of asphaltenes vs. time, for unconverted (Asph0) and converted (Asph90) with reference (NiMo), and converted (Asph90) with Na-NiMo and Sn-NiMo.

VI.6. Conclusion

The influence of different parameters such as the conversion level of asphaltenes after hydroconversion test, coke deposition and acido-basic properties of a NiMo/Al₂O₃ catalyst on the diffusion / adsorption process have been investigated by UV spectroscopy. A modeling approach based on Stefan-Maxwell equations adapted to volume constraints has been applied in order to extract separately diffusion and adsorption parameters. Diffusion of deeply converted asphaltene structures is strongly enhanced as their size decreases, while adsorption coefficient increases in agreement with the higher aromaticity of residual asphaltene units which are able to interact more strongly with the surface sites of the catalyst. Coke deposit on

the catalyst during the hydroconversion test decreases both adsorption constant by a passivation effect of the acidic surface sites, and diffusion coefficient by plugging the porosity of the catalyst. Finally, modification of the acido-basic properties of surface sites, by sodium or tin addition, plays a minor role in our conditions compared to the previous parameters even if one can noticed a slight decrease of adsorption constant with Na addition and an opposite tendency in the case of Sn doping when unconverted asphaltenes are considered.

VI.7. Glossaire

A: absorbance (-)

Asph0: unconverted asphaltene aggregates

Asph80: asphaltene aggregates converted at 80 wt.%

Asph90: asphaltene aggregates converted at 90 wt.%

b_i : thermodynamic Langmuir coefficient of component i (mol/m³)

c: concentration of asphaltenes in the solution (mol/m³)

C_i^p : concentration of the component i inside the porous phase (mol/m³)

C_i^f : concentration of the component i in the fluid phase (mol/m³)

C_T : total concentration (mol/m³)

D_{eff} : effective diffusion coefficient (m²/s)

D_g : giration diameter (m)

D_h : hydrodynamic diameter or diameter of a given molecule considered as a sphere (m)

d_o : average pore diameter (m)

D_∞ : bulk phase diffusion coefficient or translational diffusion coefficient (m²/s)

D_{ij} : Stefan-Maxwell binary diffusion coefficient (m²/s)

I: intensity of the monochromatic radiation (-)

I_o : intensity of the incident radiation (-)

I_{ref} : intensity of the radiation of the reference cell (-)

k: Boltzmann constant (J/K)

k_i : mass transfer coefficient of component i corresponding to the fluid phase (m/s)

K_p : partition of the solute coefficient (-)

K_r : coefficient that considers the viscous drag of the molecule (-)

l: cell thickness (m)

M_w : molar weight (kg/mol)

n_c : number of components (-)

$n_{s,i}$: number of segments of the component i, comparing to the elementary volume (-)

q_{max} : saturation concentration (mol/m³ of solid)

q_i : concentration of the component i in adsorbed phase (mol/m³ of solid)

R: ideal gas constant (J/mol/K)

R_h : hydrodynamic radius or radius of a given molecule considered as a sphere (m)

R_p : pellet radius (m)

r_o : pore radius (m)

$S(D_\infty)$ sensitivity of translational diffusion coefficient $S(D_\infty) = \frac{\partial \phi_{asp}^f(t)}{\partial D_\infty}$

$S(b_i)$ thermodynamic Langmuir coefficient sensitivity of component i $S(b_i) = \frac{\partial \phi_{asp}^f(t)}{\partial b_i}$

$S(q^{max})$ sensitivity of the saturation concentration $S(q^{max}) = \frac{\partial \phi_{asp}^f(t)}{\partial q^{max}}$

$S(n_{s,asp})$ sensitivity of translational diffusion coefficient $S(n_{s,asp}) = \frac{\partial \phi_{asp}^f(t)}{\partial n_{s,asp}}$

Sc: Schmidt Number $\left(\frac{\eta_i}{\rho_T D_{ij}} \right)$ (-)

SVR: Safaniya Vaccum Residue

T: temperature (K)

V_c : crystal volume (m^3)

V_{meso} : mesoporous volume by catalyst mass (mL/g)

V_{macro} : macroporous volume by catalyst mass (mL/g)

$V(r,t)$: porous volume, for pores of radius r and time t

W_i^p : mass fraction of the i component in the porous phase (-)

$W_i^{0,p}$: initial mass fraction of the i component in the porous phase (-)

$W_i^{0,f}$: mass fraction of the i component in the fluid phase (-)

Greek Symbols

v^0 : molar volume of the elementary segment (m^3/mol)

v_i : molar volume of the i component (m^3/mol)

ϵ : molar absorption coefficient (L/mol/cm)

ϵ_i : extra-granular porosity (-)

ϵ_p : intra-granular porosity (-)

λ : ratio between molecule and pore radius (-)

ϕ_i^p : volume fraction of the i component adsorbed on solid (-)

ϕ_i^f : volume fraction of the i component in the extra-granular fluid phase (-)

ρ_i : density of the i component (kg/m^3)

η_i : viscosity of the i component (Pa.s)

μ_i : chemical potential of the i component

Subscript

asph: asphaltene

tol: toluene

VI.8. Références bibliographiques

- (1) Rana, M. S.; Samano, V.; Ancheyta, J.; Diaz, J. A. I. *Fuel* **2007**, 86, 1216-1231.
- (2) Gawel, I.; Bociarska, D.; Biskupski, P. *Applied Catalysis A: General* **2005**, 295, 89-94.
- (3) Speight, J. G. The realms and definitions of asphaltenes. In *Constituents and Asphalts. Developments in Petroleum Science*; Elsevier: Amsterdam, 1994; pp 7-28.
- (4) Abu-Khader, M.; Speight J.G. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **2007**, 62, 715-722.
- (5) McCaffrey, W. C.; Sheremata, J.M.; Gray, M.R.; Dettman, H. *Proceedings of the 4th International Conference on petroleum Phase behavior & Fouling*, Norway, 2003.
- (6) Murgich, J. *Molecular Simulations* **2003**, 29, 451-461
- (7) Baltus, R. E.; Anderson, J. L. *Chemical Engineering Science* **1983**, 38, 1959-1969.
- (8) Ravey, J. C.; Ducouret, G.; Espinat, D. *Fuel* **1988**, 67, 1560-1567.
- (9) Herzog, P.; Tchoubar, D.; Espinat, D. *Fuel* **1988**, 67, 245-250.
- (10) Morel, F.; Kressmann, S.; Harlé, V.; Kasztelan, S. *Hydrotreatment, and Hydrocracking of oil fractions*, Elsevier Science, 1997.
- (11) Duddy J.E.; Wisdom, L.I.; Kressmann, S.; Gauthier, T. *Proceeding of the 3rd Bottom of the Barrel Technology Conference and Exhibition*, Belgium, 2004.
- (12) Ancheyta-Juarez, J.; Maity, S. K.; Betancourt-Rivera, G.; Centeno-Nolasco, G.; Rayo-Mayoral, P.; Gomez-Pérez, M. *Applied Catalysis A: General* **2001**, 216, 195-208.
- (13) Espinat D; Rosenberg E; Scarsella M; Barre L; Fenistein D; Broseta D. *Structures and Dynamics of Asphaltenes*, San Francisco, California, 145, 1998.
- (14) Merdrignac, I.; Espinat D. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **2007**, 62, 7-32.
- (15) Speight, J.G. *Asphaltenes and Asphalts*, Elsevier Science B.V., New York, 1994; pp 60.
- (16) Melo Faus, F.; Grange, P.; Delmon, B. *Applied Catalysis* **1984**, 11, 281-293.
- (17) Galiasso, R.; Morales, A. *Applied Catalysis* **1983**, 7, 57-74.
- (18) Morales, A.; Marrero, C.; Galiasso, R. *Proc. 8th Int. Congr. on Catalysis*. 2, 341, 1984.
- (19) Knözinger, H.; Cordischi, D.; Vielhaber, B. *Catalysis Today* **1990**, 7, 447-466.
- (20) Xiaofeng, Yang; Guin, J.A. *Chemical Engineering Communications*, **1998**, 166, 57-79.
- (21) Liu, Z.; Chen, S. L.; Dong, P.; Gao, J.; Ge, X.; Xu, Z. *Energy Fuels* **2009**, 23, 2862-2866.
- (22) Mieville, R.L.; Trauth, D.M.; Robinson, K.K. *ACS Div. Pet. Chem.* ,**1989**, 34, 635.
- (23) Östlund, J. A.; Andersson, S. I.; Nydén, M. *Fuel* **2001**, 80, 1529-1533.

- (24) Collins, S.H.; Merose, J.C., *Paper presented at the SPE International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry*, Denver CO, 1983.
- (25) Menon, V. B.; Wasan, D. T. *Colloids and Surfaces* **1986**, 19, 107-122.
- (26) Gauthier, T.; Danial-Fortain, P.; Merdrignac, I.; Guibard, I.; Quoineaud, A.A. *Catalysis Today* **2008**, 130, 429-438.
- (27) Bartholdy, J.; Lauridsen, R.; Mejlholm, M.; Andersen, S.I. *Energy & Fuels* **2001**, 15, 1059-1062.
- (28) Gonzalez, M. F.; Stull, C. S.; Lopez-Linares, F.; Pereira-Almao, P. *Energy Fuels* **2007**, 21, 234-241.
- (29) Tayakout, M.; Ferreira, C.; Espinat, D.; Arribas Picon, S.; Sorbier, L.; Guillaume, D.; Guibard, I. *Chemical Engineering Science* **2009**, 65 (5), 1571-1583.
- (30) Durand E. ; Clemancey M.; Lancelin J.M.; Verstraete J.; Espinat D.; Quoineaud A.A; *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 16266–16276.
- (31) Fornasiero, F.; Prausnitz, J. M.; Radke, C. J. *Macromolecules* **2005**, 38, 1364-1370.
- (32) Hassou, M.; Couenne, F.; Le Gorrec, Y.; Tayakout, M. *AIChE Journal* **2009**, 55, 2094-2105.
- (33) Ferreira, C.; Marques, J.; Tayakout, M.; Guibard, I.; Lemos, F.; Toulhoat, H.; Ramôa Ribeiro, F. *Chemical Engineering Science* **2010**, 65 (1), 322-329.
- (34) Deen, W. M. *AIChE Journal* **1987**, 33, 1409-1425.
- (35) Yang, X., Guin, J.A. *Chemical Engineering Communications* **1998**, 166, 57–79.
- (36) F. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, 1960.
- (37) Li, J.; Carr, P.W., *Anal. Chem.* **1997**, 69, 2530-2536.
- (38) Villadsen, J.; Michelsen, M. L. *Solution of differential equation models by polynomial approximation*. Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1978; pp 446.
- (39) Couenne, F.; Jallut, C.; Tayakout, M. *Comp.and Chem.Eng*, **2005**, 30, 42-53.
- (40) Tayakout, M., Jolimaître E.; Jallut C. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55, 2945-2956.

(41) Broekhoff, J.C.P.; de Boer, J.H. *J Catal* 1967, 9, 8-14.

(42) Heck R.H. and DiGuseppi F.T., *Energy Fuels*, **1994**, 8 557-560.

(43) Bartholomew C.H., *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 17–60.

(44) Sheng T.C.; Kirszensztejn, P. ;Bell, T.N.; Gay,I.D. *Catalysis Letters* 1994, 23,119-126.

(45) Sprinceana, D.; Caldararu, M.; Ionescu, N.I.; Auroux, A. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 1999 56 109-115.

Chapitre VII : Effet de la température sur la conversion et la structure moléculaire des effluents

CHAPITRE VII. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA CONVERSION, LA STABILITE ET LA STRUCTURE MOLECULAIRE DES EFFLUENTS

VII.1. Introduction : effet de la température sur la stabilité des effluents	258
VII.2. Fonctions catalytiques et conversion du résidu	259
VII.2.1. Tests HSC des catalyseurs usés sur molécules modèles.....	259
VII.2.2. Consommation d'hydrogène.....	261
VII.2.3. Analyse des coupes 370 ⁻ par chromatographie bidimensionnelle (GC 2D).....	263
VII.2.4. Structures de rendements par DS 420 et DS 421.....	265
VII.2.5. Analyse CHNS des coupes pétrolières	267
VII.3. Texture du catalyseur et conversion des asphaltènes	270
VII.3.1. Évolution texturale des catalyseurs usés.....	270
VII.3.2. Caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	273
VII.4. Analyse des structures moléculaires des effluents par RMN ¹³C.....	275
VII.4.1. Reconstruction moléculaire	279
VII.5. Conclusion.....	284
VII.6. Références bibliographiques	287

CHAPITRE VII. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA STABILITE, LA CONVERSION ET LA STRUCTURE MOLECULAIRE DES EFFLUENTS

VII.1. Introduction : effet de la température sur la stabilité des effluents

Les chapitres précédents ont été consacrés à l'étude de l'effet du catalyseur sur la conversion du résidu, la stabilité et la structure des effluents, en régimes thermochimique et catalytique étudiés séparément. La température est un paramètre clé qui contrôle la nature des réactions chimiques à l'origine de la transformation des molécules ainsi que les différentes caractéristiques des effluents comme la formation de sédiments (Figure VII-1) ou la teneur résiduelle en asphaltènes (Figure VII-2). Ce chapitre a ainsi pour objet de rapprocher les résultats obtenus pour ces deux régimes très différents en termes de mécanisme et de limitations thermodynamique.

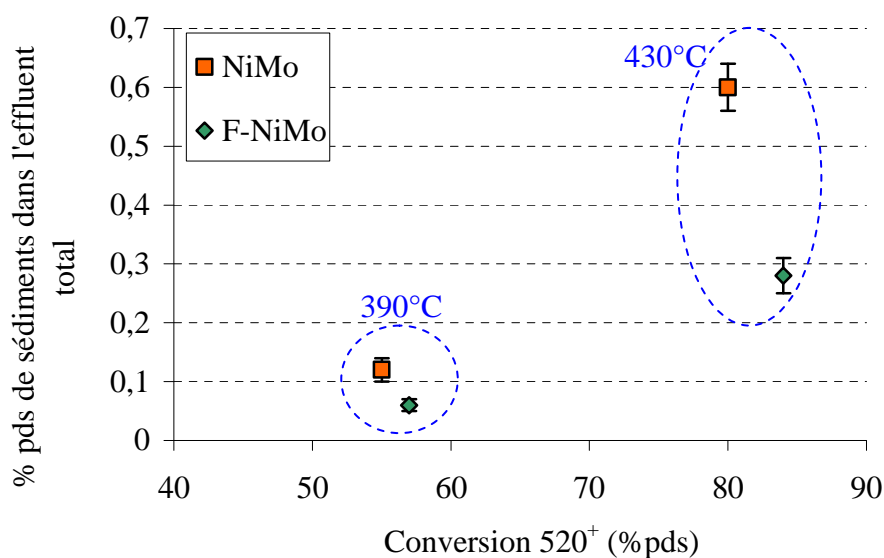


Figure VII-1 : Influence de la température et du niveau de conversion 520⁺ sur la formation de sédiments dans l'effluent

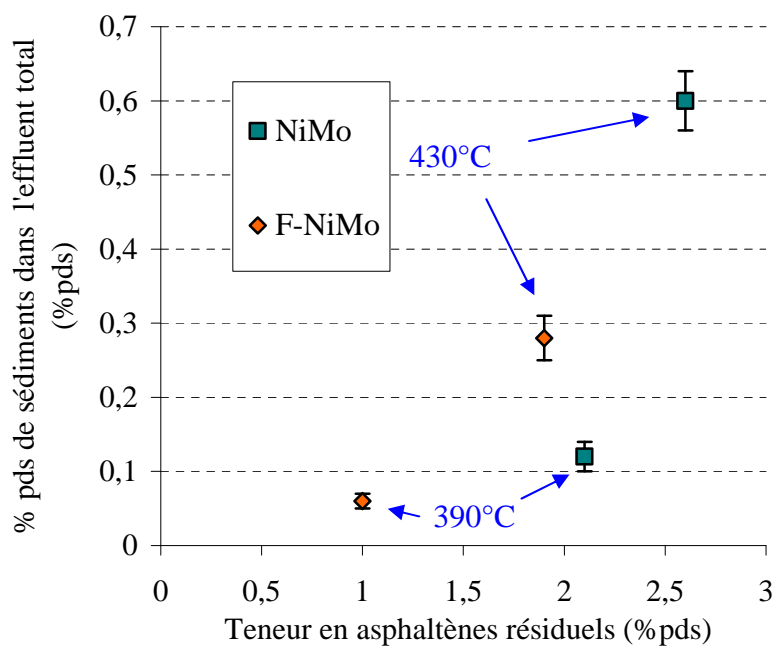


Figure VII-2 : Influence de la température et de la teneur en asphaltènes sur la formation de sédiments dans l'effluent

VII.2. Fonctions catalytiques et conversion du résidu

VII.2.1. Tests HSC des catalyseurs usés sur molécules modèles

Dans ce paragraphe, les résultats des tests catalytiques sur molécules modèles (tests HSC) des catalyseurs NiMo et F-NiMo usés après test autoclave sur RSV pendant 2 h à 430°C et 8 h à 390°C sont comparés. La Figure VII-3 présente les différentes valeurs de la constante de vitesse hydrogénante des catalyseurs usés en fonction de la température de réaction :

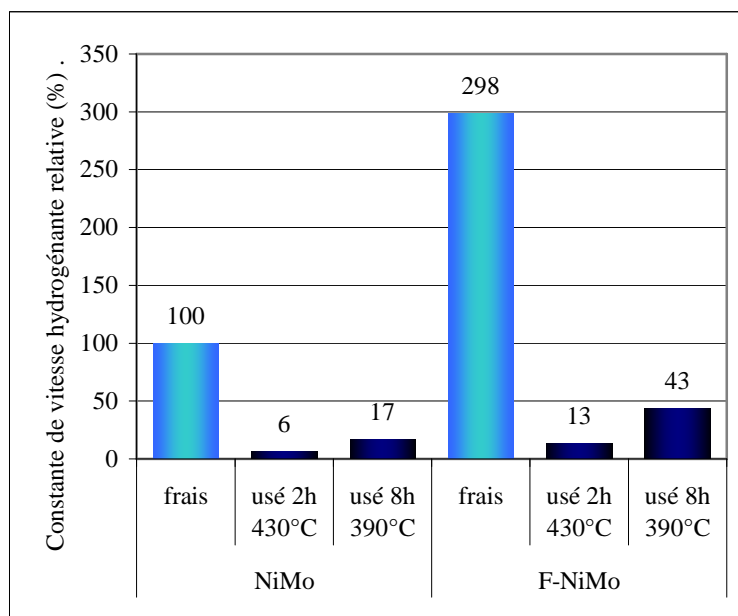


Figure VII-3 : Constante de vitesse hydrogénante relative des catalyseurs NiMo et F-NiMo neufs et usés à 390°C et 430°C pour la réaction d'hydrogénation du toluène.

Les résultats montrent que la constante de vitesse hydrogénante relative des catalyseurs usés à 390°C est environ trois fois plus importante que celle des catalyseurs usés à 430°C. Ce résultat sur charge modèle est donc cohérent avec les différences de consommation d'hydrogène relevée sur charge réelle.

La Figure VII-4 ci-dessous présente les valeurs de la constante de vitesse isomérisante des catalyseurs usés en fonction de la température de réaction :

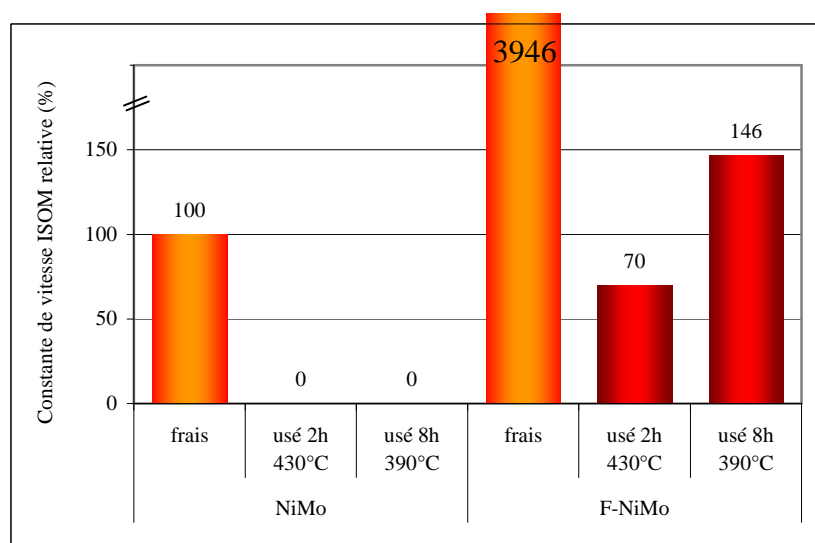


Figure VII-4 : Constante de vitesse isomérisante relative catalyseurs NiMo et F-NiMo neufs et usés à 390°C et 430°C pour la réaction d'isomérisation du cyclohexane

On remarque ici que pour le catalyseur NiMo, l'activité isomérisante est totalement inhibée quelque soit la température. En revanche, pour le catalyseur F-NiMo, elle est significative après 2h à 430°C (et 19,8% de carbone) et même supérieure à celle du catalyseur NiMo neuf après le test à 390°C (12,8% de carbone). On peut donc conclure que le fluor permet de conserver une activité catalytique hydrogénante et acide pendant toute la durée des tests d'hydroconversion.

La Figure VII-5 montre l'évolution de la désactivation du catalyseur pour la réaction d'hydrogénation du toluène en fonction du taux de carbone déposé pour les catalyseurs NiMo et F-NiMo à 390 et 430°C.

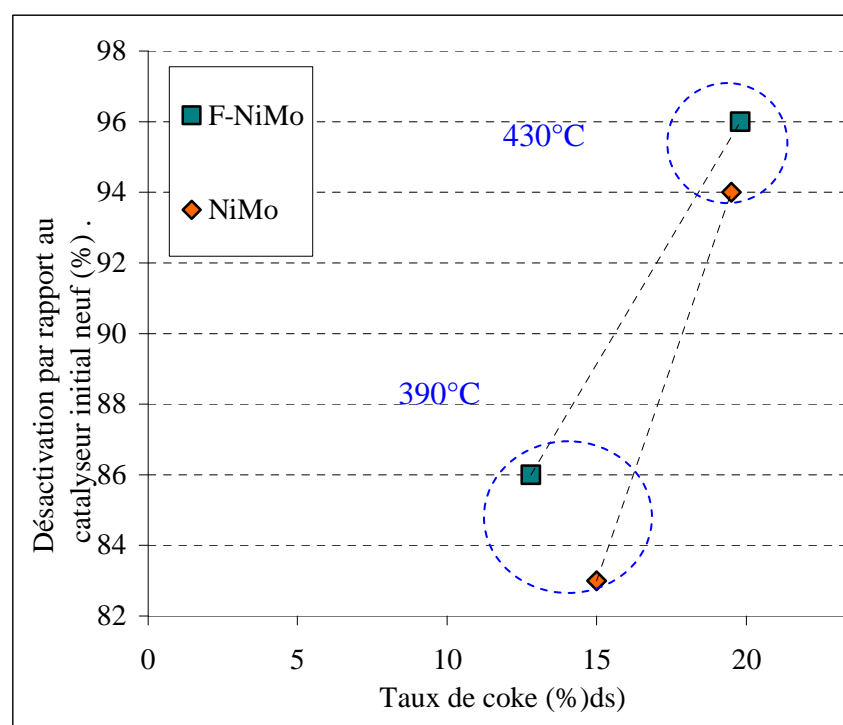


Figure VII-5 : Pourcentage de désactivation de la constante de vitesse hydrogénante fonction du taux de coke des catalyseurs NiMo et F-NiMo usés

Les catalyseurs usés en régime catalytique sont plus actifs car moins cokés (12-15% de C) que les catalyseurs usés en régime thermochimique (~19% de C). La nature du coke est également probablement différente en terme de morphologie (3D pour le coke thermique et 2D pour le coke catalytique) [1].

Dans le paragraphe suivant, nous allons voir si ces différences d'activités induites par la température produisent des modifications sur les différentes coupes pétrolières obtenues.

VII.2.2. Consommation d'hydrogène

La Figure VII-16 et le Tableau VII-1 ci-dessous présentent l'évolution de la consommation d'hydrogène et de la vitesse de consommation d'hydrogène pour les catalyseurs F-NiMo et NiMo pour les deux niveaux de température :

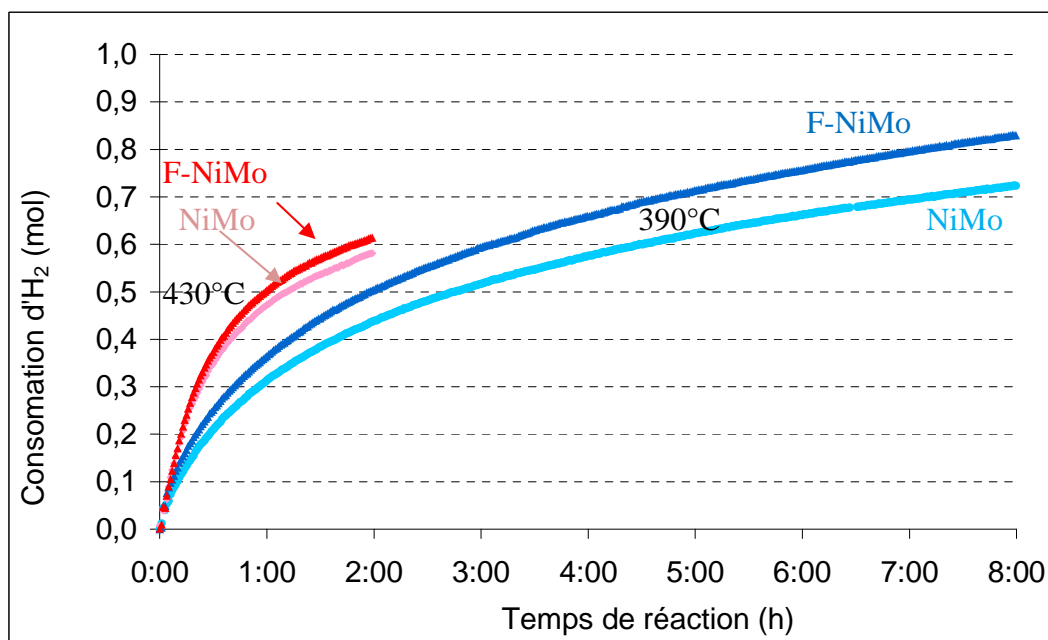


Figure VII-6 : Consommation d'hydrogène en fonction du temps de réaction et de la température pour les catalyseurs NiMo et F-NiMo

Tableau VII-1 : Comparatif de la consommation d'hydrogène en régimes thermochimique et catalytique

Nature du catalyseur	Température de réaction	Vitesse initiale de consommation d'H ₂ (mol/min/g)	Consommation d'H ₂ après 2 h (mol)	Consommation d'H ₂ après 8 h (mol)
NiMo	390°C	$7,4 \cdot 10^{-4}$	0,44	0,73
	430°C	$1,50 \cdot 10^{-3}$	0,57	-
F-NiMo	390°C	$8,1 \cdot 10^{-4}$	0,51	0,83
	430°C	$1,65 \cdot 10^{-3}$	0,61	-

Les résultats montrent que la vitesse initiale de consommation d'hydrogène est supérieure à 430°C qu'à 390°C. En effet, pendant la mise en régime, les réactions thermiques forment des radicaux. Ces radicaux sont formés en plus grand nombre à haute température et ceux-ci sont alors saturés en hydrogène dès la mise en marche de l'agitation dans le milieu réactionnel.

De plus, on remarque que la vitesse initiale de consommation d'hydrogène du catalyseur F-NiMo est supérieure de 9% par rapport à celle du catalyseur NiMo à 390°C et à 430°C, en accord avec la plus grande constante de vitesse hydrogénante du catalyseur F-NiMo neuf.

VII.2.3. Analyse des coupes 370⁺ par chromatographie bidimensionnelle (GC 2D)

La Figure VII-7 montre l'influence de la température de réaction sur la composition de la coupe 370⁺. Les chapitres IV et V n'ayant pas montré de différences significatives de composition entre les catalyseurs NiMo et F-NiMo, seule la comparaison de la coupe 370⁺ obtenue avec le catalyseur NiMo est effectuée.

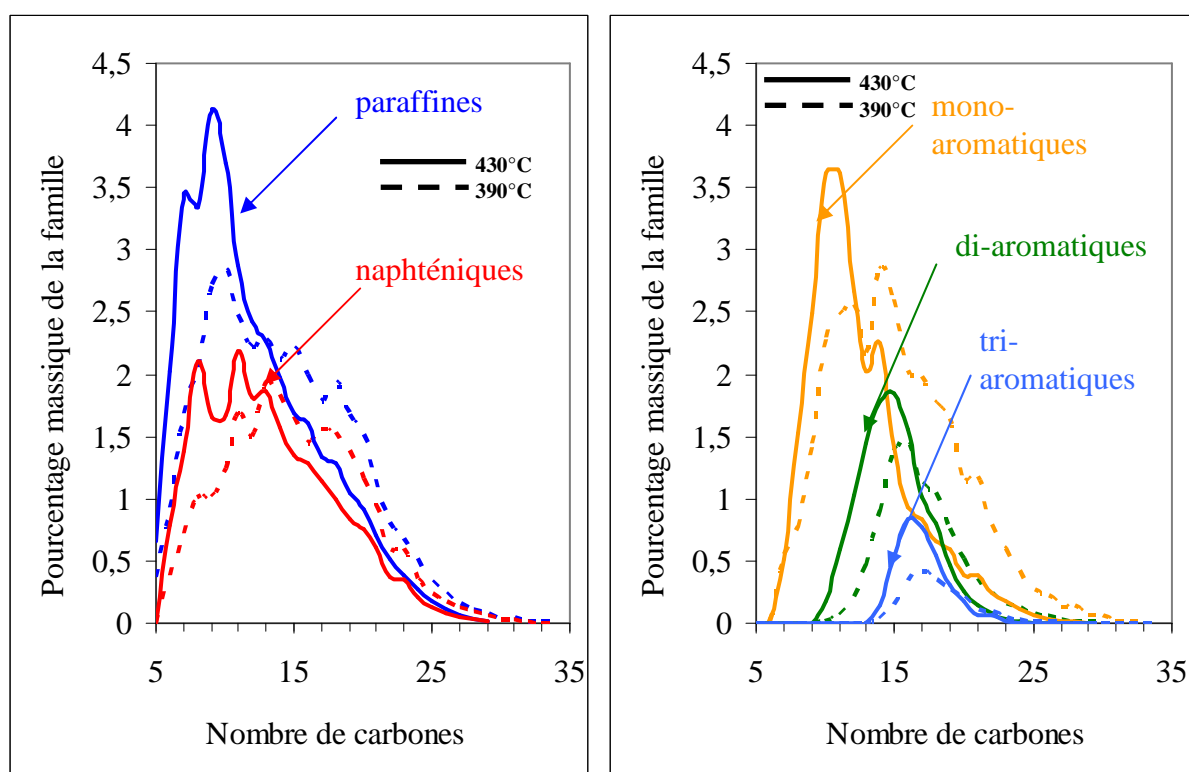


Figure VII-7 : Influence de la température sur la composition de la coupe 370⁺ avec le catalyseur NiMo (en trait plein T=430°C, en pointillés 390°C)

Tableau VII-2 : Pourcentages massiques des différentes familles de la coupe 370⁺ en absolu par rapport à l'effluent total (entre parenthèses : valeurs normalisées à 100% sur coupe 370⁺)

Température (°C)	%pds sur effluent total					
	paraffines	naphthéniques	mono aromatiques	di aromatiques	tri aromatiques	tetra aromatiques
390°C	9,1 (35,1)	6,1 (23,4)	7,9 (30,2)	2,3 (9,0)	0,5 (2,1)	0,1 (0,2)
430°C	18,1 (37,0)	11,4 (23,2)	12,1 (24,6)	5,5 (11,3)	1,7 (3,5)	0,2 (0,4)

Les résultats montrent que les distributions de chaque famille sont décalées vers les faibles nombres de carbones en régime thermochimique en accord avec la conversion du résidu supérieure à 430°C. D'autre part, le Tableau VII-2 montre que le pourcentage de paraffines formées est deux fois plus important à 430°C. On observe sur la Figure VII-7 que les distributions sont maximales pour des paraffines comprenant 7 et 9 atomes de carbones. Ces paraffines, anti-solvant des asphaltènes, ont potentiellement un effet très préjudiciable sur leur stabilité. La plus grande teneur en paraffines à 430°C peut donc participer à la formation accrue de sédiments à haute température. La même remarque peut être faite pour les naphthènes peu peptisant vis-à-vis des asphaltènes.

Le pourcentage de molécules di- et tri-aromatiques est plus important dans la coupe 370 $\bar{}$ obtenue à 430°C que dans celle obtenue à 390°C. En revanche, la coupe 370 $\bar{}$ obtenue à 390°C est plus riche en espèces mono-aromatiques. Rappelons que l'hydrogénation du dernier cycle aromatique d'une molécule polyaromatique est thermodynamiquement moins favorable que l'hydrogénation du premier cycle (Figure VII-8) [2]. De plus, d'après Klein et coll. [3], l'hydrogénation des cycles aromatiques externes est favorisée par rapport à celle des cycles aromatiques internes. Nos résultats reflètent le déplacement de l'équilibre thermodynamique à 390°C en faveur de l'hydrogénation.

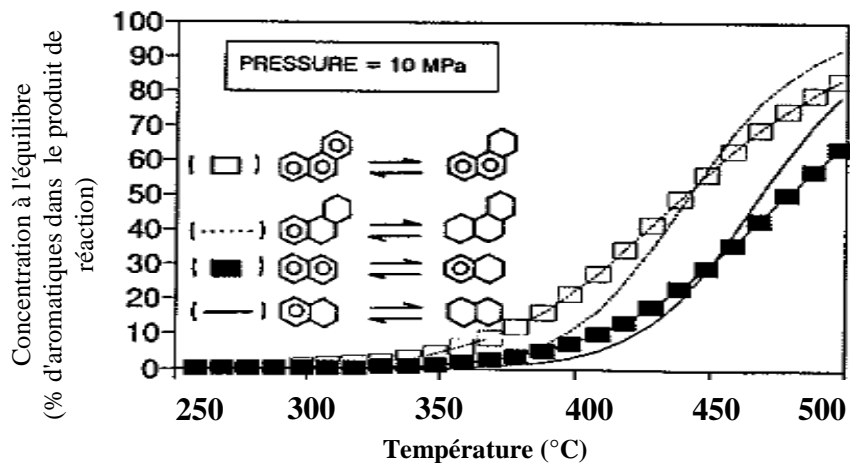


Figure VII-8 : Concentrations à l'équilibre pour les réactions d'hydrogénation du phénanthrène et du naphthalène en fonction de la température [2].

VII.2.4. Structures de rendements par DS 420 et DS 421

La Figure VII-9 ci dessous présente le comparatif des structures de rendement des coupes pétrolières obtenues à 390 et 430°C en fonction du catalyseur :

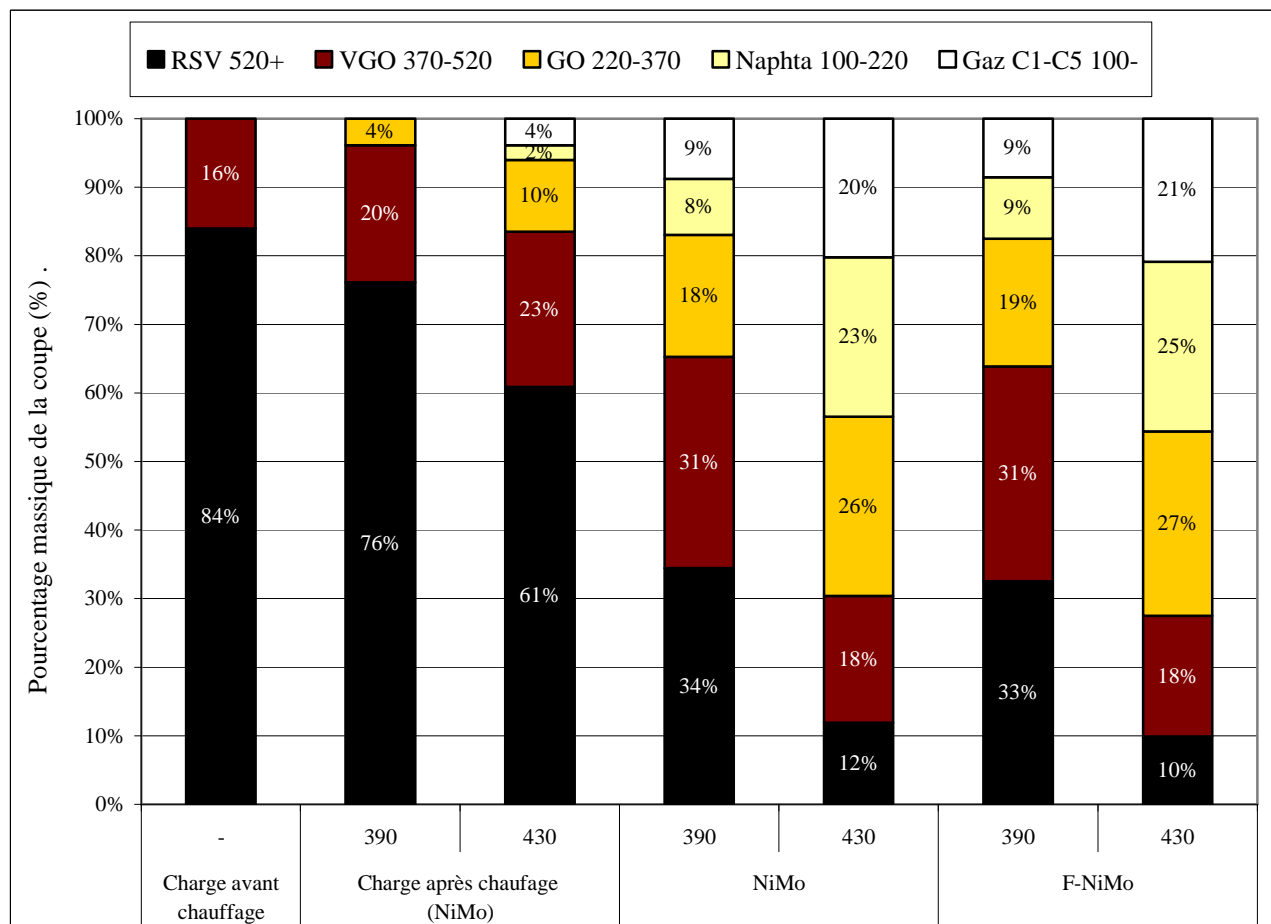


Figure VII-9 : Répartition des différentes coupes pétrolières dans l'effluent en fonction de la température

On retrouve le fait que la charge RSV est moins convertie lors de la montée à 390°C. De plus, lors de la montée à 430°C, les réactions thermiques créent du gaz et de la coupe naphta, alors que ces deux coupes ne sont pas présentes pour la montée à 390°C.

Concernant le comparatif des produits finaux, la coupe majoritaire après 8h à 390°C reste la coupe RSV (34,5%) suivie de la coupe DSV (30,8%), alors qu'à 430°C c'est la coupe GO qui est majoritaire (26,1%), suivie de la coupe naphta (23,3%). Les résultats montrent également que la quantité de gaz produite à 430°C est deux fois plus importante, avec une composition très proche (méthane éthane et propane représentent les 2/3 des gaz ont des teneurs respectives de (25-19 et 22%pds) cf annexe 7)

Le Tableau VII-3 compare la conversion des coupes 370⁺ et 520⁺ aux deux températures (calculées à partir des structures de rendement ci-dessus) :

Tableau VII-3 : Conversion des coupes 370⁺ et 520⁺ en fonction de la température de réaction

Nature du catalyseur	Température de réaction	Consommation d'H ₂ finale (mole)	Conversion 370 ⁺ (%pds)*	Conversion 520 ⁺ (%pds)*
NiMo	390°C	0,73	32	55
	430°C	0,57	64	80
F-NiMo	390°C	0,83	34	57
	430°C	0,61	67	84

* : conversion exprimée par rapport à la charge après montée en température

Les résultats montrent que la conversion du résidu est nettement supérieure à haute température, confirmant que les vitesses de craquage thermique sont cinétiquement beaucoup plus favorisées [5-7] bénéficiant d'une énergie d'activation supérieure. A titre d'exemple, Mosio-Mosiewski et coll [4] ont observé dans leur étude sur l'hydroconversion des RSV (P=16 MPa en présence d'un catalyseur NiMo/Al₂O₃), qu'une augmentation de la température de 410 à 430°C provoquait une augmentation du résidu 538⁺ de 34%.

Enfin, on remarque dans le Tableau VII-3 que même si la consommation d'hydrogène est supérieure après 8h à 390°C, la conversion du résidu n'est pas meilleure : la consommation d'hydrogène n'est donc pas corrélable directement à la conversion du résidu. En effet, à 390°C, l'hydrogène est utilisé pour d'autres réactions catalytiques rendues possibles à basse température (hydrogénation, élimination des hétéroéléments). Dans le paragraphe qui suit, la répartition en hydrogène dans les différentes coupes pétrolières est présentée ainsi que leur teneur en hétéroéléments.

La Figure VII-10 montre l'évolution de la conversion des asphaltènes en fonction de la conversion du résidu à 430 et 390°C. On remarque que la conversion des asphaltènes est nettement favorisée par rapport à la conversion du résidu en régime catalytique, contrairement aux essais à haute température.

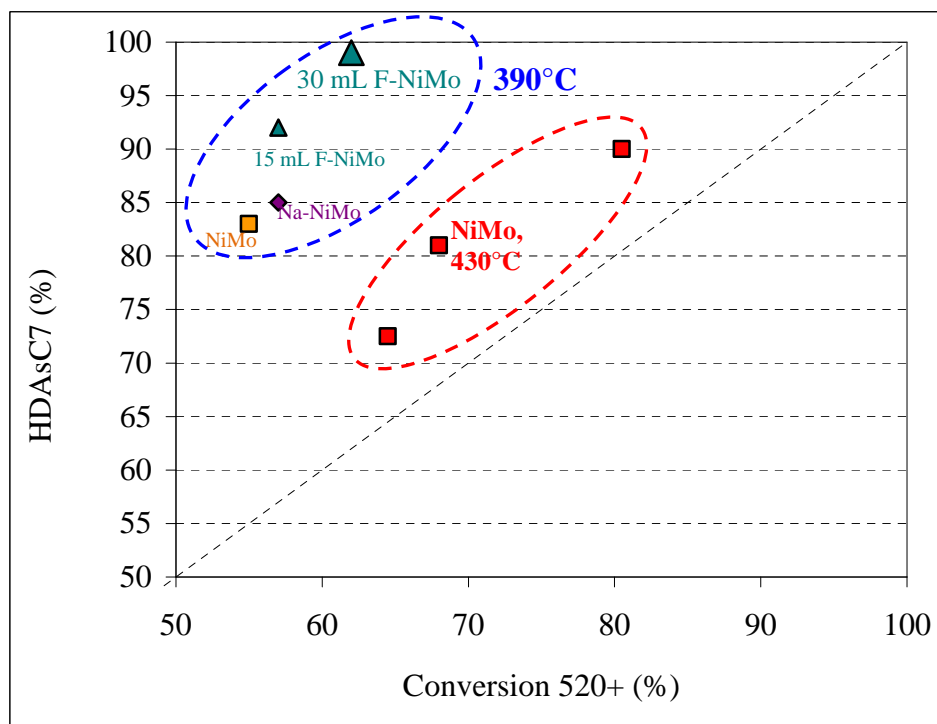


Figure VII-10 : Évolution de la conversion asphaltènes en fonction de la conversion 520⁺

VII.2.5. Analyse CHNS des coupes pétrolières

Dans ce paragraphe, les qualités des coupes obtenues à 390°C et 430°C sont comparées.

La Figure VII-11 présente les valeurs du rapport H/C des coupes 370⁻, 370-520 et 520⁺.

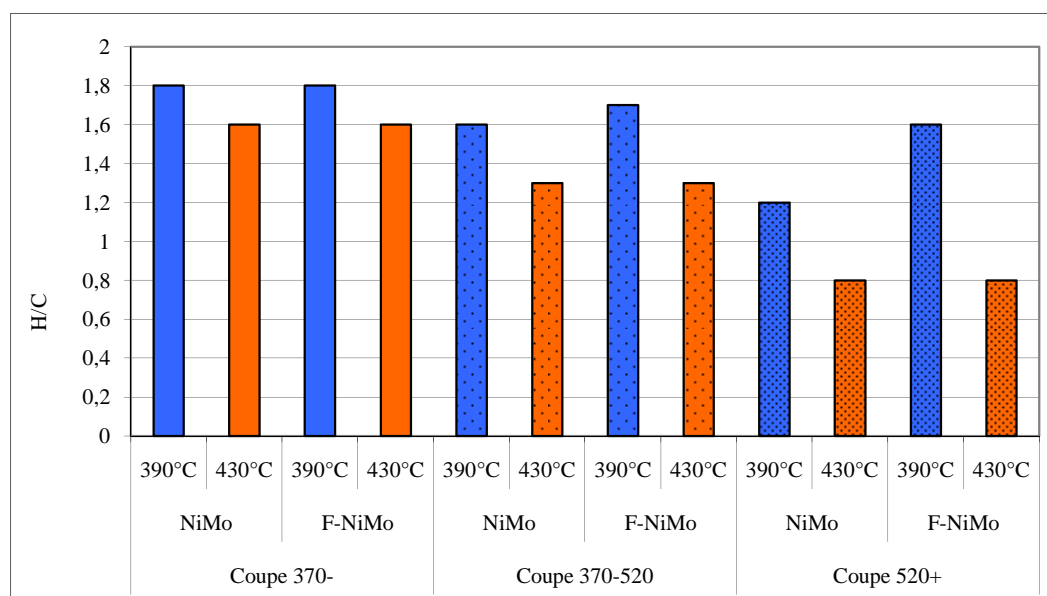


Figure VII-11 : Évolution du rapport H/C des différentes coupes pétrolières en fonction de la température de réaction et du catalyseur.

Les résultats montrent que l'hydrogène consommé à 390°C améliore la qualité des coupes 370⁻, 370-520, 520⁺, qui ont toutes un rapport H/C supérieur (par ex le rapport H/C de la coupe 520⁺ est environ deux fois plus élevé à 390°C). Concernant l'effet du dopant, les résultats montrent qu'à 390°C, le catalyseur F-NiMo conduit à des rapports H/C supérieurs pour les coupes lourdes 370-520 et 520⁺. Cela est significatif du fait que la réaction d'hydrogénation est favorisée en régime catalytique par rapport au régime thermochimique.

La Figure VII-12 présente le rapport H/C des maltènes et asphaltènes en fonction du catalyseur et de la température de réaction.

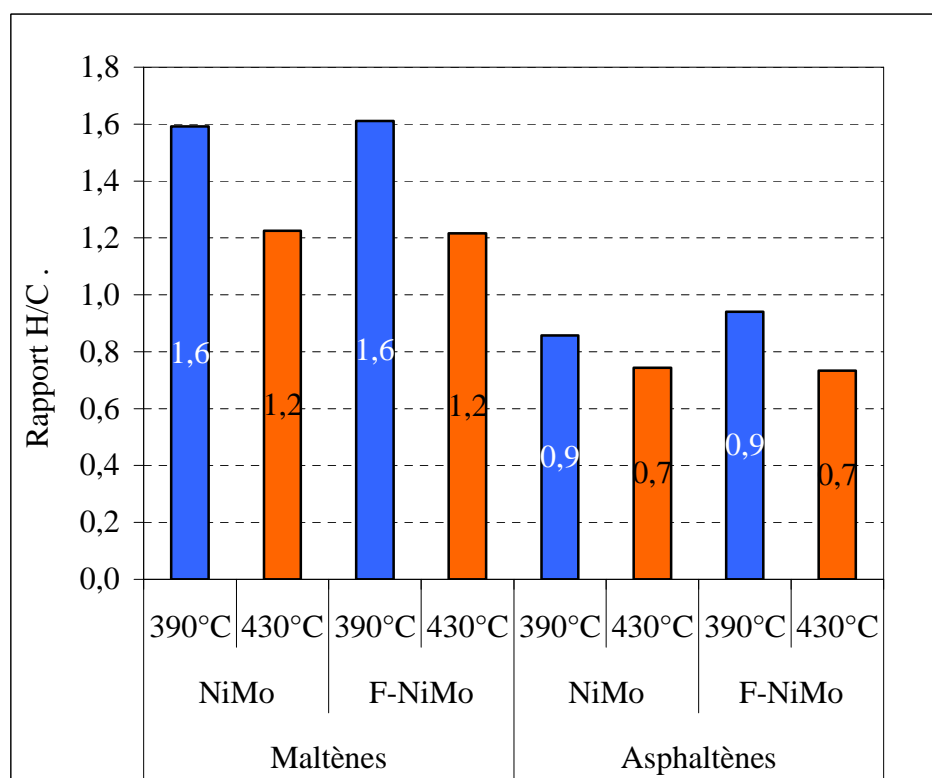


Figure VII-12 : Évolution du rapport H/C des maltènes et asphaltènes en fonction de la température de réaction et du catalyseur.

On observe que l'augmentation du rapport H/C avec le catalyseur F-NiMo est surtout marquée pour les asphaltènes. D'autre part, l'élévation de la température de réaction a pour effet de diminuer le rapport H/C des asphaltènes et des maltènes, ce qui indique une nature plus condensés en accord avec les résultats d'analyse RMN ¹³C. La diminution du rapport H/C avec la température est un résultat cohérent avec des résultats parus dans la littérature [8].

En résumé, l'amélioration de l'activité hydrogénante du catalyseur F-NiMo est visible surtout sur les coupes lourdes (520+ et asphaltènes) et à 390°C. Une température de réaction plus basse conduit à des effluents de rapport H/C plus élevé.

Tableau VII-4 : Avancement des réactions d'HDS et d'HDN de la coupe 370⁺ et des familles maltènes et asphaltènes en fonction du catalyseur et de la température

Catalyseur	température de réaction	coupe 370 ⁺ +/- 3%	HDS		HDN
			maltènes +/- 2%	asphaltènes +/-1%	asphaltènes +/- 5%
NiMo	390°C	83	77	93	71
	430°C	90	88	93	64
F-NiMo	390°C	89	86	98	90
	430°C	92	90	96	78

Pour la famille des maltènes, la température augmente le taux d'HDS et pour une température donnée le F-NiMo permet une HDS plus élevée (pour les asphaltènes, les écarts sont de l'ordre de grandeur de l'erreur). Cette dernière observation est également vraie pour l'HDN des Asphaltènes, en revanche l'effet de la température est inversé avec un taux d'HDN supérieur à basse température. La teneur en hétéroéléments étant reliée à la polarité des molécules, les maltènes plus polaires à 430°C devraient générer des interactions plus faibles avec les Asphaltènes contenant moins d'hétéroéléments (surtout le S) et donc moins aptes à s'auto-agréger. **Les différences de polarité observées (via les teneurs en hétéroéléments) ne rendent donc pas compte de l'instabilité accrue des effluents à haute température.**

Conclusion de la partie fonctions catalytiques et conversion du résidu

Les résultats montrent que la teneur en sédiments en cinq fois plus importante en régime thermochimique. Cela peut s'expliquer en partie par la plus grande quantité de saturés formés à haute température dans la coupe 370, ce qui diminue le pouvoir stabilisant de la matrice. A 390°C, la quantité d'hydrogène consommé est supérieure, l'hydrogène étant incorporé dans les coupes lourdes 370-520 et 520+, asphaltènes et maltènes sans pour autant les convertir davantage. Enfin, l'évolution de la teneur en hétéroéléments des maltènes et asphaltènes ne permet pas de rendre compte de la différence de stabilité. Ce paramètre semble de second ordre dans nos conditions.

VII.3. Texture du catalyseur et conversion des asphaltènes

La conversion des asphaltènes dépend non seulement de la réaction d'hydrogénation, mais aussi de leur diffusion dans le catalyseur, dont la porosité est modifiée par le dépôt de carbone. Pour discuter de la diffusion et de la conversion des asphaltènes, cette partie met en regard la texture des catalyseurs usés avec la taille des asphaltènes résiduels. Le Tableau VII-5 ci-dessous rappelle les conversions d'asphaltènes obtenues en régimes catalytique et thermochimique :

Tableau VII-5 : Conversion des asphaltènes en fonction de la température de réaction

Nature du catalyseur	Température de réaction	Consommation d'H ₂ finale (mole)	Conversion AsC7 (%)
NiMo	390°C	0,73	83 (± 4)
	430°C	0,57	79 (± 4)
F-NiMo	390°C	0,83	92 (± 2)
	430°C	0,61	85 (± 3)

La réaction d'hydrogénation est une réaction clef dans la conversion des asphaltènes puisqu'elle permet soit une séquence hydrogénation des cycles aromatiques puis ouverture des cycles naphthéniques par coupure endocyclique C-C, soit une séquence hydrogénation (par exemple dans le cas des porphyrines, la transformation des métalloporphyrines en métallochlorines) puis coupure C-M (démétallation) [9-10]. Dans le cas des molécules aromatiques lourdes [11-12], l'équilibre hydro-déshydrogénant est déplacé vers la formation des aromatiques condensés pour des températures supérieures à 380°C environ. Dans notre étude, une diminution de la température de 430°C à 390°C permet donc de favoriser la réaction catalytique d'hydrogénation et de mieux convertir les asphaltènes. L'élimination des hétéroéléments (azote, soufre) a également une forte influence sur la conversion des asphaltènes en diminuant leur polarité.

VII.3.1. Évolution texturale des catalyseurs usés

Outre la thermodynamique de la réaction d'hydrogénation, les caractéristiques texturales influencent également la diffusion et donc la conversion des asphaltènes. La Figure VII-13 compare les teneurs en coke des catalyseurs NiMo et F-NiMo usés en régime thermochimique et catalytique.

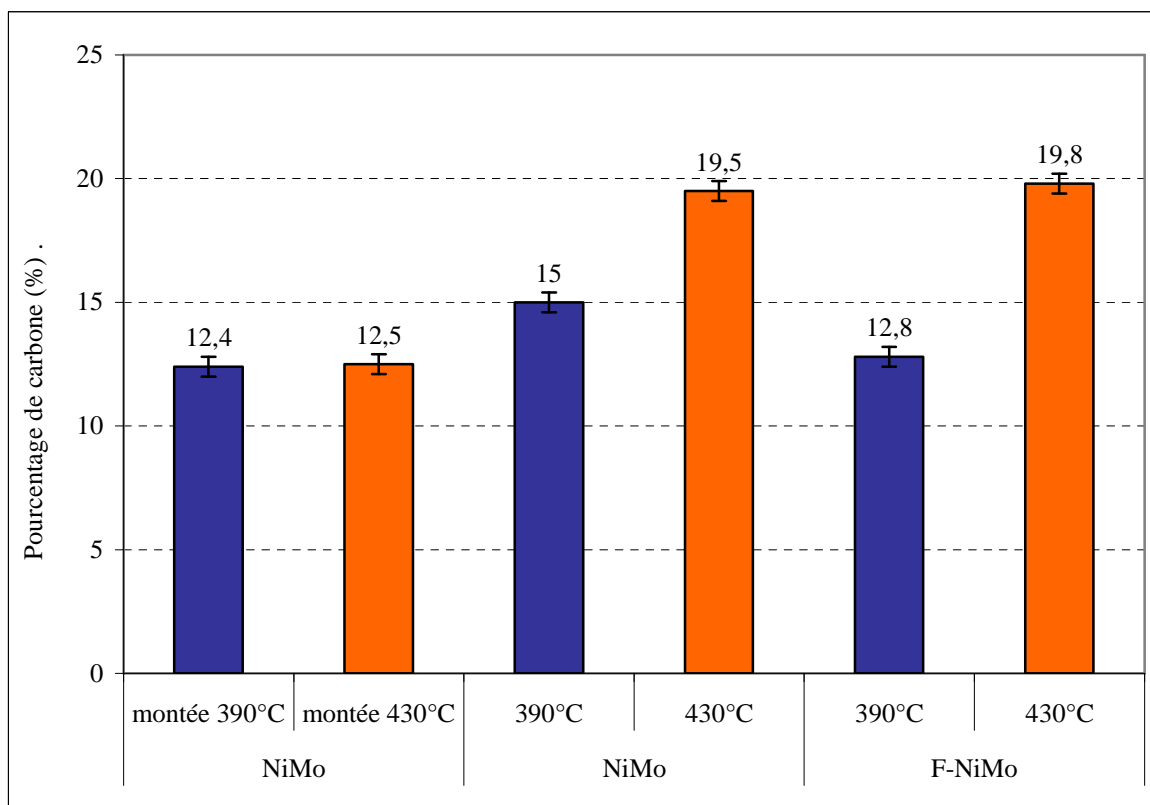


Figure VII-13 : Pourcentages de carbone déposé sur le catalyseur en fonction de la température de réaction et du catalyseur

Les résultats montrent que la quantité de carbone déposée sur le catalyseur NiMo durant la période de chauffage est identique quelle que soit la température. Les résultats montrent aussi que le taux de coke est supérieur à haute température et ce pour les deux catalyseurs. Cela est cohérent avec la tendance généralement observée que la hausse de la température entraîne une augmentation du dépôt de coke [13]. Le paragraphe suivant présente les analyses texturales des catalyseurs usés. Les étapes de montée en température affectent de manière similaire la porosité du catalyseur en accord avec leur teneur en coke identique.

Le Tableau VII-6 et la Figure VII-14 suivants comparent la texture des catalyseurs usés après 8h à 390°C et 2h à 430°C :

Tableau VII-6 : Analyse texturale des catalyseurs NiMo et F-NiMo usés à 390°C et 430°C.

Catalyseur	Température (°C)	V _{méso} (mL/g)	V _{macro} (mL/g)	V _{total} (mL/g)
neuf	-	0,41	0,18	0,59
NiMo	390	0,13	0,13	0,26
	430	0,10	0,13	0,23
F-NiMo	390	0,18	0,14	0,32
	430	0,11	0,13	0,24

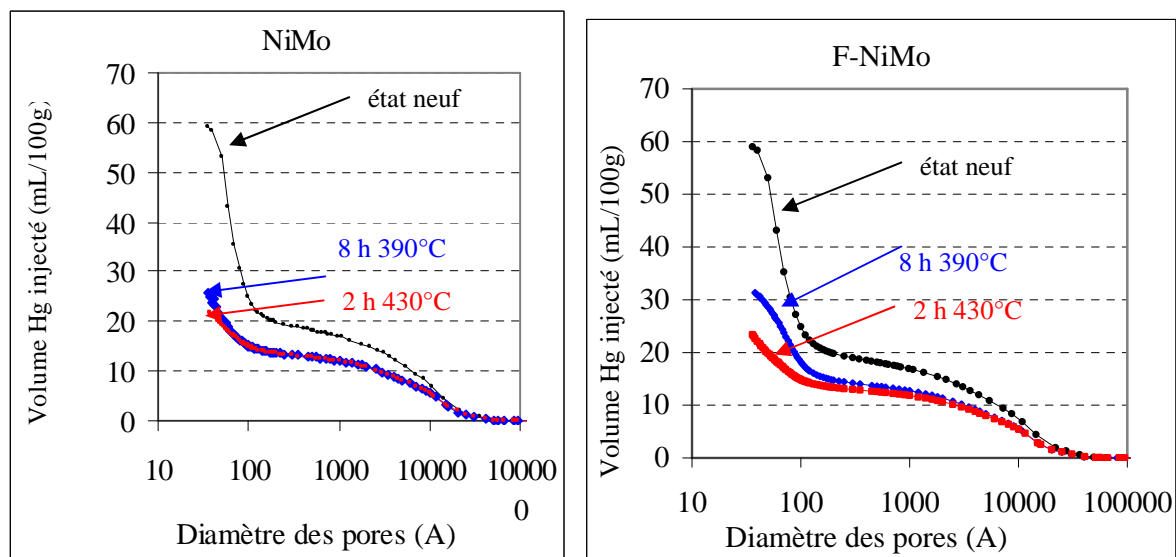


Figure VII-14 : Comparatif de la texture des catalyseurs usés après 2 h à 430°C et après 8 h à 390°C. A gauche : catalyseur NiMo et à droite : catalyseur F-NiMo

Les résultats montrent que pour le catalyseur NiMo, la distribution poreuse des catalyseurs usés à 430°C et 390°C est sensiblement la même, le volume poreux du catalyseur usé à 390°C étant légèrement plus important, en accord avec son taux de coke en retrait. Pour le catalyseur F-NiMo, la différence de volume mésoporeux entre les deux températures est plus marquée ($V=0,32$ mL/g à 390°C contre $V=0,24$ mL/g à 430°C), ce qui est également à relier avec un taux de coke plus faible (-7% pds). On remarque que le volume macroporeux n'est pas affecté par la température du test. Pour le catalyseur F-NiMo, la diffusion efficace D_{eff} (proportionnelle à la porosité intra granulaire ε_p , elle-même proportionnelle au volume mésoporeux, 1,6 fois plus grand à 390°C) est donc 1,6 fois plus grande à 390°C.

La Figure VII-15 présente la distribution des tailles de pores (en volume cumulé et dérivé) mesuré par adsorption-désorption d'azote des catalyseurs NiMo frais et NiMo usés à 390 et 430°C et F-NiMo 390°C. Sur la Figure VII-15 (a), on remarque que la taille des pores du catalyseur frais 60 et 120 Å, diminuée à environ 60 Å pour le catalyseur NiMo usé à 430 et 390°C. On observe que le catalyseur F-NiMo à 390°C conserve des mésopores de taille 70-120 Å (contrairement au NiMo) du fait de son cokage moins prononcé. Le volume poreux cumulé est supérieur pour le catalyseur NiMo frais et F-NiMo 390, en accord avec les résultats par porosimétrie mercure.

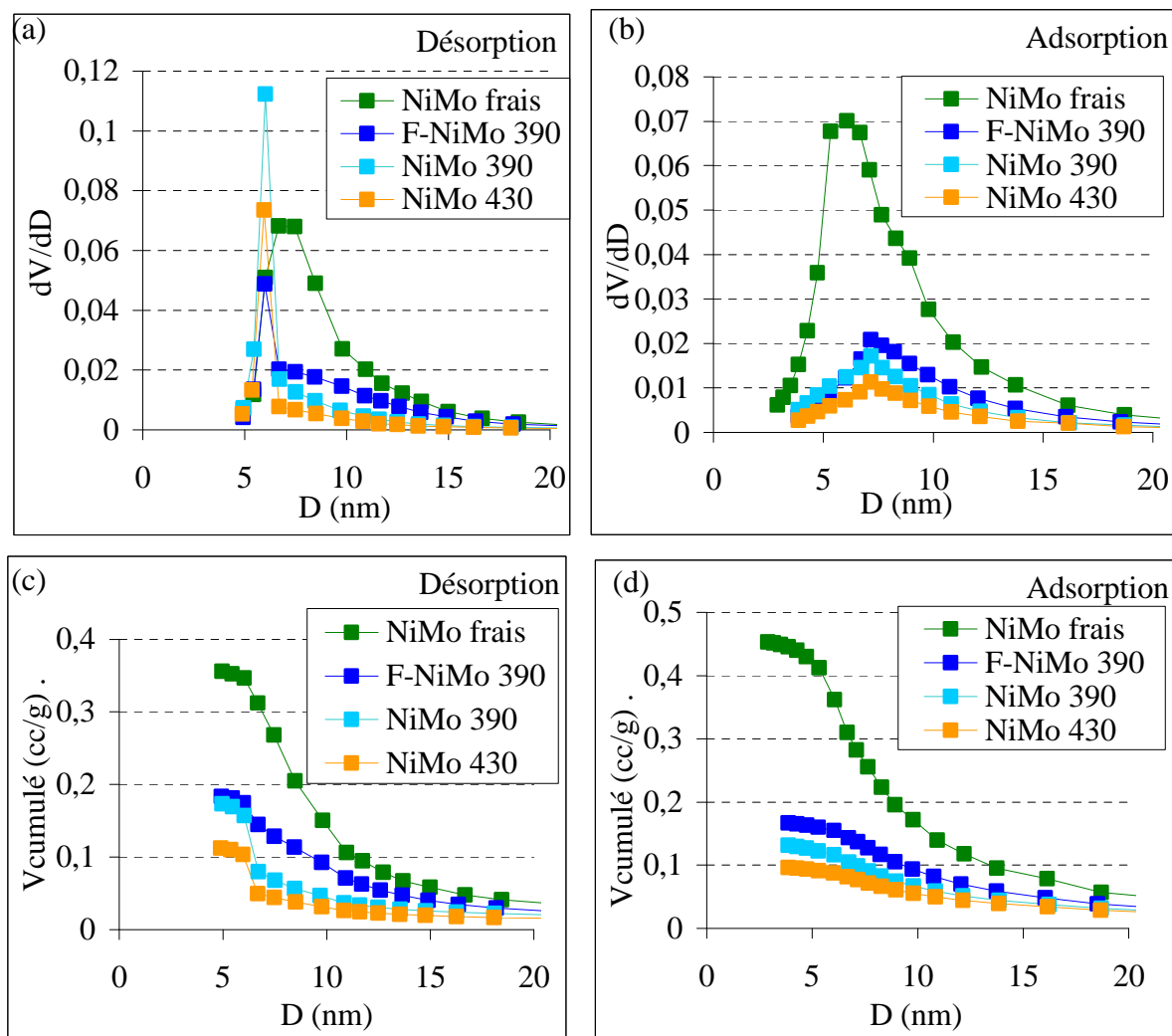


Figure VII-15 : Distribution des tailles de pores (en volume cumulé et dérivé) mesurée par adsorption-désorption d'azote des catalyseurs NiMo frais et NiMo usés à 390 et 430°C et F-NiMo 390°C

VII.3.2. Caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La Figure VII-16 compare la distribution en masse des asphaltènes résiduels convertis à 390 et 430°C. Les distributions en masse montrent que les asphaltènes convertis à 430°C sont plus décalés vers les faibles masses moléculaires et donc vers des tailles plus faibles du fait même du principe de la technique. Cette diminution en taille des asphaltènes peut s'interpréter par les réactions de désalkylation (coupure des chaînes latérales) plus importantes à haute température en accord avec nos résultats de RMN ou de la littérature [14,15,16].

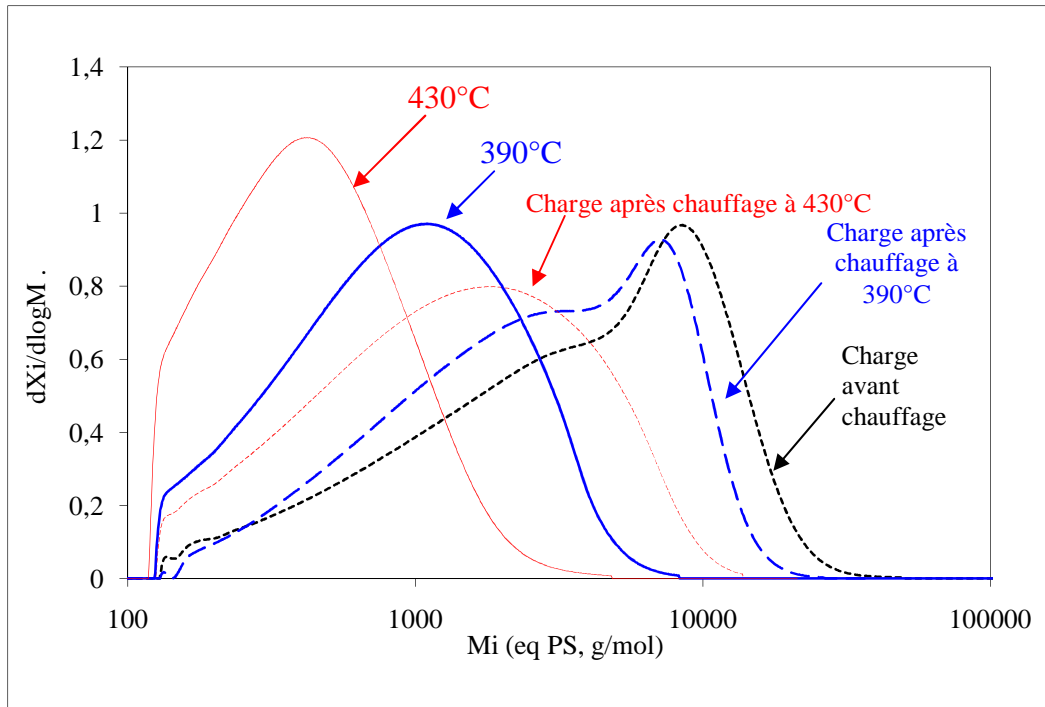


Figure VII-16 : Influence de la température sur la distribution en masse des asphaltènes résiduels pour le catalyseur NiMo

Dans le but de faire un parallèle entre l'évolution de la masse moléculaire moyenne M_w des asphaltènes et des résines, la Figure VII-17 présente sur un même graphique les résultats obtenus avec les catalyseurs Na-NiMo, NiMo et F-NiMo et intègre ceux obtenus avec 30 mL de catalyseur (conversion asphaltènes 99% pds).

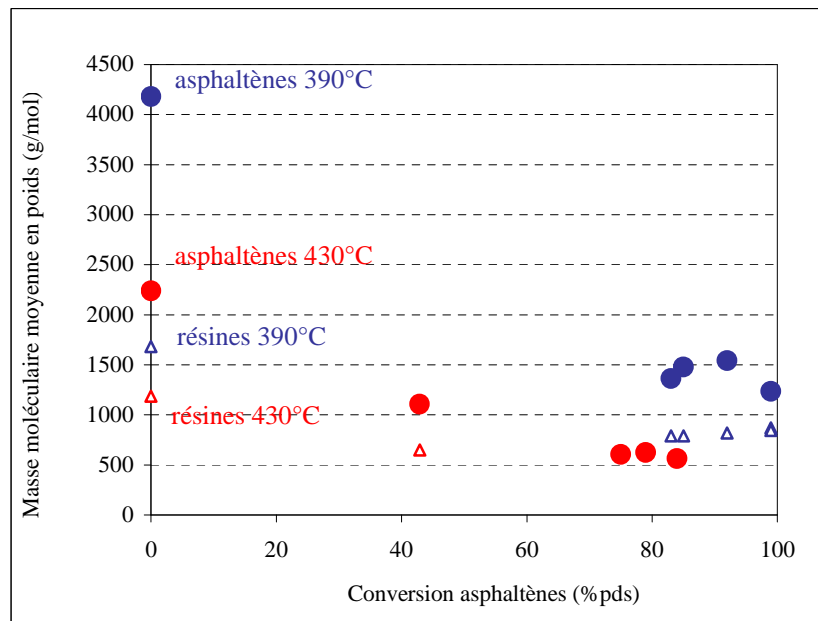


Figure VII-17 : Comparatif de l'évolution de la masse moléculaire moyenne des asphaltènes (●) et des résines (Δ) en fonction de leur conversion à 390°C (en bleu) et 430°C (en rouge).

La masse moléculaire moyenne des asphaltènes résiduels est donc deux fois plus faible à 430°C (623 g/mol éq. PS) qu'à 390°C (1361 g/mol éq. PS) pour un taux de conversion identique aux deux températures. Plus la conversion des asphaltènes est élevée, plus l'écart entre la masse moléculaire des asphaltènes et des résines diminue : pour la charge après montée à 390°C, le rapport $Mw_{\text{asph}}/Mw_{\text{res}}$ est de 2,5 et celui-ci diminue à 1,5 à 99% de conversion asphaltènes. A 430°C, la tendance est la même ($Mw_{\text{asph}}/Mw_{\text{res}}=1,9$ pour la charge après montée à 430°C et $Mw_{\text{asph}}/Mw_{\text{res}}=1,7$ pour $X_{\text{asph}}=43\%$). On peut donc proposer qu'au début de la réaction (faible conversion), la diffusion des asphaltènes est pénalisée par rapport à celle des résines et plus la conversion augmente, plus l'écart entre asphaltènes et résines diminue. Cependant il faut aussi considérer le phénomène d'adsorption qui peut modifier la force motrice du processus de diffusion en faveur de la famille la plus polaire (les asphaltènes). Les résultats expérimentaux du chapitre V (étude des charges) ont toutefois montré que la réactivité des asphaltènes était supérieure à celle des résines, nous pouvons supposer que le phénomène de compétition d'adsorption est crucial.

VII.4. Analyse des structures moléculaires des effluents par RMN ^{13}C

La seule teneur en asphaltènes ne suffit pas à prévoir la quantité de sédiments susceptible de se former. Ainsi, il se forme deux fois plus de sédiments à 430°C avec le catalyseur F-NiMo ($[\text{As résiduels}]=1,9\%$ pds) qu'avec le catalyseur NiMo à 390°C ($[\text{As résiduels}]=2,1\%$ pds, Figure VII-2). La structure des asphaltènes et maltènes résiduels joue un rôle crucial dans la stabilité des effluents. Dans cette partie, nous analyserons l'effet de la température (et par conséquent du type de réaction) sur la structure des asphaltènes et maltènes obtenus avec F-NiMo à 430°C et NiMo à 390°C.

- Famille des asphaltènes

Les niveaux de conversion des asphaltènes très proches des essais à 390°C avec NiMo et à 430°C avec F-NiMo nous autorisent une comparaison à iso conversion (Figure VII-18 et Figure VII-19). Le point à 0% de conversion asphaltènes correspond à l'analyse des asphaltènes extraits de la charge après montée en température.

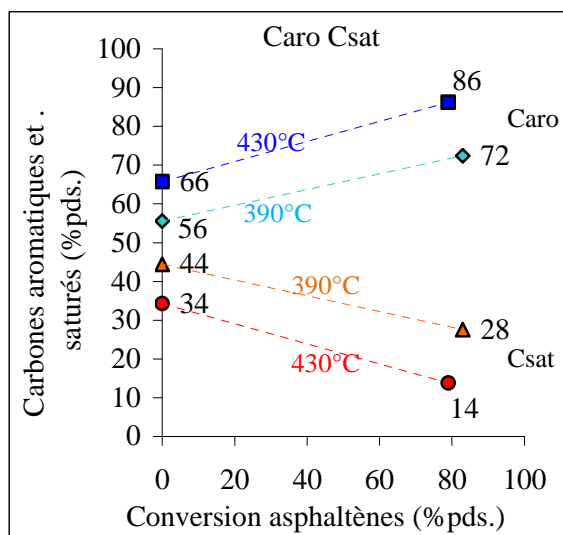


Figure VII-18 : Évolution de la structure des asphaltènes en fonction de leur conversion

Évolution des Caro à 390°C (◇) et 430°C (□) et des Csat à 390°C (△) et 430°C (○).

Les asphaltènes obtenus à 430°C ont un pourcentage de carbones aromatiques (86%pds) significativement supérieur à ceux obtenus à 390°C, du fait des réactions de désalkylation à haute température (Figure VII-19 a). A 390°C, la plus faible teneur en CH_{aro} est également compatible avec les réactions d'hydrogénation. L'indice de substitution est de $Is=0,6$ à 390° contre $Is=0,4$ à 430°C.

L'analyse des carbones saturés (Figure VII-19 b) indique que leur pourcentage est plus élevé à basse température (+ 8% de CH_2). D'autre part, le pourcentage de CH_2 diminue de manière moins importante par rapport à la charge en régime catalytique, malgré un taux de conversion des asphaltènes supérieur. Le rapport CH_2/CH_3 des asphaltènes résiduels égal à 1,4 à 430°C et à 2,6 à 390°C montre que la longueur des chaînes ou le nombre de cycles naphthéniques est supérieure en régime catalytique. Ces observations concordent avec une tendance globale favorisant l'hydrogénation par rapport à la désalkylation à 390°C.

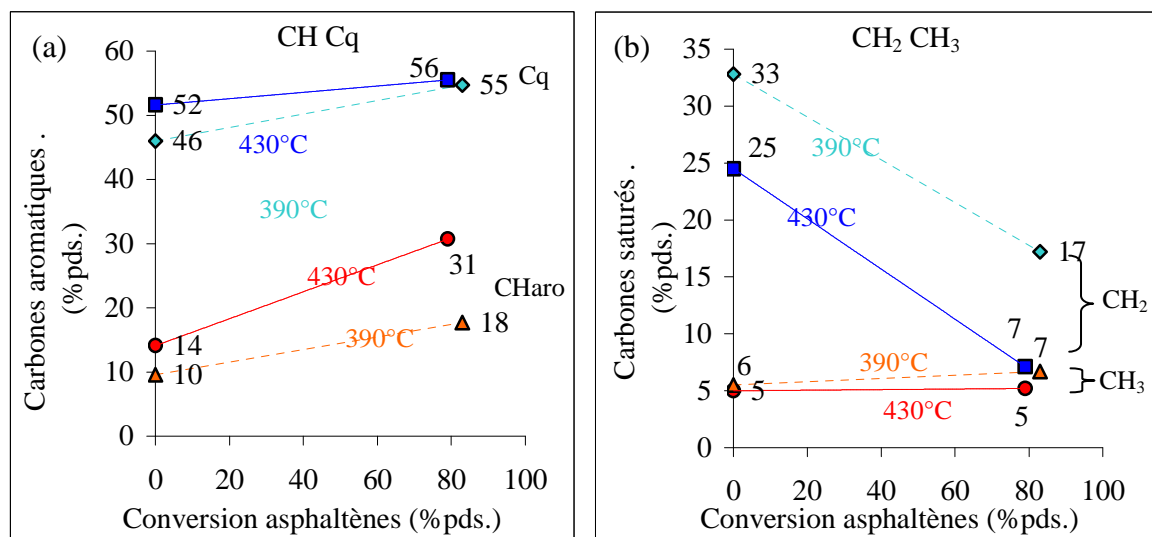


Figure VII-19 : Évolution de la structure des asphaltènes en fonction de leur conversion

(a) Évolution des Cq à 390°C (◇) et 430°C (□) et des CH_{aro} à 390°C (Δ) et 430°C (O)

(b) Evolution des CH₂ à 390°C (◇) et 430°C (□) et des CH₃ à 390°C (Δ) et 430°C (O)

Concernant la réactivité des polyaromatiques, les études publiées dans la littérature mentionnent un mécanisme par désalkylation majoritairement au ras du cycle par mécanisme radicalaire (430°C) et en position β du cycle par coupure C_{ali}-C_{ali} en en hydrocraquage (390°C). Les résultats de notre étude montrant une plus grande proportion de CH_{aro} à 430°C sont compatibles avec ces mécanismes.

Nos résultats sont également en accord avec ceux de Seki et coll [17] qui ont étudié l'hydrodémétallisation d'un résidu atmosphérique originaire du Koweit entre 370 à 430°C et 14 MPa. Les auteurs ont observé par RMN ¹³C une augmentation de l'aromaticité aux alentours de 400°C, en raison du raccourcissement et la diminution du nombre des chaînes alkyles. Pour les asphaltènes, l'augmentation des carbones aromatiques IV internes (Cq_{cond}) et la diminution des carbones aromatiques externes (Cq_{sub} et CH_{aro}) se produit au delà de 410°C, indiquant la transition vers une structure de type péri-condensée favorisée par le mécanisme radicalaire thermique.

Pour expliquer le fait que les deux types d'asphaltènes aient un niveau de conversion très proche malgré leurs structures différentes, on peut proposer des mécanismes de conversion différents : en régime thermochimique, le haut niveau de conversion des asphaltènes est obtenu via l'élimination de chaînes alkyles ou de cycles naphthéniques, ce qui provoque une diminution de leur masse moléculaire en deçà des 370°C de la coupe considérée en analyse SARA, mais également une production de structures polyaromatiques très réfractaires. En régime catalytique, les asphaltènes contiennent des cycles aromatiques plus

alkylés (avec des chaînes également plus longues) et aussi plus de cycles naphthéniques. Ces transformations ont tendance à diminuer la polarité des asphaltènes et les convertir en résines 370⁺.

En conclusion, on peut donc dire que les structures formées à 430°C sont significativement de nature plus aromatique et plus condensée qu'à 390°C. Comme ce type de structures possède une tendance plus marquée à l'auto-association, les agrégats d'asphaltènes formés à haute température sont plus gros et plus nombreux, ce qui explique l'augmentation de la teneur en sédiments mesurée (Figure VII-1). On remarquera que la nature des interactions inter-asphaltènes déterminées par SAXS (malgré les conditions de mesure différentes) qui passent d'un caractère attractif à 430°C à répulsif (ou neutre) à 390°C, sont compatibles avec ce raisonnement.

Structure des maltènes

Les résultats sont présentés sur les Figure VII-20 et Figure VII-21 ci dessous.

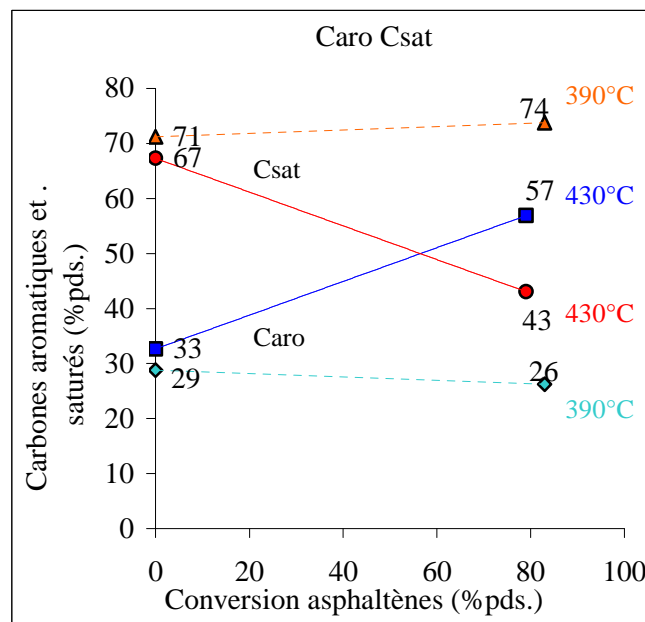


Figure VII-20 : Évolution de la structure des maltènes en fonction de leur conversion

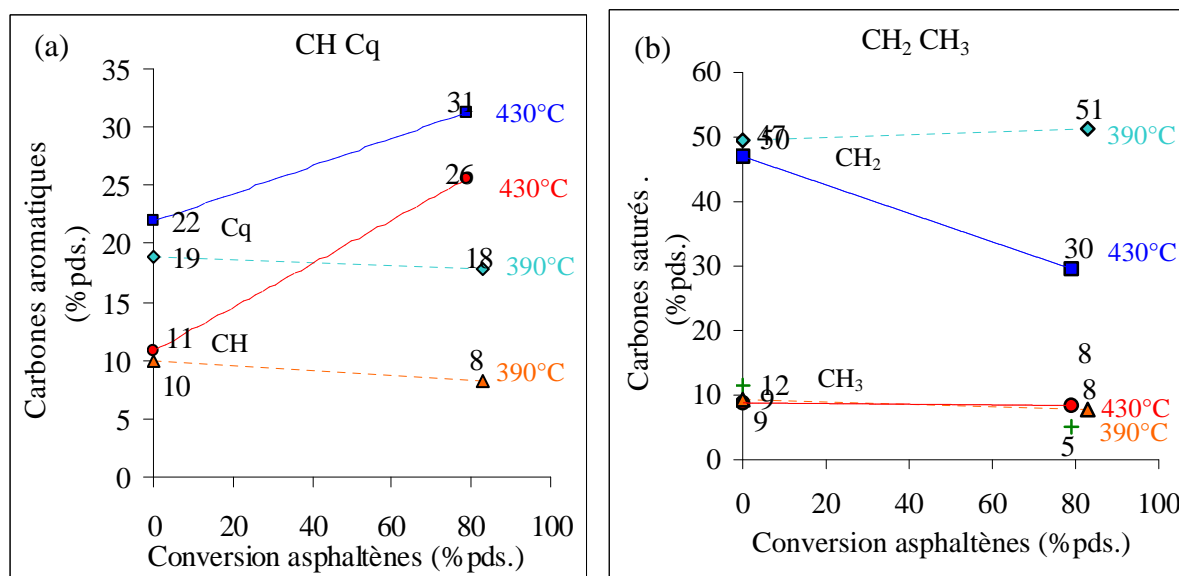


Figure VII-21 : Évolution de la structure des maltènes en fonction de leur conversion

(a) Évolution des Cq à 390°C (◇) et 430°C (□) et des CHaro à 390°C (Δ) et 430°C (O)

(b) Évolution des CH₂ à 390°C (◇) et 430°C (□) et des CH₃ à 390°C (Δ) et 430°C (O)

La Figure VII-20 montre que l'évolution de l'aromaticité des maltènes diffère de celle des asphaltènes. En effet, l'aromaticité des maltènes augmente fortement à 430°C mais reste constante à 390°C, proche de celle des maltènes de la charge. L'apport simultanée d'asphaltènes (augmentant l'aromaticité) et de saturés (ex chaînes alkyls) pourrait avoir un effet de compensation expliquant cette invariance. D'après Gawel et coll [18], cette évolution se traduit par une stabilisation moins efficace, le pouvoir solvant des maltènes diminuant avec leur polarité. Probablement vrai d'un point de vu qualitatif, ce fait ne se vérifie pas pour nos résultats, le pouvoir solvant des maltènes étant certainement encore suffisant à 390°C.

En conclusion, les effets de structures des asphaltènes et des maltènes suffisent à interpréter les écarts de stabilité.

VII.4.1. Reconstruction moléculaire

Par combinaison des résultats d'analyses CHNS, RMN et GPC, la structure moyenne des asphaltènes résiduels obtenus après 2 h 430°C ($X_{\text{asph}}=83\%$) et après 8 h à 390°C ($X_{\text{asph}}=79\%$) a pu être reconstruite selon la même procédure que dans les chapitres IV et V. La Figure VII-22 propose les représentations moléculaires des asphaltènes convertis à 390°C et 430°C (catalyseur NiMo). Celles-ci ne sont qu'une représentation possible parmi de nombreuses combinaisons. En effet, les analyses RMN ne sont qu'une moyenne du

pourcentage de chaque type de carbone parmi la très grande quantité d'isomères présents. Les hétéroéléments n'y sont pas représentés par soucis de simplification. Les représentations ont pour but de comparer de manière relative la structure des asphaltènes résiduels.

Le nombre de noyaux naphthéno-aromatiques est égal à 2 pour les asphaltènes 430°C et à 3 pour les asphaltènes 390°C. A 430°C, la représentation montre une molécule plane, plus propice à l'agrégation par interactions entre les feuillets aromatiques [19]. A 390°C, le nombre et la longueur de chaînes alkyles et de cycles naphthéniques est supérieure, ce qui augmente à la fois l'encombrement stérique autour du cœur aromatique et le volume occupé par la molécule. Ce volume généré par la structure moléculaire peut également contribuer à l'accroissement de la stabilité en permettant à des molécules de résines de pénétrer pour assurer la peptisation des asphaltènes, comme le suggère Spiecker [20]. Cela est cohérent avec la plus faible quantité de sédiments observée en régime catalytique (Figure VII-2).

Ces représentations montrent également un plus grand nombre de cycles naphthéniques pour les asphaltènes résiduels obtenus à 390°C. Ces cycles naphthéniques ont deux origines : les cycles naphthéniques déjà présents dans la molécule d'asphaltène de la charge qui résistent aux réactions de désalkylation/coupage C-C, et les cycles naphthéniques formés après l'hydrogénation de cycles aromatiques [21-22]. A 430°C, la plupart des cycles naphthéniques ont été éliminés par coupure thermique C-C et seulement 2 cycles subsistent contre 5 pour les asphaltènes à 390°C.

En ce qui concerne les chaînes alkyles, on observe que la désalkylation est très importante pour les asphaltènes obtenus à 430°C. A 390°C, on retrouve plus de chaînes aliphatiques, le nombre de CH₃ terminaux étant par exemple deux fois plus important à 390°C. L'effet stérique générés par ces chaînes alkyles résiduelles sont de nature à diminuer les interactions entre les feuillets aromatiques et donc l'agrégation des molécules.

La Figure VII-23 propose une représentation de la structure des résines obtenues après 8 h à 390°C et après 20 min à 430°C (les résines obtenues après 2 h à 430°C n'ont pas pu être séparées par SAR et ne sont donc pas représentées ici). Les représentations montrent que les chaînes alkyles sont toutefois deux fois plus nombreuses pour les résines obtenues à 390°C. De plus, ces dernières ont une longueur plus importante. Après 2 h à 430°C, on peut raisonnablement penser que la structure des résines est encore plus petite, condensée et aromatique que les résines après 20 min puisque leur conversion est accrue. L'augmentation de l'aromaticité / élimination de parties aliphatiques a différents effets sur la stabilité :

- le premier effet (bénéfique) est un accroissement des interactions (stabilisantes) résines/asphaltènes : selon Rogel [23] la plus petite taille des résines leur permettent de

pénétrer dans les agrégats d'asphaltènes et de diminuer leur taille en les divisant. Cet effet ne semble pas dominer dans notre cas au vu de la forte instabilité après 2 h de conversion à 430°C.

- le deuxième effet (néfaste) est une diminution de la répulsion stérique assurée par les cycles naphthéniques et chaînes alkyles terminales, ce qui favorise l'agrégation des asphaltènes. Dans notre cas, cet effet est compatible avec l'augmentation d'instabilité pour les résines et asphaltènes obtenus à 430°C.

En conclusion, on peut donc dire qu'en régime catalytique, des asphaltènes moins aromatiques et enclins à l'agrégation sont formés. En parallèle, les résines sont également moins désalkylées ce qui augmente leur pouvoir stabilisant. Ces différences structurales peuvent contribuer aux différences significatives de stabilité observées entre les effluents obtenus à 390 et 430°C.

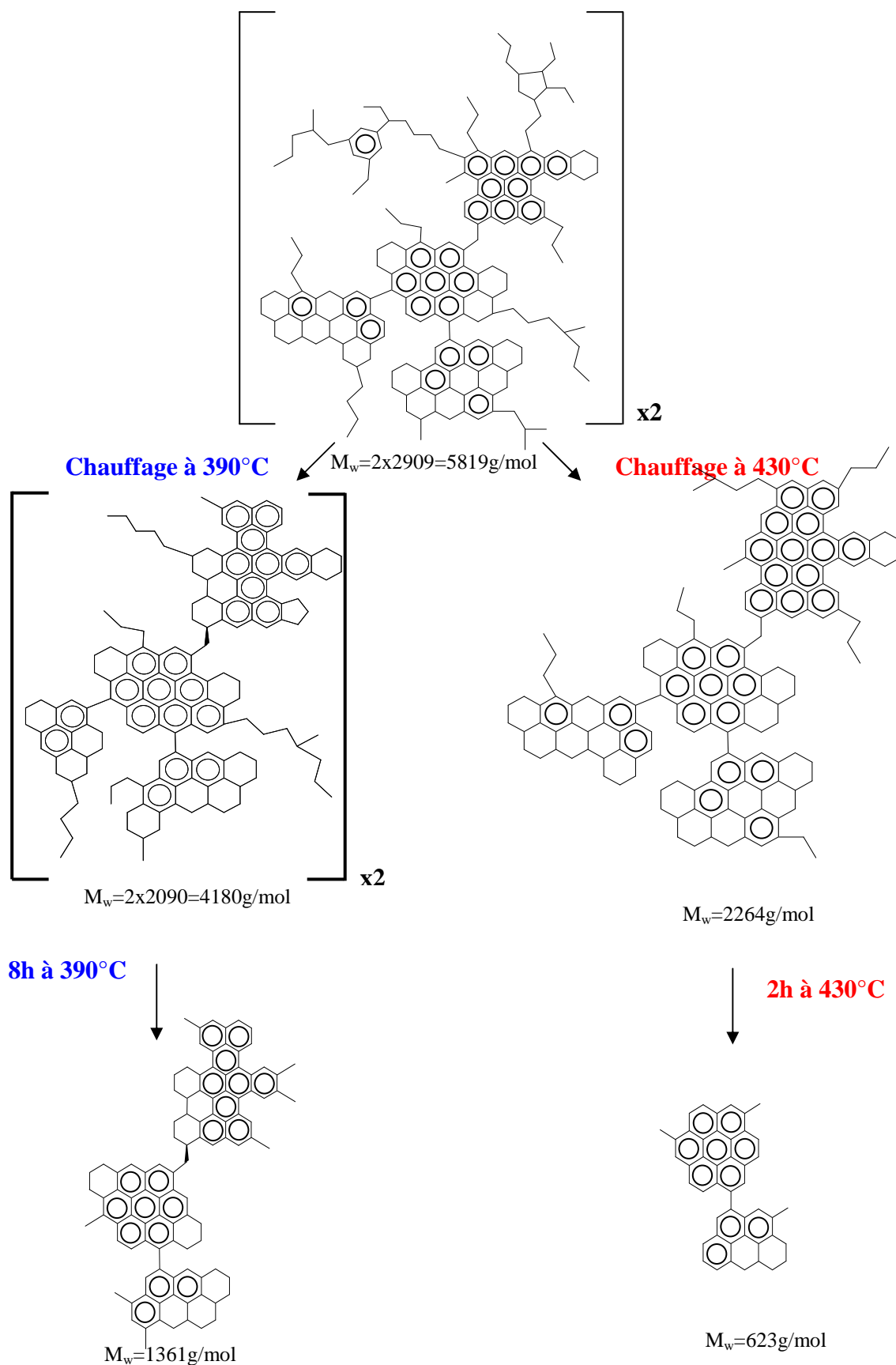


Figure VII-22 : Comparatif de la structure des asphaltènes résiduels obtenus en régime thermochimique (2 h 430°C) et en régime catalytique (8 h 390°C) avec le catalyseur NiMo

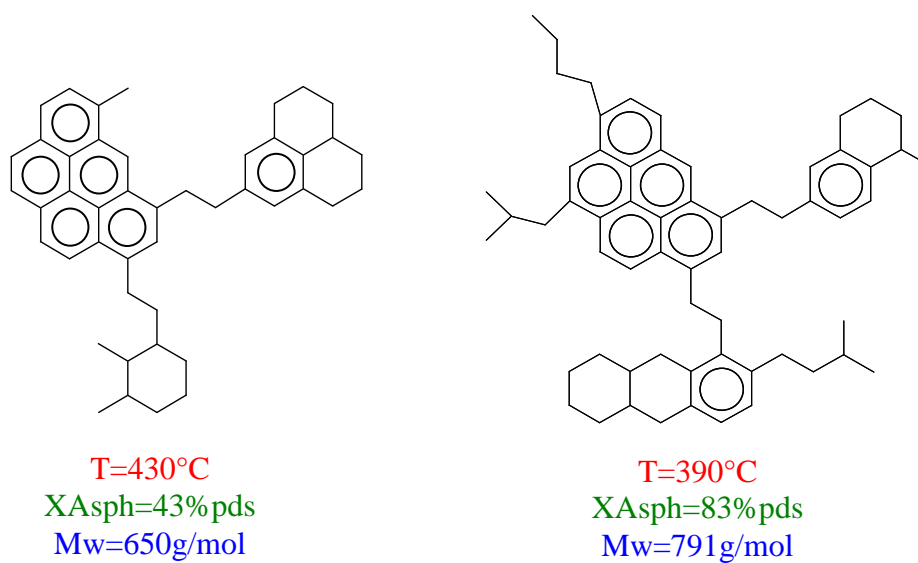


Figure VII-23 : Comparatif de la structure des résines résiduelles obtenues après 20 min à 430°C (à gauche) et après 8 h à 390°C (à droite) avec le catalyseur NiMo

VII.5. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre concernent l'effet de la température sur la stabilité, sur la conversion du résidu et des asphaltènes, et sur la structure des asphaltènes et maltènes résiduels.

Les premiers résultats montrent que l'instabilité des effluents croît lorsque la température de réaction augmente. La quantité de sédiments produite à 390°C est environ 5 fois plus faible en régime catalytique qu'en régime thermochimique. En effet, la température joue un rôle prépondérant dans la conversion du résidu et lorsque cette dernière est trop élevée, la stabilité du milieu se dégrade.

La première partie du chapitre concerne les fonctions catalytiques et la conversion du résidu. Les tests catalytiques d'hydrogénation à soufre constant (HSC) sur molécules modèles ont montré que la constante d'hydrogénation du catalyseur usé à 390°C est trois fois supérieure que celle du catalyseur usé à 430°C. A l'issue du tests sur charge réelle, la consommation d'hydrogène est supérieure à 390°C qu'à 430°C, malgré une conversion résidu inférieure d'environ 25%. La consommation d'hydrogène n'est donc pas proportionnelle à la conversion du résidu. Cette consommation d'hydrogène plus élevée 390°C est cohérente avec la thermodynamique de la réaction d'hydrogénation favorable à basse température. Les analyses élémentaires montrent que l'hydrogène est incorporé principalement dans les coupes lourdes à 390°C.

La seconde partie du chapitre est une discussion sur la conversion des asphaltènes. Celle-ci peut être améliorée par une plus grande hydrogénation qui permet de diminuer leur aromaticité. Par ailleurs, la conversion des asphaltènes peut être limitée par leur diffusion. Les résultats d'analyses élémentaires et texturales n'ont pas montré de différences de texture entre les catalyseurs obtenus après la période de montée à température à 390°C ou 430°C. En revanche, les asphaltènes obtenus après montée à 430°C ont une taille plus petite qu'après montée à 390°C, leur diffusion est donc meilleure au début du test. A la fin du test catalytique, le catalyseur usé à 430°C est plus coké et possède un volume mésoporeux (porosité intra granulaire) moins important que le catalyseur usé à 390°C : la diffusion efficace pour des asphaltènes de même taille est donc plus élevée à 390°C. En revanche, les analyses de chromatographie d'exclusion stérique ont montré que les asphaltènes résiduels à 390°C sont de taille plus importante, leur diffusion est donc plus difficile que les asphaltènes obtenus à 430°C pour un même catalyseur. Les effets de texture du catalyseur et de taille des

asphaltènes sont donc inverses et se neutralisent : avec le catalyseur NiMo, la conversion des asphaltènes en régime thermochimique ou catalytique est similaire.

La dernière partie du chapitre est focalisée sur les différences structurales induites par la température. En effet, les résultats de stabilité des effluents ont montré que le niveau de stabilité pouvait être meilleur malgré une teneur en asphaltènes résiduels plus importante, suggérant que des différences structurales soient à l'origine des écarts d'instabilité observés. Les analyses par RMN montrent qu'entre le régime thermochimique et le régime catalytique, les mécanismes de conversions varient : en régime thermochimique, les réactions de désalkylation ont un poids très important par rapport aux réactions d'hydrogénation. Les asphaltènes sont convertis par diminution de leur masse moléculaire en gardant une aromaticité élevée et croissante. En régime catalytique, les asphaltènes sont convertis davantage grâce à la réaction d'hydrogénation. Celle-ci peut favoriser les réactions de purification (dont la démétallation) qui diminue ainsi la polarité des asphaltènes, et permet l'hydrogénation des cycles aromatiques. Les résultats de chromatographie d'exclusion stérique confirment ces hypothèses et indiquent que la taille et le poids des asphaltènes résiduels à 390°C sont plus importants à basse température. En conséquence, les structures les plus aromatiques conduisent à davantage de sédiments, alors que les structures possédant davantage de carbones aliphatiques (chaines alkyles terminales/cycles naphéniques) forment des effluents plus stables. En combinant les analyses élémentaires, de GPC et de RMN ^{13}C , la structure des asphaltènes résiduels a été reconstruite et permet de comparer les structures qui conduisent aux écarts de stabilité.

Concernant l'effet de la température sur les performances catalytiques, de nombreux résultats montrent que les performances catalytiques sont améliorées à basse température : tout d'abord, les analyses élémentaires et texturales décrivent un catalyseur moins coké, ce qui permet aux molécules de diffuser plus facilement (porosité intra granulaire supérieure). Les écarts de consommation d'hydrogène entre les deux catalyseurs sont plus élevés à 390°C (+12%) qu'à 430°C (+6,5%). En revanche à 430°C, le catalyseur impacte peu la qualité des coupes. La plus grande consommation d'hydrogène du catalyseur F-NiMo sur charge réelle est cohérente avec les résultats de tests catalytiques d'hydrogénation à soufre constant (HSC) sur molécules modèles montrent que la constante d'hydrogénation du catalyseur F-NiMo est deux fois supérieure à celle du catalyseur NiMo (à 390°C ou à 430°C). De plus, les analyses élémentaires des coupes pétrolières montrent des différences de rapports H/C plus grandes à basse température qu'à haute température. Enfin, l'augmentation des réactions de purification (HDN, HDS) avec le catalyseur F-NiMo est plus visible à basse température.

Pour revenir à la problématique industrielle qui vise à convertir au maximum les fractions lourdes en évitant les problèmes d'instabilité, ce travail montre qu'un procédé de conversion profonde des RSV réalisé en deux étapes (comme déjà proposé dans la littérature par Mochida [24] et Heck [25]) paraît bien adapté pour atteindre cet objectif. La première étape, réalisée à basse température, permet la conversion des asphaltènes en limitant la désactivation du catalyseur. Dans la seconde étape, des conditions de température plus sévères permettent de convertir les coupes lourdes sans avoir à craindre la précipitation des asphaltènes, déjà en grande partie convertis. La formation de sédiments est ainsi minimisée du fait de la conversion poussée des asphaltènes dans la première étape. Pour la conversion des résidus, il est nécessaire d'identifier un catalyseur "idéal" caractérisé par une fonction acide alimentée de manière optimale par la fonction hydro-déshydrogénante. La fonction hydrogénante a pour fonction de combattre la formation de coke, convertir les asphaltènes et hydrogéner les cycles aromatiques du résidu.

Dans le cas d'effluents H-Oil obtenus à 430°C, les paraffines représentent au moins 25% pds de l'effluent total. Ces paraffines (constituées majoritairement de 9 à 11 atomes de carbones) sont un anti-solvant pour les asphaltènes. A 430°C, celles-ci sont présentes en majorité dans la phase gaz (qui comporte 21% de coupe 250⁺) et ne représentent que 2 à 3% de la phase liquide, ce qui limite leur effet précipitant. Dans le cas où l'effluent serait porté à une température inférieure, une partie de ces paraffines se retrouverait en phase liquide, diminuant ainsi le pouvoir solvant du milieu envers les asphaltènes. Une attention particulière devrait donc être portée sur la température de réaction dans le cas de l'utilisation d'effluents H-Oil comme charge d'un autre procédé sous peine d'être confronté à de graves problèmes d'instabilité.

VII.6. Références bibliographiques

- 1 T.C. Ho, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992) 2281.
- 2 A. Stanislaus and B.H. Cooper, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 36 (1994) 75.
- 3 S.C. Korre, M.T. Klein and R.J. Quann, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 2041.
- 4 J. Mosio-Mosiewski and I. Morawski, *Applied Catalysis A: General*, 283 (2005) 147.
- 5 J. Mosio-Mosiewski and I. Morawski, *Applied Catalysis A: General*, 283 (2005) 147.
- 6 I. Morawski and J. Mosio-Mosiewski, *Fuel Processing Technology*, 87 (2006) 659.
- 7 J.W. Kim, D.C. Longstaff and F.V. Hanson, *Fuel*, 77 (1998) 1815.
- 8 Y. Miki, S. Yamadaya, M. Oba and Y. Sugimoto, *Journal of Catalysis*, 83 (1983) 371.
- 9 C. Leyva, M.S. Rana, F. Trejo and J. Ancheyta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 7448.
- 10 F. Vandeneckhoutte, R. Hubaut, S. Pietrzyk, T. Des Courieres and J. Grimblot, *Reaction kinetics and catalysis letters*, 45 (1991) 191.
- 11 S.M. Yui and E.C. Sanford, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69 (1991) 1087.
- 12 M. F. Wilson, I. P. Fisher and J. F. Kriz, *J. Catal.*, 95 (1985) 155.
- 13 D.S. Thakur and M.G. Thomas, *Applied Catalysis*, 15 (1985) 197.
- 14 J. Ancheyta, G. Centeno, F. Trejo and G. Marroquin, *Energy Fuels*, 17 (2003) 1233.
- 15 R.H. Heck and F.T. DiGuseppi, *Energy Fuels*, 8 (1994) 557.
- 16 T. Gauthier, P. Danial-Fortain, I. Merdrignac, I. Guibard and A.A. Quoineaud, *Catalysis Today*, 130 (2008) 429.
- 17 H. Seki and F. Kumata, *Energy Fuels*, 14 (2000) 980.
- 18 I. Gawel, D. Bociarska and P. Biskupski, *Applied Catalysis A: General*, 295 (2005) 89.
- 19 E. Rogel, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 104 (1995) 85.
- 20 P.M. Spiecker, K.L. Gawrys, C.B. Trail and P.K. Kilpatrick, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 220 (2003) 9.
- 21 S.M. Yui and E.C. Sanford, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69 (1991) 1087.
- 22 M. F. Wilson, I. P. Fisher and J. F. Kriz, *J. Catal.*, 95 (1985) 155.
- 23 E. Rogel, *Energy Fuels*, 22 (2008) 3922.
- 24 I. Mochida, X.Z. Zhao and K. Sakanishi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (1990) 2324.
- 25 R.H. Heck and F.T. DiGuseppi, *Energy Fuels*, 8 (1994) 557.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'hydroconversion profonde des résidus sous vide (RSV) est généralement accompagnée du phénomène d'instabilité des effluents qui se manifeste par des dépôts solides d'agrégats d'asphaltènes. Il pose des problèmes importants d'opérabilité à l'échelle industrielle, et doit être contourné pour atteindre des niveaux de conversion du RSV élevés. L'objectif de cette étude est de mieux comprendre l'influence du catalyseur sur le phénomène d'instabilité dans le procédé d'hydroconversion profonde des RSV.

Pour cela, une série de catalyseurs a été préparée par ajout de dopants à la surface d'un catalyseur NiMo/Al₂O₃ de référence. Les catalyseurs préparés ont d'abord été caractérisés puis testés sur charge réelle RSV en réacteur autoclave. Les tests catalytiques ont été réalisés à haute température dans les conditions industrielles (430°C) mais également à plus basse température (390°C) afin de favoriser les réactions catalytiques par rapport aux réactions thermiques. Les effluents ont été analysés afin de déterminer la teneur en sédiments, leur niveau de conversion et leur structure moléculaire. La structure moléculaire des asphaltènes, maltènes et résines a été étudiée en parallèle afin de connaître les évolutions structurales subies par les molécules qui précipitent (asphaltènes) et qui stabilisent le milieu (résines/maltènes).

La caractérisation des catalyseurs frais a montré que le dépôt de fluor a pour effet d'augmenter le nombre de sites promus NiMoS par rapport au catalyseur de référence, ainsi que le nombre et la force des sites acides de Brønsted et de Lewis. A l'inverse, le sodium provoque une diminution du nombre de sites de Brønsted et inhibe les sites de Lewis sans apporter de modification sur le nombre de sites promus NiMoS. Les autres dopants (étain, chlore) apportent des modifications moins marquées et n'ont pas été retenus dans la suite de l'étude. Les tests catalytiques sur molécules modèles toluène et cyclohexane montrent que le catalyseur dopé au sodium possède des constantes de vitesse hydrogénante et isomérisante inférieures à celles du catalyseur non dopé de référence (NiMo), en cohérence avec un nombre de sites acides diminué. A l'inverse, le catalyseur dopé au fluor a une constante de vitesse hydrogénante trois fois supérieure à celle du catalyseur de référence et une constante de vitesse isomérisante quarante fois plus élevée que le catalyseur de référence.

Les tests catalytiques sur charge réelle (RSV Safaniya) à 430°C ont montré que le catalyseur F-NiMo diminue la quantité de sédiments d'un facteur 2 par rapport au catalyseur NiMo tandis qu'aucune modification significative n'est apportée par le catalyseur Na-NiMo.

L'amélioration de la stabilité à 430°C tire son origine d'une conversion en asphaltènes accrue grâce à l'amélioration des performances catalytiques du catalyseur initial qui sont conservées au moins en partie pendant le test. Le gain d'activité hydrogénante permet d'améliorer la purification (HDN, HDS), ce qui diminue la polarité des asphaltènes et les convertit. Le gain d'activité hydrogénante permet également d'hydrogéner davantage d'asphaltènes qui sont ensuite craqués et convertis en maltènes. Le catalyseur n'influe pas sur la structure moléculaire des asphaltènes et maltènes, comme le montrent les analyses par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ou par résonance magnétique nucléaire (^{13}C RMN). L'amélioration de la stabilité est donc expliquée avant tout par une meilleure conversion quantitative des asphaltènes. Par ailleurs, ce travail présente des analyses par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) où les asphaltènes sont en solution dans leurs maltènes correspondants. Ce type de solvant est utilisé pour la première fois à la place du toluène, qui a pour inconvénient de modifier les interactions entre les clusters d'asphaltènes. Les résultats indiquent les interactions sont de nature attractives entre les agrégats d'asphaltènes pour les deux catalyseurs NiMo et F-NiMo. Le catalyseur Na-NiMo sodium résiste davantage au cokage, ce qui est expliqué par l'inhibition des sites acides siège l'adsorption des composés azotés basiques précurseurs de coke. En revanche, le catalyseur Na-NiMo n'a pas pour effet de modifier significativement la quantité de sédiments formée probablement en raison de ses performances catalytiques, notamment hydrogénante, voisines à celles du catalyseur NiMo.

Dans le but de mieux comprendre le phénomène d'instabilité, des tests catalytiques ont été réalisés à 430°C en augmentant graduellement le niveau de conversion en faisant varier le temps de réaction. A l'image du procédé industriel, la quantité de sédiments augmente avec la conversion dans nos conditions de test à l'échelle du laboratoire. L'augmentation de l'instabilité est due à une évolution défavorable de la structure carbonée des asphaltènes qui précipitent et des résines / maltènes qui les stabilisent. En effet, et par des réactions de désalkylation radicalaire, l'aromaticité des asphaltènes est croissante leur conférant un caractère condensé de plus en plus prononcé, favorisant *in fine* leur auto-association. En parallèle, les résines sont également désalkylées ce qui diminue leur pouvoir stabilisant par répulsion stérique des agrégats d'asphaltènes. Ces deux évolutions contribuent globalement à accroître l'instabilité du milieu. L'étude texturale du catalyseur utilisé à haute température montre que la diminution du volume poreux est due au dépôt de coke par bouchage de l'entrée des pores (volume poreux occlus) et par remplissage de la porosité, les deux phénomènes ayant la même contribution. La polarité des asphaltènes qui théoriquement tend à

diminuer leur agrégation sous l'effet de l'élimination des hétéroéléments, n'est donc pas dans ces conditions le paramètre qui contrôle le phénomène.

Les catalyseurs Na-NiMo, NiMo et F-NiMo ont également été testés à 390°C afin de favoriser les réactions catalytiques par rapport aux réactions thermiques. A nouveau, le catalyseur F-NiMo produit une quantité de sédiments deux fois inférieure au catalyseur NiMo tandis que le dopage au Na n'apporte pas d'intérêt particulier. Comme à 430°C, l'amélioration de la stabilité est principalement le fait d'une plus grande conversion quantitative des asphaltènes. L'augmentation de la conversion des asphaltènes peut être expliquée de différentes manières, qui ont toutes pour origine la meilleure activité catalytique du catalyseur F-NiMo. En effet, le catalyseur usé conserve une activité catalytique bifonctionnelle hydrogénante – acide significativement supérieure à celle du catalyseur NiMo frais. Comme à 430°C, l'amélioration de la fonction hydrogénante a tout d'abord pour effet d'augmenter les réactions de purifications qui diminuent la polarité des asphaltènes et donc les convertissent en maltènes. D'autre part, l'hydrogénation des cycles aromatiques favorisée thermodynamiquement à 390°C permet de diminuer fortement l'aromaticité des molécules. Enfin, le catalyseur résiste mieux au cokage, ce qui permet de préserver une fraction importante du volume mésoporeux et par voie de conséquence les sites catalytiquement actifs. De plus, la séparation des maltènes en saturés, aromatiques et résines (SAR) indique que la quantité de résines résiduelles est peu affectée par la présence de dopant. En conséquence, le rapport entre les molécules stabilisantes et précipitantes (Résines/Asphaltènes) est nettement plus élevé avec le catalyseur F-NiMo ce qui permet une meilleure stabilisation. Pour ces tests réalisés à 390°C, les analyses par SAXS ont été réalisées pour la première fois à haute température (330°C) et en solution dans les maltènes ce qui représente des conditions de température plus représentatives des conditions opératoires en hydroconversion. Les résultats mettent en évidence des interactions de type répulsif entre les agrégats d'asphaltènes pour le catalyseur F-NiMo et attractives pour le catalyseur NiMo. Un autre résultat important de ce travail est la capacité du fluor à augmenter significativement la conversion des asphaltènes (+9% de conversion) sans accroître leur aromaticité. Ce résultat original montre qu'il est possible d'augmenter la conversion des asphaltènes sans nécessairement accroître leur aromaticité comme observé en régime thermochimique (430°C). En revanche, les résultats démontrent que les dopants testés ont très peu d'effet sur la conversion du résidu 520⁺, même lorsque la quantité de catalyseur est doublée. Ici, le facteur cinétiquement limitant semble être les réactions de craquage catalytique sur ce type de catalyseurs. Enfin, des résultats novateurs ont été présentés sur la structure moléculaire des résines formées à partir d'asphaltènes ou des

résines issu de la transformation des résines initiales. Les résultats ont montré que la structure carbonée des résines ex-asphaltènes est identique à celle des résines ex-résines, ce qui laisse penser que le pouvoir stabilisant des résines reste identique quelle que soit leur origine. Ces tests ont également montré le rôle des effets de compétition entre les familles.

L'étude de la diffusion et de l'adsorption des asphaltènes dans le catalyseur suivie par spectroscopie UV (chapitre VI) a montré que le coefficient d'adsorption des asphaltènes est inférieur avec le catalyseur Na-NiMo. En effet, ce catalyseur possède une acidité inhibée et les interactions avec les fonctions azotées basiques des asphaltènes sont moins importantes. Les deux principaux paramètres mis en évidence dans cette série, influant sur la diffusion des asphaltènes et leur adsorption sont la taille des asphaltènes et la porosité du catalyseur. A 90% de conversion asphaltènes, le coefficient de diffusion efficace est augmenté d'un facteur 10. La taille des nano-agrégats est divisée par 3 et leur coefficient d'adsorption est accru par un effet stérique (désalkylation) ou structural (aromaticité augmentée). Le dépôt de coke quant à lui diminue fortement les coefficients de diffusion et d'adsorption des asphaltènes non convertis.

La comparaison des régimes catalytiques (390°C) et thermo-chimiques (430°C) montre que la quantité de sédiments formée est deux fois plus importante à 430°C qu'à 390°C, malgré une quantité d'asphaltènes résiduels identique. Ces différences de stabilité sont à attribuer à des structures moléculaires très différentes. A 390°C, la transformation des asphaltènes a lieu via des réactions d'hydrogénation qui produisent des asphaltènes moins aromatiques et plus substitués. A 430°C, ce sont essentiellement les réactions thermiques qui convertissent les asphaltènes par coupure de liaisons C-C et leur conversion a lieu via une diminution de leur masse moléculaire. Les asphaltènes obtenus à 390°C sont donc plus alkylés (et de taille plus importante comme le montrent les analyses par SEC) et ont une tendance limitée à l'auto-association. Les résines qui stabilisent les asphaltènes ont également des différences structurales marquées : celles obtenues après seulement 20 min à 430°C sont déjà très désalkylées et condensées. Le caractère instable des maltènes obtenus après 2 h à 430°C a empêché l'analyse des résines correspondantes mais on peut raisonnablement penser que leur structure est encore plus appauvrie en chaînes alkyles et cycles naphthéniques. En revanche, les résines obtenues à haute conversion à 390°C possèdent une part importante de carbones saturés ce qui leur permet de limiter l'auto-association des asphaltènes par répulsion stérique.

Le tableau VII-6 ci-dessous est un récapitulatif de l'évolution des différents paramètres pouvant avoir une influence sur la stabilité et identifie les paramètres "critiques" pouvant expliquer les différences de stabilité selon des cas de figure :

Tableau VII-6 : Evolution des caractéristiques structurales et de la quantité des asphaltènes, maltènes et résines entre un test à 390°C et un test à 430°C. En vert ✓ : paramètre dont l'évolution est compatible avec la diminution de stabilité ; en rouge ⊘ : paramètre n'expliquant pas la diminution de stabilité

N° de chapitre	Stabilité ↘	Aromaticité	Longueur de chaînes	Polarité		Quantité asph. résiduels	Quantité Saturés (coupe 370°)
		Asph.	Asph. Rés.	Asph.	Malt.		
Chapitre IV	Effet conversion 430°C charge → effluent	↗ ✓	↘ ✓	↘ ⊘	↗ ✓	↘ ⊘	n.d.
	Effet dopant 430°C F-NiMo → NiMo	= ⊘	= ⊘	↗ ✓	↗ ⊘	↗ ✓	= ⊘
Chapitre V	Effet dopant 390°C F-NiMo → NiMo	= ⊘	= ⊘	↗ ✓	↗ ⊘	↗ ✓	= ⊘
Chapitre VII	Effet température 390°C → 430°C	↗ ✓	↘ ✓	↘ ⊘	↗ ✓	= ⊘	↗ ✓

n.d. : non déterminé

La quantité d'asphaltènes résiduels est un paramètre qui permet d'expliquer les variations de stabilité observées entre les différents dopants, pour lesquels les structures moléculaires des effluents sont très proches. En revanche, ce paramètre quantitatif est moins "critique" pour la stabilité que les paramètres qualitatifs structuraux (aromaticité/condensation et longueur de chaînes/cycles naphthéniques) pour rendre compte de l'effet de température ou de conversion à 430°C. En effet, dans ce dernier cas, la teneur en asphaltènes résiduels diminue quand la conversion et l'instabilité augmentent. L'augmentation d'instabilité est dans ce cas à attribuer à des structures favorisant l'auto-association des asphaltènes (asphaltènes aromatiques et résines désalkylées). Les paramètres structuraux sont également un paramètre critique pour la stabilité lorsque la température de réaction augmente (de 390°C à 430°C). A haute température, les réactions de désalkylation produisent des asphaltènes très aromatiques et des résines désalkylées, tandis qu'à 390°C, les asphaltènes sont plutôt convertis par hydrogénation et sont moins enclins à s'auto-associer. On peut également invoquer les espèces saturées (paraffines) produites en plus grande proportion à forte conversion du résidu qui confèrent aux maltènes un caractère antisolvant plus prononcé. Enfin, la polarité suivie par l'élimination des hétéroéléments prise dans sa globalité (asphaltènes+maltènes) ne semble donc pas un paramètre "critique" pour la prédiction de la stabilité.

En perspective de ces travaux, il serait intéressant de continuer à améliorer le catalyseur en développant un catalyseur idéal en termes de balance force acide / force hydrogénante. Les premiers résultats obtenus par simple dépôt de fluor montrent que les perspectives

d'amélioration sont réelles. Les moyens permettant une augmentation de l'activité catalytique sont une modification de la phase active (non réalisé dans ce travail) et une modification de la porosité. En effet, les résultats de diffusion par spectroscopie ont montré que le cokage a un impact majeur sur la diffusion des molécules et donc leur réactivité.

Annexes

ANNEXES

Annexe 1 : Mise au point du test catalytique sur charge réelle en réacteur autoclave

Ce paragraphe est une partie préliminaire qui présente la détermination des conditions d'agitation optimales utilisées pour les tests catalytiques de cette étude et les ordres cinétiques des réactions d'hydroconversion.

Détermination de la vitesse d'agitation optimale

La vitesse d'agitation doit être suffisamment élevée pour assurer un contact optimal gaz-liquide-solide et pour s'affranchir des limitations diffusionnelles externes. Les tests catalytiques ont été réalisés à trois vitesses (600, 900 et 1400 tour/mn) en conservant les autres paramètres opératoires constant ($T=430^{\circ}\text{C}$, $t_r=2\text{ h }00$, $P=14,5\text{ MPa}$) avec le catalyseur NiMo de référence (Figure VIII-1).

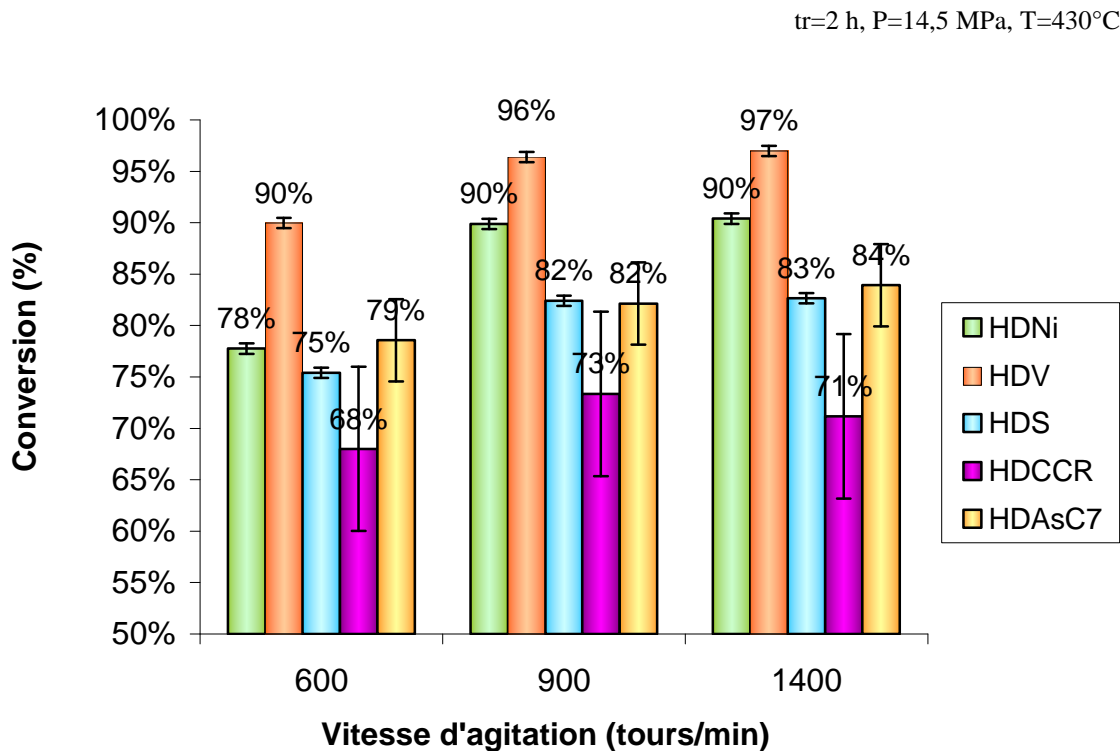


Figure VIII-1 : Evolution des conversions en fonction de la vitesse d'agitation

Comme le montre la Figure VIII-1, les conversions ont tendance à augmenter avec la vitesse d'agitation, surtout entre 600 et 900 trs/min avec une stabilisation pour 1400 trs/min (notons également la formation d'agrégats au fond du réacteur à 600 trs/min). La vitesse d'agitation retenue pour la suite des essais est de 900 trs/min, valeur optimale pour travailler en régime chimique et limiter l'usure du module d'agitation. L'importance de la barre d'erreur en HDCCR et HDAsC7 ne rend pas les résultats significativement différents.

Outre la diffusion externe, une attention particulière doit également être portée sur les problèmes de diffusion interne. Avec la même charge Safaniya S5431 que dans cette étude, Marques [1] a étudié l'effet de la taille des particules (billes ou grains) de catalyseur. Après avoir préparé des particules de catalyseur de tailles différentes (centrées autour de 1mm, 2mm et 5mm), les conversions HDNi, HDV, HDCCR, HDAsC7 ont été évaluée à temps de réaction constant. Les résultats ont montré que les performances de la réaction d'HDS n'étaient pas affectées par la taille des particules, probablement parce que les molécules soufrées les plus réactives sont de faible taille. La réaction d'élimination du carbone conradson (HDCCR) devient moins importante pour des particules de taille supérieure à 2,8 mm. Les performances des réactions d'HDM et d'HDAsC7 diminuent régulièrement pour des tailles de particules allant de 1 à 5 mm. Cela s'explique par le fait que les métaux sont situés dans les plus grosses molécules du RSV et que la taille importante des asphaltènes limite leur diffusion. En conclusion, la taille des particules de catalyseur est un paramètre qui influe sur les limitations intra granulaires et qui influe sur les performances catalytiques. Dans notre étude, des catalyseurs de diamètre $d=0,9\text{mm}$ sous forme d'extrudés cylindriques ont été employés, afin de limiter ces problèmes de diffusion interne.

Détermination des paramètres cinétiques des réactions de purification et de conversion

Nous présentons dans ce paragraphe l'étude relative à la détermination des ordres et énergies d'activation apparents des réactions d'hydrodémétallisation du vanadium (HDV) et du nickel (HDNi), d'hydrodésulfuration (HDS) et d'hydrodésasphaltage (HDAsC7).

Plusieurs hypothèses ont été prises retenues :

- le réacteur est parfaitement agité
- les gradients de concentration radiaux et axiaux sont négligés
- le réacteur est maintenu à pression et température constantes

On considère que la vitesse des réactions de purification suit une loi d'ordre n par rapport au réactif (équation (1)) :

$$V = -\frac{dC}{dt} = kC^n \quad (1)$$

où C est la concentration du réactif, t_c le temps de contact ($t_c = V_{\text{catalyseur}} * t_{\text{réaction}} / V_{\text{charge}}$), k la constante de vitesse et n l'ordre apparent de réaction. Par intégration de l'équation précédente, on obtient :

$$\text{Si } n=1, k = \left(\frac{1}{t}\right) \ln\left(\frac{C_i}{C_f}\right) \quad (2)$$

$$\text{Si } n \neq 1, k = \left(\frac{1}{t_c}\right) \left(\frac{1}{n-1}\right) (C_f^{1-n} - C_i^{1-n}) \quad (3)$$

avec C_f : la concentration finale en réactif au temps t_c et C_i est la concentration initiale en réactif.

Plusieurs tests ont été réalisés à différents temps de réaction (entre 0 et 2 h), avec le catalyseur de référence ($T=430^\circ\text{C}$, $t_c=2 \text{ h } 00$, $P=14,5 \text{ MPa}$). Les conversions en HDS, DHV, HDNi, HDAsC7 HDCCR sont présentés dans la Figure VIII-2 et le Tableau VIII-1 suivants :

Tableau VIII-1 : Evolution teneurs en Ni, V, S, CCR et AsC7 et de la conversion 520⁺ en fonction du temps de réaction

Temps de réaction (h)	Ni (ppm)	V (ppm)	S (%pds)	AsC7 (%pds)	CCR (%pds)	Densité (g/mL)	Coupe 520 ⁺ (%pds)
-*	42 (±0,4)	143 (±0,8)	4,93 (±0,014)	12,4 (±2,1)	20,49 (±0,58)	1,028 (±0,005)	84 (±3)
0**	44 (±0,4)	137 (±0,8)	4,71 (±0,014)	12,4 (±2,1)	20,72 (±58)	1,009 (±0,005)	63 (±3)
0 h 36	17 (±0,35)	40 (±0,6)	1,82 (±0,005)	3,4 (±1,3)	10,28 (±0,36)	0,930 (±0,005)	26 (±3)
1 h 12	8 (±0,3)	13 (±0,4)	1,28 (±0,002)	2,3 (±1,2)	7,54 (±0,3)	0,907 (+/-0,005)	24 (±3)
2 h 00	7 (±0,3)	10 (±0,4)	1,17 (±0,002)	1,2 (±1,1)	5,84 (±0,25)	0,896 (+/-0,005)	14 (±3)

* : charge RSV Safaniya S5431

** : temps de réaction 0 : correspond au moment où le réacteur atteint sa température de consigne 430°C , après 30 min de chauffe.

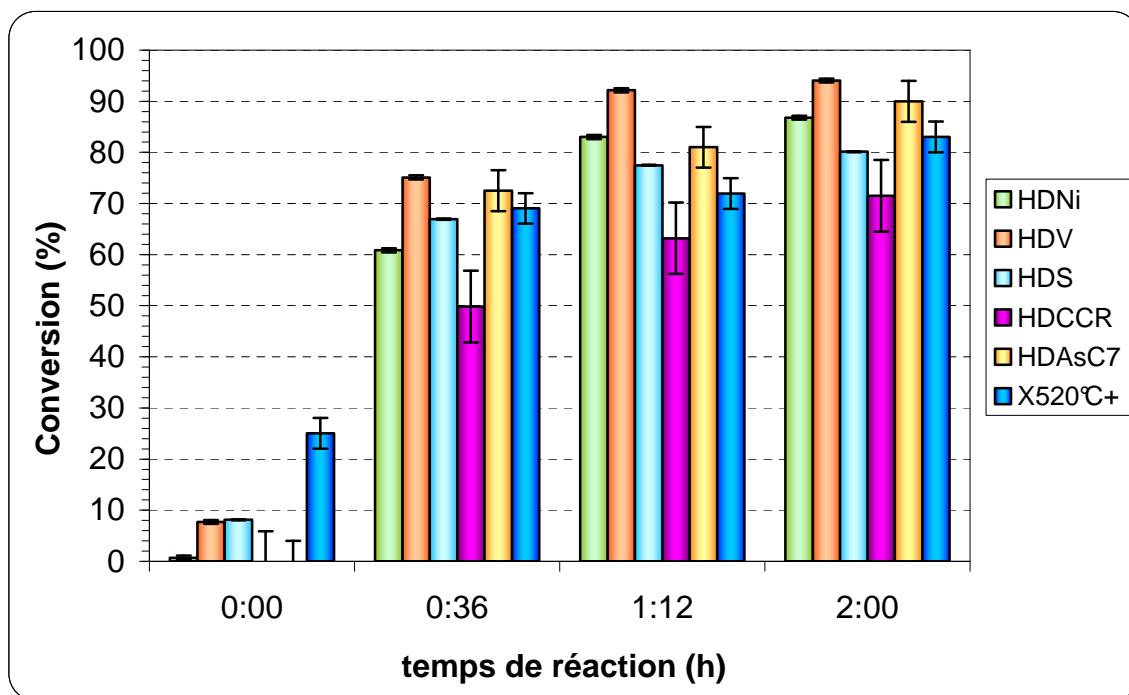


Figure VIII-2 : Evolution des conversions en HDS, HDNi, HDV, HDCCR, HDAsC7 et coupe 520⁺ en fonction du temps de réaction. Conversions exprimées par rapport à la charge avant montée en température

Tableau VIII-2 : Evolution des conversions en HDS, HDNi, HDV, HDAsC7 et de la coupe 520⁺ en fonction du temps de réaction. Conversions exprimées par rapport à la charge avant montée en température

temps de réaction (h)	HDNi (±0,5%)	HDV (±0,5%)	HDS (±0,5%)	HDAsC7 (±5%)	HDCCR (±8%)	X ₅₂₀₊ (±3%)
-*	0	0	0	0	0	0
0**	0,7	7,7	8,1	0	-1	25
0 h 36	60,8	75,1	66,9	72,5	50	69
1 h 12	83,0	92,2	77,5	81	63	72
2 h 00	86,8	94,1	80,1	90	72	83

* : charge avant montée à 430°C

** : charge après montée à 430°C

Les résultats du Tableau VIII-1 montrent qu'au moment où le réacteur atteint sa température de consigne (temps de réaction 0), la conversion 520⁺ (X520⁺) a déjà atteint 25% pds. On peut attribuer cette conversion à du craquage thermique étant donné que l'agitation n'est déclenchée qu'à l'atteinte de la température de consigne (430°C) et que la charge reste environ 15 min entre 350 et 430°C (et 10 min entre 400 et 430°C). En revanche, les réactions de purification sont très limitées (notamment la conversion des asphaltènes) lors de la montée en température. L'augmentation du temps de réaction conduit logiquement à une augmentation des différentes conversions et atteint, pour le temps de réaction de 2h, des

valeurs correspondant au domaine de conversion profonde que nous visons pour cette étude. A ce niveau de conversion, les molécules qui restent à convertir sont les plus réfractaires [2,3]. On peut également observer que l'HDV est toujours supérieure à l'HDNi en accord avec des résultats antérieurs [4-8]. La plus grande réactivité du vanadium est généralement expliquée par la présence d'un atome d'oxygène qui est lié à l'atome de vanadium dans les structures porphyriniques et qui crée une interaction forte avec le site catalytique, alors que le nickel n'est pas lié à un atome d'oxygène.

Les ordres apparents des réactions ont été estimés par un ajustement des paramètres n et k en minimisant la somme des carrés des écarts entre les concentrations expérimentales et calculées par l'équation (3) précédente (minimisation réalisée avec l'outil Solveur d'Excel). Les ordres de réaction apparents pour l'HDNi, l'HDV, sont globalement proches de 1 (Tableau VIII-3). Les ordres apparents de réaction pour l'HDS et l'HDA_sC7 sont plus élevés et valent 2,60 et 2,06 respectivement, ce qui suggère une distribution d'espèces soufrés plus ou moins réfractaires et des asphaltènes de réactivité variable. L'ordre apparent est supérieur pour la réaction d'HDNi que pour la réaction d'HDV, ce qui est en accord avec les données de la littérature rapportant le caractère plus réfractaire des molécules comportant du Ni par rapport à celles contenant du V [9].

Tableau VIII-3 : Ordre et constante cinétique apparents des réactions

Réaction	n	k (h^{-1})
HDNi	1,3	197,1
HDV	1,2	63,1
HDS	2,6	1,8
HDA _s C7	2,1	1,5
X ₅₂₀₊	2,5	34,4

Les résultats obtenus sont proches de ceux obtenus par Marques [1] pour la même charge et même type de réacteur que cette étude, mais en conditions moins sévères (370°C et 9,9 MPa), sauf pour les asphaltènes où l'ordre trouvé ici est deux fois plus élevé. Cet écart peut s'expliquer par la conversion à haute température d'asphaltènes plus réfractaires et par un changement de régime cinétique au cours du temps. La Figure VIII-3 présente l'évolution de la concentration en métaux, soufre et résidu en fonction du temps de contact.

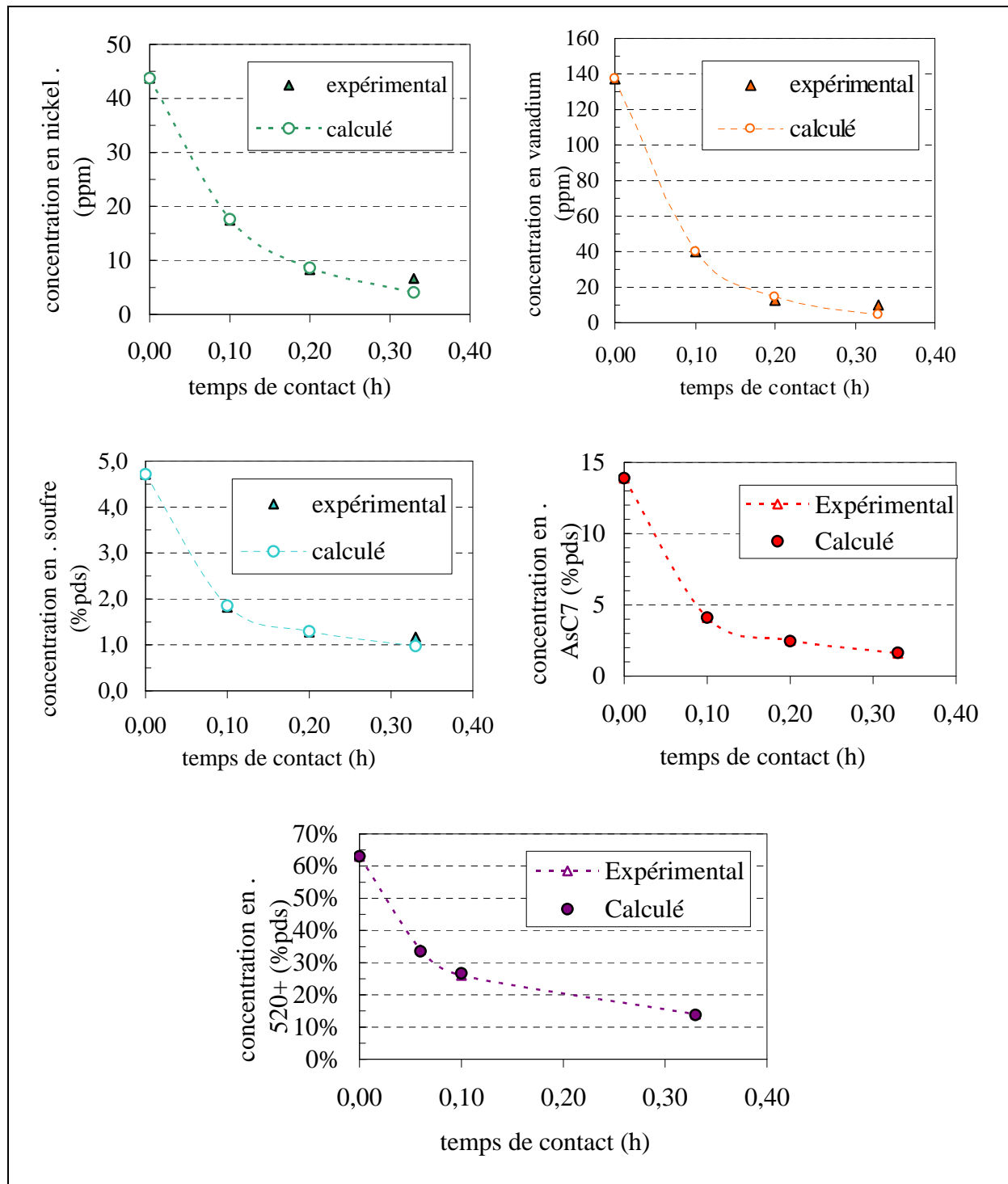


Figure VIII-3 : Evolution des concentration en nickel, vanadium, soufre et asphaltènes et résidu en fonction du temps de contact

On observe une rupture de pente pour un temps de contact proche de 0,1 h (soit un temps de réaction de 36 min), ce qui montre un changement de réactivité des molécules. En effet, il peut donc y avoir dans le réacteur batch un changement d'ordre de réaction du à un changement de réactivité parmi les molécules restant à convertir. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Gualda [10] qui a observé une diminution de l'ordre de réaction (réactions

d'HDV, HDNi, HDN, HDA (aromatiques) HDRe (résines) lors de la conversion d'un résidu atmosphérique à 390°C et 12 MPa en réacteur batch. La diminution de l'ordre de réaction est expliqué par une rétrécissement du nombre de composés ayant des réactivités différentes, en cours d'hydroconversion.

Comme il l'a déjà été montré dans la littérature [11 12 13], les asphaltènes concentrent l'essentiel des métaux Ni et V. La Figure VIII-4 présente les répartitions en nickel et vanadium en fonction de l'origine du brut et de la famille de molécules.

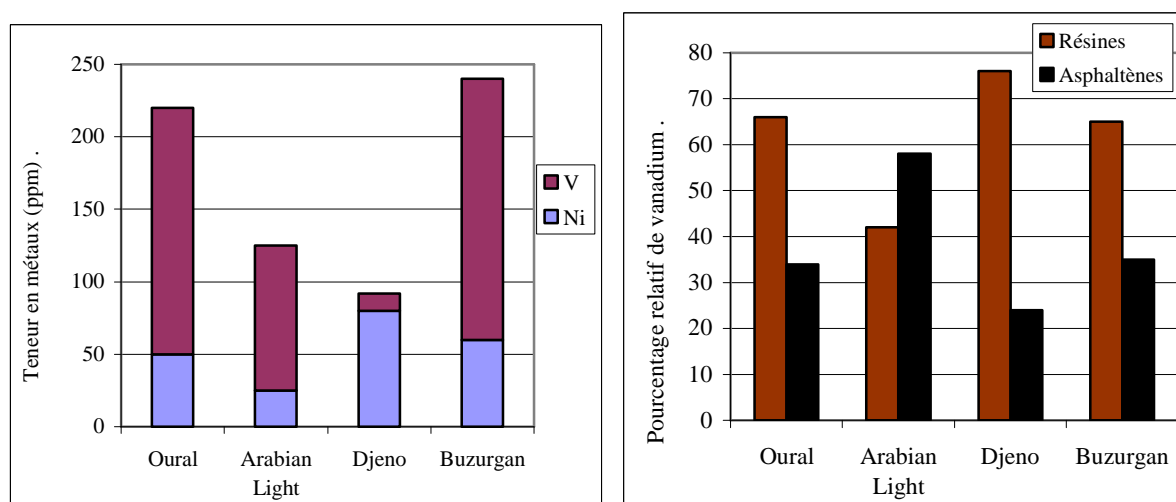


Figure VIII-4 : A gauche : Répartition en nickel et vanadium en fonction de l'origine du brut. A droite : répartition du vanadium dans les familles résines et asphaltènes [Ferreira, 13]

Dans le cas du résidu sous vide Safaniya, les asphaltènes concentrent 68% de métaux totaux, le complément étant dans les résines [14,15]. La Figure VIII-5 présente l'évolution de l'HDM (élimination des métaux sans distinction Ni ou V) en fonction de la conversion des asphaltènes. Les résultats montrent une bonne corrélation entre la conversion des asphaltènes et l'HDM, ce qui est cohérent si on considère que les métaux sont principalement dans les asphaltènes. Cela est également en accord avec ceux de Rana et coll. [16-17-18-19], qui ont observé le même type de tendance avec une charge Maya traitée à 380°C 5,4MPa sur un catalyseur CoMo/Al₂O₃, et avec les résultats de Ancheyta et coll. [9] lors de l'hydrotraitement d'une charge Maya entre 380°C et 440°C. Seki et coll [20] ont également observé une relation linéaire entre HDM et HDAsC7.

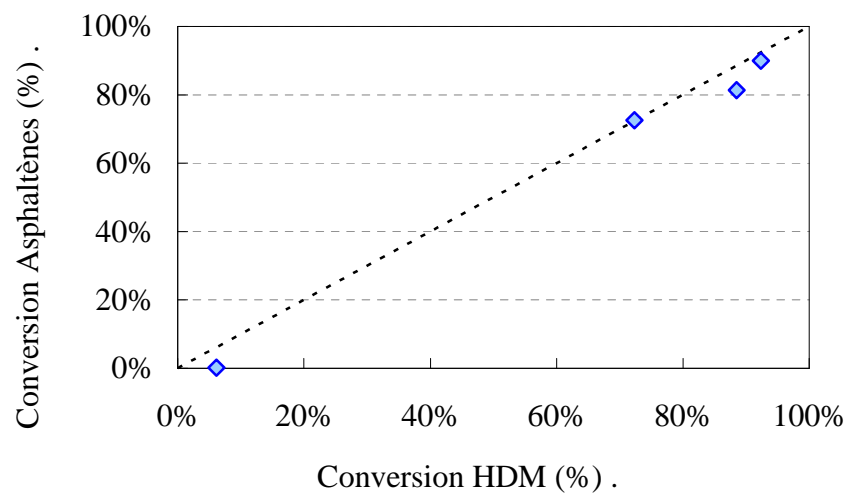


Figure VIII-5 : HDAsC7 en fonction de l'HDM à différents temps de réaction à 430°C

Annexe 2 : Calcul de la densité de coke et détermination de la porosité occluse

Calcul de la densité de coke

La densité structurale (DS) est définie comme le rapport entre la masse de matière sur le volume non accessible à l'hélium lors de la mesure. La mesure s'effectuant à pression atmosphérique, il est possible que l'hélium (malgré sa petite taille) ne pénètre pas dans la fraction de porosité éventuellement occluse par le coke.

La densité structurale s'exprime donc de deux manières suivant que l'hélium accède ou non à la porosité occluse :

- *hypothèse 1* : l'hélium accède à la porosité occluse

Dans ce cas, le volume non accessible à l'hélium est la somme du volume de matière occupé par le catalyseur frais et du volume occupé par le coke. La densité structurale DS s'exprime par l'équation (4) :

$$DS = \frac{m_o + m_{coke}}{V_{cat} + V_{coke}} \quad (4)$$

avec :

- m_o : masse de catalyseur frais
- m_{coke} : masse de carbone sur la catalyseur utilisé
- V_{cat} : volume de matière du catalyseur frais
- V_{coke} : volume occupé par le coke dans le catalyseur utilisé

- *hypothèse 2* : l'hélium n'accède pas à la porosité occluse

Dans ce cas, la densité structurale DS s'exprime par l'équation (4)' :

$$DS = \frac{m_o + m_{coke}}{V_{cat} + V_{coke} + V_{occlus}} \quad (4)'$$

Si on désigne par C la fraction massique de coke sur le catalyseur utilisé, on a :

$$C = \frac{m_{coke}}{m_o + m_{coke}} \quad (5)$$

$$\frac{m_{coke}}{m_o} = \frac{C}{1 - C} \quad (6)$$

Les relations (4) et (4)' deviennent (7) et (7)' :

$$\frac{1}{DS} = \frac{1}{DS_0} + \left(\frac{1}{ds_{coke}} - \frac{1}{DS_0} \right) \cdot C \quad (7)$$

$$\frac{1}{DS} = \frac{1}{DS_0} + \frac{V_{occlus}}{m_o} + \left(\frac{1}{ds_{coke}} - \frac{1}{DS_0} - \frac{V_{occlus}}{m_o} \right) \cdot C \quad (7)'$$

avec : ds_{coke} : densité du coke

DS_0 : densité structurale du catalyseur frais (3,39 g/mL)

$$\frac{m_{air}}{m_{cat}} = \frac{V_{occlus}}{m_o} \cdot \rho_{air} \quad (\rho_{air} = \text{masse volumique de l'air}) \text{ pouvant \u00eatre n\u00e9glig\u00e9e devant}$$

$(1+m_{coke}/m_o)$ et m_{air}/m_{coke} n\u00e9gligeable dans (4)'.

D'apr\u00e8s les \u00e9quations (7) et (7)', quelque soit l'hypoth\u00e8se retenue concernant la diffusion de l'h\u00e9lium, la repr\u00e9sentation de l'inverse de la densit\u00e9 structurale du catalyseur cok\u00e9 permet de d\u00e9terminer graphiquement la m\u00eame valeur de la densit\u00e9 structurale du coke ds_{coke} .

D\u00e9termination de la porosit\u00e9 occluse

Pour d\u00e9terminer s'il existe une porosit\u00e9 occluse, la perte de volume mesur\u00e9e par porosim\u00e9trie va \u00eatre compar\u00e9e au volume de coke form\u00e9, d\u00e9termin\u00e9 \u00e0 partir de la densit\u00e9 de coke calcul\u00e9e pr\u00e9c\u00e9demment.

Le volume poreux initial du catalyseur frais peut s'exprimer comme la somme des volumes de coke, volume occlus et volume accessible du catalyseur us\u00e9 :

$$V_o = V_{acc} + V_{coke} + V_{occlus} \quad (8)$$

avec : V_o : le volume poreux initial du catalyseur frais

V_{acc} : le volume restant accessible du catalyseur us\u00e9

V_{coke} : le volume occup\u00e9 par le coke

V_{occlus} : le volume occlus form\u00e9 par blocage de l'entr\u00e9e des pores

La relation (8) peut aussi s'exprimer en fonction des grandeurs exp\u00e9rimentales mesur\u00e9es. Le volume poreux total rapport\u00e9 \u00e0 la masse de catalyseur (en cm^3 par gramme de catalyseur) s'exprime sous la forme :

$$VPT_0 = \frac{V_o}{m_o} = \frac{V_{acc} + V_{coke} + V_{occlus}}{m_o} \quad (9)$$

Le volume poreux total est, par définition :

$$VPT = \frac{1}{DG} - \frac{1}{DS} \quad (10)$$

avec : DG : la densité de grain (densité "matière solide+vide")
 DS : la densité structurale (densité "matière solide")

L'expression de VPT est différente suivant si l'on considère les hypothèses 1) ou 2) du paragraphe précédent concernant la diffusion de l'hélium dans la porosité occluse du catalyseur :

	Hypothèse 1 : l'hélium accède à la porosité occluse	Hypothèse 2 : l'hélium n'accède pas à la porosité occluse
$\frac{1}{DG} =$	$\frac{1}{DG} = \frac{V_{al} + V_{acc} + V_{coke} + V_{occlus}}{m_o + m_{coke}} \quad (11)$	
$\frac{1}{DS} =$	$\frac{V_{al} + V_{coke}}{m_o + m_{coke}} \quad (12)$	$\frac{V_{al} + V_{coke} + V_{occlus}}{m_o + m_{coke}} \quad (12')$
VPT=	$\frac{V_{acc} + V_{occlus}}{m_o + m_{coke}} \quad (13)=(10)+(11)+(12)$	$\frac{V_{acc}}{m_o + m_{coke}} \quad (13')=(10)+(11)+(12')$
$\frac{V_{coke}}{m_o} =$	$\frac{C}{(1-C).ds_{coke}} \quad (14) \text{ car } ds_{coke} = \frac{m_{coke}}{V_{coke}} \text{ et d'après (6)}$	
$m_o =$	$(m_o + m_{coke}).(1-C) \quad (15) \text{ d'après (5) et (6)}$	
$\frac{V_{acc} + V_{occlus}}{m_o} =$	$\frac{VPT}{1-C} \quad (16)$	$\frac{VPT}{1-C} + \frac{V_{occlus}}{m_o} \quad (16')$
$VPT_0 = \frac{V_o}{m_o} =$	$\frac{C}{(1-C).ds_{coke}} + \frac{VPT}{1-C} \quad (17)$ d'après (9)+(14)+(16)	$\frac{C}{(1-C).ds_{coke}} + \frac{VPT}{1-C} + \frac{V_{occlus}}{m_o} \quad (17')$ d'après (9)+(14)+(16')

La valeur du volume poreux perdu rapporté à la masse de catalyseur frais est donnée par les équations (17) et (17') par la différence $VPT_o - \frac{VPT}{1-C}$. Ce volume perdu est à mettre en regard avec le volume occupé par le coke rapporté à la masse de catalyseur frais, donné par l'équation (14). On obtient un volume de coke inférieur au volume poreux perdu. L'hypothèse 2) est donc retenue : l'hélium n'accède pas à la porosité occluse. En divisant (14) et (16') par (9), on obtient les relations suivantes :

$$\frac{\%V_{coke}}{V_o} = \frac{C}{(1-C).ds_{coke}.VPT_o} \quad (18)$$

$$\frac{\%V_{acc}}{V_o} = \frac{VPT}{(1-C).VPT_o} \quad (19)$$

$$\frac{\%V_{occlus}}{V_o} = 1 - \frac{C}{(1-C).ds_{coke}.VPT_o} - \frac{VPT}{(1-C).VPT_o} \quad (20)$$

Annexe 3 : Spectres RMN ^{13}C des asphaltènes, maltènes et résines extraits de la charge et après conversion

Dans cette annexe, les spectres RMN des asphaltènes, maltènes et résines extraits de la charge sont présentés. Certains spectres de molécules converties sont également présentés. Cependant tous les spectres ne sont pas présentés car quasiment identiques visuellement et n'offrant donc que peu d'intérêt.

Asphaltènes de la charge

La série de figures ci-dessous (Figure VIII-6 à Figure VIII-8) présente les spectres des asphaltènes extraits de la charge S5431. Ces types de spectres sont utilisés pour la quantification détaillée des carbones aromatiques et saturés. On donne ici le spectre des asphaltènes à titre d'exemple, la méthodologie étant la même pour les maltènes et les résines.

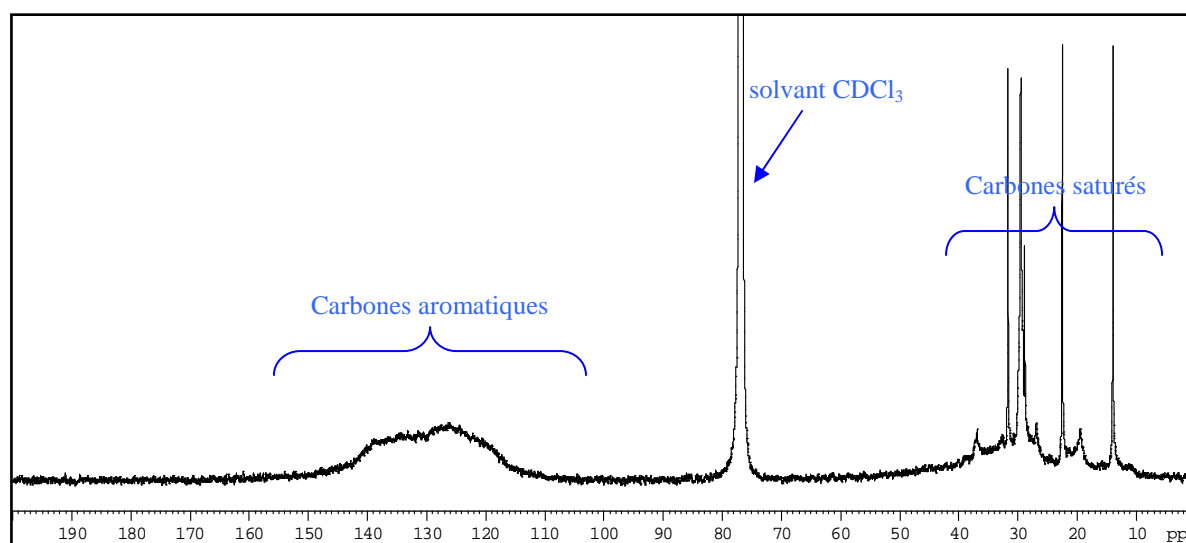


Figure VIII-6 : Spectre total (carbones aromatiques/ saturés) des asphaltènes extraits de la charge.

Ce type de spectre (Figure VIII-6) est utilisé pour la quantification globale du pourcentage de carbones aromatiques et saturés (sans donner la composition détaillée des carbones aromatiques et saturés).

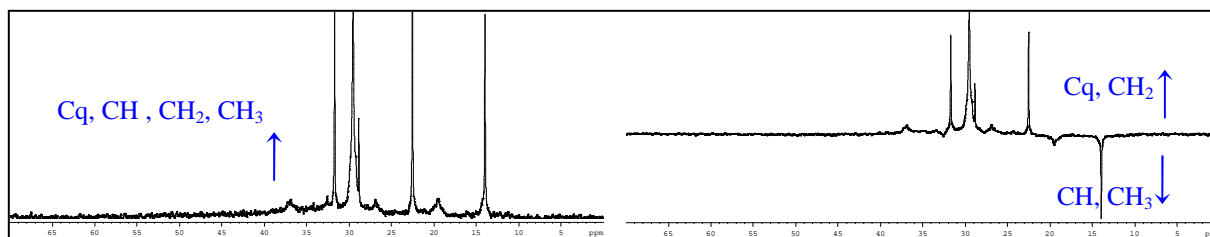


Figure VIII-7 : Spectres de la partie saturée des asphaltènes extraits de la charge : à gauche SE 8ms (+1Cq,+1CH,+1CH₂+1CH₃), à droite APT 8ms (+1Cq,-1CH,+1CH₂-1CH₃)

Ces spectres (Figure VIII-7) sont utilisés pour la quantification des carbones saturés Cq CH CH₂ et CH₃ (combinaison des spectres pour l'obtention de la composition détaillée).

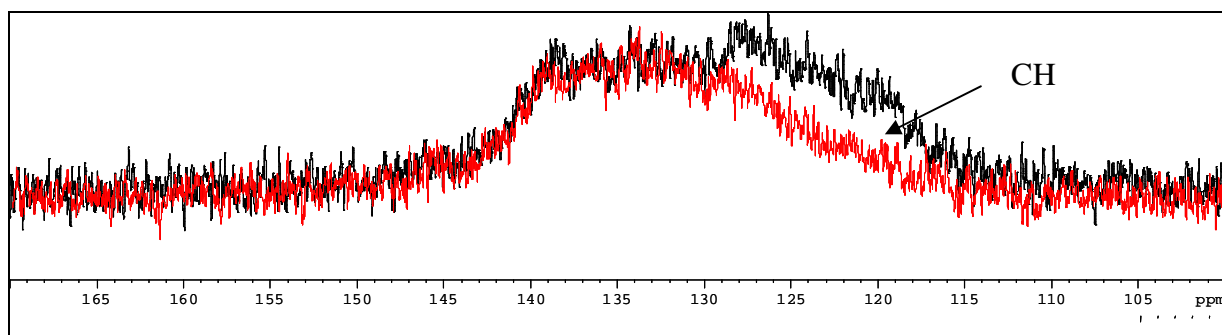


Figure VIII-8 : Spectres de la partie aromatique des asphaltènes extraits de la charge : en noir SE 3,125ms (+1Cq,+1CH), en rouge APT 3,125ms (+1Cq)

Les spectres superposés de la Figure VIII-8 sont utilisés pour la quantification des carbones aromatiques Cq CH. Ici la superposition des deux spectres fait apparaître la zone des CH aromatiques.

Asphaltènes après 2h de conversion à 430°C

La Figure VIII-9 présente le spectre total des asphaltènes convertis à 430°C. On observe que par rapport au spectre de la charge (Figure VIII-6), le massif des carbones aromatiques est plus important. A l'inverse, le massif des carbones aliphatiques a diminué.

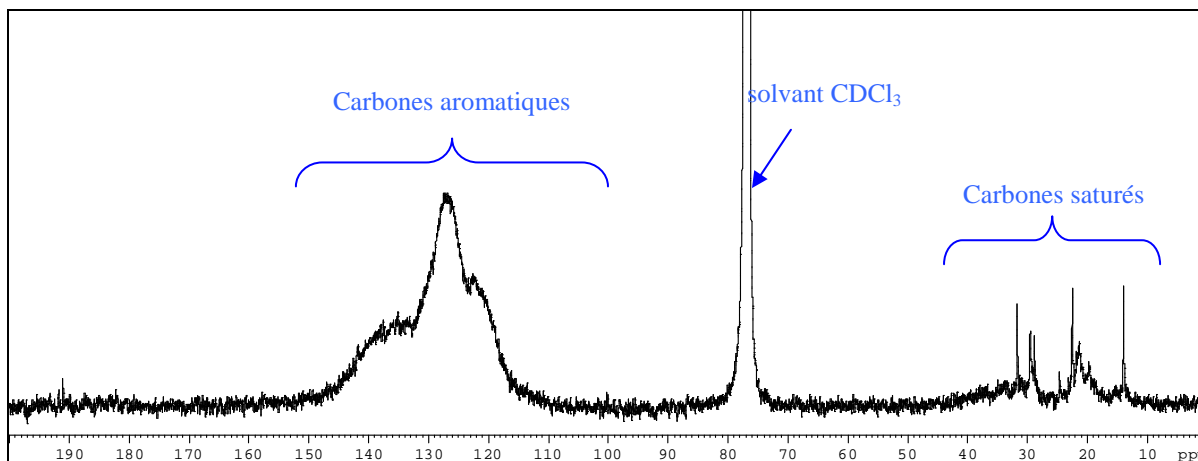


Figure VIII-9 : Spectre total (carbones aromatiques/saturés) des asphaltènes convertis 2h à 430°C (NiMo)

Résines de la charge

La Figure VIII-10 ci-dessous présente le spectre total des résines extraites de la charge.

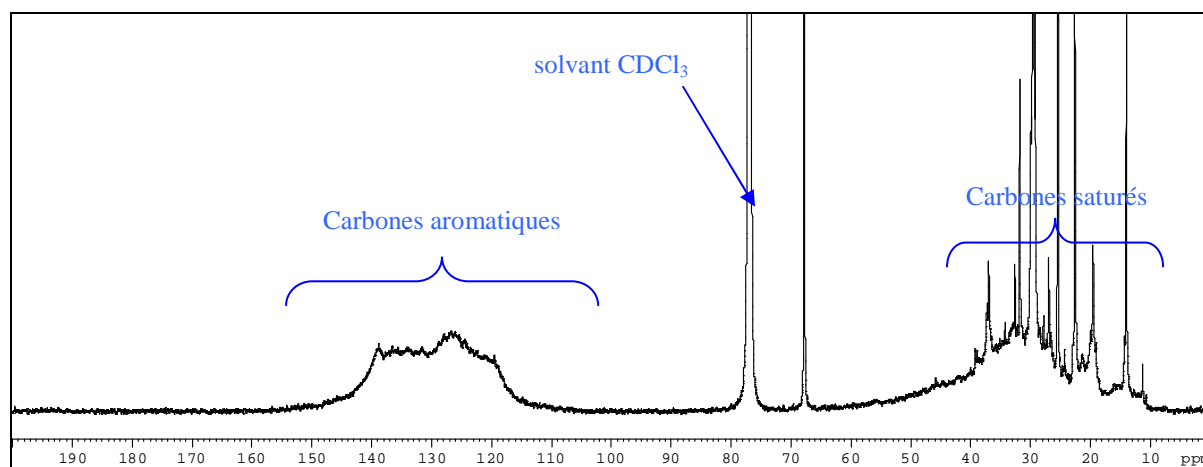


Figure VIII-10 : Spectre total (carbones aromatiques/saturés) des résines extraites de la charge

Résines après 2h de conversion à 430°C d'une charge LCO+asphaltènes

La Figure VIII-11 ci-dessous présente le spectre total des résines après 2h de conversion à 430°C d'une charge LCO+asphaltènes. Comme pour les asphaltènes, les massifs aromatiques et saturés augmentent et diminuent respectivement, ce qui indique une augmentation de l'aromaticité avec la conversion.

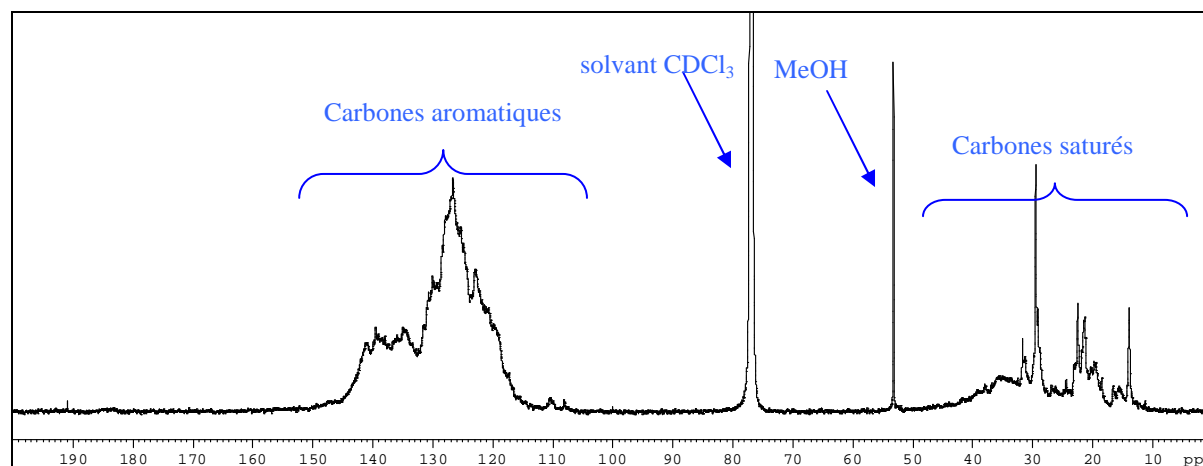


Figure VIII-11 : Spectre total (carbones aromatiques/saturés) des résines obtenues après 2h de conversion à 430°C d'une charge LCO+asphaltènes

La Figure VIII-12 ci-dessous présente les spectres de la partie aromatique des résines obtenues après 2h de conversion à 430°C d'une charge LCO+asphaltènes. La combinaison des séquences SE et APT 3,125ms permet la détermination du pourcentage de CH (en jaune) et de Cq (en blanc).

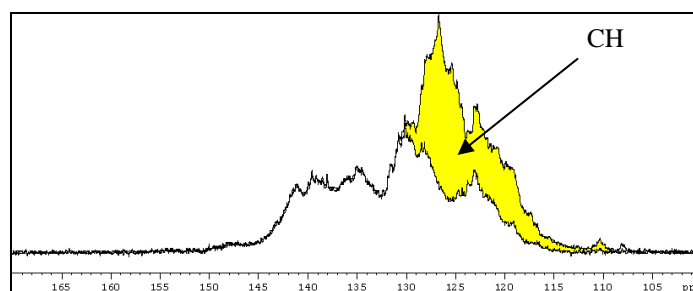


Figure VIII-12 : Partie aromatique des résines : superposition des séquences SE 3,125ms (+1Cq,+1CH) et APT 3,125ms (+1Cq). en jaune : pourcentage de CH déduit de la combinaison des 2 séquences

Maltènes de la charge

La Figure VIII-13 ci-dessous présente le spectre des maltènes extraits de la charge :

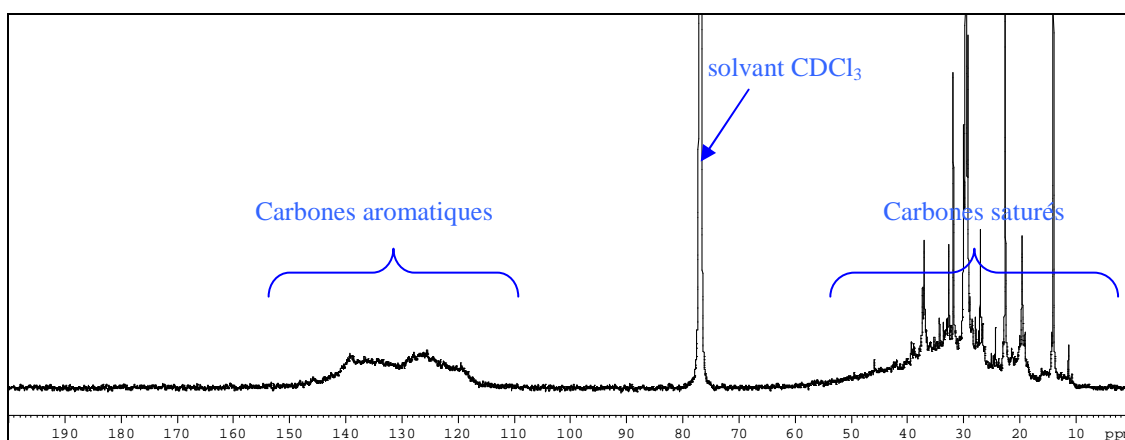


Figure VIII-13 : Spectre total (carbones aromatiques/ saturés) des maltènes extraits de la charge

Maltènes après 2h de conversion à 430°C

La Figure VIII-14 ci-dessous présente le spectre total des maltènes obtenus après 2h de conversion à 430°C d'une charge RSV. On observe là aussi l'augmentation de la masse des carbones IV aromatiques tandis que les carbones saturés sont moins nombreux.

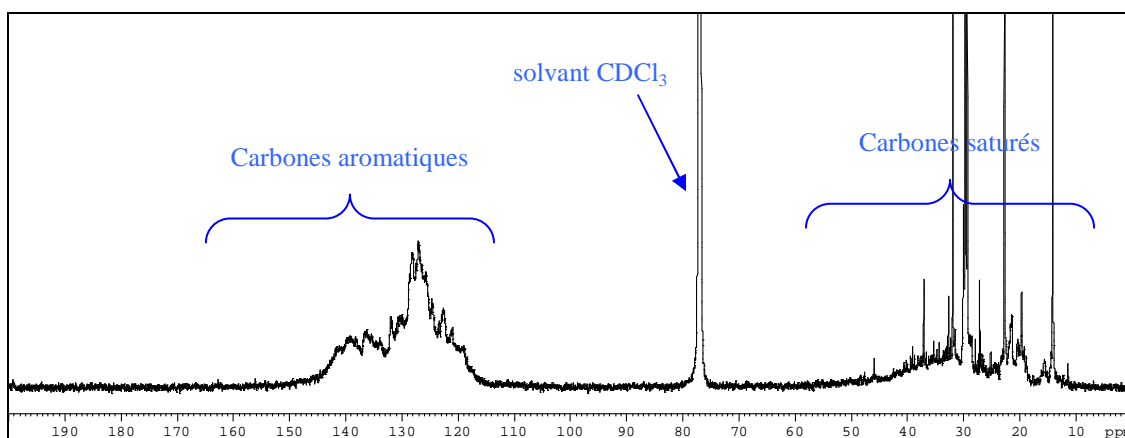


Figure VIII-14 : Spectre total (carbones aromatiques/saturés) des maltènes obtenus après 2h de conversion à 430°C d'une charge RSV

Annexe 4 : Analyse de la coupe 370⁻ par GC 2D

Dans cette annexe sont rassemblés à titre de complément d'information les spectres et composition des coupes 370⁻ analysées par chromatographie bidimensionnelle (GC2D).

VIII.1. Réactions à 430°C

VIII.1.1. Catalyseur NiMo

Tableau VIII-4 : Composition détaillée de la coupe 370- obtenue avec le catalyseur NiMo à 430°C

nombre de carbones	paraffines (%pds)		naphténiques (%pds)		mono aromatiques (%pds)			di aromatiques (%pds)			tri aromatiques (%pds)		tetra aromatiques (%pds)	
	n-paraffines	iso-paraffines	1 cycle	2 cycles	+ 0 cycle naphténique	+ 1 cycle naphténique	+ 2 cycles naphténiques	+ 0 cycle naphténique	+ 1 cycle naphténique	+ 2 cycles naphténiques	+ 0 cycle naphténique	+ 1 cycle naphténique	+ 0 cycle naphténique	+ 1 cycle naphténique
5	0,52	0,14												
6	1,16	0,86	0,78		0,03									
7	1,79	1,67	1,38		0,52									
8	1,91	1,44	2,1		1,53									
9	1,76	2,37	1,36	0,3	2,39	0,1								
10	1,63	2,06	1,32	0,35	2,86	0,7	0,05	0,17						
11	1,48	1,4	1,55	0,63	2,19	1,33	0,09	0,6						
12	1,31	1,12	1,22	0,6	1,35	1,13	0,18	0,94	0,09					
13	1,19	1,07	1,1	0,77	0,53	1,22	0,28	0,96	0,46	0,02				
14	1,05	0,93	0,92	0,66	0,92	0,81	0,52	0,87	0,73	0,18	0,15			
15	0,8	0,88	0,78	0,57	0,47	0,54	0,41	0,69	0,84	0,32	0,5	0,03		
16	0,83	0,78	0,77	0,51	0,39	0,36	0,18	0,44	0,55	0,57	0,76	0,07	0,05	
17	0,73	0,61	0,61	0,53	0,35	0,25	0,24	0,16	0,39	0,47	0,63	0,14	0,09	
18	0,63	0,65	0,52	0,47	0,29	0,22	0,15	0,25	0,29	0,27	0,43	0,12	0,09	0,01
19	0,54	0,51	0,43	0,4	0,29	0,18	0,12	0,12	0,19	0,16	0,21	0,1	0,07	0,02
20	0,45	0,46	0,39	0,36	0,18	0,12	0,09	0,08	0,09	0,09	0,11	0,07	0,03	0,03
21	0,35	0,36	0,31	0,3	0,22	0,1	0,07	0,05	0,05	0,04	0,05	0,02	0,02	0,02
22	0,26	0,26	0,26	0,11	0,14	0,06	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,04		
23	0,18	0,21	0,18	0,18	0,1	0,04	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01			
24	0,12	0,16	0,13	0,08	0,08	0,03	0,01	0,01						
25	0,08	0,09	0,08	0,05	0,05	0,01								
26	0,05	0,07	0,05	0,03	0,04									
27	0,03	0,04	0,03	0,02	0,02									
28	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02									
29		0,01	0,01											
SOUS-TOTAL	18,87	18,17	16,3	6,93	14,96	7,2	2,46	5,39	3,72	2,15	2,87	0,59	0,35	0,08
TOTAL	37,04		23,23		24,62			11,26			3,46		0,43	

VIII.1.2. Catalyseur F-NiMo

Tableau VIII-5 : Composition détaillée de la coupe 370- obtenue avec le catalyseur F-NiMo à 430°C

nombre de carbones	paraffines (%pds)		naphténiques (%pds)		mono aromatiques (%pds)			di aromatiques (%pds)			tri aromatiques (%pds)		tetra aromatiques (%pds)	
	n-paraffines	iso-paraffines	1 cycle	2 cycles	+ 0 cycle naphténiq	+ 1 cycle naphténiq	+ 2 cycles naphténiq	+ 0 cycle naphténiq	+ 1 cycle naphténiq	+ 2 cycles naphténiq	+ 0 cycle naphténiq	+ 1 cycle naphténiq	+ 0 cycle naphténiq	+ 1 cycle naphténiq
5	0,62	0,16												
6	1,3	0,98	0,9		0,04									
7	1,88	1,83	1,51		0,59									
8	1,9	1,45	2,19		1,78									
9	1,71	2,33	1,4	0,31	2,63	0,13								
10	1,55	1,99	1,32	0,34	2,97	0,81	0,06	0,21						
11	1,4	1,32	1,52	0,59	2,21	1,5	0,1	0,74						
12	1,24	1,04	1,17	0,55	1,32	1,15	0,19	1,1	0,09					
13	1,12	0,99	1,05	0,69	0,49	1,3	0,29	1,07	0,53	0,02				
14	0,98	0,84	0,87	0,59	0,88	0,79	0,5	0,92	0,81	0,21	0,18	0,01		
15	0,89	0,81	0,74	0,52	0,43	0,51	0,39	0,69	0,89	0,34	0,56	0,04		
16	0,77	0,65	0,6	0,45	0,34	0,32	0,16	0,42	0,56	0,58	0,84	0,09	0,06	
17	0,67	0,54	0,57	0,48	0,31	0,22	0,22	0,15	0,38	0,48	0,7	0,16	0,11	
18	0,57	0,58	0,47	0,42	0,25	0,19	0,13	0,23	0,27	0,28	0,47	0,15	0,12	0,02
19	0,5	0,45	0,39	0,36	0,25	0,15	0,1	0,11	0,18	0,16	0,23	0,11	0,09	0,04
20	0,41	0,4	0,35	0,33	0,16	0,11	0,08	0,07	0,09	0,09	0,12	0,09	0,04	0,04
21	0,33	0,31	0,28	0,28	0,19	0,09	0,06	0,05	0,05	0,04	0,05	0,02	0,02	0,03
22	0,25	0,23	0,24	0,11	0,13	0,05	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,04		0,01
23	0,18	0,19	0,18	0,17	0,1	0,04	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01			
24	0,12	0,15	0,13	0,08	0,07	0,03	0,01	0,01						
25	0,08	0,09	0,08	0,05	0,05	0,01								
26	0,05	0,07	0,05	0,03	0,04	0,01								
27	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02									
28	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02									
29	0,01	0,02	0,01											
SOUS-TOTAL	18,58	17,49	16,07	6,4	15,27	7,41	2,36	5,82	3,89	2,23	3,18	0,71	0,44	0,14
TOTAL	36,07		22,47		25,04			11,94			3,89		0,58	

VIII.2. Réactions à 390°C

VIII.2.1. Catalyseur NiMo

Tableau VIII-6 : Composition détaillée de la coupe 370- obtenue avec le catalyseur NiMo à 390°C

nombre de carbones	paraffines (%pds)		naphténiques (%pds)		mono aromatiques (%pds)			di aromatiques (%pds)			tri aromatiques (%pds)		tetra aromatiques (%pds)	
	n-paraffines	iso-paraffines	1 cycle	2 cycles	+ 0 cycle naphténiq	+ 1 cycle naphténiq	+ 2 cycles naphténiq	+ 0 cycle naphténiq	+ 1 cycle naphténiq	+ 2 cycles naphténiq	+ 0 cycle naphténiq	+ 1 cycle naphténiq	+ 0 cycle naphténiq	+ 1 cycle naphténiq
5	0,27	0,1												
6	0,5	0,44	0,39		0,01									
7	0,84	0,84	0,73		0,54									
8	1,02	1,04	1,02		0,77									
9	1,05	1,67	0,81	0,2	1,41	0,04								
10	1,07	1,77	0,98	0,25	1,92	0,33	0,05	0,02						
11	1,04	1,44	1,19	0,5	1,56	0,78	0,13	0,07						
12	0,92	1,3	0,95	0,54	1,23	1,05	0,28	0,18	0,03					
13	0,89	1,39	0,99	0,94	0,89	0,88	0,4	0,35	0,12					
14	0,82	1,3	0,95	0,88	1,12	0,99	0,74	0,55	0,29	0,06	0,03			
15	0,81	1,4	0,87	0,79	1,1	0,86	0,65	0,68	0,51	0,19	0,14			
16	0,77	1,23	0,74	0,71	0,92	0,72	0,39	0,57	0,44	0,44	0,31	0,03	0,02	
17	0,67	1,11	0,76	0,8	0,91	0,59	0,48	0,31	0,38	0,43	0,33	0,08	0,03	
18	0,6	1,35	0,74	0,79	0,82	0,6	0,35	0,4	0,34	0,3	0,3	0,06	0,04	
19	0,52	1,15	0,67	0,71	0,85	0,49	0,3	0,26	0,28	0,22	0,2	0,07	0,05	
20	0,43	1,08	0,54	0,62	0,55	0,35	0,25	0,19	0,18	0,15	0,14	0,07	0,03	0,01
21	0,33	0,83	0,46	0,49	0,67	0,3	0,21	0,15	0,12	0,09	0,08	0,04	0,02	0,02
22	0,23	0,57	0,39	0,2	0,45	0,2	0,14	0,1	0,08	0,06	0,05	0,05	0,01	0,01
23	0,16	0,51	0,29	0,3	0,34	0,15	0,1	0,07	0,05	0,04	0,03	0,02		
24	0,11	0,41	0,21	0,15	0,26	0,11	0,05	0,06	0,04	0,03	0,02	0,01		
25	0,08	0,25	0,15	0,09	0,17	0,06	0,05	0,03	0,03	0,02	0,02			
26	0,05	0,19	0,1	0,07	0,14	0,06	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01		
27	0,03	0,13	0,07	0,06	0,07	0,04	0,02	0,02	0,01					
28	0,02	0,09	0,06	0,04	0,09	0,03	0,02	0,01						
29	0,02	0,06	0,03	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01						
30		0,04	0,02	0,02	0,05	0,01								
31		0,05	0,02	0,01	0,02									
32		0,02	0,01		0,02									
33		0,02												
34		0,01												
SOUS-TOTAL	13,25	21,79	14,14	9,19	16,91	8,66	4,65	4,06	2,92	2,04	1,66	0,44	0,2	0,04
TOTAL	35,04		23,33		30,22			9,02			2,1		0,24	

VIII.2.2. Catalyseur F-NiMo, 8h de conversion à 390°C

Tableau VIII-7 : Composition quantitative détaillée de la coupe 370- obtenue avec le catalyseur F-NiMo à 390°C

nombre de carbones	paraffines (%pds)		naphténiqnes (%pds)		mono aromatiques (%pds)			di aromatiques (%pds)			tri aromatiques (%pds)		tetra aromatiques (%pds)	
	n-paraffines	iso-paraffines	1 cycle	2 cycles	+ 0 cycle naphténiqne	+ 1 cycle naphténiqne	+ 2 cycles naphténiqnes	+ 0 cycle naphténiqne	+ 1 cycle naphténiqne	+ 2 cycles naphténiqnes	+ 0 cycle naphténiqne	+ 1 cycle naphténiqne	+ 0 cycle naphténiqne	+ 1 cycle naphténiqne
5	0,27	0,09												
6	0,53	0,46	0,47		0,02									
7	0,86	0,89	0,85		0,45									
8	1	1,05	1,12		0,85									
9	0,99	1,67	0,86	0,21	1,44	0,05								
10	0,98	1,74	1,01	0,29	1,9	0,38	0,06	0,02						
11	0,96	1,38	1,22	0,57	1,54	0,88	0,14	0,06						
12	0,87	1,3	1,01	0,6	1,2	1,1	0,31	0,16	0,02					
13	0,84	1,36	1,02	0,96	0,88	0,95	0,42	0,33	0,11					
14	0,76	1,26	0,95	0,94	1,1	1,03	0,75	0,55	0,28	0,06	0,03			
15	0,64	1,31	0,85	0,82	1,01	0,89	0,69	0,69	0,51	0,19	0,12			
16	0,71	1,23	0,82	0,73	0,9	0,75	0,42	0,59	0,45	0,44	0,28	0,03	0,02	
17	0,62	1,05	0,74	0,8	0,9	0,61	0,5	0,32	0,39	0,43	0,3	0,07	0,03	
18	0,55	1,28	0,71	0,79	0,81	0,62	0,38	0,42	0,35	0,31	0,28	0,05	0,04	
19	0,49	1,11	0,65	0,71	0,85	0,52	0,32	0,27	0,29	0,22	0,19	0,06	0,04	
20	0,4	1,02	0,56	0,62	0,56	0,37	0,26	0,2	0,18	0,15	0,14	0,07	0,03	0,01
21	0,31	0,8	0,43	0,5	0,68	0,31	0,22	0,15	0,13	0,09	0,08	0,03	0,02	0,01
22	0,22	0,55	0,38	0,2	0,46	0,21	0,15	0,1	0,08	0,06	0,05	0,05	0,01	0,01
23	0,16	0,5	0,29	0,31	0,35	0,15	0,1	0,07	0,05	0,04	0,03	0,02		
24	0,11	0,41	0,21	0,15	0,27	0,11	0,06	0,06	0,04	0,03	0,02	0,01		
25	0,07	0,25	0,15	0,1	0,18	0,06	0,05	0,04	0,03	0,02	0,01			
26	0,05	0,19	0,1	0,07	0,14	0,06	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01		
27	0,03	0,13	0,07	0,06	0,08	0,04	0,02	0,02	0,01					
28	0,02	0,08	0,05	0,04	0,09	0,03	0,02	0,01						
29	0,01	0,06	0,03	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01						
30		0,04	0,02	0,02	0,05	0,01								
31		0,05	0,02	0,01	0,02									
32		0,02	0,01		0,02									
33		0,02												
SOUS-TOTAL	12,45	21,3	14,6	9,52	16,78	9,15	4,91	4,1	2,94	2,05	1,54	0,4	0,19	0,03
TOTAL	33,75		24,12		30,84			9,09			1,94		0,22	

Annexe 5 : Chromatogrammes de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

La Figure VIII-15 et la Figure VIII-17 présentent les spectres SAXS obtenus pour les molécules convertis à 430 et 390°C. On remarque que le régime de Guinier (domaine d'intensité diffusée I constante dans un domaine de faibles vecteurs d'onde q) est plus facilement atteignable pour les mesures réalisées à 330°C (asphaltènes convertis à 390°C) que pour les mesures réalisées à température ambiante (avec les asphaltènes convertis à 430°C).

La remontée de l'intensité à petits q ($q < 0,03 \text{ \AA}^{-1}$) traduit la présence de grosses particules. Il est à noter qu'une très faible quantité de grosses particules aura un effet majeur sur l'intensité à petits q , les gros volumes étant favorisés.

Pour s'affranchir de cette présence de quelques gros objets, il faudrait travailler sur des échantillons filtrés ou centrifugés.. La signature de la diffusion par ces objets entre $q=0,009 \text{ \AA}^{-1}$ et $q=0,03 \text{ \AA}^{-1}$ est une loi d'échelle $I(q)=\beta \cdot q^{-\alpha}$, α étant proche de 4 (signaux de surface). Dans la pratique, cette diffusion peut être soustraite du signal sur tout le domaine de q . L'intensité ainsi obtenue correspond à la diffusion des petites particules du système, dont il est facile d'extraire le rayon de giration par le traitement de Guinier (ou Zimm). Cette procédure est toutefois limitée à des spectres qui présentent une remontée à petits angles de faible amplitude car :

1. le facteur β n'est univoque que lorsque un point d'inflexion est nettement visible. Or le choix de β va influencer la forme de la courbe d'intensité soustraite et affecter les valeurs de R_g et $I(0)$ (donc de M_w) issues de l'analyse de Zimm
2. le formalisme de Zimm suppose que la concentration de diffuseurs est connue; soustraire le signal de gros objets revient à modifier la concentration nominale de ces objets.

La présence de gros agrégats peut être due au fait que la mesure soit réalisée à température ambiante (conditions de mesures moins favorables à la dispersion des asphaltènes dans les maltènes qu'une mesure à 330°C). Celle-ci peut être également due à l'interaction asphaltènes/maltènes plus forte pour des produits obtenus à 430°C qu'à 390°C.

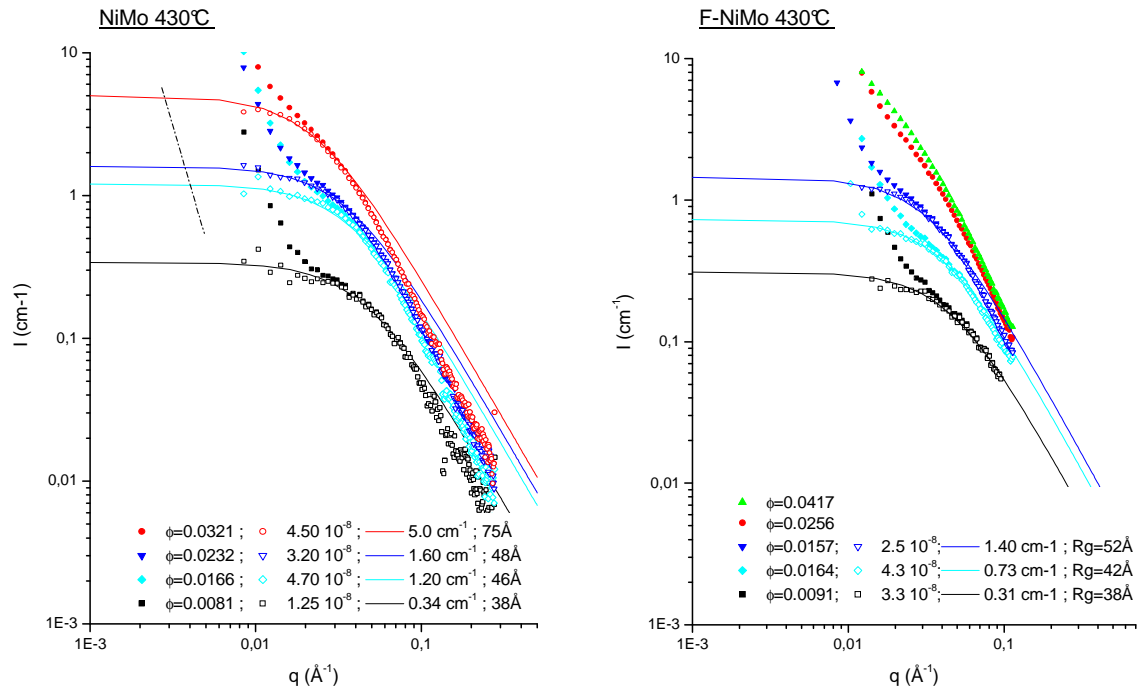


Figure VIII-15 : Courbes SAXS de solutions d'asphaltes convertis 2 h à 430°C en solution dans leurs maltènes correspondants, à 1%pds (Δ), 2%pds (O), 3%pds (\blacktriangledown), 4%pds (\diamond) et 5%pds (\square). Au gauche : catalyseur NiMo et à droite : catalyseur F-NiMo

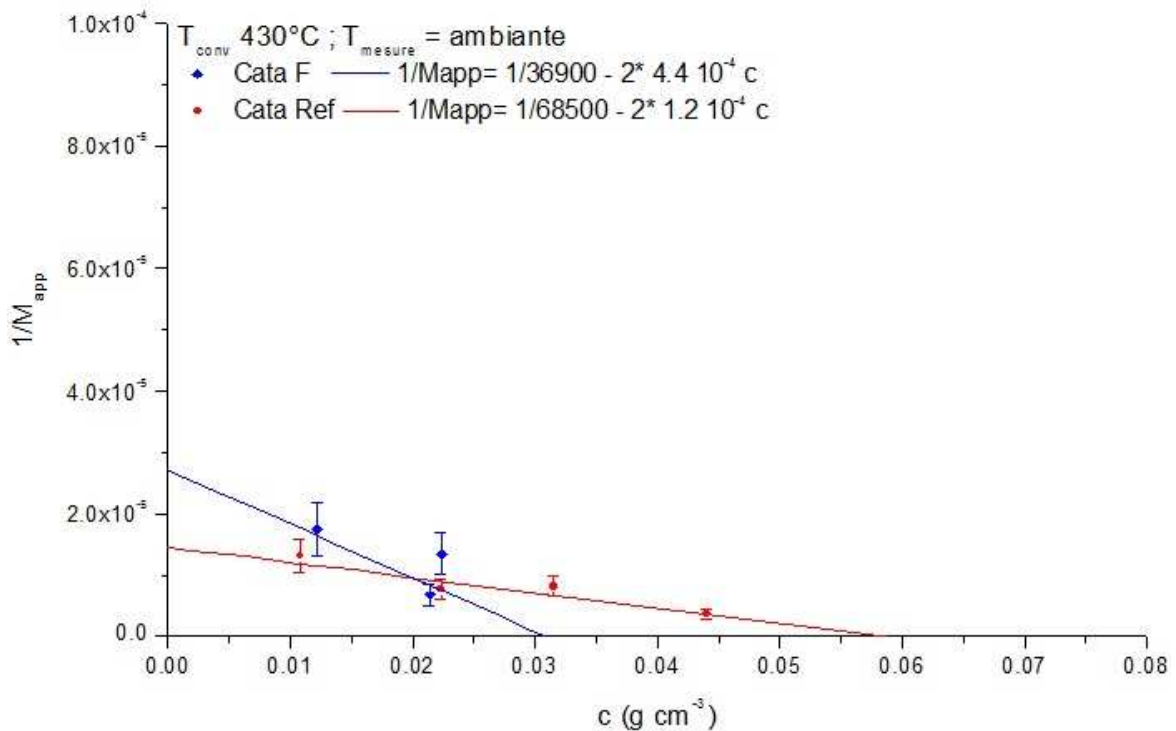


Figure VIII-16 : Représentation graphique de $1/M_{app}$ en fonction de la concentration c en asphaltes convertis 2 h à 430°C dans leurs maltènes correspondants, utilisée pour la détermination du coefficient du viriel A_2 et de la masse moléculaire M_w

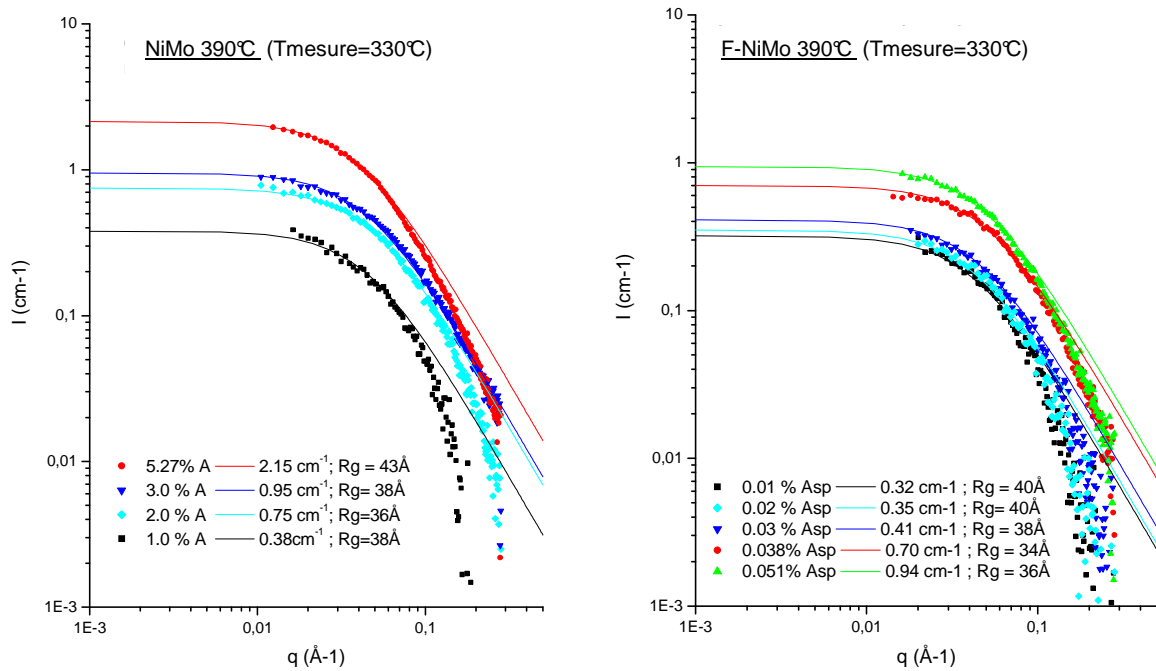


Figure VIII-17 : Courbes SAXS de solutions d'asphaltènes convertis 8 h à 390°C en solution dans leurs maltènes correspondants, à 1%pds (Δ), 2%pds (O), 3%pds (▼), 4%pds (◇) et 5%pds (□). Au gauche : catalyseur NiMo et à droite : catalyseur F-NiMo

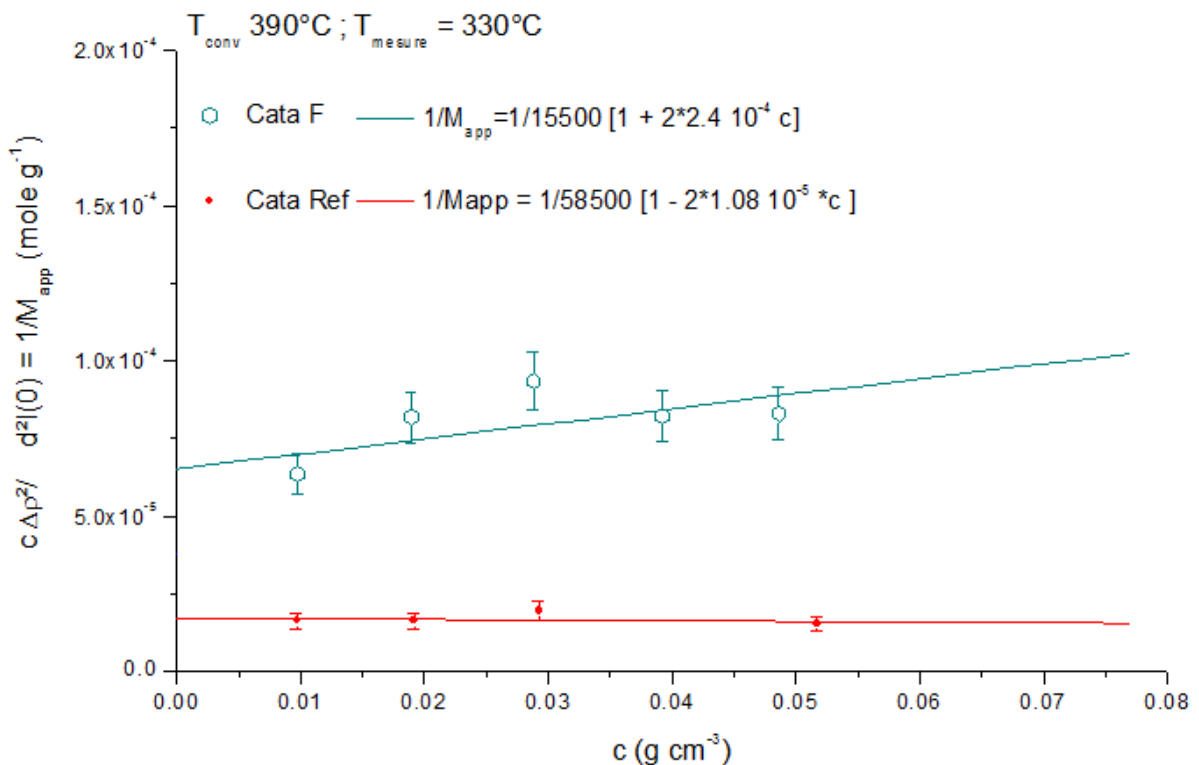


Figure VIII-18 : Représentation graphique de $1/M_{app}$ en fonction de la concentration c en asphaltènes convertis 8 h à 390°C dans leurs maltènes correspondants, utilisée pour la détermination du coefficient du viriel A_2 et de la masse moléculaire M_w

Annexe 6 : Reconstructions moléculaires par méthode SAAH

La méthode choisie pour reconstruire des squelettes hydrocarbonés est la méthode SAAH (Structural Analysis of Aromatic Hydrocarbons) de Sato et coll. [21]. Les principales hypothèses formulées sont les suivantes:

- Les doubles liaisons n'existent pas hors des cycles aromatiques.
- Chaque "noyau" polycondensé est connecté avec une chaîne alkyle.
- Chaque "noyau" polycondensé est connecté avec une chaîne alkyle.

Les entrées du modèle sont les suivantes :

- Les teneurs atomiques en C,H,N,S par analyse élémentaire.
- La masse molaire moyenne, obtenue par chromatographie d'exclusion stérique.
- L'analyse structurale détaillée du squelette carboné, par RMN ^{13}C

La technique de reconstruction est la suivante : la première molécule reconstruite est la molécule la plus convertie. Sa plus petite taille permet en effet de restreindre le nombre de reconstructions possibles. A partir de cette première molécule reconstruite (à forte conversion), les autres molécules font à leur tour l'objet de la reconstruction moléculaire dans le sens décroissant de la conversion. Dans le but de simplifier la reconstruction moléculaire, nous nous limiterons aux molécules d'hydrocarbures exemptes de métaux et d'hétéroéléments tels que Ni, V, N, S et O. En conséquence, la forte teneur soufre (supérieure à 7% pour les asphaltènes non convertis) a pour effet une augmentation de l'incertitude sur la reconstruction de molécules. De plus, la représentation moyenne obtenue n'a qu'une signification restreinte du fait de la très grande diversité des molécules et du très grand nombre de représentations possibles qui croit avec le nombre d'atomes de carbones.

Tableau VIII-8 : Caractéristiques structurales des asphaltènes extraits de la charge et d'effluents obtenus à différents niveaux de conversion à 430°C. Comparatif entre les caractéristiques des asphaltènes obtenus expérimentalement et après reconstruction moléculaire par méthode SAAH.

Temps de réaction (h)	0:00*		0:00**		0:20		2:00	
X _{asph} (%pds)	0		0		43		79	
X ₅₂₀₊ (%pds)	0		0		39		80	
	Exp	Model.	Exp	Model.	Exp	Model.	Exp	Model.
Masse moléculaire (SEC)								
Mw (g/mol)	5819 =2x2909	5330 =2x2665	2264	2151	1108	1074	623	607
Analyse élémentaire								
C (%pds)	80,6		84,4		82,7		88,8	
H (%pds)	7,7		6,4		5,6		5,5	
N (%pds)	0,7		1,0		0,7		1,2	
S (%pds)	7,7		8,7		7,3		2,4	
rapport H/C	1,1		0,9		0,8		0,7	
C (Nb atomes/molécule)	2*195		159		76		46	
H (Nb atomes/molécule)	2*224		144		62		34	
N (Nb atomes/molécule)	2*1		1		1		1	
S (Nb atomes/molécule)	2*7		6		1		0	
¹³C RMN								
C aro total (%pds)	49,3		65,7		74,1		85,1	
CH (%pds)	9,5		14,1		16,0		31,3	
Cq (%pds)	39,8		51,6		58,1		53,8	
Cqcond (%pds)	18,0		26,1		33,5		29,8	
Cqsub (%pds)	21,8		25,5		24,6		24,0	
C sat total (%pds)	50,7		34,3		25,9		14,9	
Cq (%pds)	0		0		0		0	
CH (%pds)	7,7		4,8		4,5		1,9	
CH ₂ (%pds)	33		24,5		17,2		7,7	
CH ₃ (%pds)	10		5		4,2		5,3	
C aro total (Nb C/molécule)	2*96	2*101	105	106	56	56	39	38
CH (Nb C/molécule)	2*19	2*20	23	23	12	13	14	14
Cq (Nb C/molécule)	2*78	2*81	82	83	44	43	25	24
Cqcond (Nb C/molécule)	2*35	2*36	42	42	25	24	14	16
Cqsub (Nb C/molécule)	2*43	2*45	41	41	19	19	11	8
C sat total (Nb C/molécule)	2*99	2*96	55	56	19	19	7	8
Cq (Nb C/molécule)	2*0,0	2*0	0,0	0	0,0	0,0	0,0	0
CH (Nb C/molécule)	2*15	2*15	8	9	3	3	1	1
CH ₂ (Nb C/molécule)	2*64	2*64	39,0	39	13	13	4	4
CH ₃ (Nb C/molécule)	2*20	2*17	8,0	8	3	3	2	3

* : asphaltènes extrait de la charge avant montée à 430°C

** : asphaltènes extraits de la charge après montée à 430°C

Tableau VIII-9 : Caractéristiques structurales des résines extraites de la charge et de l'effluent obtenu après 20 min de conversion à 430°C. Comparatif entre les caractéristiques des résines obtenues expérimentalement et après reconstruction moléculaire par méthode SAAH.

	0:00*		0:00**		0:20	
	Exp	Model.	Exp	Model.	Exp	Model.
Temps de réaction (h)	0:00*		0:00**		0:20	
X _{asph} (%pds)	0		0		43	
X ₅₂₀₊ (%pds)	0		0		39	
Masse moléculaire (SEC)						
Mw (g/mol)	2162	1912	1187	1074	650	597
Analyse élémentaire						
C (%pds)	79,5		82,1		84,0	
H (%pds)	8,9		8,4		7,8	
N (%pds)	0,5		0,8		0,8	
S (%pds)	6,2		6,4		5,4	
rapport H/C	1,3		1,2		1,1	
C (Nb atomes/molécule)	143		81		46	
H (Nb atomes/molécule)	193		100		51	
N (Nb atomes/molécule)	1		1		0	
S (Nb atomes/molécule)	4		2		1	
¹³C RMN						
C aro total (%pds)	39,8		49,3		59,0	
CH (%pds)	12,5		14,8		19,1	
Cq (%pds)	27,3		34,5		39,9	
Cqcond (%pds)	11,0		16		19,0	
Cqsub (%pds)	16,3		18,5		20,9	
C sat total (%pds)	60,2		50,7			
Cq (%pds)	0		0		0	
CH (%pds)	11,2		9,8		9,2	
CH ₂ (%pds)	39,1		33,0		25,4	
CH ₃ (%pds)	11,9		7,9		6,4	
C aro total (Nb C/molécule)	57	59	40	39	27	25
CH (Nb C/molécule)	18	19	12	12	9	9
Cq (Nb C/molécule)	39	40	28	27	18	16
Cqcond (Nb C/molécule)	16	16	13	12	9	9
Cqsub (Nb C/molécule)	23	24	15	15	9	7
C sat total (Nb C/molécule)	86	86	41	38	19	18
Cq (Nb C/molécule)	0	0	0	0	0	0
CH (Nb C/molécule)	16	16	8	8	4	4
CH ₂ (Nb C/molécule)	56	56	27	24	12	13
CH ₃ (Nb C/molécule)	14	14	6	6	3	3

* : résines extraites de la charge avant montée à 430°C

** : résines extraites de la charge après montée à 430°C

Tableau VIII-10 : Caractéristiques structurales des asphaltènes et résines de la charge après montée à 390°C et après 8h à 390°C. Comparatif entre les caractéristiques des asphaltènes obtenus expérimentalement et après reconstruction moléculaire par méthode SAAH.

Molécule	Asphaltènes				Résines			
	0:00 390°C		8:00 390°C		0:00 390°C		8:00 390°C	
Temps de réaction (h)	0		83		0		83	
Température de réaction	390°C		390°C		390°C		390°C	
X _{asph} (%pds)	0		83		0		83	
X ₅₂₀₊ (%pds)	0		59		0		59	
	Exp	Model.	Exp	Model.	Exp	Model.	Exp	Model.
Masse moléculaire (SEC)								
Mw (g/mol)	2*2090 =4180	2*1894 =3788	1361	1295	1683	1545	791	766
Analyse élémentaire								
C (%pds)	83,4		88,8		82,9		88	
H (%pds)	7,2		6,3		8,9		8,8	
N (%pds)	0,9		0,9		0,8		1,3	
S (%pds)	8,3		3,1		6,8		0	
rapport H/C	1,0		0,85		1,3		1,3	
C (Nb atomes/molécule)	2*145		101		116		58	
H (Nb atomes/molécule)	2*150		86		150		70	
N (Nb atomes/molécule)	2*1		1		1		1	
S (Nb atomes/molécule)	2*5		1		4		0	
¹³C RMN								
C aro total (%pds)	55,6		72,4		42,5		53,4	
CH (%pds)	9,6		17,7		9,8		19,3	
Cq (%pds)	46,0		54,7		32,7		34,1	
Cqcond (%pds)	24,4		30,6		16,3		15,1	
Cqsub (%pds)	21,6		24,1		16,4		19,0	
C sat total (%pds)	44,4		27,5		57,5		46,6	
Cq (%pds)	0		0		0		0	
CH (%pds)	6,1		3,6		10,4		8,4	
CH ₂ (%pds)	32,8		17,2		39,1		29,6	
CH ₃ (%pds)	5,5		6,7		8,0		8,6	
C aro total (Nb C/molécule)	81	83	73	73	49	50	31	31
CH (Nb C/molécule)	14	15	18	18	11	13	11	12
Cq (Nb C/molécule)	67	68	55	55	38	37	20	19
Cqcond (Nb C/moléc.)	35	36	31	32	19	18	9	8
Cqsub (Nb C/moléc.)	31	32	24	23	19	19	11	11
C sat total (Nb C/molécule)	64	65	28	28	67	67	27	26
Cq (Nb C/molécule)	0	0	0	0	0	0	0	0
CH (Nb C/molécule)	9	10	4	4	12	12	5	5
CH ₂ (Nb C/molécule)	48	48	17	17	45	45	17	17
CH ₃ (Nb C/molécule)	8	8	7	7	9	9	8	6

Tableau VIII-11 : Comparatif des caractéristiques structurales des asphatlènes résiduels et à iso conversion, obtenus en régime thermique et en régime catalytique ; valeurs expérimentales et après reconstruction moléculaire par la méthode SAAH.

Temps de réaction (h)	2:00		8:00	
	Température de réaction		Température de réaction	
X _{asph} (%pds)	79		83	
X _{520°C+} (%pds)	0		29	
	Exp	Model.	Exp	Model.
Masse moléculaire (SEC)				
Mw (g/mol)	623	608	1361	1293
Analyse élémentaire				
C (%pds)	88,8		88,8	
H (%pds)	5,5		6,32	
N (%pds)	1,19		0,87	
S (%pds)	2,42		3,15	
rapport H/C	0,73		0,86	
C (Nb atomes/molécule)	46		101	
H (Nb atomes/molécule)	34		86	
N (Nb atomes/molécule)	1		1	
S (Nb atomes/molécule)	0		1	
¹³C RMN				
C aro total (%pds)	85,1		72,4	
CH (%pds)	31,3		17,7	
Cq (%pds)	53,8		54,7	
Cqcond (%pds)	29,8		30,6	
Cqsub (%pds)	24,0		24,1	
C sat total (%pds)	14,9		27,5	
Cq (%pds)	0		0	
CH (%pds)	1,9		3,6	
CH ₂ (%pds)	7,7		17,2	
CH ₃ (%pds)	5,3		6,7	
C aro total (Nb C/molécule)	39	42	73	72
CH (Nb C/molécule)	14	18	18	18
Cq (Nb C/molécule)	25	24	55	55
Cqcond (Nb C/molécule)	14	16	31	32
Cqsub (Nb C/molécule)	11	8	24	22
C sat total (Nb C/molécule)	7	9	28	28
Cq (Nb C/molécule)	0	0	0	0
CH (Nb C/molécule)	1	1	4	4
CH ₂ (Nb C/molécule)	4	4	17	17
CH ₃ (Nb C/molécule)	2	3	7	7

Annexe 7 : Analyse des gaz (non condensés à 100°C)

Le Tableau VIII-12 et la Figure VIII-19 présentent l'analyse détaillée de la phase gaz entre un test en régime thermique et un test en régime catalytique. Les analyses montrent peu de différence dans la distribution entre le régime thermique et catalytique.

Tableau VIII-12 : Comparatif de la composition de la phase gaz entre un test en régime catalytique (390°C, 8 h) et un test en régime thermique (430°C, 2 h).

Gaz (%massique)	Température (°C)	
	430	390
Methane	25,81	26,83
Ethane	19,11	18,26
Ethylene	0,01	0
Propane	22,12	21,06
Propylene	0,1	0,02
Isobutane	4,43	4,39
Butane	12,32	12,43
Trans2butene	0,04	0,01
N butene	0,04	0,01
Isobutène	0,04	0,01
Cis 2 butène	0,03	0,01
Inconnu	0,01	0,01
Inconnu	0,3	0,25
Isopentane	4,12	4,45
Pentane	6	6,03
3 Me 1Butene	0	0
Trans 2 Pentene	0,03	0,01
Cis 2 Pentene	0,03	0,01
1 pentene	0,02	0
2 Me 1 Butene	0,02	0
2 Me 2 Butene	0,02	0
Inconnu	0,63	0,54
Inconnu	0,16	0,34
Inconnu	0,15	0,21
Inconnu	1,53	1,89
Inconnu	0,7	0,81
Inconnu	2,25	2,46

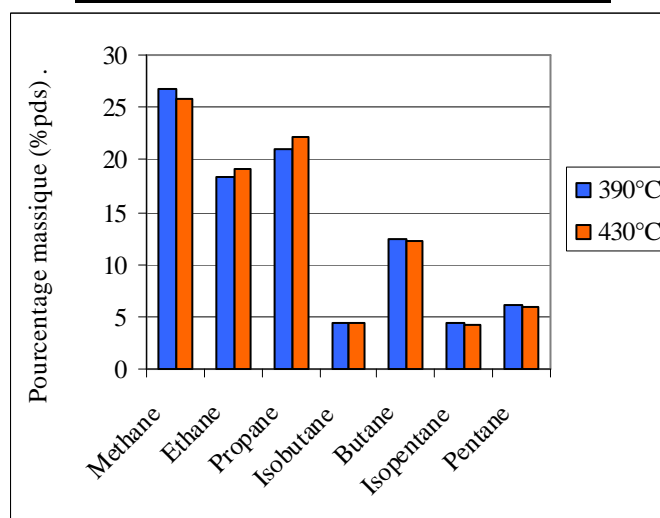


Figure VIII-19 : Comparatif de la composition des principaux gaz obtenus à 430° et 390°C avec F-NiMo

Annexe 8 : Détermination du taux de recouvrement de la surface catalytique par le coke

Cette méthode est tirée des travaux de thèse de Gualda [10]. Pour déterminer le taux de recouvrement de la surface par une monocouche de molécule de coke, le coke est représenté comme une accumulation de molécules de pyrène. L'estimation des dimensions d'une molécule de pyrène peut être effectuée en faisant les hypothèses suivantes :

- la longueur de la liaison C-C est égale à 1,4 Å, celle de la liaison C-H à 1,1 Å
- le diamètre de l'atome d'hydrogène est de 0,3 Å

Cela conduit à la représentation d'une molécule de pyrène comme un rectangle de 61 Å contenant 16 atomes de carbones, soit 26,2 C/nm² (Figure VIII-20).

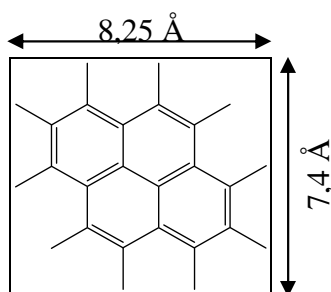


Figure VIII-20 : Estimation des dimensions d'une molécule de pyrène

Pour comparer la densité des atomes de carbones présents sur la surface catalytique à la densité des sites actifs, les hypothèses simplificatrices suivantes sont faites :

- le catalyseur neuf à l'état oxyde contient 6,6%pds de Mo pour une surface spécifique de 305 m²/g, soit une densité surfacique d'atomes de molybdène de 1,36 Mo/nm².
- En prenant pour hypothèse que la dimension des feuillets de MoS₂ est voisine de 33 Å [22] et en assimilant les feuillets à des hexagones réguliers vus par la tranche (modèle de Kasztelan [23]), on peut calculer le nombre de d'atomes de Mo présents sur le coté d'un hexagone

$$n = 33 / (3,2 \times 2) = 5,1 \text{ où } 3,2 \text{ Å est l'espacement entre 2 atomes de soufre.}$$

Le nombre d'atomes de Mo présents dans un plan du feuillet hexagonal régulier est donné par la relation $M = 3n^2 - 3n + 1 = 63$ Mo par feuillet. La densité d'une monocouche de feuillets de sulfure de molybdène est donc de $1,36 / 63 = 0,021$ feuillet par nm². Le nombre de molybdène de bord, constituant potentiellement un site catalytique est $6n - 6 = 25$ Mo/feuillet, soit **0,5 site Mo/nm²**. En ce qui concerne les sites acides du support réalisant l'isomérisation, on prendra comme estimation de la densité la valeur de **4 sites OH /nm²** est une valeur moyenne extraite des références [24,25].

Références Bibliographiques des annexes

- 1 Marques, J., Thèse de doctorat, Hydrocraquage catalytique des asphaltènes pour l'hydrotraitement des résidus en lit fixe, Université de Poitiers, 2008.
- 2 X. Ma, K. Sakanishi and I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (1994) 218.
- 3 M. Breysse, G. Djega-Mariadassou, S. Pessayre, C. Geantet, M. Vrinat, G. Perot and M. Lemaire, *Catalysis Today*, 84 (2003) 129.
- 4 J. Ancheyta-Juarez, S.K. Maity, G. Betancourt-Rivera, G. Centeno-Nolasco, P. Rayo-Mayoral and M. Gomez-Perez, *Applied Catalysis A: General*, 216 (2001) 195.
- 5 S. Kobayashi, S. Kushiyama, R. Aizawa, Y. Koinuma, K. Inoue, Y. Shimizu and K. Egi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1987) 2245.
- 6 Y.W. Chen and W.C. Hsu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 2526.
- 7 J. Ancheyta, G. Betancourt, G. Marroquin, G. Centeno, L.G. Cataneda, F. Alonso, J.A. Munoz, M.T. Gomez and P. Rayo, *Applied Catalysis A: General*, 233 (2002) 159.
- 8 J. Ancheyta, G. Centeno, F. Trejo and G. Marroquin, *Energy Fuels*, 17 (2003) 1233.
- 9 J. Ancheyta, F. Trejo and M.S. Rana. Changes in Asphaltenes during Hydrotreating. In: *Asphaltenes Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oil* ; J.G.Speight (Eds) ; CRC Press : London, 2010 ; Chapitre 3.
- 10 Gualda, G., Thèse de doctorat, Désactivation par cokage des catalyseurs d'hydrotraitements de résidus pétroliers, Université Pierre et Marie Curie, 1990.
- 11 J. Ancheyta, G. Centeno, F. Trejo, G. Marroquin, J.A. Garcia, E. Tenorio and A. Torres, *Energy Fuels*, 16 (2002) 1121.
- 12 S. Mitra-Kirtley, O.C. Mullins, J. Van Elp, S.J. George, J. Chen and S.P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 252.
- 13 Ferreira, C., Thèse de doctorat., Modélisation de l'hydrotraitement de résidus pétroliers en lit fixe Etude de la réactivité de charges, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2009.
- 14 Rapport interne IFP, Ref. 60632.
- 15 J. Ancheyta, F. Trejo and M.S. Rana. Hydroprocessing of Heavy Oils. In: *Asphaltenes Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oil* ; J.G.Speight (Eds) ; CRC Press : London, 2010 ; Chapitre 2, p.91.
- 16 M.S. Rana, J. Ancheyta, S.K. Maity and P. Rayo, *Petroleum Science and Technology*, 25 (2007) 201.
- 17 M.S. Rana, J. Ancheyta and P. Rayo, *Catalysis Today*, 109 (2005) 24.
- 18 M.S. Rana, E.M.R. Capitaine, C. Leyva and J. Ancheyta, *Fuel*, 86 (2007) 1254.
- 19 C. Leyva, M.S. Rana, F. Trejo and J. Ancheyta, *Catal. Today*, 141 (2009) 168.
- 20 H. Seki and F. Kumata, *Energy Fuels*, 14 (2000) 980.
- 21 S. Sato, *Sekiyu Gakkaishi*, 40 (1997) 46.
- 22 A.D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume and P. Raybaud, *Catal. Today*, 130 (2008) 149.
- 23 S. Kasztelan, *Langmuir*, 6 (1990) 590.
- 24 J. Hietala, A. Root and P. Knuutila, *Journal of Catalysis*, 150 (1994) 46.
- 25 W.S. Millman, M. Crespin, A.C. Cirillo, S. Abdo and W. Keith Hall, *Journal of Catalysis*, 60 (1979) 404.

Résumé

Ce travail porte sur la compréhension du phénomène d'instabilité qui se produit dans le procédé d'hydroconversion des résidus sous vide (RSV). Au delà de 60% de conversion du RSV, l'instabilité se manifeste par un dépôt solide d'hydrocarbures lourds dans les unités industrielles de conversion des résidus, ce qui empêche d'atteindre un niveau de conversion du RSV plus élevé. L'objectif de cette thèse consiste à mieux comprendre l'influence du catalyseur utilisé dans le procédé d'hydroconversion sur l'apparition du phénomène d'instabilité.

Des catalyseurs dopés au fluor et sodium ont été préparés par ajout de dopants à la surface d'un catalyseur NiMo/Al₂O₃ de référence. Après leur caractérisation, les catalyseurs ont été testés sur charge réelle RSV en réacteur autoclave. Les tests catalytiques ont été réalisés à haute température dans les conditions industrielles (430°C) et à plus basse température (390°C), afin de favoriser les réactions catalytiques par rapport aux réactions thermiques.

Les tests catalytiques réalisés à 390 et 430°C montrent une teneur en sédiments deux fois moins importante avec le catalyseur F-NiMo, ce qui est expliqué par une amélioration de la conversion des asphaltènes. Celle-ci est expliquée par l'amélioration des réactions d'hydrogénation et de l'acidité, et par une meilleure résistance au cokage à 390°C. L'effet de la température sur la stabilité a également été étudié. Les résultats démontrent que la teneur en sédiments des effluents est deux fois supérieure pour les tests réalisés à 430°C par rapport aux tests réalisés à 390°C. Cet accroissement de l'instabilité est attribué à un caractère plus aromatique et condensé des molécules qui précipitent (asphaltènes), qui ont en conséquence une tendance accrue à s'agréger, et par la désalkylation des molécules qui stabilisent (résines).

Mots clés : *Hydroconversion, Résidu sous vide, catalyseur, fluor, sodium, hydrogénation, acidité, stabilité, structure, asphaltènes, résines, maltènes.*

Abstract

This work focuses on the instability phenomena occurring during vacuum residue hydroconversion. At high level of residue conversion, carbonaceous sediments (sediments) are formed and have detrimental effects on the industrial units during the hydroprocessing operations. The aim of this work is investigate the influence of the catalyst used in hydroconversion process on the sediments formation.

Modified catalysts have been prepared by sodium and fluorine deposition on a NiMo/Al₂O₃ reference catalyst. After having been characterized, the catalysts have been tested in a perfectly stirred batch reactor. Catalytic tests have been performed at high temperature (430°C) in industrial conditions and at lower temperature (390°C) in order to favor catalytic reactions rather thermic reactions.

The catalytic tests at the two temperatures show that the amount of sediments is two times lower with F-NiMo catalyst. This is explained by the improvement of asphaltenes conversion due to an increase of catalyst acidity and hydrogenation reactions. At 390°C, coking with F-NiMo catalyst is reduced so that porous volume is higher. The temperature effect on effluents stability has also been studied. Results show that the amount of sediments is twice lower at 390°C for a same catalyst. The increase of instability at 430°C is attributed to more condensed and aromatic asphaltenes and resins dealkylation which increase self-aggregation tendency of asphaltenes.

Keywords : *Hydroconversion, vacuum residue, catalyst, fluorine, sodium, hydrogenation, acidity, stability, structure, asphaltenes, resins, maltenes.*