

DIFFUSION SANS
ADSORPTION DANS LES ALUMINES

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

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

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

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

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

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

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

III.1 MISE AU POINT DES EXPÉRIENCES DE CHROMATOGRAPHIE INVERSE

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

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

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

III.1.1 HYDROCARBURES SATURÉS DANS LES ALUMINES

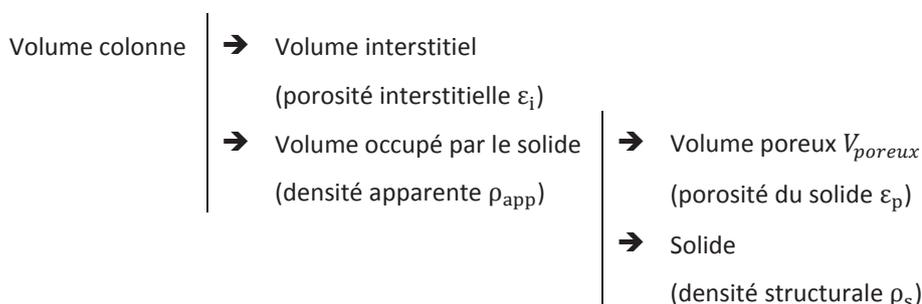
III.1.1.1 ÉVALUATION DES VOLUMES POREUX DANS LES COLONNES

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

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

Équation III.1 : Quantités de matière adsorbées

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



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

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

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

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

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

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

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

III.1.1.2 ÉVALUATION DES QUANTITÉS ADSORBÉES

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

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

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

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

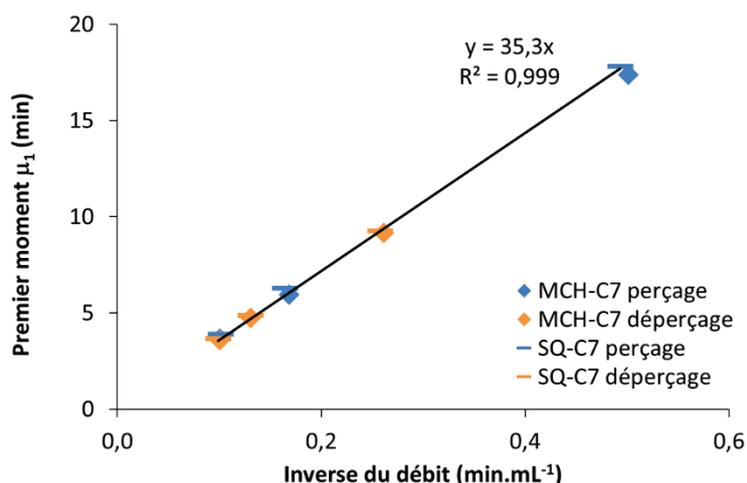


Figure III.1 : Chromatographie inverse du MCH-C7 et du SQ-C7 à 35 °C sur l'alumine A-7 0,458 mm

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

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

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

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

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

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

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

III.1.2 PROCESSUS DE TRANSFERT DE MATIÈRE LIMITANT

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

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

Équation III.3 : Expression de la HEPT

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

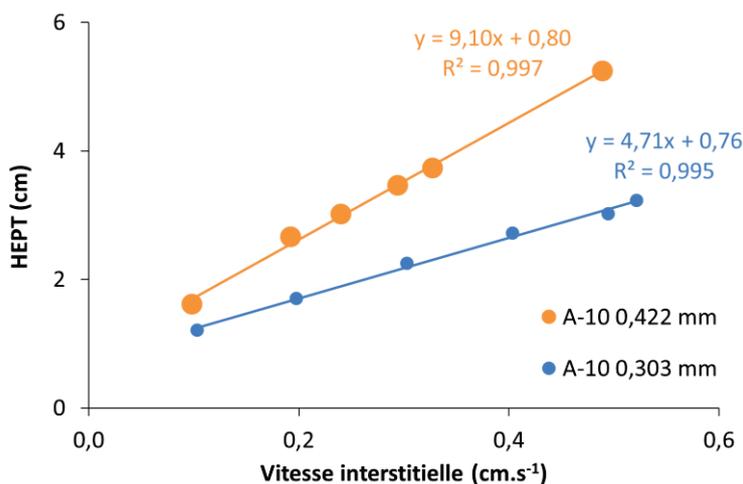


Figure III.2 : Influence du rayon des grains sur la pente de la courbe de van Deemter pour l'alumine A-10

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

Tableau III.5 : Résistances au transfert de matière et contribution des rayons des grains

$\frac{Pente_{A-10\ 0,303\ mm}}{Pente_{A-10\ 0,422\ mm}} = \frac{4,71}{9,10}$	Diffusion externe limitante (Équation III.4)	Diffusion interne limitante (Équation III.5)
0,52	0,74	0,51

Le rapport des pentes évalués expérimentalement est très proche de la valeur théorique calculée dans le cas du transfert de matière interne limitant. La contribution de la résistance externe au transfert de matière est donc négligeable devant la diffusion interne.

III.1.3 RÉGIME DE DIFFUSION

Comme nous l'avons vu dans la partie I.4.3, le régime de diffusion en phase liquide dans des solides mésoporeux dépend du rapport d_p/d_m :

- Si $d_p/d_m \gg 1$, alors le régime de diffusion est moléculaire et connaissant la porosité, il est possible d'estimer la tortuosité selon la relation :

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

Équation III.6 : Régime de diffusion moléculaire

- Si $d_p/d_m \approx 1$, alors le régime de diffusion est configurationnelle. Le coefficient de diffusion effectif sera dépendant de la taille des molécules.

Dans un solide mésoporeux et dans le cas des DSV, la taille des molécules est supérieure aux molécules composant l'essence et le gazole (régime de diffusion moléculaire) et inférieure aux asphaltènes (régime de diffusion configurationnelle). Il faut donc vérifier dans quel régime on se trouve. Pour ce faire, nous adoptons la méthodologie suivante :

- Nous allons réaliser des expériences de chromatographie inverse avec des molécules de différentes tailles. Le MCH sera la petite molécule sonde et le SQ la molécule sonde plus volumineuse. Pour chaque solide nous allons estimer les pentes des courbes de van Deemter, A_3 . Dans le cas d'expérience sans adsorption et limitée par la diffusion interne, le coefficient de diffusion effectif peut être estimé.
- En faisant l'hypothèse que le régime de diffusion est moléculaire. Il est possible à partir de ces coefficients de diffusion effectifs et connaissant la porosité, de déterminer la tortuosité :

$$\tau = \frac{A_3 \cdot 5 \cdot D_m \cdot \varepsilon_p}{R_p^2 \cdot X}$$

Équation III.7 : Estimation de la tortuosité en utilisant la courbe de van Deemter

- Si, pour une alumine, les valeurs de tortuosité estimées ne dépendent pas des molécules sondes, alors la variation de la résistance au transfert de matière peut s'expliquer par une variation du coefficient de diffusion moléculaire seule. Ainsi, le régime de diffusion est moléculaire.

Des expériences avec les deux charges vont donc être menées sur les différentes alumines. La Figure III.3 reporte pour l'alumine A-10 0,422 mm, les courbes de van Deemter obtenues pour les deux molécules à 35 °C :

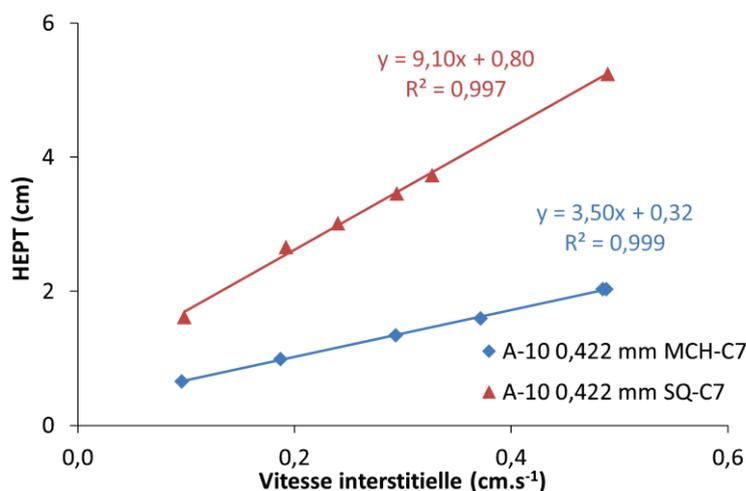


Figure III.3 : Courbes de van Deemter du MCH-C7 et du SQ-C7 sur A-10 0,422 mm à 35 °C

À nouveau, dans la gamme de débit étudié, la HEPT évolue linéairement avec la vitesse interstitielle. Par rapport au MCH, la pente de la courbe de van Deemter est supérieure pour SQ. Le SQ est donc soumis à davantage de résistance au transfert de matière. Afin de savoir si cette résistance est liée à l'évolution des coefficients de diffusion moléculaires ou à une contribution du régime de diffusion configurationnelle, nous allons estimer les tortuosités pour chacune des deux charges :

Tableau III.6 : Estimation de la tortuosité pour le MCH-C7 et le SQ-C7 à 35 °C sur l'alumine A-10 0,422 mm

	Pente de la courbe	$D_{i,eff}$	D_m	τ
	s	$10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
A-10 0,422 mm MCH-C7	3,50	1,20	4,14	2,44
A-10 0,422 mm SQ-C7	9,10	0,463	1,61	2,47

Pour l'alumine A-10, les valeurs de tortuosité estimées sont identiques pour les deux molécules. Dans ces conditions, pour les molécules étudiées le régime de diffusion est moléculaire. La méthodologie ci-dessus a été déployée pour l'ensemble des alumines commerciales :

Tableau III.7 : Estimation de la tortuosité pour les alumines broyées par chromatographie inverse en fonction de la charge

	τ	
	MCH-C7 à 35 °C	SQ-C7 à 35 °C
A-7 0,458 mm	2,99	3,04
A-8 0,459 mm	2,75	2,78
A-9 0,446 mm	2,40	2,45
A-10 0,422 mm	2,44	2,47
A-18 0,426 mm	2,03	2,06

Les valeurs de tortuosités estimées pour les alumines vont de 2 à 3. Quelle que soit l'alumine caractérisée, les valeurs de tortuosités estimées sont identiques pour les deux charges. Le régime de diffusion de ces charges est donc la diffusion moléculaire. Même le squalane appartenant à la coupe DSV est soumis à ce régime de diffusion dans les alumines.

Pour notre étude, nous avons choisi des alumines de porosité identique, mais ayant des propriétés texturales, surface spécifique et distribution en taille des pores différentes. Les expériences ayant toutes été effectuées dans le régime de diffusion moléculaire. Nous allons donc pouvoir étudier l'influence du réseau poreux sur les valeurs de tortuosité.

La méthode expérimentale est maintenant au point. Pour des solides broyés dont nous connaissons la sphère de diffusion nous sommes en mesure d'estimer les propriétés de transfert de matière. Nous allons maintenant tester la précision des expériences de chromatographie inverse.

III.1.4 PRÉCISION DES TORTUOSITÉS ESTIMÉES

III.1.4.1 RÉPÉTABILITÉ DES EXPÉRIENCES DE CHROMATOGRAPHIE INVERSE

L'incertitude sur les tortuosités des solides mésoporeux estimées par chromatographie inverse est très difficile à évaluer. En effet, la valeur de la tortuosité dépend d'un nombre conséquent de paramètres pouvant contribuer à cette incertitude :

- Le coefficient de diffusion moléculaire.
- Le volume poreux estimé depuis l'isotherme d'adsorption d'azote.
- La densité structurale mesurée par pycnométrie à l'hélium.
- Les volumes de vide et de solide dans la colonne.
- Le débit volumique des expériences de chromatographie inverse.
- La température (via la contribution sur le coefficient de diffusion moléculaire, la densité des liquides et l'indice de réfraction).

En outre de l'incertitude sur ces paramètres, la méthode d'exploitation (MDL) utilise les moments. Or les moments d'une courbe de perçage dépendent du nombre de points composant ces courbes. Néanmoins, il est possible d'estimer la répétabilité des tortuosités évaluées par chromatographie inverse.

Des études de répétabilité des expériences de chromatographie inverse ont été effectuées pour 4 alumines commerciales. Les alumines ont été broyées et tamisées, et la sphère de diffusion interne a de nouveau été estimée par granulométrie laser. Ensuite, des expériences de chromatographie inverse avec du SQ-C7 à 35 °C ont été réalisées. Le Tableau III.8 présente les tortuosités obtenues pour 4 alumines caractérisées respectivement dans deux colonnes :

Tableau III.8 : Répétabilité des mesures de tortuosité par chromatographie inverse avec le SQ-C7 à 35 °C

	Première colonne		Seconde colonne	
	R_p	τ	R_p	τ
A-7	0,458 mm	3,04	0,461 mm	2,96
A-9	0,446 mm	2,45	0,470 mm	2,37
A-10	0,422 mm	2,47	0,303 mm	2,48
A-18	0,426 mm	2,06	0,402 mm	1,98

La différence maximale est de 4 % pour l'alumine la moins tortueuse (A-18). La répétabilité des expériences de chromatographie inverse est donc tout à fait satisfaisante. Les tortuosités mesurées sont faiblement dépendantes de la préparation des colonnes. Par chromatographie inverse, pour chaque alumine, nous avons plusieurs valeurs de tortuosités similaires (par MCH-C7, SQ-C7 et répétabilité de SQ-C7). Nous allons moyenner pour chaque alumine les tortuosités estimées par chromatographie inverse (Tableau III.9) :

Tableau III.9 : Tortuosité moyenne des aluminés estimée par chromatographie inverse

	A-7	A-8	A-9	A-10	A-18
τ	3,00	2,77	2,41	2,46	2,02

III.1.4.2 COMPARAISON AVEC DES MESURES PAR PFG-RMN ^1H

Par RMN-PFG, on peut déterminer le coefficient de diffusion effectif de molécules sondes de la même manière que les coefficients de diffusion moléculaire. Des mesures sur les supports à 25 °C ont été réalisées par le laboratoire R053-5 à l'IFPEN. La séquence utilisée est identique à celle utilisée pour les liquides (voir partie II.3.2.1). Les extrudés ont été placés dans les tubes RMN en présence de toluène deutéré (permettant le lock). Le nombre de gradient a été augmenté à 64 pour un ajustement plus précis de l'atténuation de l'intensité. Les aluminés commerciaux broyées ainsi que l'alumine A-12 synthétisée à l'IFPEN ont été caractérisées par RMN-PFG ^1H . Les spectres 1D et 2D obtenus dans le cas du support A-12 sont reportés sur la Figure III.4 :

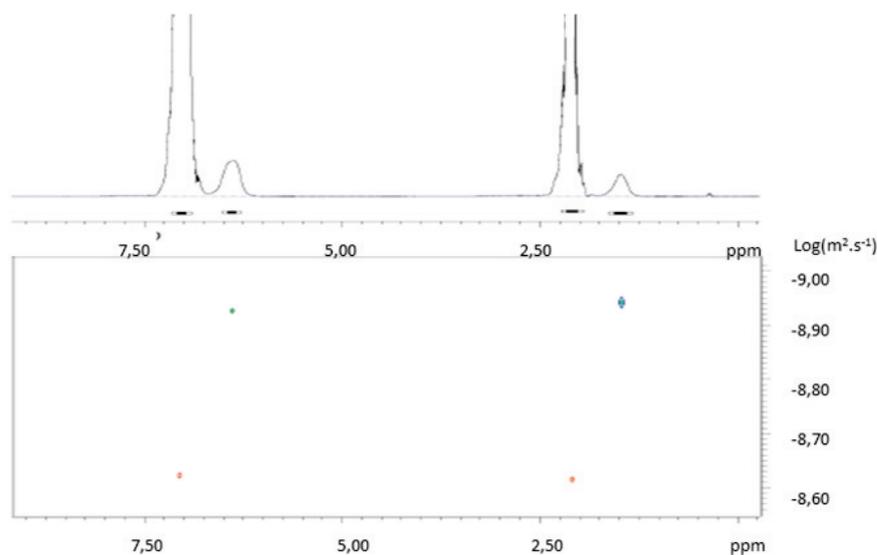


Figure III.4 : Spectres RMN 1D et 2D ^1H DOSY de l'échantillon A-12

On observe deux régions distinctes appartenant au toluène : les protons aromatiques vers 6,5-7 ppm et les protons aliphatiques à environ 1,5-2 ppm. Les molécules confinées ressentent un champ magnétique plus faible que les molécules libres présentes en dehors des extrudés, ce qui dédouble chacune des régions. L'analyse de l'atténuation du signal RMN permet de déterminer séparément le coefficient d'autodiffusion des molécules contraintes et libres. En RMN-PFG ^1H , la tortuosité est le facteur de proportionnalité entre ces deux coefficients de diffusion :

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

Équation III.8 : Tortuosité mesurée par RMN-PFG ¹H

À partir du coefficient de diffusion et du temps de diffusion $\Delta = 140$ ms, on peut aussi déterminer le déplacement carré moyen $\langle r^2(t) \rangle$ des molécules lors d'une mesure selon la formule : $\langle r^2(t) \rangle = 6 \cdot D_{i,eff} \cdot \Delta$ ^[76]. Le Tableau III.10 présente les coefficients de diffusion estimés, ainsi que les facteurs de tortuosité et les déplacements moyens associés :

Tableau III.10 : Tortuosité et déplacement moyen associé mesurés dans les supports par RMN-PFG ¹H en utilisant le toluène comme molécule diffusante

	D_m $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_{i,eff}$ $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	τ	$\langle r(t) \rangle$ μm
A-7	2,5	0,70	3,5	24
A-8	2,6	0,86	3,0	27
A-9	2,0	0,78	2,6	26
A-10	2,4	1,0	2,4	29
A-18	2,3	1,4	1,7	34
A-12	2,4	1,2	2,0	32

Le déplacement moyen des molécules de toluène confiné est de l'ordre de 20-35 μm . Ce déplacement est inférieur par rapport au diamètre des extrudés (entre 0,7 et 2,5 mm). On peut donc considérer que les molécules des catégories libres et contraintes se sont peu échangées. En revanche, ce déplacement est très grand par rapport à la taille des pores (entre 6 et 18 nm), les molécules ont donc exploré une partie représentative du réseau poreux. Enfin, la tortuosité de l'alumine A-12 a pu être estimée.

La littérature mentionne que pour des espèces ayant de fortes interactions avec un solide, les valeurs de tortuosité mesurées par RMN-PFG ¹H sont faussées. Agostino *et al.* ont montré que les valeurs de tortuosité mesurées pouvaient être altérées par la présence d'hétéroéléments. Il conseille l'utilisation d'alcane pour obtenir une valeur de tortuosité dite « vraie »^[104]. L'alumine possédant la surface la plus importante (A-7) a été caractérisée par RMN-PFG ¹H avec du *n*-heptane deutéré. La valeur de tortuosité mesurée (3,3) en utilisant du *n*-heptane est proche de celle observée en diffusion de toluène (3,5). Les interactions entre les molécules de toluène et l'alumine n'ont donc pas d'influence sur la mesure de facteur tortuosité par RMN PFG ¹H. Le régime de diffusion du toluène correspond bien à la diffusion moléculaire, confortant les tortuosités obtenues par RMN.

Les valeurs de tortuosité obtenues en RMN-PFG ¹H sont comparées à celles estimées par chromatographie inverse sur la Figure III.5 et dans le Tableau III.11 :

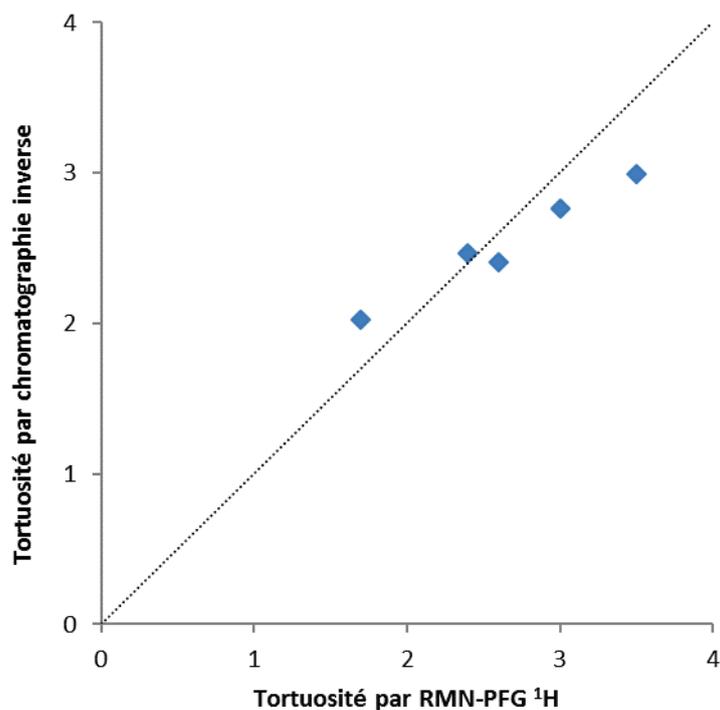


Figure III.5 : Comparaison entre les tortuosités estimées par chromatographie inverse et par RMN-PFG ¹H

Tableau III.11 : Comparaison entre les tortuosités estimées par chromatographie inverse et par RMN-PFG ¹H

	τ par RMN-PFG ¹ H	τ par chromatographie inverse	Différence (%)
A-7	3,5	3,00	17 %
A-8	3,0	2,77	8 %
A-9	2,6	2,41	8 %
A-10	2,4	2,46	3 %
A-18	1,7	2,02	19 %

On constate sur la Figure III.5 que les tortuosités estimées par les deux méthodes expérimentales sont corrélées. L'écart entre les différentes tortuosités est cependant plus important en RMN-PFG ¹H. L'alumine la plus tortueuse en chromatographie inverse est encore davantage tortueuse d'après la RMN-PFG ¹H. De même, l'alumine la moins tortueuse en chromatographie inverse est encore moins tortueuse en RMN-PFG ¹H. Les écarts entre les valeurs sont liés aux incertitudes inhérentes aux deux méthodes de mesure. Cependant, la différence entre les tortuosités mesurées par les deux techniques est suffisamment faible pour valider notre méthode expérimentale.

Maintenant que nos méthodes expérimentales ont été validées, nous allons pouvoir faire le lien entre les valeurs de tortuosités et les propriétés texturales des différents solides. Mais auparavant, nous souhaitons caractériser le transfert de matière dans des objets mis en forme.

III.1.5 DIFFUSION DANS UN SOLIDE MIS EN FORME

III.1.5.1 DIFFUSION DANS L'ALUMINE A-12 CYLINDRIQUE

L'alumine A-12 a été synthétisée à l'IFPEN par le département R064, mais pas en quantité suffisante pour être étudiée sous la forme de solide broyé. Sa mise en forme a été effectuée avec une filière cylindrique de 0,8 mm de diamètre. La tortuosité de ce solide a été mesurée en autodiffusion par RMN-PFG ^1H . En revanche, le rayon de diffusion, nécessaire à la caractérisation par chromatographie inverse, n'est pas connu. Nous allons tenter de l'estimer en transformant le cylindre en sphère équivalente et nous comparerons les valeurs de tortuosité obtenues à la tortuosité mesurée par RMN-PFG ^1H . Une analyse par imagerie a été réalisée sur 505 extrudés cylindriques. Le Tableau III.12 répertorie les moyennes des distributions géométriques ainsi que leur écart-type :

Tableau III.12 : Caractérisation des cylindres d'alumine A-12 par imagerie

	Moyenne	Écart-type
Longueur droite	2,42	0,78
Longueur courbée	2,46	0,82
Largueur projetée	0,64	0,03

Nous allons maintenant caractériser cette alumine par chromatographie inverse. Nous faisons l'hypothèse que la diffusion du MCH-C7 obéit à la diffusion moléculaire. La Figure III.6 représente la courbe de van Deemter à 35 °C du MCH-C7 dans l'alumine A-12 :

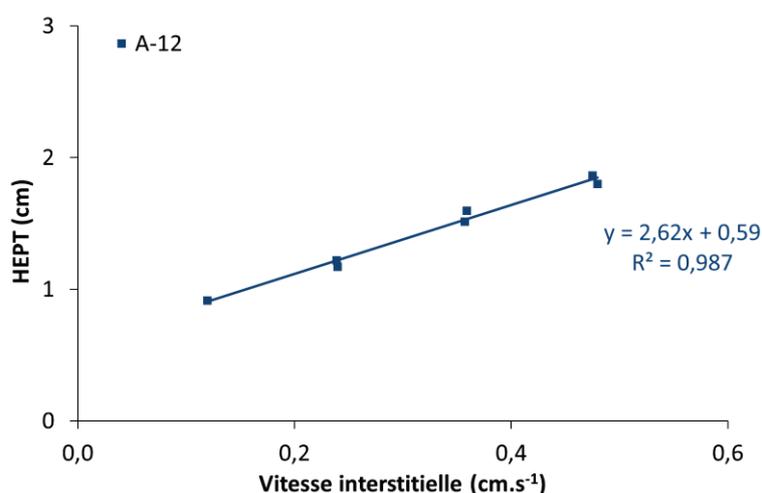


Figure III.6 : Caractérisation de l'alumine A-12 sous forme de cylindre par chromatographie inverse du MCH-C7 à 35 °C

Le rayon de la sphère équivalente a été estimé en considérant un cylindre 4 fois plus long que son diamètre, selon le facteur correctif (1,32) déterminé par van Genuchten^[119]. Le Tableau III.13 reporte le rayon

estimé par cette méthode ainsi que la tortuosité résultante et compare cette dernière à la valeur estimée par RMN-PFG :

Tableau III.13 : Estimation de la tortuosité de l'alumine A-12 en fonction de la méthode d'estimation du rayon des grains

	Sphère équivalente à un cylindre	PFG-NMR ¹ H
R_p (mm)	0,42	
τ	1,93	2,0

Les valeurs de tortuosités déterminées sont très proches. Ce résultat valide la méthodologie, utilisant les travaux de van Genuchten, permettant d'estimer la sphère équivalente à un cylindre fini, en fonction de ces dimensions géométriques.

III.1.5.2 DIFFUSION DANS UN TRILOBE

Une colonne remplie d'extrudés A-7 trilobes triés entre 3 et 6 mm a été caractérisée par chromatographie inverse. Nos estimations précédentes par chromatographie inverse ont montré que cette alumine broyée a une tortuosité d'environ 3. Si l'on caractérise par chromatographie inverse une distribution de trilobes de cette alumine, on peut déterminer la sphère équivalente de diffusion interne. Cette sphère équivalente sera comparée à la sphère équivalente à un trilobe proposée dans la partie II.5.5. On rappelle que la méthodologie nécessite deux transformations :

- Les travaux de Mesnier *et al.*^[120] permettant d'estimer le cylindre de diffusion équivalent à un trilobe.
- On peut estimer la sphère équivalente à un cylindre de grandeur finie via un facteur basé sur les longueurs géométriques du cylindre^[119].

Cette méthode appliquée aux mesures par imagerie estimait que le rayon de la sphère équivalente à notre population de trilobes est de 1,10 mm.

Pour les trilobes extrudés avec une filière de 2,5 mm, la dimension de diffusion est bien plus importante que pour les solides précédemment caractérisés. Pour les premières expériences réalisées à 35 °C, les HEPT étaient du même ordre de grandeur que la longueur de la colonne. Sous ces conditions, il n'était pas possible d'estimer les propriétés diffusives. Afin d'augmenter la vitesse de diffusion dans la colonne, les expériences de chromatographie inverse ont été réalisées à 90 °C. La corrélation de Hayduk et Minhas a de nouveau été utilisée pour estimer le coefficient de diffusion moléculaire du MCH-C7. À 90 °C avec un coefficient de $7,51 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, la diffusion moléculaire est pratiquement deux fois plus élevée qu'à 35 °C ($4,14 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). La Figure III.7 représente l'évolution de la HEPT en fonction de la vitesse interstitielle pour l'alumine A-7 sous forme de trilobes, caractérisée par chromatographie inverse avec la charge MCH-C7 à 90 °C :

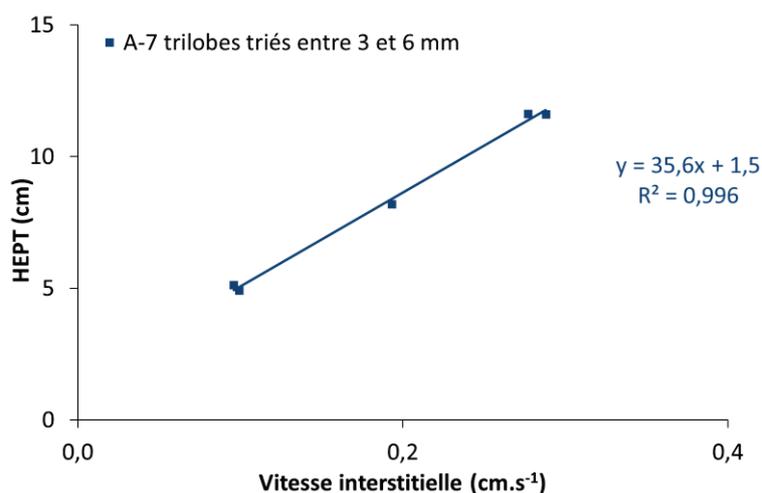


Figure III.7 : Courbe de van Deemter de l'alumine A-7 sous forme trilobés caractérisée par chromatographie inverse avec la charge MCH-C7 à 90 °C

Connaissant la tortuosité du solide, nous pouvons déterminer le rayon de la sphère équivalente de cette population de trilobes et le comparer à la méthodologie proposée pour estimer la sphère de diffusion des trilobes :

Tableau III.14 : Rayon de la sphère de diffusion interne dans un trilobe

	Rayon de la sphère de diffusion selon la méthodologie du chapitre II	Rayon équivalent de diffusion estimé par chromatographie inverse	Différence (%)
A-7 trilobes triés entre 3 et 6 mm	1,10 mm	1,64 mm	49 %

La différence entre les deux rayons est très importante. Avec la caractérisation des trilobes, le remplissage aléatoire de la colonne est moins homogène et l'influence des bords de la colonne sur l'écoulement pourrait se faire davantage ressentir. Cependant, ces phénomènes ne semblent pas en accord avec une augmentation du rayon équivalent de diffusion (diminution du transfert de matière) déterminé par chromatographie inverse.

Le rayon déterminé par chromatographie inverse est le rayon représentatif du transfert de matière dans nos conditions. Il n'est pas possible que derrière cette augmentation du temps caractéristique de diffusion soit masquée une contribution de la diffusion externe. En effet, le rayon a énormément augmenté et par conséquent la contribution de la résistance interne aussi.

La caractérisation dans les trilobes montre que la méthodologie employée pour déterminer la sphère équivalente d'une population de trilobes n'est pas satisfaisante. Il est possible que la transformation de trilobes en cylindres puis en sphère équivalente repose sur des critères non compatibles avec nos expériences de chromatographie inverse :

- Cependant, la transformation de cylindre en sphère équivalente proposée par van Genuchten^[119] a permis, dans le paragraphe précédent, la caractérisation du transfert de matière interne pour l'alumine A-12.
- Il est possible que le critère utilisé par Mesnier^[120] : l'équivalence de la concentration en fonction du temps au centre des lobes, pour établir la relation entre un cylindre et un trilobe, ne soit pas compatible avec nos expériences de chromatographie inverse.

Le rayon de diffusion interne de l'échantillon d'alumine A-7 estimé par chromatographie inverse devrait être extrapolable à tous les trilobes de même rayon et longueur moyenne. Désormais, cet échantillon sera intitulé A-7 1,64 mm et sera utilisé dans le chapitre IV. Il aurait été extrêmement intéressant de poursuivre l'étude des propriétés de diffusion dans les trilobes. En effet, ce paragraphe ouvre de nombreuses perspectives à la caractérisation d'extrudés industriels.

III.1.6 CONCLUSIONS

Nous avons caractérisé l'adsorption et le transfert de matière d'hydrocarbures saturés dans différents supports aluminiques de catalyseurs. Dans un premier temps, nous avons montré par bilan matière que les quantités adsorbées sont négligeables dans nos conditions opératoires. En faisant varier la taille des grains de catalyseur, nous avons pu situer la limitation au transfert de matière à l'intérieur des grains de catalyseur. Enfin, des expériences avec des molécules de différentes tailles nous ont permis de montrer que le mécanisme de diffusion dans le réseau poreux est de type diffusion moléculaire.

L'ensemble de ces propriétés nous permet d'établir une relation simple entre les deux premiers moments des courbes de perçage et le facteur de tortuosité du solide, via la pente de la courbe de van Deemter :

$$\tau = \frac{A_3 \cdot 5 \cdot D_m \cdot \varepsilon_p}{R_p^2 \cdot X}$$

Équation III.9 : Estimation de la tortuosité en utilisant la courbe de van Deemter

Nous disposons maintenant d'une méthodologie expérimentale simple, permettant d'évaluer les tortuosités de supports aluminiques. Cette méthodologie expérimentale a été validée :

- Par des mesures de répétabilité sur les valeurs de tortuosités avec un excellent accord.
- Par comparaison satisfaisante avec des valeurs obtenues par RMN-PFG ¹H, permettant d'évaluer notre incertitude expérimentale à +/- 20 % relatif.

Finalement, le transfert de matière dans des objets mis en forme a été caractérisé. La méthodologie permettant d'estimer la sphère de diffusion d'un cylindre semble au point. En revanche, la sphère de diffusion interne d'un trilobe n'a pu être déterminée qu'à partir d'expériences effectuées sur un échantillon broyé. Ce dernier point ouvre des perspectives quant à la caractérisation expérimentale du transfert dans les trilobes.

III.2 RÉSEAU POREUX ET TORTUOSITÉ

Nous disposons à présent d'une méthodologie validée pour estimer la tortuosité des supports aluminiques par chromatographie inverse. La tortuosité est un paramètre macroscopique représentatif de la cinétique globale de transfert de matière dans un grain d'alumine. C'est donc une information essentielle pour prédire les performances d'un catalyseur. Elle est, en revanche insuffisante, si l'on souhaite orienter la synthèse des supports afin de maximiser leur cinétique de transfert de matière. Pour ce faire, il est nécessaire de faire le lien avec leurs propriétés texturales. C'est l'objet de la seconde partie de ce chapitre.

Dans un premier temps, les valeurs des tortuosités obtenues par chromatographie inverse seront comparées aux valeurs théoriques obtenues par différentes corrélations ou modèles disponibles dans la littérature. Nous pourrions ainsi montrer que les tortuosités évaluées pour nos supports sont nettement plus élevées que toutes les valeurs issues de la littérature et que, selon toute probabilité, l'ensemble du réseau poreux ne participe pas de manière équivalente à la résistance au transfert de matière. Sur la base de ce constat, nous tenterons, dans un second temps, de complexifier notre modèle de transfert de matière, en tenant compte :

- D'une possible monocouche adsorbée immobile en surface.
- D'une structuration du solide sous forme en différents réseaux poreux hiérarchisés.

La validité des deux hypothèses sera testée en comparant à nouveau les tortuosités obtenues à celles de la littérature.

III.2.1 COMPARAISON DES TORTUOSITÉS AVEC LA LITTÉRATURE

Les tortuosités obtenues pour l'ensemble des aluminés par chromatographie inverse, ainsi que les propriétés texturales associées, sont résumées dans le Tableau II.12 :

Tableau III.15 : Propriétés texturales et tortuosités estimées par chromatographie inverse

Nom	Surface BET $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Diamètre moyen des pores BJH nm	ϵ_p $\text{m}^3.\text{m}^{-3}$	τ
A-7	340	7,1	0,70	3,00
A-8	300	8,0	0,70	2,77
A-9	290	9,0	0,72	2,41
A-10	270	9,6	0,71	2,46
A-18	160	17,6	0,73	2,02
A-12	270	11,5	0,72	1,93

On constate que pour nos aluminés de même porosité qui se différencient principalement par leurs surfaces spécifiques et leurs distributions en taille et pore, les tortuosités estimées par chromatographie inverse varient. Comme on peut le voir sur la Figure III.8, il semble, en effet, exister un lien entre la tortuosité et :

- Le diamètre moyen des pores (déterminé avec la méthode BJH appliquée à la branche de désorption de l'isotherme d'azote) (Figure III.8.a).
- La surface spécifique obtenue par la méthode BET (Figure III.8.b).

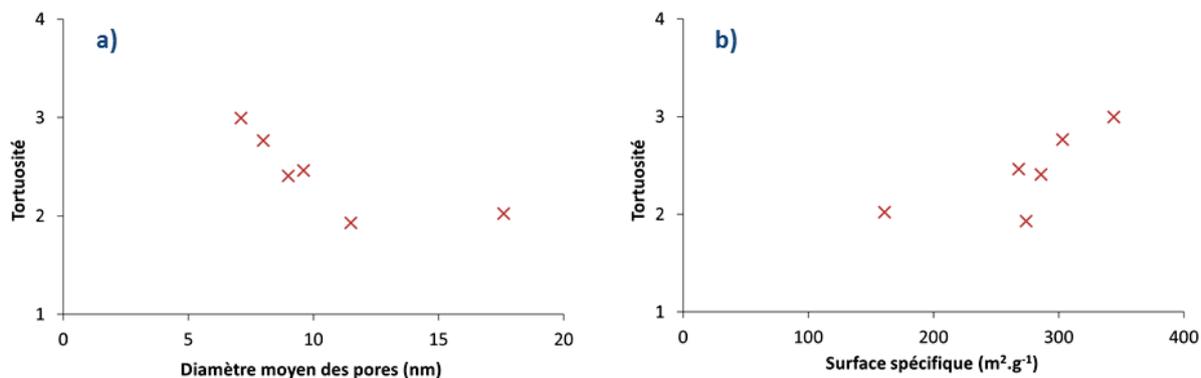


Figure III.8 : Tortuosités estimées par chromatographie inverse en fonction : (a) du diamètre moyen des distributions en taille des pores ; (b) de la surface spécifique

Il est néanmoins très probable que le lien entre la tortuosité et ces deux paramètres texturaux ne soit qu'indirect, car cette interprétation est incohérente avec ce qu'on sait de la physico-chimie du système :

- Nous avons montré, au début de ce chapitre, que le régime de diffusion est moléculaire. Il ne peut donc pas y avoir une influence du diamètre des pores sur la diffusion.
- L'adsorption des composés saturés est négligeable, impliquant que la surface spécifique n'a pas d'impact sur les valeurs de tortuosité estimées.

Il est donc probable qu'un autre phénomène soit « caché » derrière ces apparentes corrélations. Pour essayer de comprendre, nous allons nous comparer à la littérature.

Sur la Figure I.20 du chapitre I, nous avons présenté des corrélations permettant d'estimer la tortuosité à partir de sa porosité. Nous allons utiliser les corrélations théoriques basées sur des empilements d'objets. La Figure III.9 reporte les tortuosités mesurées par chromatographie inverse par rapport à ces corrélations issues de la littérature :

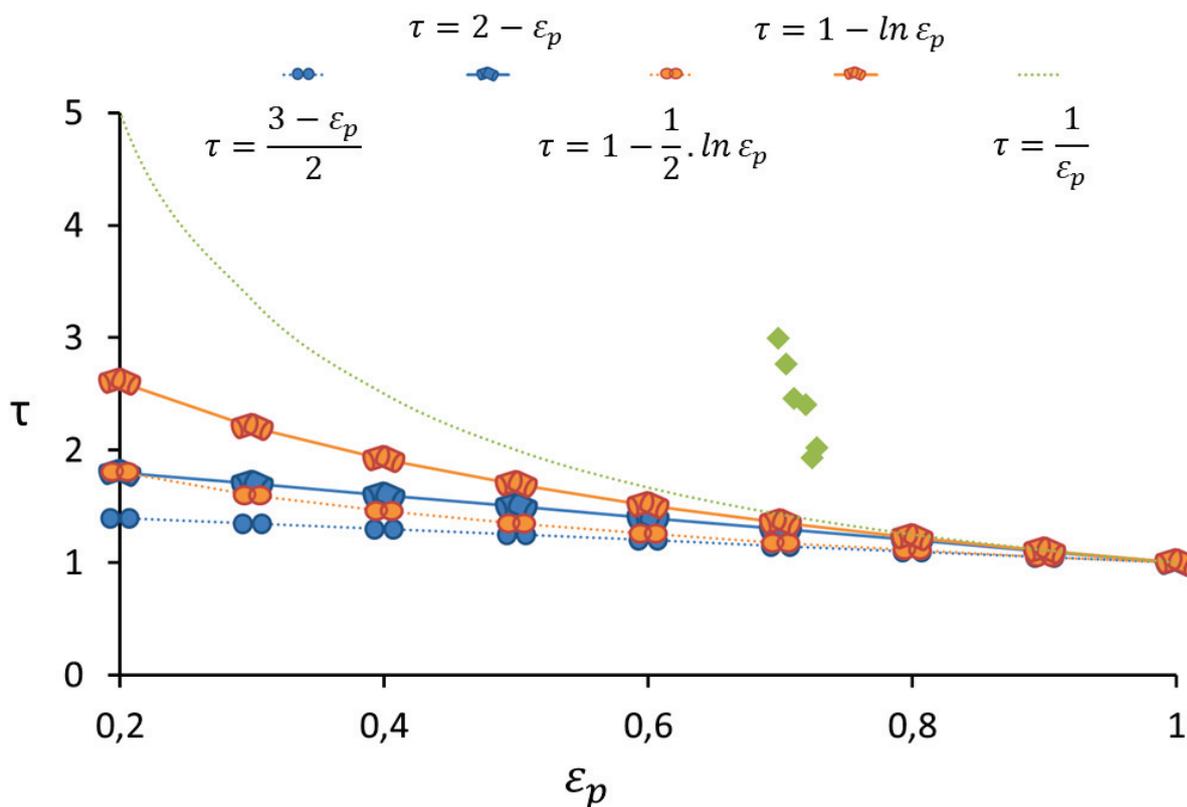


Figure III.9 : Comparaison entre les tortuosités estimées à partir des corrélations d’empilements d’objets et les valeurs obtenues par chromatographie inverse ◆

D’après les corrélations théoriques de la littérature, pour un taux de vide de 70 %, les valeurs de tortuosité devraient être comprises entre :

- 1,15 pour un empilement de sphères.
- 1,45 pour un empilement de pavés droits.

Ainsi, pour 70 % vide, ces corrélations prévoient des valeurs de tortuosités faibles et comprises dans un intervalle de valeur restreint. Les valeurs de tortuosité mesurées par chromatographie inverse sont bien supérieures à cet intervalle de valeur. De plus, pour des porosités très similaires, les valeurs sont très dispersées.

Les corrélations de la littérature ne sont pas en accord avec nos estimations de tortuosités. Cela signifie que les hypothèses sur lesquelles sont basées ces corrélations ne sont pas représentatives de nos réseaux poreux.

Pour les aluminés caractérisés, les tortuosités sont bien supérieures à celles qui auraient été obtenues à partir des corrélations. Soit nos aluminés sont loin d’être représentatives d’un empilement d’objets et contiennent des structures qui augmentent la tortuosité, telles que des « bouteilles d’encre »^[39,122]. Soit la porosité utile pour les processus diffusifs est inférieure à la porosité totale du solide.

Lors de la synthèse, des particules d’alumine sont dispersées pour donner naissance au réseau poreux. Pour les solides que nous avons étudiés, la porosité totale est de 70 %. De notre point de vue, il est difficile d’imaginer des structures provoquant une augmentation importante de la tortuosité globale. Nous avons préféré

des raisonnements considérant des réseaux utiles de diffusion inférieurs aux porosités totales. Néanmoins, il existe probablement dans les alumines des zones hétérogènes provoquant une augmentation locale de la tortuosité.

Par chromatographie inverse, nous avons estimé des valeurs de tortuosités en considérant que la totalité de la porosité participait au transfert de matière. Dorénavant, nous faisons l'hypothèse que seule une partie de la porosité y participe. Nous décidons de l'appeler la porosité utile $\varepsilon_{p_{utile}}$. La diminution de la porosité totale pour la porosité utile a pour conséquence une diminution des valeurs de tortuosité estimées. Nous appellerons ces nouvelles valeurs de tortuosité τ_{diff} .

III.2.2 INFLUENCE DES PROPRIÉTÉS DU RÉSEAU POREUX

Dans cette partie, nous allons proposer deux modèles de transfert de matière pour tenter d'expliquer nos valeurs de tortuosité. Dans les deux cas, une partie du réseau poreux est « inutile » pour le transfert de matière :

- Les molécules adsorbées à la surface du solide diminuent la porosité accessible au flux diffusif. Dans la partie précédente, nous avons mentionné que l'adsorption était négligeable. Ce que nous avons réellement montré, c'est qu'il n'y a pas de sélectivité d'adsorption entre les molécules de la charge et les molécules du solvant. Cela signifie que les concentrations des espèces sont les mêmes dans les phases adsorbées et fluide. Cependant, on peut imaginer que la couche adsorbée soit représentative de la phase fluide en concentration mais qu'elle ne participe pas au transfert de matière.
- Les alumines sont constituées de deux réseaux poreux organisés dans l'espace, que l'on peut représenter par deux résistances au transfert de matière en série. Le premier niveau d'organisation est constitué d'amas de nanoparticules élémentaires. Le deuxième niveau résulte de l'agrégation de ces amas. Chacun de ces niveaux possède une porosité intrinsèque, mais une seule des résistances au transfert de matière associée est limitante.

Afin d'éclaircir les différences impliquées par ces deux interprétations, nous avons réalisé une représentation schématique (Figure III.10). En haut, se trouve la représentation de l'alumine que nous avons utilisée dans le début de ce chapitre. Le solide est composé de plaquettes élémentaires provoquant un niveau de porosité. Entre ces différentes plaquettes, se trouvent des molécules en régime de diffusion moléculaire (en bleu). À gauche de ce schéma, nous avons représenté la première interprétation. Les molécules en interaction avec la surface (en orange) diminuent la porosité accessible au flux diffusif. La seconde interprétation (à droite) considère que les plaquettes d'alumine forment des agrégats. La résistance au transfert de matière se situerait entre ces agrégats, la diffusion à l'intérieur des agrégats ne serait pas limitante car la taille des agrégats est petite devant la taille des grains.

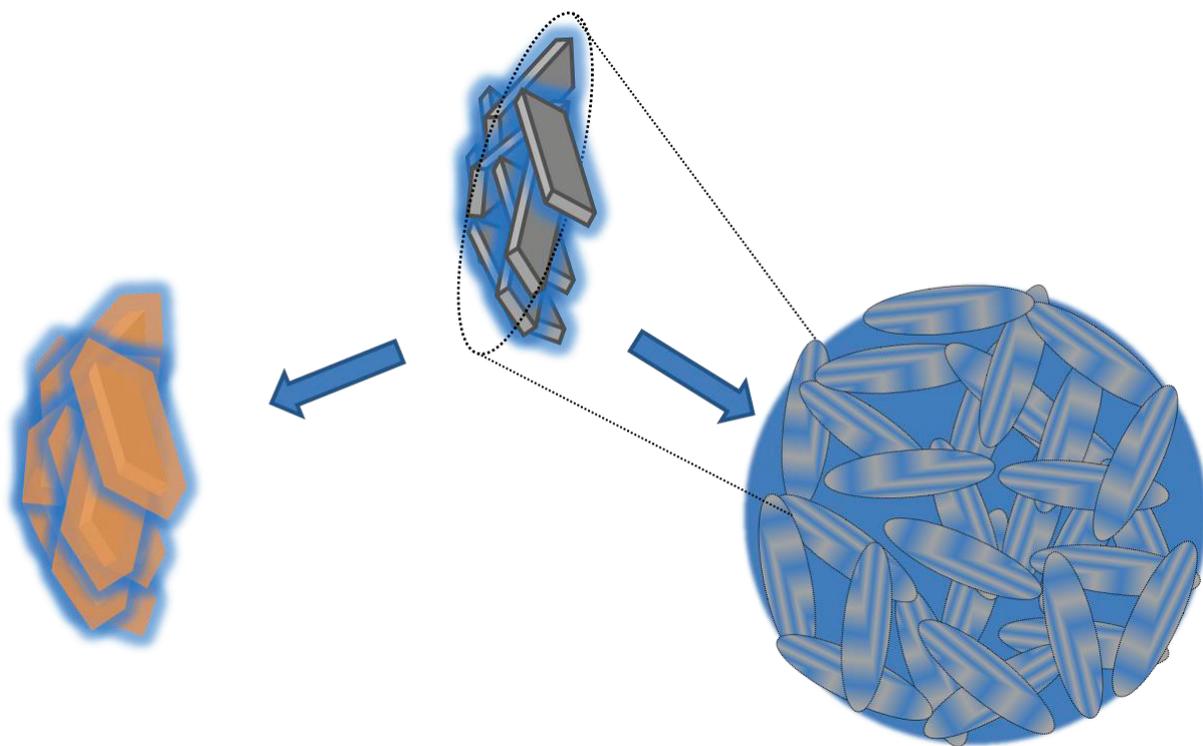


Figure III.10 : Représentation schématique des deux interprétations proposées d'un réseau diffusif inférieur à la porosité totale de l'alumine

Nous allons maintenant évaluer la validité de chacune des deux interprétations. Pour ce faire, les porosités utiles $\varepsilon_{p_{utile}}$ et les valeurs de tortuosités diffusives τ_{diff} seront à nouveau évaluées et comparées à la littérature.

III.2.3 HYPOTHÈSE D'UNE MONOCOUCHE ADSORBÉE

Nous proposons d'estimer pour chaque support le volume occupé par une monocouche de molécules adsorbées sur les différents solides. Les hypothèses sont les suivantes :

- Les molécules sont sphériques.
- Seul le C7 est adsorbé. On a montré qu'il n'y avait pas de différence de composition entre la phase adsorbée et la phase fluide, il est donc plus facile d'estimer le volume occupé par une monocouche de solvant. Il faut, tout de même, avoir à l'esprit que le SQ s'adsorbe préférentiellement au C7, même si cette différence n'a pas été vue dans nos conditions.
- La surface projetée peut être estimée à partir du volume molaire V_m des molécules en phase adsorbée. Ne le connaissant pas, nous considérerons que les volumes molaires en phase liquide et en phase adsorbée sont identiques.
- Les sphères sont adsorbées sur une surface plane. Comme pour un empilement de sphères, le pourcentage de vide entre les sphères est de l'ordre de 40 %.

Selon ces hypothèses, le nombre maximum de molécules par nm^2 peut être calculé selon l'équation suivante :

$$nb_{nm^2} = \frac{1}{\left(\frac{V_m}{N_A} \cdot \frac{3}{4 \cdot \pi}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \pi \cdot (1 - 0,4)}$$

Équation III.10 : Nombre maximum de molécules par nm²

Connaissant la surface BET, il est possible de calculer le volume occupé par cette monocouche de molécules sphériques par gramme de catalyseur :

$$V_{mono} = \frac{nb_{nm^2} \cdot S_{BET} \cdot V_m}{N_A}$$

Équation III.11 : Volume occupé par gramme de catalyseur par une monocouche de molécules stagnantes

Une fois le volume de la monocouche évalué, on peut calculer les valeurs de porosité utile (Équation III.12) et de tortuosité diffusive (Équation III.13) :

$$\varepsilon_{p_{utile}} = \frac{V_{poreux} - V_{mono}}{V_{poreux} + \frac{1}{\rho_s}}$$

Équation III.12 : Porosité utile

$$\tau_{diff} = \varepsilon_{p_{utile}} \cdot \frac{\tau}{\varepsilon_p}$$

Équation III.13 : Tortuosité diffusive

Notons que, dans cette interprétation, les porosités utiles sont inversement proportionnelles à la surface spécifique. C'est, d'ailleurs, la seule propriété texturale nécessaire au calcul. En conséquence, deux alumines, caractérisées par la même surface spécifique et la même porosité totale, devraient avoir des tortuosités très proches.

Le Tableau III.16 reporte le nombre maximum de molécules de *n*-heptane adsorbées par nm² d'alumine :

Tableau III.16 : Nombre maximum de molécules adsorbées par nm² d'alumine

Masse volumique à 35 °C	Masse molaire	Nombre maximum de molécules par nm ²
g.nm ⁻³	g.mol ⁻¹	molécules.nm ⁻²
0,67.10 ⁻¹⁸	100,2	1,26

Le Tableau III.17 compare les données texturales obtenues par les caractérisations classiques aux valeurs estimées par cette interprétation :

Tableau III.17 : Réseau utile dans le cas de l'interprétation par une monocouche de molécules adsorbées

	V_{poreux}	$\rho_s(\text{He})$	Surface BET	ϵ_p totale	Volume de la monocouche par gramme de solide	$\epsilon_{p_{utile}}$	τ_{diff}
	mL.g ⁻¹	g.mL ⁻¹	m ² .g ⁻¹		mL.g ⁻¹		
A-7	0,71	3,25	340	0,73	0,11	0,59	2,55
A-8	0,72	3,29	300	0,71	0,09	0,61	2,40
A-9	0,78	3,30	290	0,72	0,09	0,64	2,13
A-10	0,74	3,30	270	0,70	0,08	0,63	2,19
A-18	0,77	3,46	160	0,70	0,05	0,68	1,89
A-12	0,79	3,31	270	0,72	0,09	0,65	1,72

On remarque que les porosités utiles déterminées par cette interprétation sont plus faibles que les porosités totales. Le volume occupé par une monocouche, si elle a lieu, serait non négligeable.

La Figure III.11 reporte les valeurs de tortuosités obtenues en fonction des porosités utiles et les compare aux tortuosités déterminées par les modèles d'empilement :

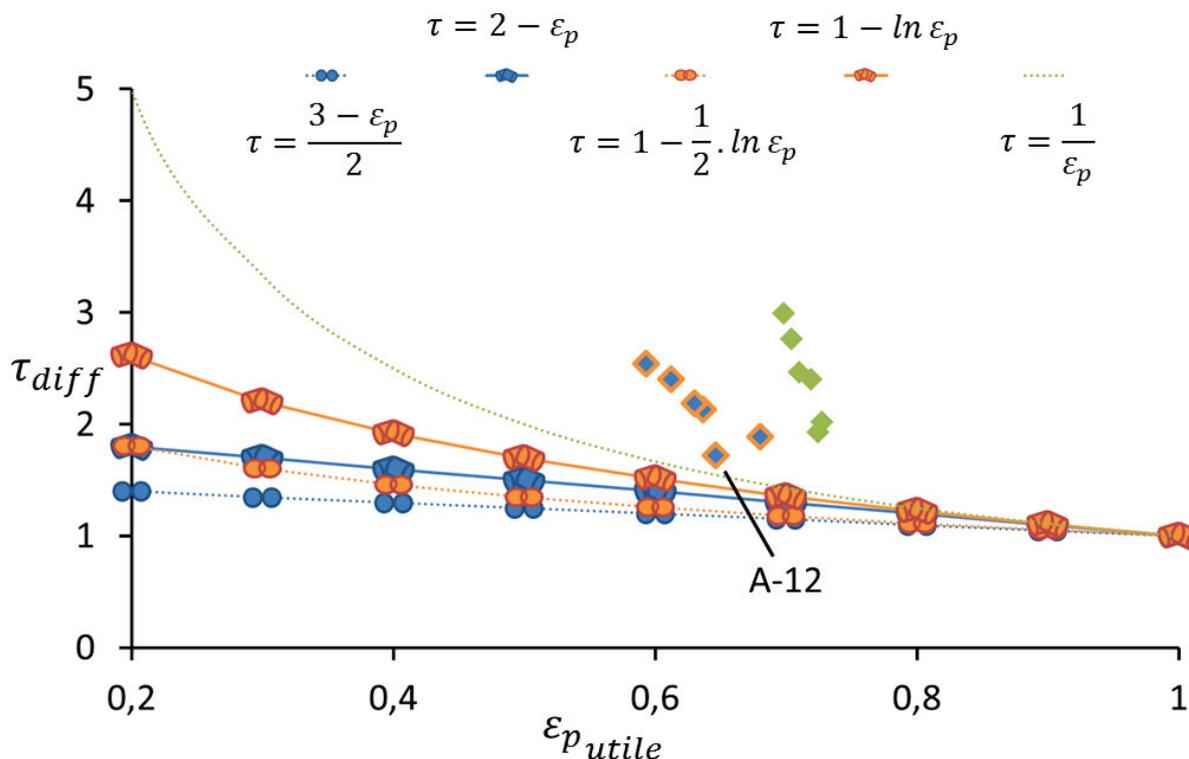


Figure III.11 : Tortuosités estimées à partir des corrélations d'empilements d'objets et obtenues par chromatographie inverse à partir de la porosité totale \blacklozenge et la porosité utile dans l'hypothèse d'une monocouche adsorbée ne participant pas au transfert de matière \blacklozenge

Contrairement aux résultats précédents, on observe une diminution de la tortuosité diffusive avec la porosité utile. En revanche, les valeurs de tortuosités restent élevées par rapport aux porosités utiles et ne sont pas en accord avec les modèles d'empilement. Cette méthode d'interprétation n'est donc pas entièrement satisfaisante.

On remarque aussi avec cette interprétation que l'alumine A-12 synthétisée à l'IFPEN est significativement moins tortueuse que les autres alumines. Cela est dû à son temps caractéristique de diffusion faible et à sa surface spécifique élevée. Un élément dans l'organisation du réseau poreux de cette alumine est donc différent des autres alumines commerciales.

III.2.4 HYPOTHÈSE D'UN RÉSEAU POREUX HIÉRARCHISÉ

Dans cette interprétation, nous allons supposer que les grains d'alumine sont constitués de plusieurs niveaux de porosité hiérarchisés. En effet, comme mentionné dans la partie I.3.3.2, de récents résultats proposent que les alumines soient organisées en plusieurs porosités^[62-64]. Une interprétation possible des valeurs de tortuosités importantes est donc que l'un de ces réseaux ne soit pas limitant vis-à-vis du transfert de matière.

Les alumines de notre étude sont des matériaux purement mésoporeux, ainsi des pores du même ordre de grandeur constituent ces différents réseaux poreux. Il est donc extrêmement difficile d'évaluer ces différents volumes et de savoir lequel ne serait pas limitant. Nous allons utiliser les informations contenues dans les isothermes d'adsorption d'azote afin d'évaluer ces différents réseaux.

III.2.4.1 DÉCOMPOSITION DES DISTRIBUTIONS EN TAILLE DES PORES

Afin de simplifier l'exposition de cette interprétation, la Figure III.12 présente les différents éléments constitutifs de la porosité de l'alumine :

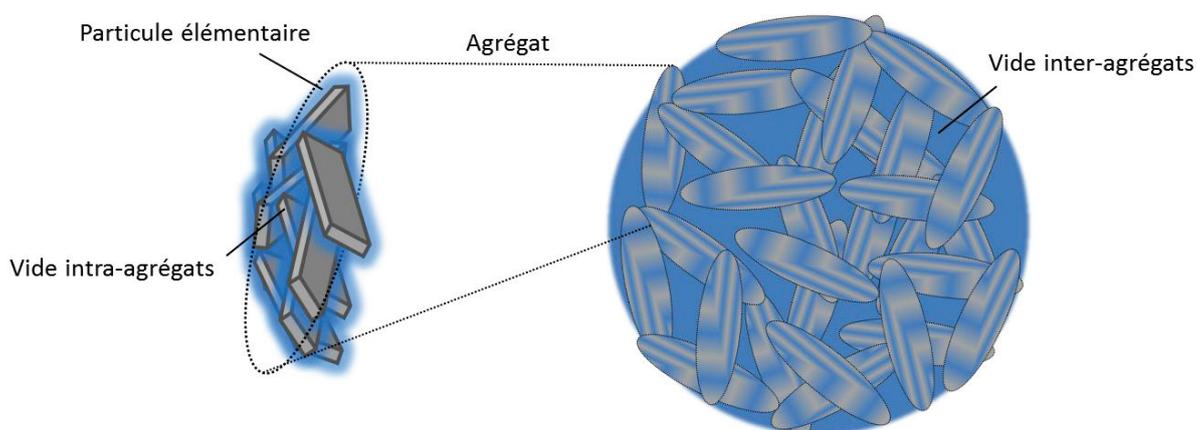


Figure III.12 : Alumine contenant un réseau poreux organisé

Dans cette interprétation, nous considérons que le vide inter-agrégats est le réseau poreux correspondant à la porosité utile. Nous allons utiliser les distributions en taille des pores obtenues par la méthode BJH pour décomposer la porosité de l'alumine en deux réseaux poreux.

Les hypothèses sont les suivantes :

- Les particules élémentaires d'alumine sont agglomérées en agrégats eux même agglomérés. Le volume total de vide est donc la somme du volume de vide intra-agrégats (entre les particules élémentaires) et inter-agrégats. Le réseau intra-agrégats est noté réseau n°1 et le réseau inter-agrégats réseau n°2.
- Les distributions en volume suivent une loi normale en fonction de la taille des pores pour les deux réseaux poreux. On a donc pour le premier réseau :

$$V_1(d) = \frac{V_1^T}{\sigma_1 \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{d - d_1}{\sigma_1}\right)^2\right)$$

Équation III.14 : Loi normale de la distribution en volume de la taille des pores du premier réseau

d_1 : Diamètre moyen des pores du réseau 1 (m)

σ_1 : Écart type de la taille des pores du réseau 1 (m)

V_1^T : Fraction du volume total de vide dans le réseau 1 (%vol_{distribution1}·%vol_{total}⁻¹)

- Il en est de même pour le second réseau :

$$V_2(d) = \frac{V_2^T}{\sigma_2 \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{d - d_2}{\sigma_2}\right)^2\right)$$

Équation III.15 : Loi normale de la distribution en volume de la taille des pores du second réseau

d_2 : Diamètre moyen des pores du réseau 2 (m)

σ_2 : Écart type de la taille des pores du réseau 2 (m)

V_2^T : Fraction du volume total de vide dans le réseau 2 (%vol_{distribution2}·%vol_{total}⁻¹)

- $V_1^T + V_2^T = 1$.
- Les distributions en taille des pores de chaque réseau sont donc entièrement caractérisées par la valeur moyenne, l'écart type et la proportion entre ces deux distributions.
- Les particules sont considérées sphériques et de rayon identique. Le diamètre de ces particules peut être estimé à partir de la surface spécifique et de la densité structurale du solide selon la relation :

$$D_{particule} = 2 \cdot \frac{3}{S_{BET} \cdot \rho_s}$$

Équation III.16 : Diamètre des particules

- D'après les modèles d'empilement de sphère, le diamètre moyen des pores dans les agrégats est identique au diamètre moyen des particules : $D_{particule} = d_1$ ^[58].

- La méthode BJH effectuée sur la branche de désorption de l'isotherme d'azote représente la purge de pore sans phénomène de percolation. Cette hypothèse nous permet de disposer d'une valeur expérimentale de la distribution du volume du réseau poreux total en fonction du diamètre des pores

L'ensemble de ces hypothèses nous permet finalement d'écrire : $V_{BJH} = V_1(d) + V_2(d)$.

Le paramètre d_1 est calculé à partir de l'Équation III.16, 5 paramètres sont inconnus : $d_2, V_1^T, V_2^T, \sigma_1$ et σ_2

Ces paramètres sont estimés par minimisation de la différence entre le modèle présenté ci-dessus et la courbe de distribution en taille des pores obtenue à partir de la méthode BJH appliquée à la branche de désorption de l'isotherme d'azote. Cette estimation paramétrique a été effectuée simplement grâce au solveur Excel® en utilisant la méthode du GRG (Generalized Reduced Gradient).

Une fois les proportions de chacun des réseaux poreux estimées par cette interprétation, il est possible d'estimer la porosité de chacun des réseaux :

$$\varepsilon_{p1} = \frac{V_1^T \cdot \varepsilon_p}{V_1^T \cdot \varepsilon_p + 1 - \varepsilon_p}$$

Équation III.17 : Porosité du réseau intra-agrégats

$$\varepsilon_{p2} = \varepsilon_{p_{utile}} = V_2^T \cdot \varepsilon_p$$

Équation III.18 : Porosité du réseau diffusif (inter-agrégats)

Et finalement, la tortuosité est estimée à partir de la relation :

$$\tau_{diff} = \varepsilon_{p_{utile}} \cdot \frac{\tau}{\varepsilon_p}$$

Équation III.19 : Tortuosité diffusive

III.2.4.2 RÉSULTATS

Dans un premier temps, les diamètres moyens de pores ont été calculés à partir de la surface spécifique et de la densité structurale selon l'Équation III.16. Les diamètres moyens estimés pour la porosité intra-agrégats sont reportés dans le Tableau III.18 :

Tableau III.18 : Diamètre moyen de la porosité intra agrégats

	Surface BET	$\rho_s(\text{He})$	Diamètre moyen des pores BJH	d_1
	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	$\text{g}.\text{mL}^{-1}$	nm	nm
A-7	340	3,25	7,1	5,37
A-8	300	3,29	8,0	6,02
A-9	290	3,30	9,0	6,36
A-10	270	3,30	9,6	6,78
A-18	160	3,46	17,6	10,77
A-12	270	3,31	11,5	6,62

Les diamètres moyens du réseau intra-agrégats estimés appartiennent aux distributions des tailles des pores des différentes aluminés (Figure II.7.b). De plus, on remarque que le centre des distributions en taille des pores de la porosité intra-agrégats est toujours plus faible que le diamètre moyen des pores. Ainsi, les pores de la porosité inter-agrégats sont plus gros. Ce résultat est logique, car, d'après notre interprétation, ces pores sont issus de l'empilement d'agrégats et donc de diamètre supérieur aux pores à l'intérieur des agrégats, issus de l'empilement de particules élémentaires.

Le modèle théorique a ensuite été ajusté sur les points BJH et les différents paramètres ont été estimés. La Figure III.13 présente les résultats de l'estimation paramétrique pour l'ensemble des solides :

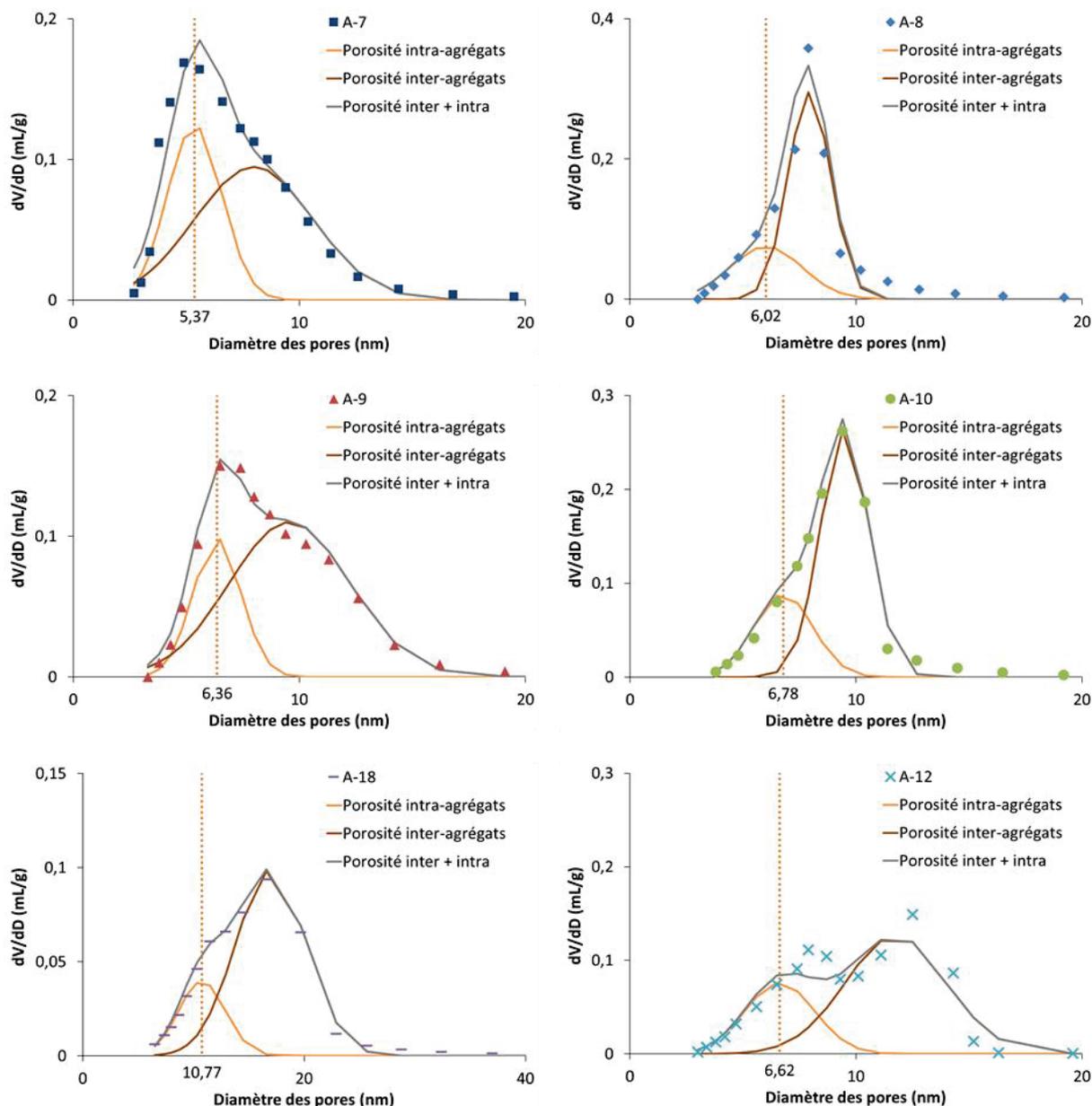


Figure III.13 : Décomposition des distributions en taille des pores pour l'ensemble des aluminés

Pour toutes les aluminés, cette interprétation associe les petits pores au réseau intra-agrégats (en orange).

Pour les aluminés commerciales, la somme des distributions en taille des pores inter et intra-agrégats se superpose de manière satisfaisante avec la distribution totale. Le centre de la distribution intra-agrégats est situé au même diamètre que l'un des minimums de la dérivée de la distribution totale. On remarque aussi que les proportions entre la porosité inter-agrégats et la porosité totale semblent augmenter avec la taille moyenne des pores.

Dans le cas de l'alumine synthétisée A-12, les correspondances sont beaucoup moins bonnes. Le milieu de la distribution du réseau intra-agrégats ne se superpose pas avec le premier maximum de la distribution poreuse totale, situé aux alentours de 8 nm. La somme des deux lois normales attribue même à ce diamètre un

minimal local. Une fois encore, cette alumine présente une organisation particulière de sa porosité. Afin de décomposer la distribution en taille des pores de cette alumine, nous lui ajoutons une troisième porosité que nous associerons au réseau diffusif :

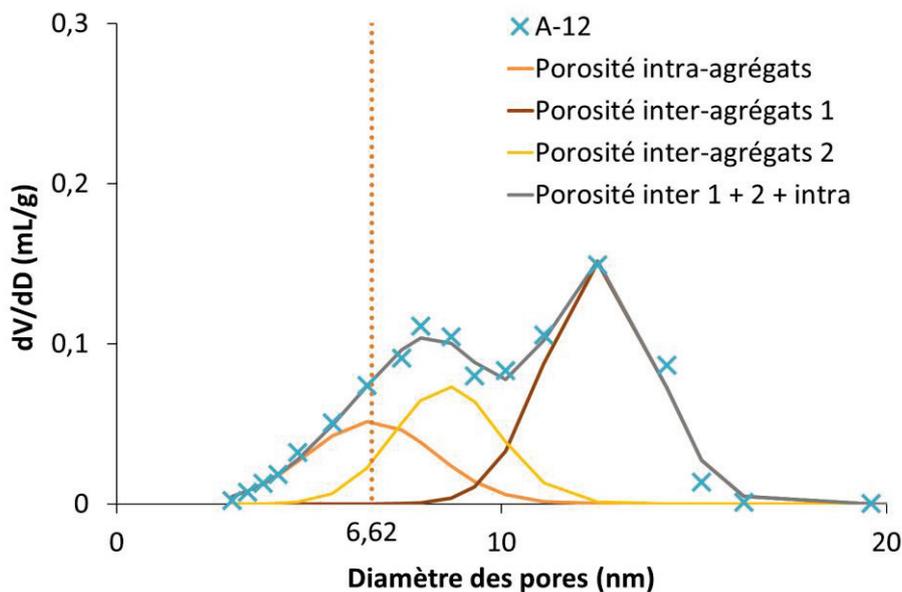


Figure III.14 : Décomposition de la distribution en taille des pores en trois porosités pour l’alumine A-12

L’ensemble des paramètres issus de cette estimation est donné dans le Tableau III.19 :

Tableau III.19 : Réseau utile dans le cas de l’interprétation par une décomposition de la porosité

	d_1	d_2	σ_1	σ_2	V_1^T	V_2^T	ϵ_{p_1}	$\epsilon_{p_{utile}}$	τ_{diff}
	nm	nm	nm	nm	(%vol ^{distr} ibution2.% VOL ^{total} -1	(%vol ^{distr} ibution2.% VOL ^{total} -1			
A-7	5,37	7,99	1,21	2,62	0,38	0,62	0,47	0,44	1,87
A-8	6,02	7,94	1,60	0,94	0,30	0,70	0,42	0,49	1,93
A-9	6,36	9,57	1,07	2,67	0,26	0,74	0,40	0,53	1,77
A-10	6,78	9,50	1,30	1,07	0,29	0,71	0,42	0,50	1,75
A-18	10,77	17,00	2,11	3,18	0,21	0,79	0,36	0,57	1,60
A-12*	6,62	8,58 12,58	1,66	1,35 1,42	0,21	0,53 0,24	0,36	0,57	1,52

* : Le réseau poreux de l’alumine A-12 a été simulé via 3 porosités, dont deux sont associées au réseau diffusif

Il faut, néanmoins, rester prudent, les valeurs estimées via cette méthode d’interprétation sont soumises à d’importantes incertitudes. La courbe décomposée est la courbe dérivée de l’isotherme d’adsorption d’azote. En tant que dérivée, elle contient moins d’information que la courbe dont elle est originaire. De plus, les

particules sont considérées sphériques. Enfin, pour correspondre à cette interprétation, l'alumine A-12 a nécessité la présence d'une troisième porosité pour pouvoir être décomposée.

Pour tester la validité de notre modèle de réseau hiérarchisé, la Figure III.15 reporte les valeurs des tortuosités des réseaux diffusifs obtenues cette interprétation, et les compare, aux tortuosités déterminées par les modèles d'empilement d'objets :

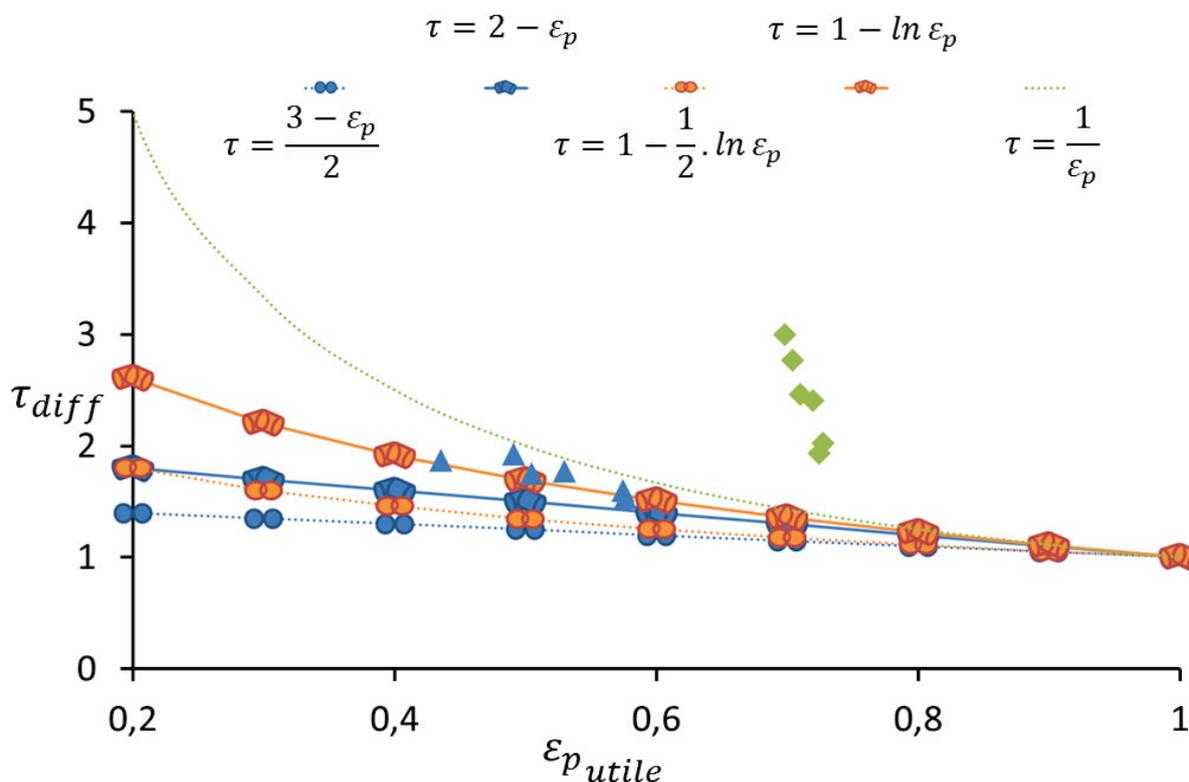


Figure III.15 : Tortuosités estimées à partir des corrélations d'empilements d'objets et obtenues par chromatographie inverse à partir de la porosité totale \blacklozenge et la porosité utile issue de la décomposition des distributions en taille des pores \blacktriangle

À nouveau, l'interprétation proposée permet d'observer une diminution de la tortuosité diffusive avec la porosité utile. De plus, on constate que l'interprétation du réseau poreux de l'alumine en deux réseaux poreux, l'un intra-agrégats et l'autre inter-agrégats, limitant d'un point de vue transfert de matière, permet aux valeurs de tortuosités estimées d'être en accord avec les modèles d'empilement.

La décomposition de la porosité de l'alumine en deux réseaux pourrait donc expliquer les différences de tortuosités initiales. Ce résultat est fort intéressant puisqu'il remet en cause la classification des aluminés comme étant des solides homogènes vis-à-vis des propriétés de transfert^[123].

Dans cette partie, on a estimé des porosités utiles par décomposition des distributions en taille des pores. D'après cette interprétation, la cinétique de diffusion dans les aluminés obtenues par assemblage de particules élémentaires est compatible avec les modèles d'empilement. Bien que soumise à des incertitudes non négligeables, la méthode d'exploitation développée dans cette partie semble prometteuse. Elle permet

d'estimer des propriétés de transfert de matière dans les alumines à partir des isothermes d'adsorption d'azote et l'utilisation des modèles d'empilement théorique.

III.2.4.3 CORRÉLATION AVEC LES COURBES DE BALAYAGE DE L'ISOTHERME

Il est possible d'améliorer notre compréhension de l'organisation du réseau poreux d'une alumine en étudiant plus en détail les isothermes d'adsorption d'azote. Nous allons nous intéresser à une méthode expérimentale appelée balayage en désorption. Cette méthode consiste à quadriller l'intérieur de la boucle d'hystérèse en effectuant une adsorption partielle et à étudier la désorption^[48,49]. Cette méthode avait été déployée à l'IFPEN dans le cadre d'un projet de recherche ayant 4 solides en commun avec notre étude. Généralement, l'exploitation de ces courbes de balayage repose sur les théories liées à l'hystérèse décrite dans le chapitre I (forme des ménisques, barrière de nucléation ou percolation). Ces théories associées à la forme des branches des courbes de balayage (linéaire ou concave) permettent d'interpréter des propriétés du réseau poreux sous de nombreuses hypothèses^[124]. Dans cette étude, nous allons appliquer la méthode BJH aux courbes de désorption débutées à différentes valeurs de P/P_0 . La Figure III.16 représente l'étude par balayage de l'isotherme d'azote de l'alumine A-8 et compare l'application de la méthode BJH à ces courbes et la porosité intra-agrégats déterminée par notre interprétation :

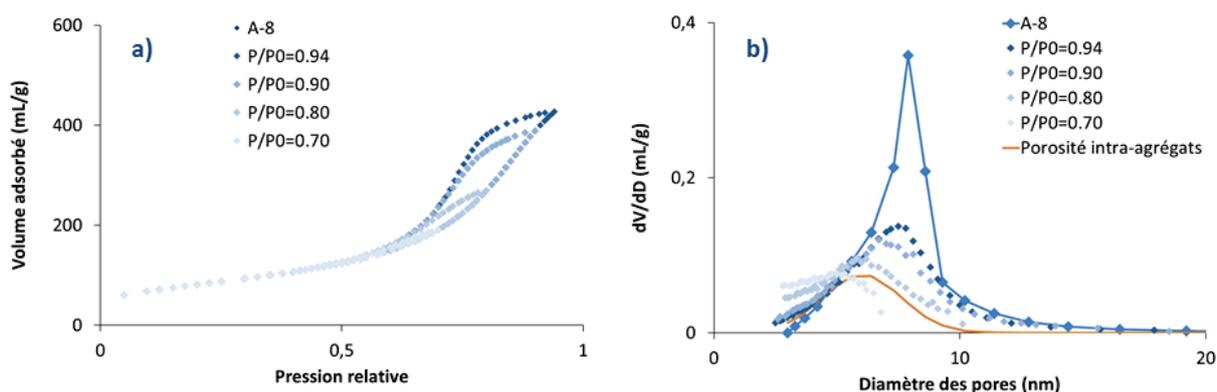


Figure III.16 : a) Courbes de balayage en désorption du solide A-8 ; b) Applications de la méthode BJH à ces courbes et comparaison avec la porosité intra-agrégats

Les distributions en taille des pores obtenues depuis les courbes de balayage de P/P_0 décroissantes s'approchent de la porosité intra-agrégats obtenues par décomposition. Cela montre que le réseau diffusif doit se vider avant que le réseau intra-agrégats ne puisse se vider. Les solides A-9, A-10 et A-18 ont, eux aussi, été caractérisés par balayage de l'isotherme d'azote :

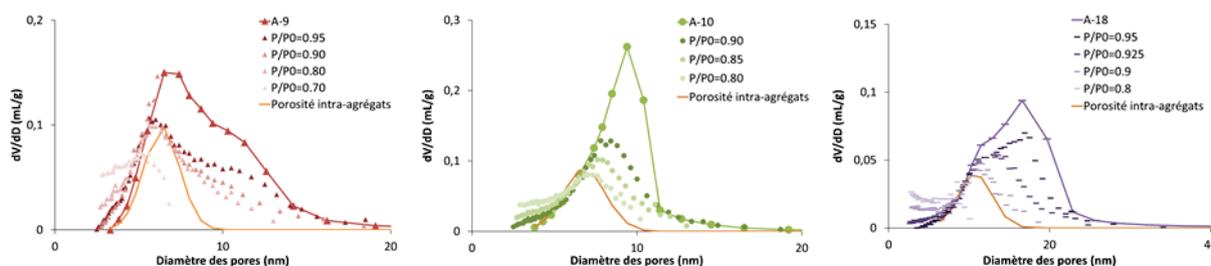


Figure III.17 : Applications de la méthode BJH aux courbes de balayage de l'isotherme d'azote et comparaison avec la porosité intra-agrégats pour les aluminés A-9, A-10 et A-18

La tendance observée pour le solide A-8 est confirmée pour ces aluminés. Les distributions en taille des pores obtenues en diminuant la pression s'approchent de la porosité intra-agrégats déterminée par décomposition.

Pour étudier les isothermes d'adsorption d'azote, on utilise parfois les théories de percolation, qui considère un réseau homogène constitué de petits pores empêchant des pores plus gros de se vider. Dans notre interprétation, la comparaison, des courbes de balayage de l'isotherme d'adsorption avec le réseau intra-agrégats estimé, propose que ce réseau doit attendre que le réseau inter-agrégats soit purgé, pour pouvoir se vider.

Il aurait été fort intéressant d'avoir les balayages des isothermes d'adsorption d'azote des aluminés A-7 et A-12. Le solide A-7 aurait probablement eu un comportement similaire. Dans le cas du solide A-12, ce balayage aurait, peut-être, permis de valider ou bien de modifier la position de la porosité intra-agrégats déterminée à partir de la surface spécifique.

III.2.5 BILAN SUR L'INFLUENCE DU RÉSEAU POREUX SUR LES TORTUOSITÉS

Nous avons mesuré la diffusion effective en régime de diffusion moléculaire pour des aluminés de même porosité globale. Pour une porosité donnée, les tortuosités globales sont trop élevées par rapport aux corrélations des modèles d'empilement. Nous avons donc proposé deux modèles de transfert de matière alternatifs, basés sur l'hypothèse d'une porosité utile inférieure à la porosité totale :

La première interprétation considère qu'une monocouche de molécules adsorbées diminue la porosité utile. Selon cette interprétation, les aluminés possédant une surface spécifique importante ont un réseau diffusif réduit. Cette interprétation diminue les valeurs de tortuosité, mais ces dernières restent trop importantes par rapport aux corrélations des modèles d'empilement.

La seconde interprétation est basée sur la littérature récente^[62-64]. Elle propose que l'alumine soit constituée de différents réseaux poreux. Un premier réseau constitue l'espace intra-agrégats. La seconde porosité, constituée de l'espace entre ces agrégats, serait le réseau limitant vis-à-vis de la diffusion. L'interprétation par décomposition des distributions en taille des pores a permis d'obtenir des porosités utiles. Cette fois, les tortuosités obtenues sont en accord avec les modèles d'empilement. Ce résultat remet en cause

la classification des alumines comme étant des solides homogènes^[123]. La décomposition et l'attribution du réseau intra-agrégats ont été renforcées par l'étude des courbes de balayage de l'isotherme d'azote. Ces résultats sont soumis à des incertitudes importantes. L'utilisation d'outil de modélisation pour décomposer les isothermes d'adsorption d'azote des alumines et non leurs dérivées serait une perspective intéressante.

On notera que la diminution de la porosité utile permet d'obtenir des valeurs de tortuosité davantage en accord avec les modèles d'empilement. Cependant, l'estimation des porosités utiles étant soumise à d'importantes incertitudes, les valeurs de tortuosité ne peuvent être estimées avec précision. C'est pourquoi, pour la suite, on préférera estimer les coefficients diffusifs du matériaux (CDM) :

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

Équation III.20 : Coefficient diffusif du matériau (CDM)

Le Tableau III.20 reporte les CDM estimés par chromatographie inverse pour les différentes alumines :

Tableau III.20 : CDM estimés par chromatographie inverse pour les différentes alumines

Nom	CDM
A-7	0,23
A-8	0,25
A-9	0,30
A-10	0,29
A-18	0,36
A-12	0,37

III.3 CONCLUSION SUR LA DIFFUSION DANS LES ALUMINES

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé les propriétés diffusives des alumines de notre étude dans le cas où l'interaction solide-fluide est négligeable. La première partie de ce chapitre était consacrée à la mise au point des expériences de chromatographie inverse. La comparaison des porosités, explorées par les expériences de chromatographie inverse aux caractérisations texturales par isothermes d'adsorption d'azote et pycnométrie à l'hélium, a montré que l'adsorption de l'heptane (C7), du méthylcyclohexane (MCH) et du squalane (SQ) était négligeable et que ces molécules ont accès à toute la porosité de l'alumine. En faisant varier le rayon des grains, on a pu montrer que l'influence de la résistance externe sur le transfert de matière est négligeable.

La caractérisation de la diffusion dans les alumines par chromatographie inverse a ensuite été réalisée. Dans un premier temps, avec des petites molécules sondes (MCH-C7), des valeurs de tortuosités ont été estimées. En obtenant des valeurs de tortuosités pour des molécules sondes plus grosses comme le SQ-C7, on a montré que pour les molécules qui n'interagissaient pas avec le solide, le régime de diffusion était la diffusion moléculaire. Ce point démontre :

- La bonne utilisation du terme tortuosité dans nos mesures.
- Que le régime de diffusion d'une molécule de DSV aliphatique est la diffusion moléculaire.

De plus, il a été montré que les tortuosités mesurées étaient répétables et en accord avec les valeurs estimées par RMN-PFG ^1H .

La seconde partie a permis de faire le lien entre les propriétés texturales et l'organisation du réseau poreux. Pour nos alumines de porosités identiques, la tortuosité varie significativement. De plus, les valeurs estimées sont plus élevées que celles calculées par les différentes corrélations de la littérature qui lient la porosité à la tortuosité pour des modèles d'empilement^[57]. Une interprétation considérant une organisation de la porosité de l'alumine en un réseau diffusif inférieur au réseau poreux global a été proposée. La décomposition des courbes de distribution en taille des pores en plusieurs distributions et l'attribution de ces distributions à différents réseaux ont été proposées. Les valeurs de porosité utiles et de tortuosité obtenues sont en accord avec les modèles d'empilement. La pertinence de cette décomposition et l'existence d'un réseau intra-agrégats ont été renforcées par l'étude des courbes de balayages des isothermes d'adsorption d'azote. Cette méthode d'interprétation est extrêmement prometteuse car elle montre que :

- L'alumine ne devrait plus être considérée comme un solide homogène vis-à-vis de ces propriétés diffusives.
- Il semble possible d'estimer les propriétés de transfert de matière d'une alumine à partir de sa caractérisation par isotherme d'adsorption d'azote et l'utilisation des corrélations d'empilement d'objets.

L'organisation de l'alumine en deux réseaux de porosité a des conséquences sur les mesures effectuées par RMN-PFG ^1H . Dans ces travaux, la caractérisation des tortuosités par RMN-PFG ^1H a été corrélée à un seul

réseau poreux. Mais les propriétés diffusives estimées par RMN-PFG ^1H pourraient être corrélées à plusieurs réseaux poreux en modifiant le temps de séjour et donc la distance parcourue par les molécules. Il semble possible d'analyser, de manière plus ou moins indépendante, les différents réseaux, sans obtenir une tortuosité globale. Cette démarche a été effectuée très récemment par Forman *et al.*^[64]. Dans leurs travaux, les propriétés diffusives des aluminés sont corrélées à deux réseaux poreux. En revanche, les distances parcourues (5 μm) sont beaucoup trop importantes pour estimer les propriétés diffusives du réseau intra-agrégats seul.

On rappelle que le but de ces travaux est la caractérisation de la diffusion des distillats sous vides en conditions d'hydrotraitement. L'évolution vers ces conditions expérimentales est au cœur du prochain chapitre. Cependant, il aurait été extrêmement intéressant de continuer la caractérisation des propriétés diffusives des aluminés en étudiant davantage de solides. La caractérisation de solides mésostructurés est même une des premières perspectives qu'impliquent ces travaux. Leur étude permettrait de confirmer ou non les interprétations exposées dans ce chapitre.