

MODÉLISATION CINÉTIQUE

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

1. Présentation des modèles cinétiques

1.1. Abréviations utilisées

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

Tableau 5-1. Symboles utilisés pour les sites actifs

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

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

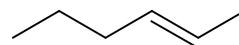
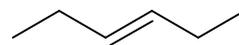
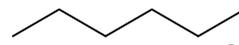
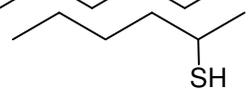
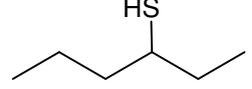
O_1	:	hexène-1	
$O_2(c \text{ ou } t)$:	hexène-2 (cis ou trans)	
$O_3(c \text{ ou } t)$:	hexène-3 (cis ou trans)	
O	:	regroupement des hexènes	
A	:	hexane	
T_1	:	hexanethiol-1	
T_2	:	hexanethiol-2	
T_3	:	hexanethiol-3	
T	:	regroupement des hexanethiols	

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

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

1.2. Hypothèses et simplifications utilisées

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

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

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

1.3. Domaine de validité des modèles proposés

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

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

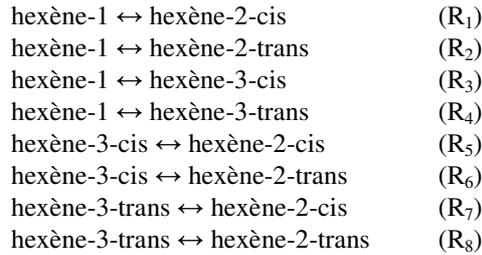
Les expériences réalisées en présence de BT, de 2,3MBN2, de pyridine, de pipéridine et de monoxyde de carbone ont été exclues de la base de calibration et l'impact de ces composés n'est donc pas pris en compte par ces modèles.

2. Équilibres thermodynamiques

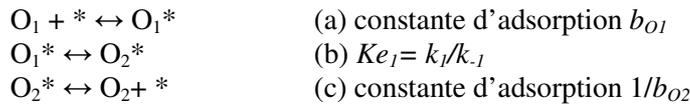
Dans les chapitres 3 et 4, il a été constaté que les oléfines et les thiols étaient systématiquement à l'équilibre thermodynamique. Cette information permet de simplifier le nombre de paramètres à optimiser dans les différents modèles. Les équilibres thermodynamiques développés dans les deux prochains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

2.1. Réaction d'isomérisation des oléfines

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



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



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

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

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

De même on obtient pour les réactions R₂ à R₈:

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

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

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

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

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

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

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

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

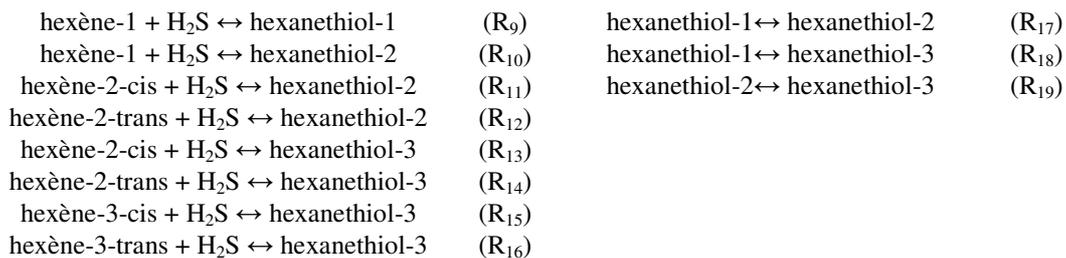
Les oléfines étant à l'équilibre thermodynamique, les valeurs des constantes k_i ne seront pas estimées par les modèles mais fixées de manière arbitraire à une valeur très élevée, comparées à celles d'HDS et d'HYD.

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

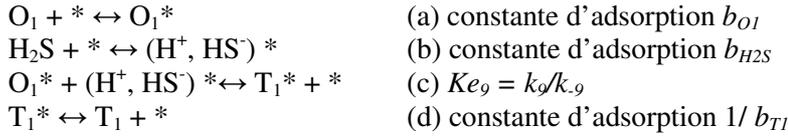
compte l'écart par rapport à une phase gaz idéale (i représentant les espèces impliquées dans l'équilibre, n_i étant égal à 1 pour un réactif et -1 pour un produit) .

2.2. Réaction de recombinaison

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



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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

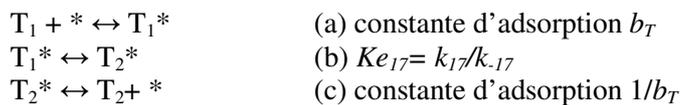
On notera la vitesse de recombinaison globale r_{RSH} définie comme la somme: $r_{RSH} = \sum_{j=9}^{16} r_j$

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

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

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

La réaction d'isomérisation des hexanethiols peut se décomposer tout comme la réaction d'isomérisation des hexènes. Prenons l'exemple de la réaction R_{17} :



La vitesse de la réaction R_{17} s'écrit selon l'expression suivante:

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

De même on obtient pour les réactions R_{18} et R_{19}

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

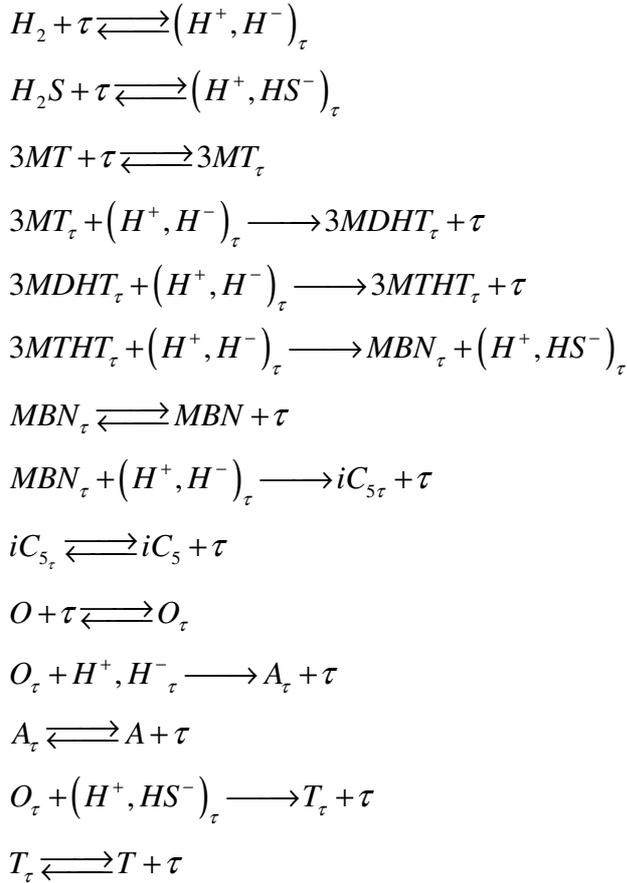
3. Schéma cinétique du modèle monosite

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

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

3.1. Schéma réactionnel du modèle monosite

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



3.2. Bilan de population de sites

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

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

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

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

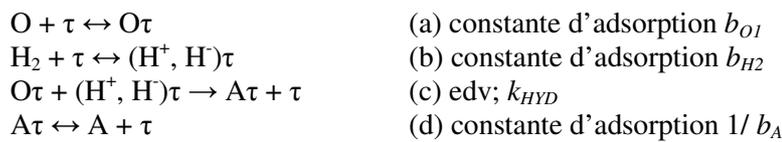
$$\text{soit } \theta_{\tau} = \frac{1}{1 + D_{\tau}}$$

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

3.3. Équations cinétiques du modèle monosite

3.3.1. Réaction d'hydrogénation des oléfines

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

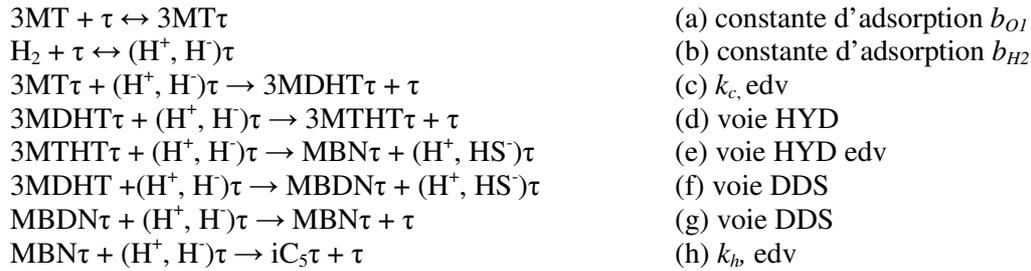


L'étape déterminant la vitesse réactionnelle (edv) est supposée être l'addition de l'hydrogène sous forme dissocié sur la molécule d'hexène adsorbée à la surface du site catalytique. La vitesse de réaction d'hydrogénation peut s'écrire selon l'équation:

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

3.3.2. Réaction de désulfuration

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



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

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

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

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

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

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

3.3.3. Système d'équations différentielles à résoudre

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

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

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

4. Schéma cinétique du modèle bisite

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

4.1. Schéma réactionnel du modèle bisite

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

Schéma réactionnel du site σ :

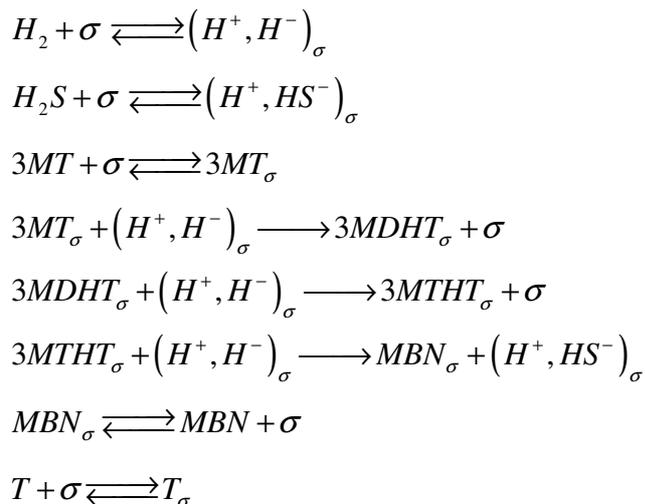
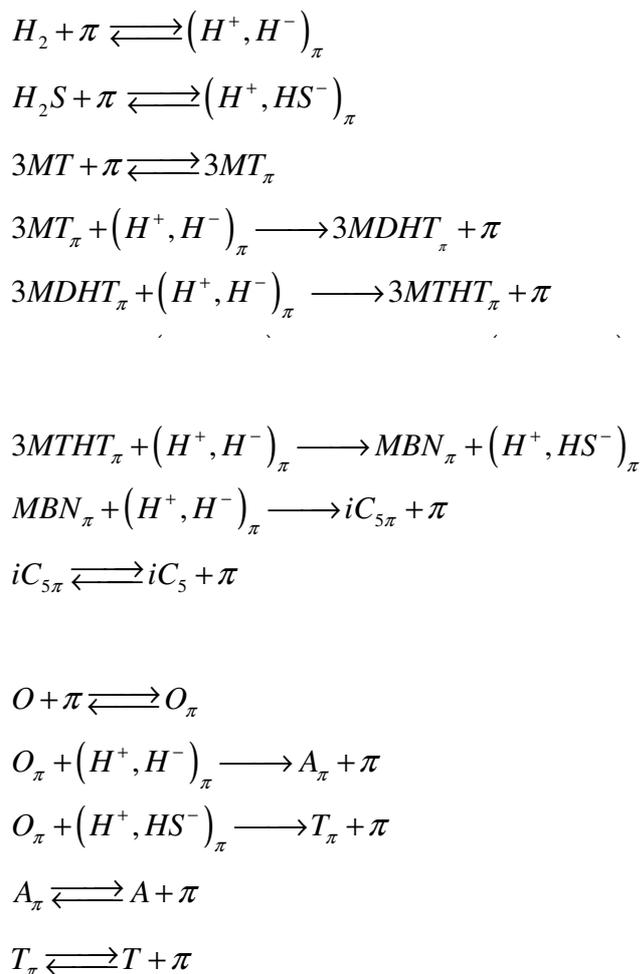


Schéma réactionnel du site π :



4.2. Bilan de population des sites

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

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

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

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

avec

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

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

4.3. Équations cinétiques du modèle bisite

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

4.3.1. Site π

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

4.3.1.1. Réaction d'hydrogénation

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

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

4.3.1.2. Réaction de désulfuration

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

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

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

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

4.3.2. Site σ

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

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

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

4.3.3. Système d'équations différentielles à résoudre

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

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

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

5. Estimation des paramètres

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

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

où: χ^2 est la fonction objectif

n est le nombre de points expérimentaux disponibles

m est le nombre d'observables par point expérimental

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

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

a_j est le poids de la réponse

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

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

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

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

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

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

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

6. Résultats des modèles cinétiques testés

6.1. Résultats du modèle monosite

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

Tableau 5-8: Paramètres estimés pour le modèle monosite

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

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

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

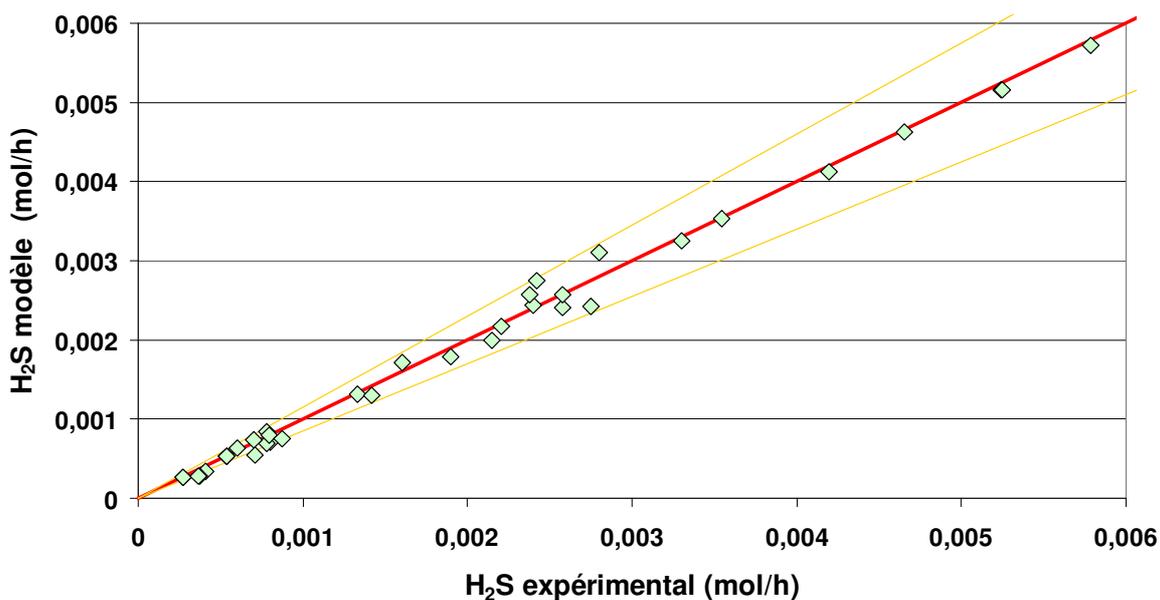


Figure 5-1: Diagramme de parité de l'hydrogène sulfuré en sortie de réacteur (modèle monosite vs. expérimentation)

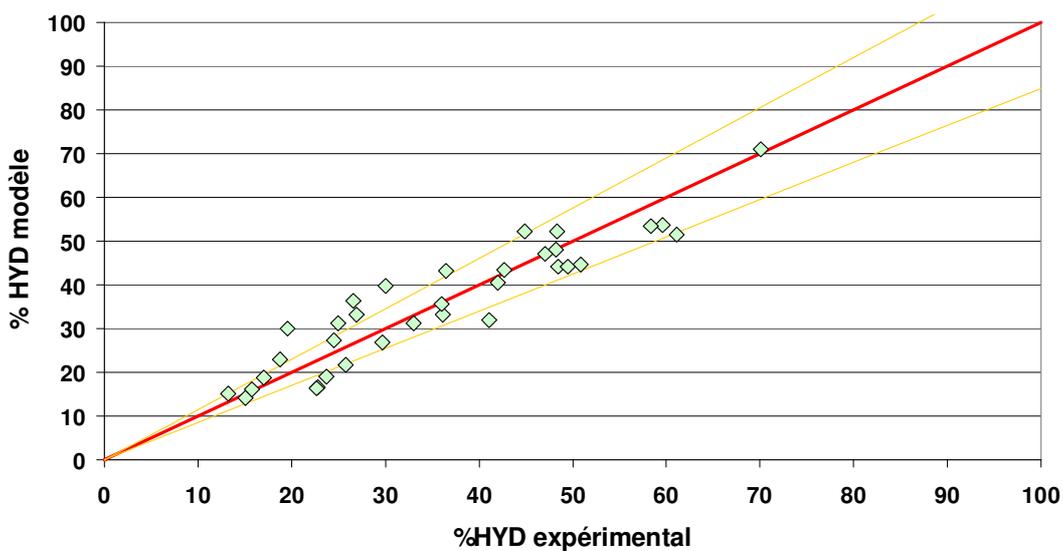


Figure 5-2: Diagramme de parité de la conversion en hydrogénation (modèle monosite vs. expérimentation)

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

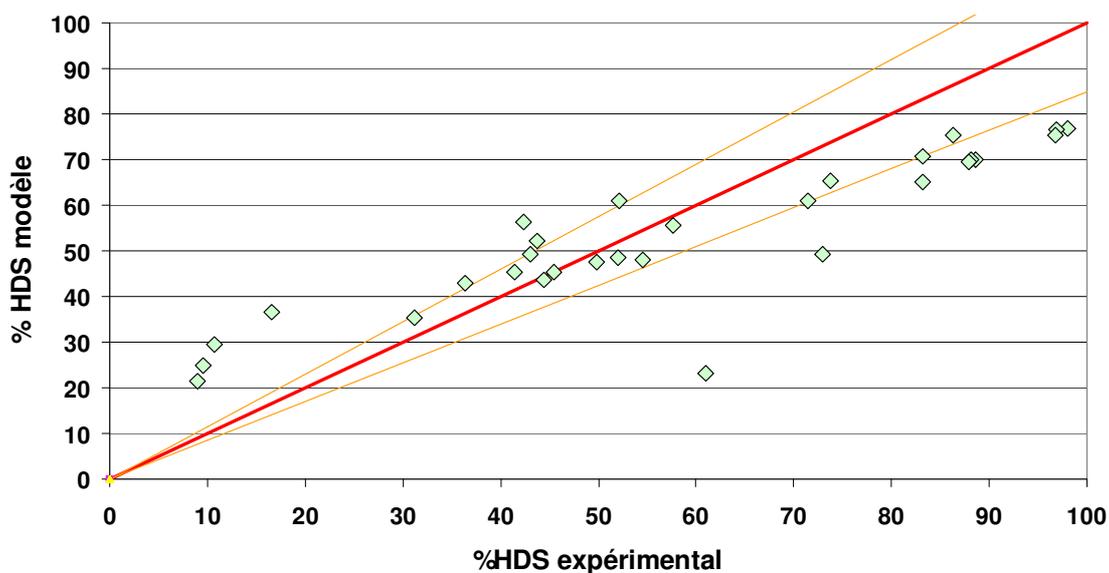


Figure 5-3: Diagramme de parité de la conversion en hydrodésulfuration (modèle monosite vs. expérimentation)

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

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

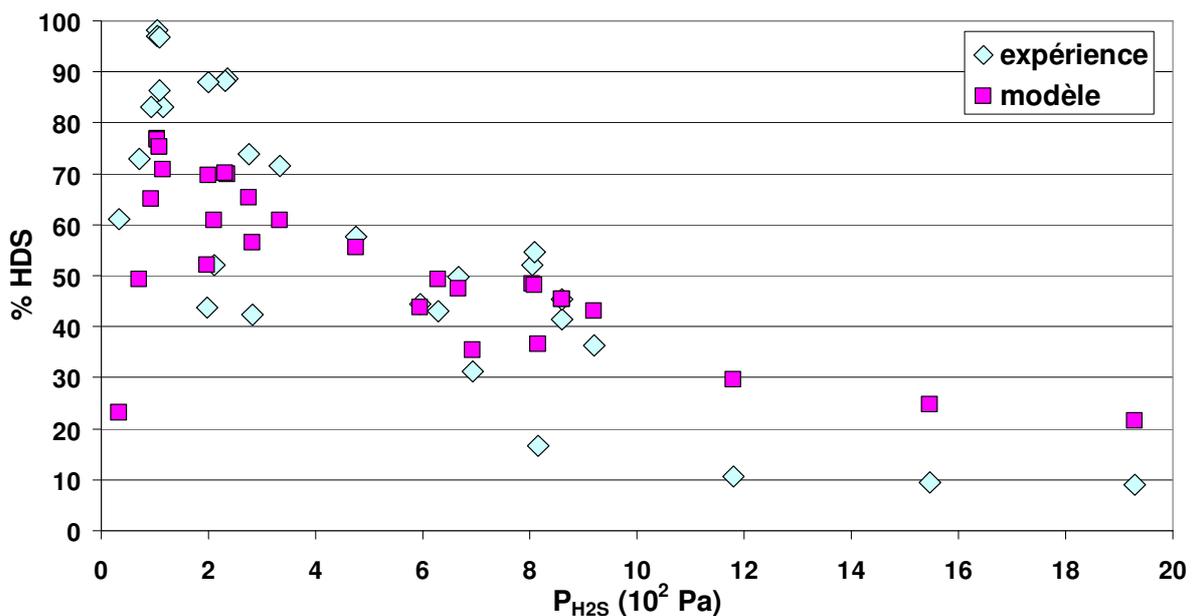


Figure 5-4: Évolution de la conversion en hydrodésulfuration en fonction de la pression partielle en hydrogène sulfuré

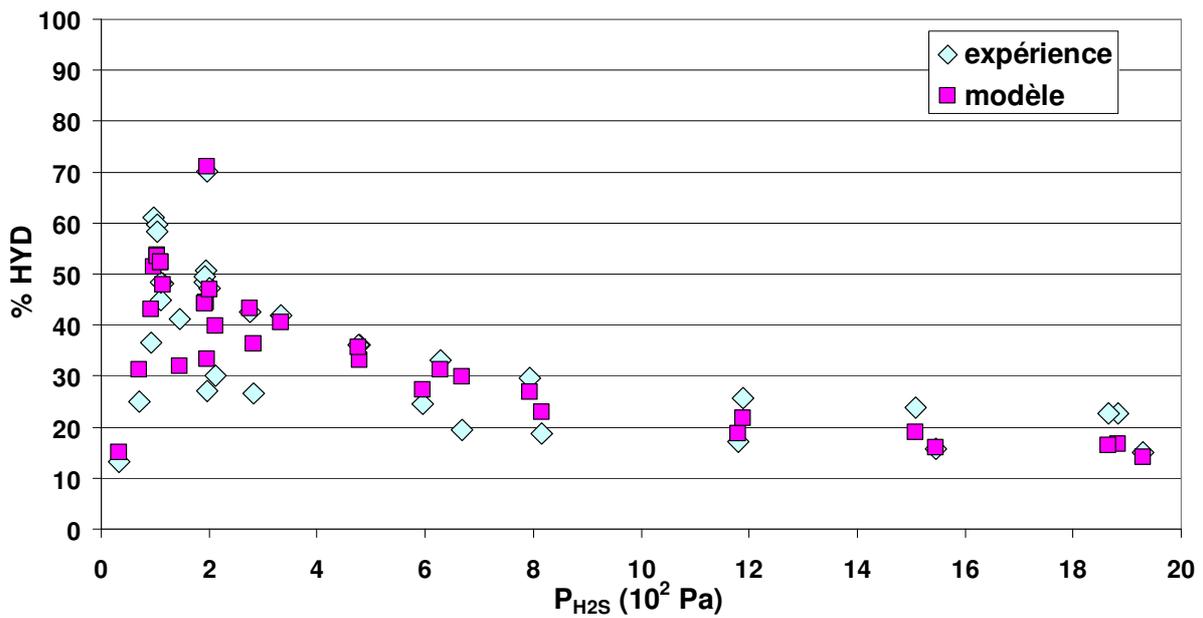


Figure 5-5: Évolution de la conversion en hydrogénation en fonction de la pression partielle en hydrogène sulfuré

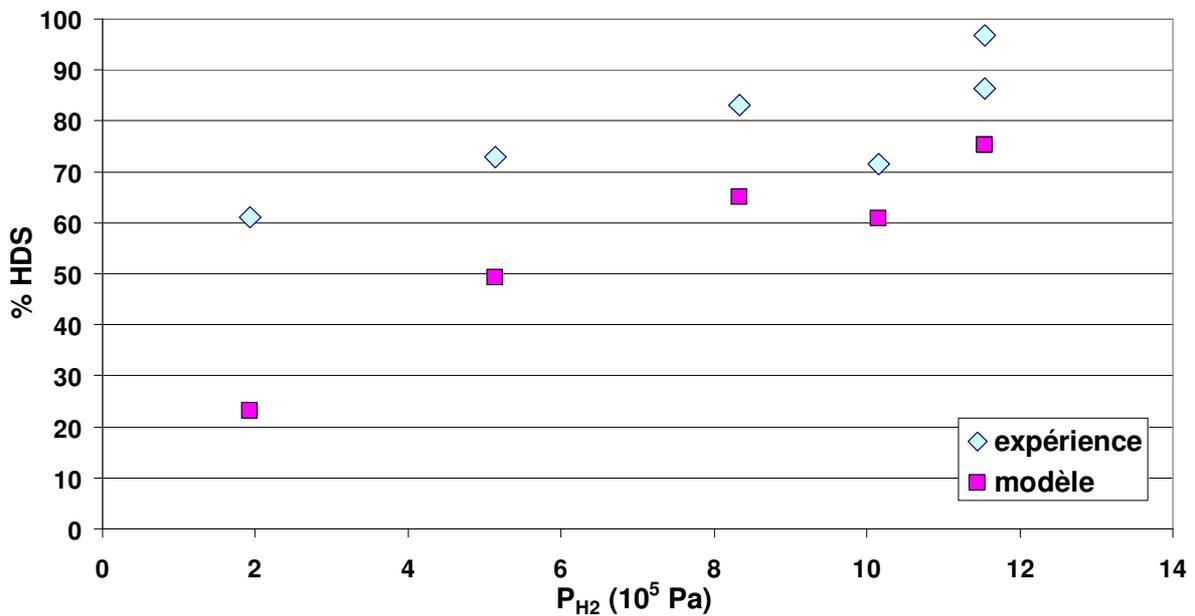


Figure 5-6: Évolution de la conversion en hydrodésulfuration en fonction de la pression partielle en hydrogène

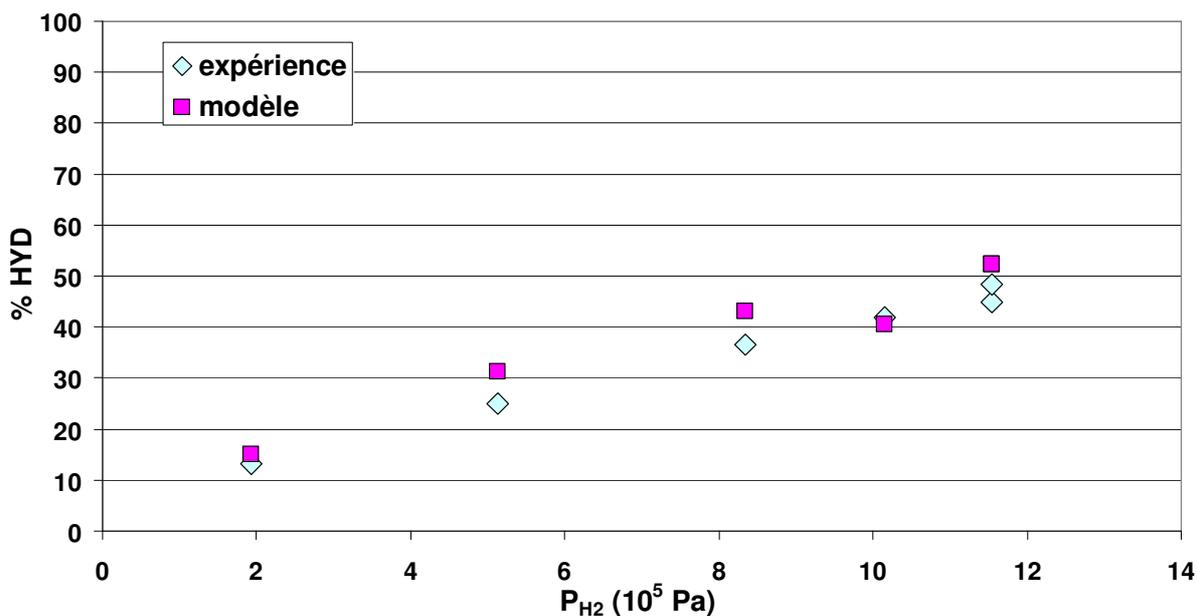


Figure 5-7: Évolution de la conversion en hydrogénation en fonction de la pression partielle en hydrogène

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

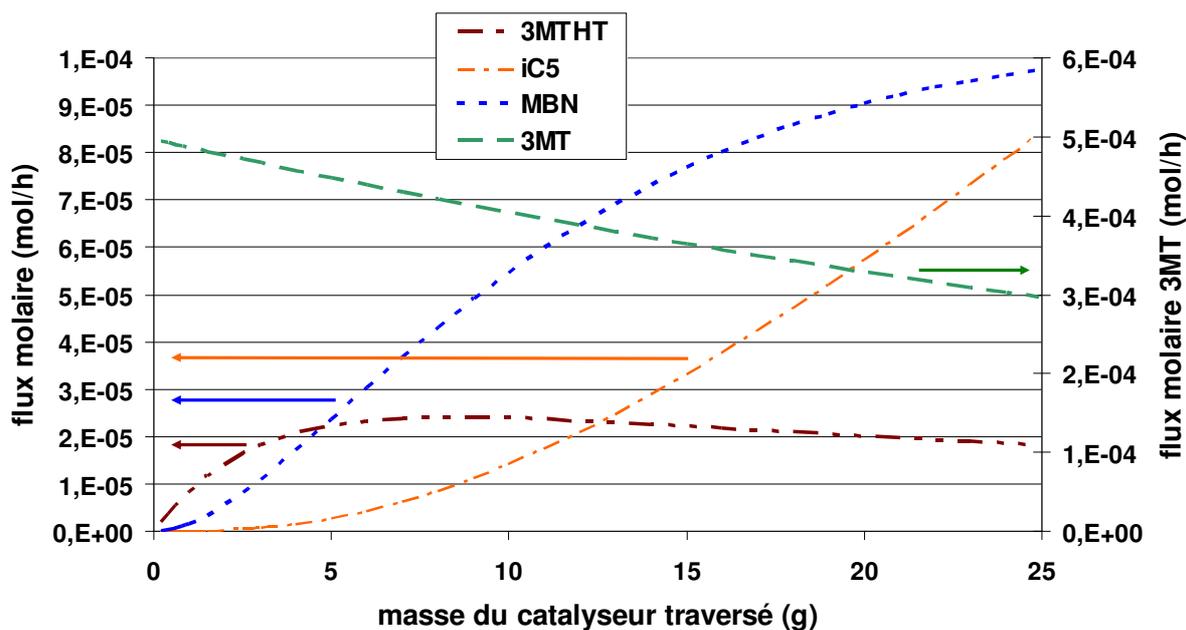


Figure 5-8: Simulation, à l'aide du modèle monosite, de l'évolution des espèces impliquées dans la désulfuration du 3MT en fonction de la masse de catalyseur traversé

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

6.2. Résultats du modèle bisite

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

Tableau 5-9: Paramètres estimés pour le modèle bisite

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

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

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

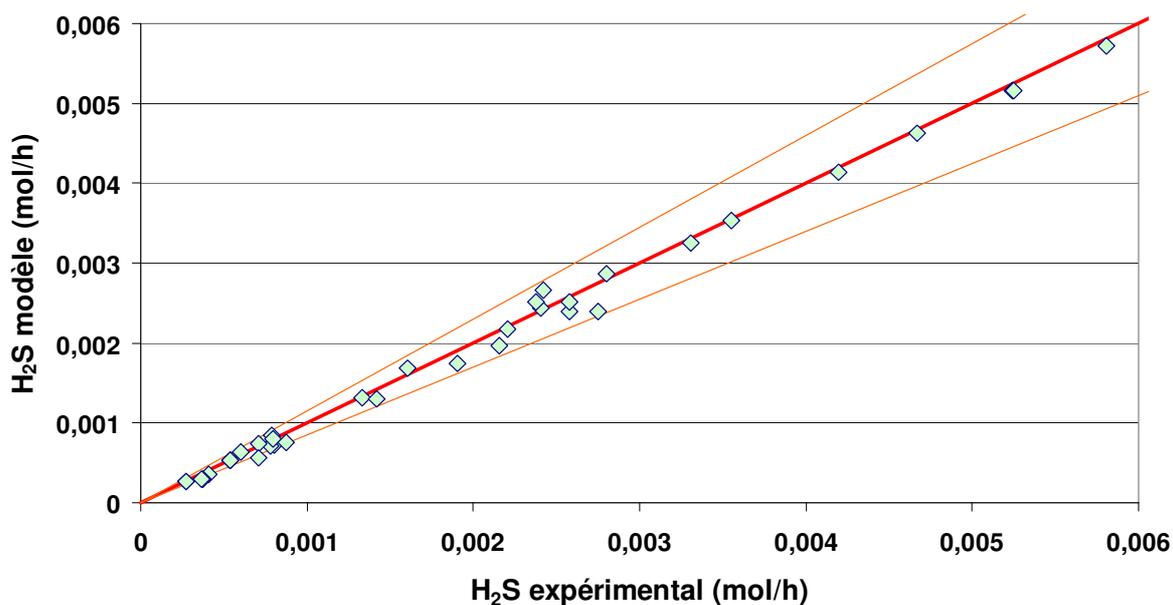


Figure 5-9: Diagramme de parité de l'hydrogène sulfuré en sortie de réacteur (modèle bisite vs. expérimentation)

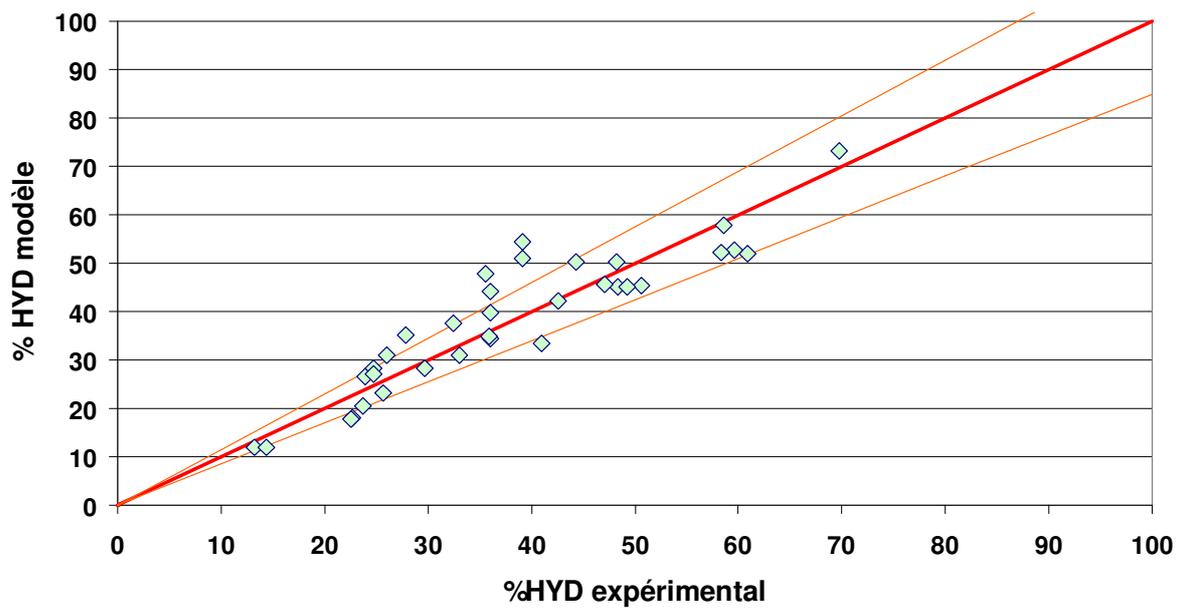


Figure 5-10 : Diagramme de parité de la conversion en hydrogénation (modèle bisite vs. expérimentation)

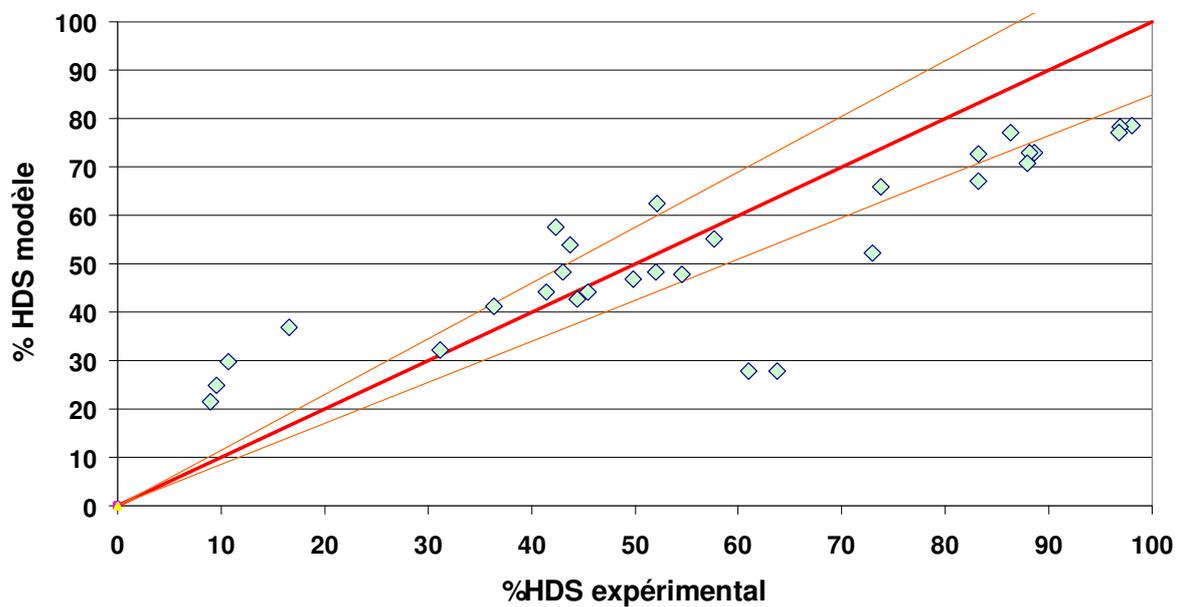


Figure 5-11: Diagramme de parité de la conversion en hydrodésulfuration (modèle bisite vs. expérimentation)

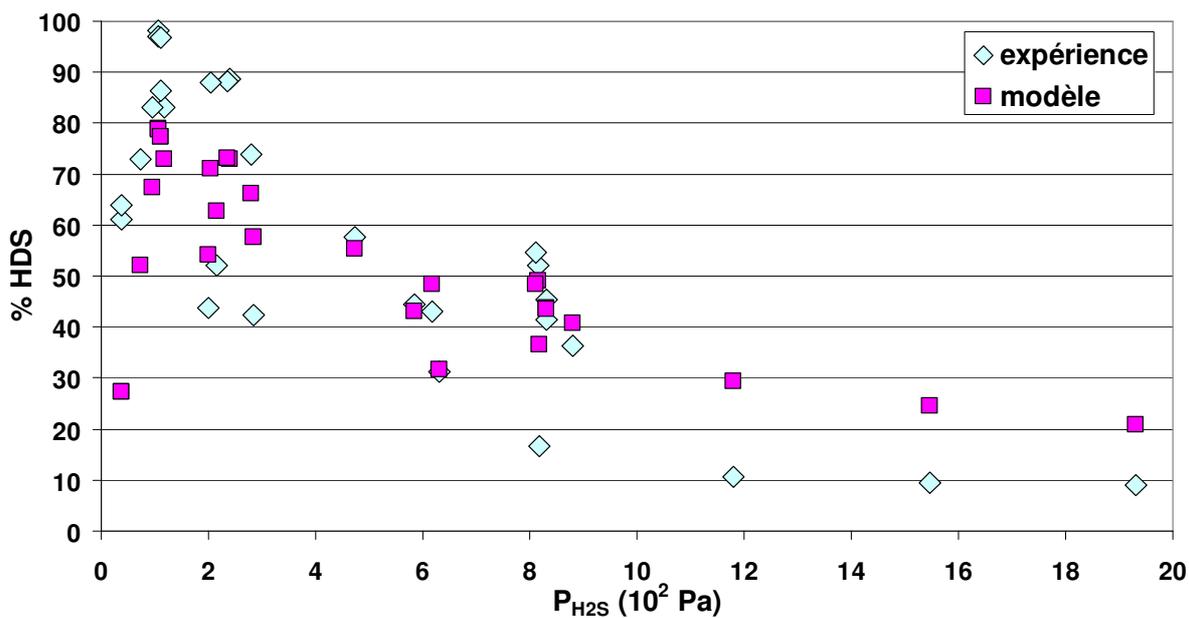


Figure 5-12: Évolution de la conversion en hydrodésulfuration en fonction de la pression partielle en hydrogène sulfuré

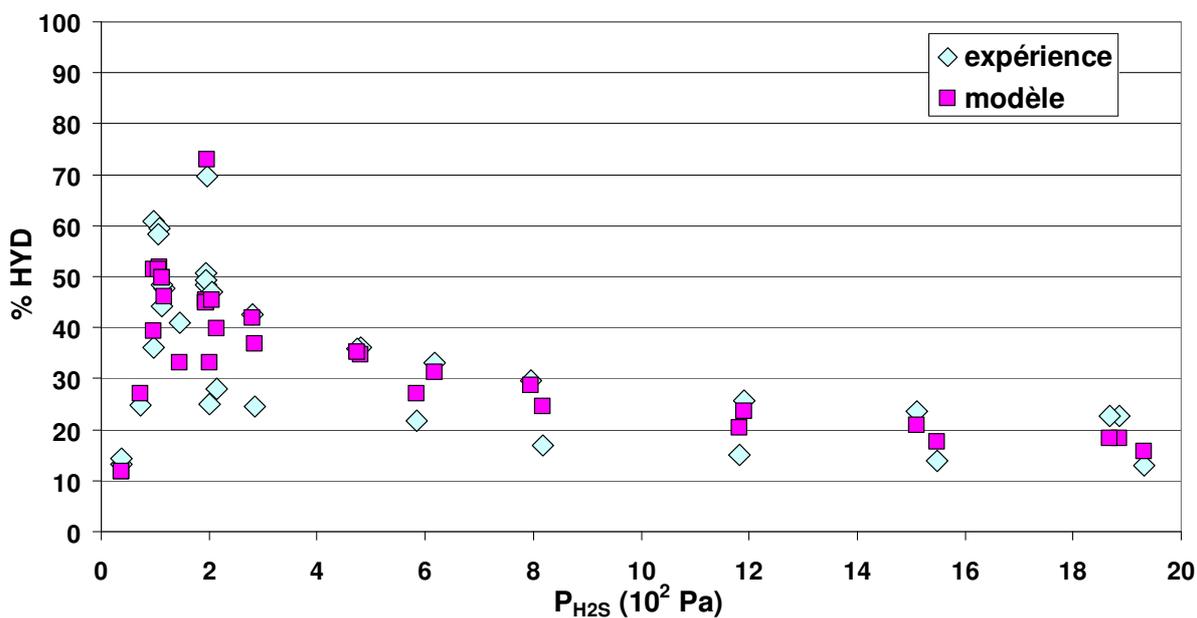


Figure 5-13: Évolution de la conversion en hydrogénation en fonction de la pression partielle en hydrogène sulfuré

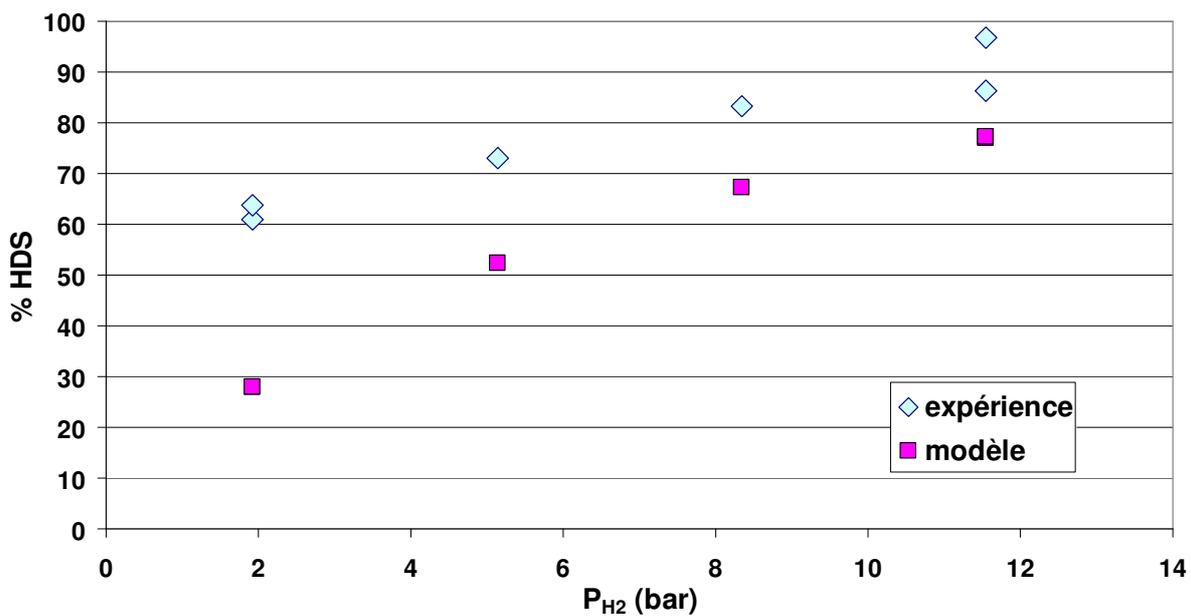


Figure 5-14: Évolution de la conversion en hydrodésulfuration en fonction de la pression partielle en hydrogène

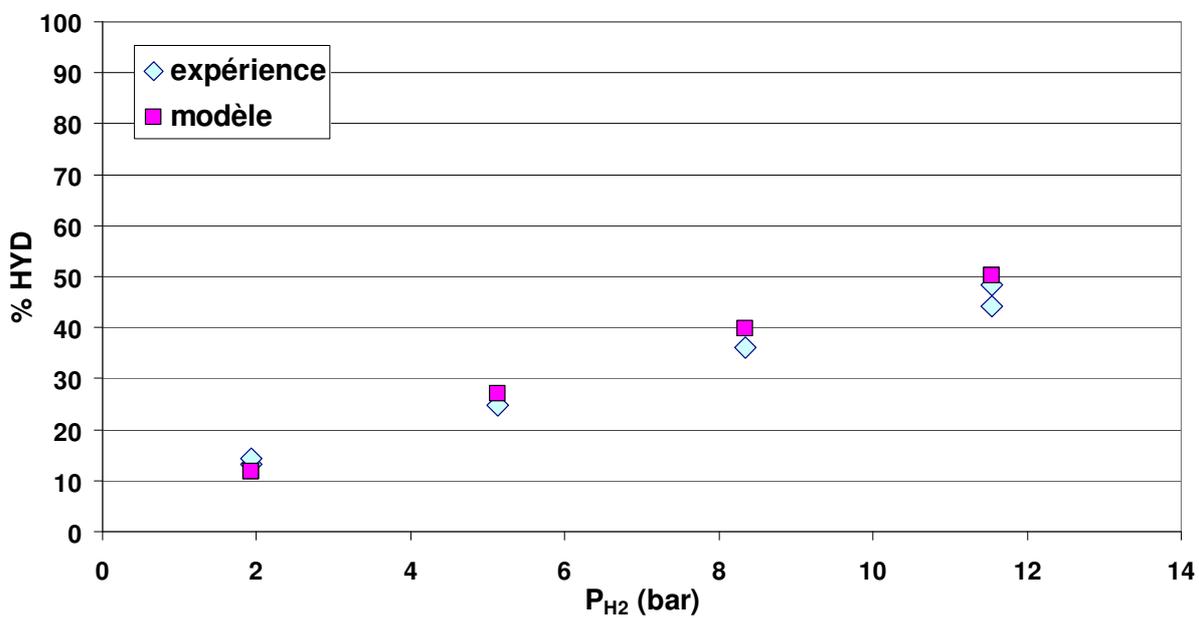


Figure 5-15: Évolution de la conversion en hydrogénation en fonction de la pression partielle en hydrogène

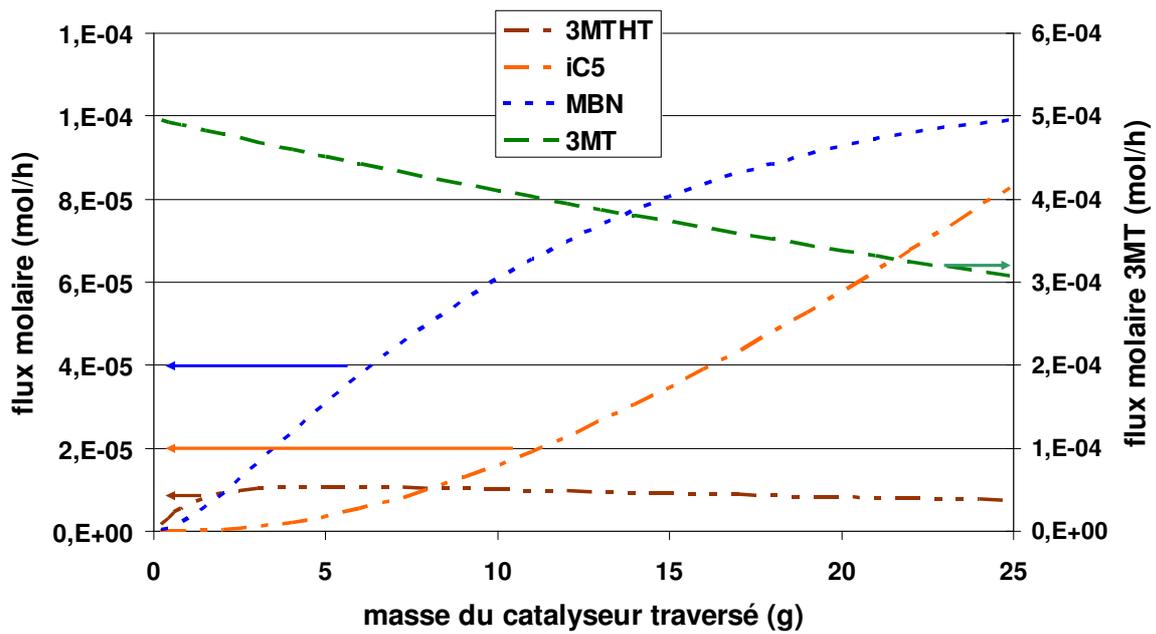


Figure 5-16 : Simulation, à l'aide du modèle bisite, de l'évolution des espèces impliquées dans la désulfuration du 3MT en fonction de la masse de catalyseur traversé

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

Conclusions

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

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

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