

## HYDROTRAITEMENT DE DISTILLATS SOUS VIDE

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

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

### I.2.1 PROCÉDÉS D'HYDROTRAITEMENT

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

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

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

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

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

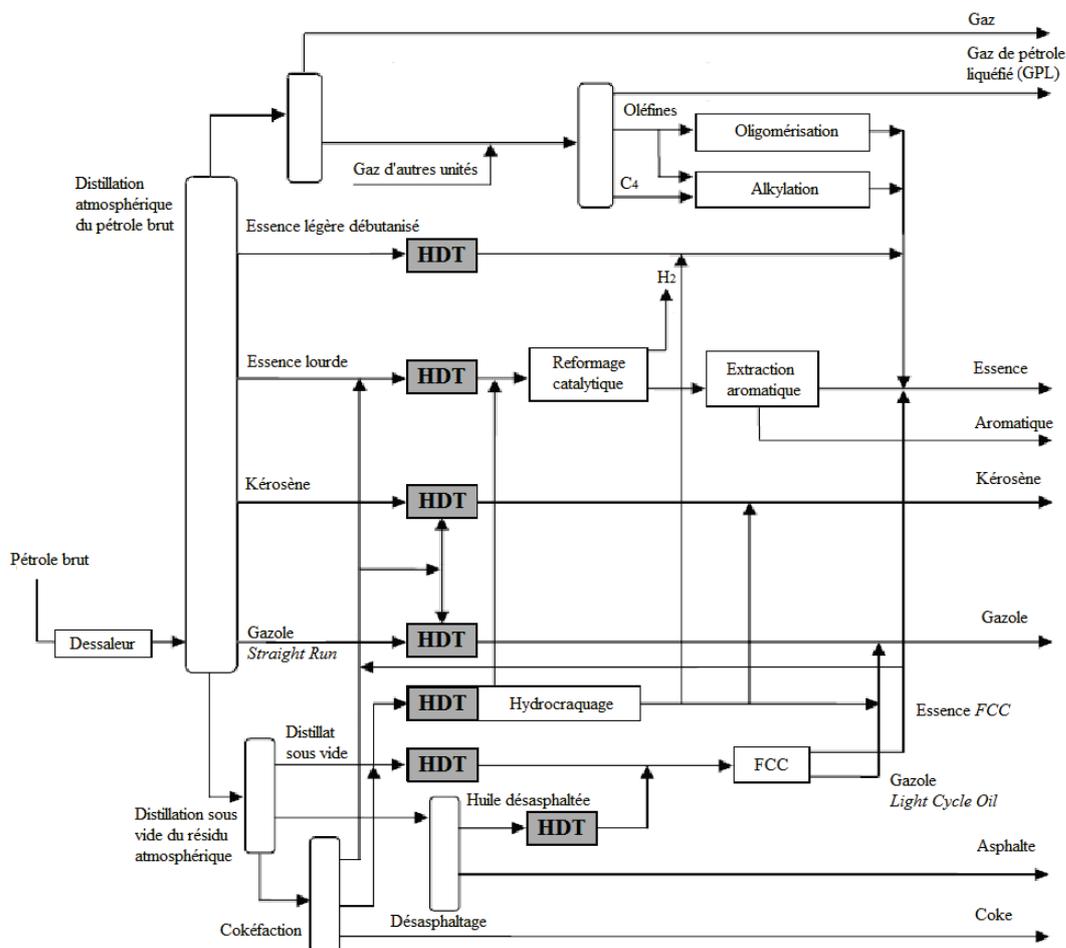


Figure I.3 : Schéma simplifié de l'hydrotraitement dans une raffinerie hypothétique

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

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

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

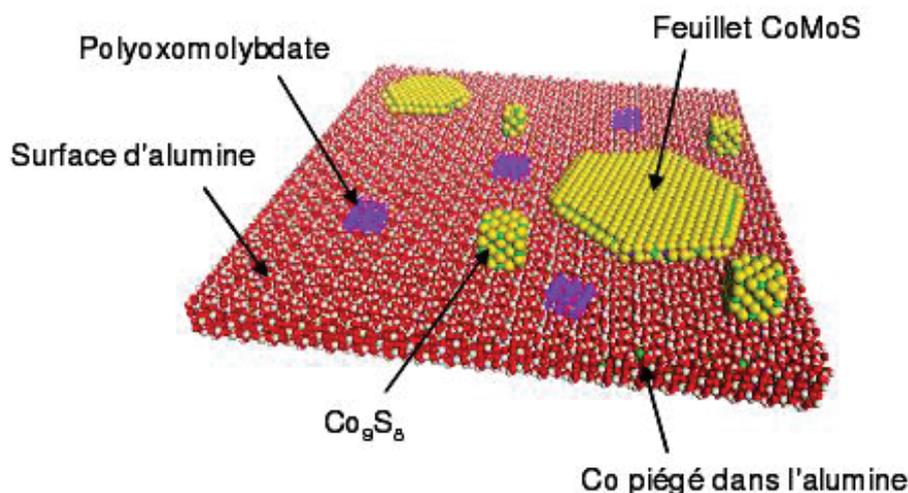
Les catalyseurs industriels d'hydrotraitement sont utilisés depuis de nombreuses années, mais la compréhension de leur mode d'action et le lien entre leur structure et leur activité chimique reste un sujet encore controversé. De nombreux travaux ont été publiés et permettent de mieux appréhender les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

## I.2.2 PHASE ACTIVE DES CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT

Les catalyseurs usuels sont des sulfures de métaux de transition du groupe VIB (Mo ou W) promus par un élément du groupe VIII B (Ni ou Co) et déposés sur un support de grande surface spécifique, majoritairement de l'alumine gamma ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Dans certains cas, la silice-alumine peut lui être préférée de par son pouvoir craquant supérieur<sup>[9]</sup>. L'activité catalytique est fortement augmentée par la présence d'un promoteur<sup>[17,18]</sup>. Dans le cas du prétraitement de la charge d'une unité de craquage catalytique en lit fluide (FCC) ou d'hydrocraquage (HCK), les catalyseurs utilisés sont majoritairement de type « NiMo », alors que les « CoMo » sont préférés pour les réactions d'hydrotraitement de charges plus légères. Le phosphore est dans certains cas utilisé comme dopant<sup>[19,20]</sup>.

Plusieurs modèles structuraux ont tenté de schématiser la structure de la phase active, ainsi que les relations entre la structure et les propriétés catalytiques de cette dernière. La phase active des catalyseurs d'hydrotraitement présente une structure lamellaire de feuillets hexagonaux de sulfure de molybdène (MoS<sub>2</sub>) liés entre eux par des liaisons de type van der Waals. Chaque particule de MoS<sub>2</sub> est composée d'une couche d'atomes de molybdène intercalée entre deux couches d'atomes de soufre<sup>[21]</sup>.

Depuis le modèle de Kasztelan *et al.*<sup>[11]</sup>, la localisation et l'identification de l'effet du promoteur font toujours l'objet de vifs débats dans la littérature<sup>[12,22-27]</sup>. Topsøe *et al.*<sup>[28,29]</sup> ont étudié par spectroscopie Mössbauer et par EXAFS des catalyseurs massiques et des catalyseurs supportés. Ils ont montré que le promoteur peut se trouver sous différentes formes : des cristallites sulfurées (Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> ou Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>), insérées dans le support sous la forme d'un aluminate ou incorporées sur le bord des feuillets de MoS<sub>2</sub> pour former une phase mixte. L'activité catalytique augmente avec la quantité de cobalt engagée dans la phase mixte CoMoS. Ils en concluent que le promoteur sulfuré et le promoteur ayant diffusé dans la matrice aluminique ne sont pas à l'origine de l'activité d'hydrodésulfuration. La proportion relative des trois phases dépend de la méthode de synthèse du catalyseur et du rapport Co/Mo. On cherchera donc à limiter la formation des deux phases inactives au profit de la phase mixte. On ne détaillera ici qu'un des modèles les plus aboutis de la phase active proposé par Topsøe *et al.*<sup>[25]</sup>, illustré par P. Raybaud et représenté dans la Figure I.4<sup>[3]</sup> :



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

L'activité catalytique intrinsèque est due à cette phase mixte "CoMoS", en contact direct avec les feuillets de  $\text{MoS}_2$ . Ces phases mixtes se trouvent sur les bords des feuillets, qui sont le lieu des réactions catalytiques.

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

- Une augmentation de la longueur et de l'empilement des feuillets de  $\text{MoS}_2$ , conduisant à une modification de la sélectivité du catalyseur<sup>[30]</sup>.
- Une décroissance des interactions entre le métal et le support<sup>[31]</sup>.
- Une meilleure interaction entre les anions phosphate et l'alumine<sup>[30]</sup>, ce qui provoque de plus faibles interactions entre le précurseur oxyde et l'alumine, inhibant la formation de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  et privilégiant ainsi l'inclusion du promoteur Ni dans la phase mixte.

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

### I.2.3 RÉACTIVITÉ EN HYDRODÉSULFURATION

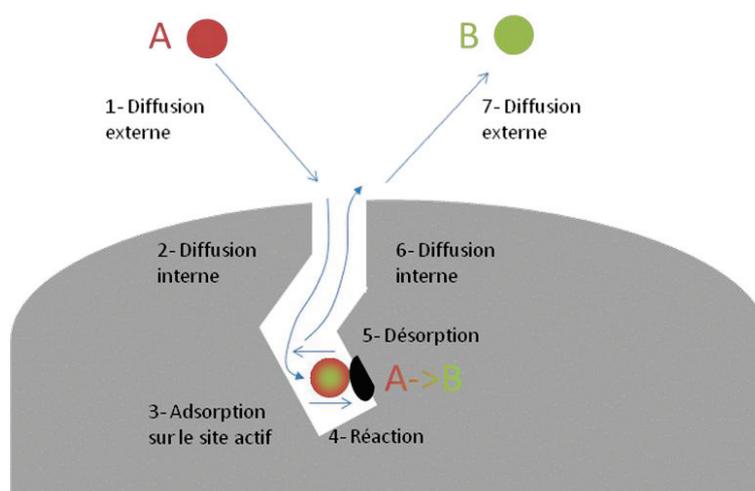
Nous avons choisi de nous intéresser préférentiellement à la réactivité lors de la réaction d'hydrodésulfuration. Dans un premier temps, nous décomposerons le cycle catalytique afin de présenter les différents régimes de fonctionnement. Puis, nous verrons comment est estimée la cinétique chimique d'une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

#### I.2.3.1 CYCLE CATALYTIQUE HÉTÉROGÈNE

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

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

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



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

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

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

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

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

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

### I.2.3.2 CINÉTIQUE CHIMIQUE EN HYDRODÉSULFURATION

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

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

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

$C_{HDS}$  : Concentration de la molécule soufrée suivie en HDS (mol.m<sup>-3</sup>)

$k_r$  : Constante cinétique apparente d'ordre 1 (s<sup>-1</sup>)

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

- La nature de la phase active.
- La concentration en hydrogène dans la phase liquide.
- Les concentrations des autres réactifs du milieu réactionnel.
- Les concentrations des produits de réactions, dans le cas d'une réaction d'HDS il s'agit généralement du produit de réaction et de l'H<sub>2</sub>S.

Afin de pouvoir limiter l'effet de ces paramètres, les tests catalytiques sont effectués de manière à ce que ces paramètres restent constants ou varient un minimum. Par exemple, pour éviter une forte variation de la concentration en  $H_2S$  au cours du temps, on ajoutera un précurseur d' $H_2S$  au milieu réactionnel.

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

### I.2.3.3 INFLUENCE DE LA NATURE DE LA MOLÉCULE SOUFRÉE

La réaction d'hydrodésulfuration transforme les composés organiques soufrés en présence d'hydrogène en hydrocarbures par l'intermédiaire d'un catalyseur sulfure. L'hydrogène est dissous dans la phase liquide. Les molécules traitées et l'hydrogène réagissent sur les sites actifs et le soufre est libéré sous forme de sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ).

Les réactions d'hydrodésulfuration sont exothermiques et considérées comme irréversibles dans les conditions classiques de l'hydrotraitement. Les composés soufrés non aromatiques tels que les thiols, sulfures et polysulfures sont très peu réfractaires à l'HDS. Cette chimie fait qu'ils sont quasi-immédiatement convertis en hydrocarbure et en  $H_2S$ . Les composés contenant un soufre engagé dans un noyau aromatique sont plus difficiles à désulfurer. La désulfuration est ainsi liée à l'accessibilité de l'atome de soufre. La difficulté à désulfurer un composé augmente avec la taille de la molécule et la présence de groupements proches du soufre (tels que des branchements alkyles), comme on peut le voir sur la Figure I.6 :

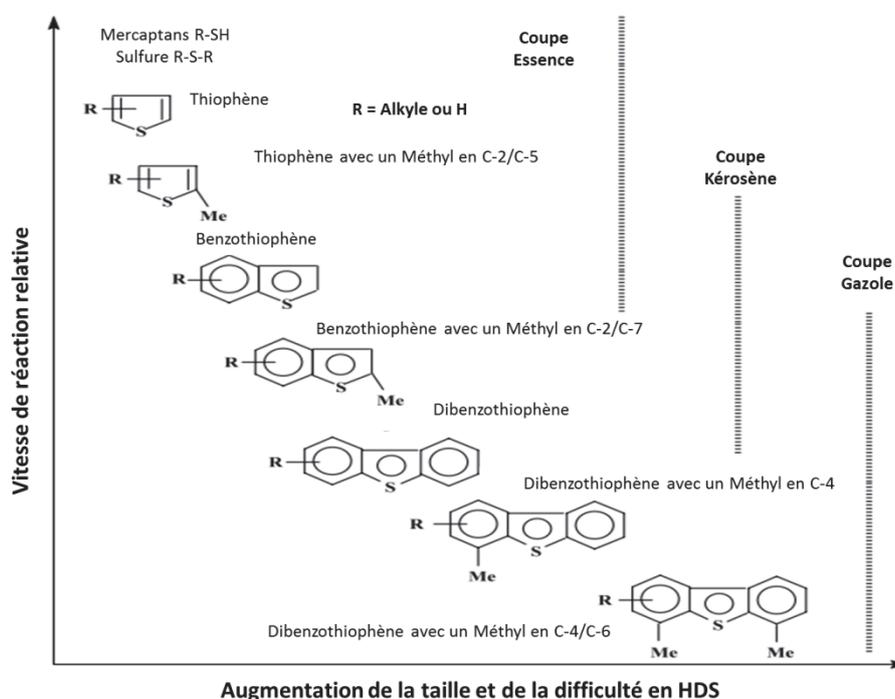


Figure I.6 : Réactivité en HDS de molécules soufrées, en fonction de leur taille et de leur aromaticité<sup>[32]</sup>

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### I.2.4 RÉACTIVITÉ D'UN DSV

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

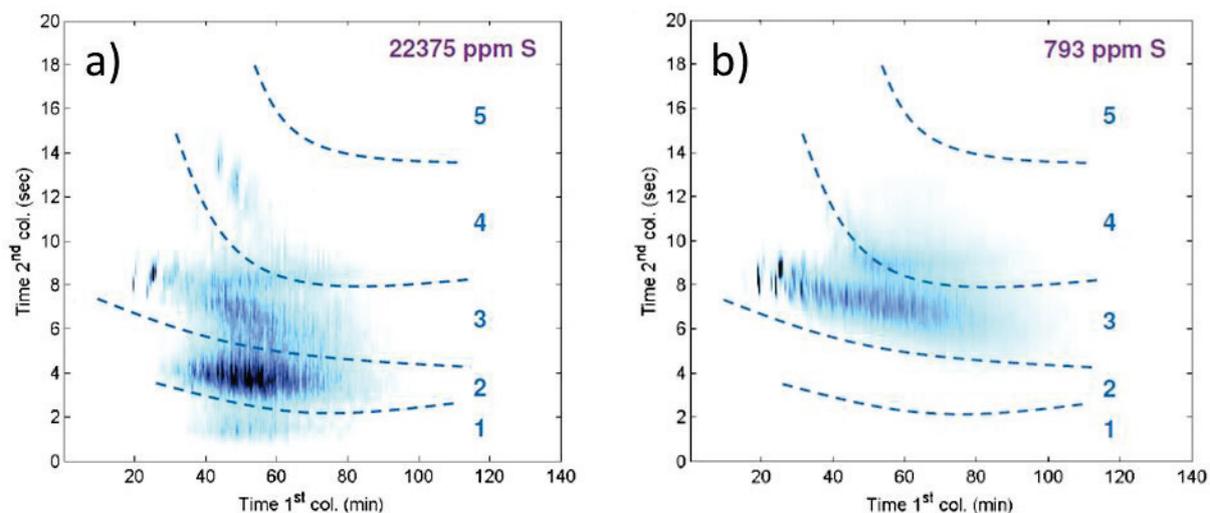
de l'effet matriciel de la charge. Dans un second temps, nous présenterons quelques résultats mettant en avant des limitations diffusionnelles en hydrotraitement de DSV.

#### I.2.4.1 ACTIVITÉ INTRINSÈQUE D'UN DSV EN HYDRODÉSULFURATION

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

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

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



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

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

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

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

- : valeur inférieure à la limite de quantification

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

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

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

#### 1.2.4.2 LIMITATIONS DIFFUSIONNELLES EN HDS DE DSV

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

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

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

Plus récemment, en 2013, l'entreprise Avantium® a communiqué sur son site internet des tests effectués en expérimentation haut débit, prouvant l'existence de limitations diffusionnelles internes en HDS de DSV<sup>[42]</sup>. Ces résultats ont été décrits dans un ouvrage avec légèrement plus de détails concernant les conditions expérimentales<sup>[43]</sup>. Des microréacteurs ont été utilisés pour tester l'activité de catalyseurs en HDS de DSV sous forme d'extrudés et de particules broyées et tamisées entre 50 et 100  $\mu\text{m}$ . La charge était un DSV industriel contenant 22000 ppm de soufre. Les tests ont eu lieu dans des conditions classiques de l'HDS de DSV en microréacteur, 80 barg, une vitesse massique de 1,2  $\text{h}^{-1}$  et un rapport  $\text{H}_2$ /charge de 800. Pour l'un des solides l'étude de l'influence de la température de 355 °C à 385 °C a été testée, permettant l'obtention des énergies d'activations. Les énergies reportées sont respectivement 289  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les extrudés et 350  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les solides broyés. Ces résultats prouvent que les extrudés sont davantage soumis à des limitations diffusionnelles que le même solide broyé. Des résultats complémentaires montrent que tous les solides ne sont pas égaux par rapport à ces limitations, en effet Avantium® expose sur son site internet la figure suivante :

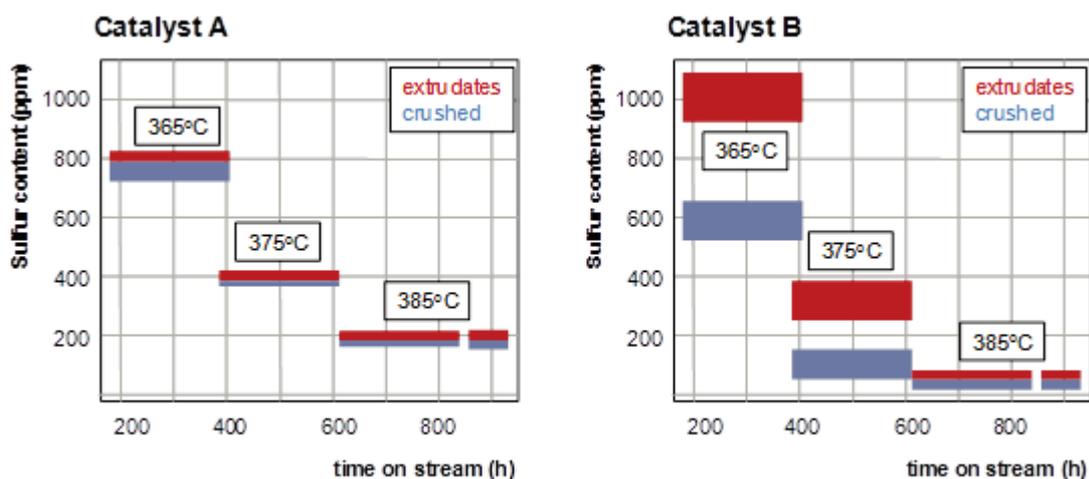


Figure I.8 : Résultats catalytiques pour deux catalyseurs étudiés sous forme d'extrudés et de solide broyé<sup>[42]</sup>

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

### I.3 SUPPORTS DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT

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

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

#### I.3.1 CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS TEXTURALES

##### I.3.1.1 PROPRIÉTÉS TEXTURALES

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

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

**Équation I.2 : Porosité du solide**

$V_{poreux}$  : Volume de vide dans le solide par gramme de solide (mL.g<sup>-1</sup>)

$\rho_{app}$  : Densité apparente du solide (g.mL<sup>-1</sup>)

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

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

**Équation I.3 : Densité apparente du solide**

$\rho_s$  : Densité structurale du solide (g.mL<sup>-1</sup>)

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

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

Lors de la synthèse de l'alumine gamma, beaucoup de textures différentes peuvent être obtenues via l'agrégation de particules élémentaires d'alumine. Les supports d'alumine gamma sont composés de mésopores et macropores qui proviennent des espaces interparticulaires<sup>[45]</sup>. Le réseau poreux est dépendant de la taille, de la forme et de la structuration de ces particules. En fonction de leurs tailles, elles permettent d'avoir des distributions de tailles des pores très variées. Cependant, l'augmentation du diamètre poreux se fait généralement au détriment de la surface spécifique due à la l'augmentation de la taille des cristallites élémentaires formant le réseau poreux<sup>[46]</sup>. Une surface spécifique importante est recherchée pour l'hydrotraitement. On considère que plus la surface spécifique d'un support est importante, plus il sera facile de déposer et de disperser une grande quantité de phase active, améliorant ainsi l'activité catalytique. La surface spécifique des alumines utilisées en hydrotraitement est généralement comprise entre 50 et 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

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

---

### I.3.1.2 CARACTÉRISATIONS TEXTURALES

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

---

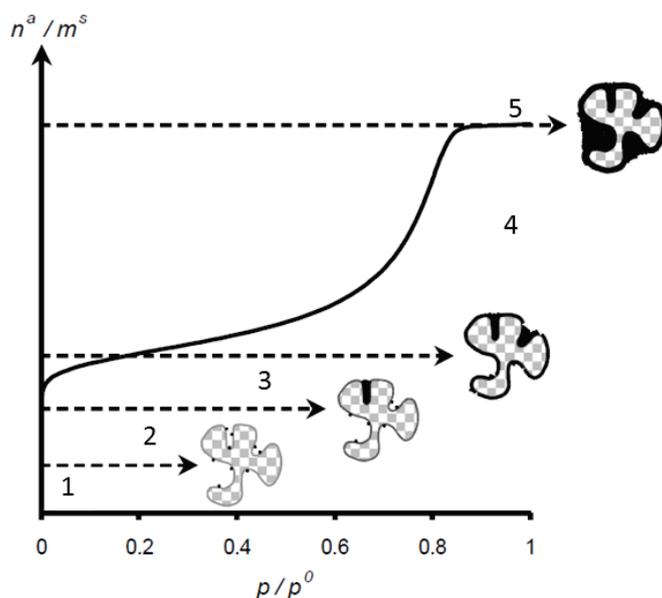
#### I.3.1.2.1 ISOTHERMES D'ADSORPTION ET BOUCLE D'HYSTÉRÉSIS

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

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

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

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

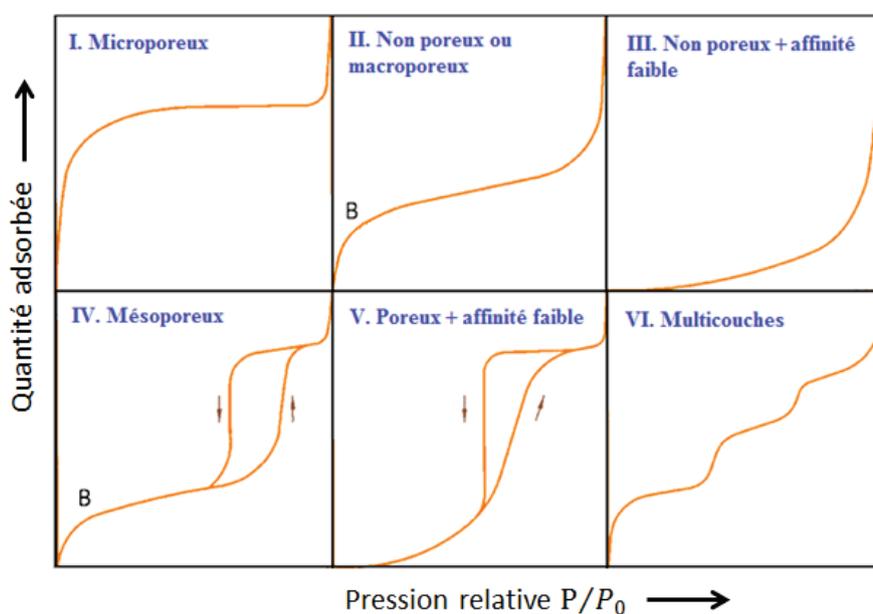


**Figure I.9 : Étapes principales d'une isotherme physique d'adsorption<sup>[47]</sup>**

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

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

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



**Figure I.10 : Classification des isothermes d'adsorption définie par l'IUPAC<sup>[47]</sup>**

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

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

### I.3.1.2.2 PHYSISORPTION D'AZOTE

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

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

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

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

Équation I.4 : Équation de Kelvin adaptée

- $f$  : Facteur de forme (f=1 pour l'adsorption et 2 pour la désorption)
- $\gamma_0$  : Tension superficielle de l'adsorbat liquide (8,85.10<sup>-5</sup> N.cm<sup>-1</sup> pour l'azote à 77,4 K)
- $V_L$  : Volume molaire de l'adsorbat à l'état liquide (mL.mol<sup>-1</sup>)
- $R$  : Constante molaire des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)
- $r_p$  : Rayon du pore (m)
- $t_c$  : Épaisseur du film adsorbée à la pression P (m)

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

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

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

### 1.3.1.2.3 AUTRES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS TEXTURALES

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

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

Équation I.5 : Équation de Washburn

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

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

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

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

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

### I.3.2 SYNTHÈSE DE L'ALUMINE GAMMA

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

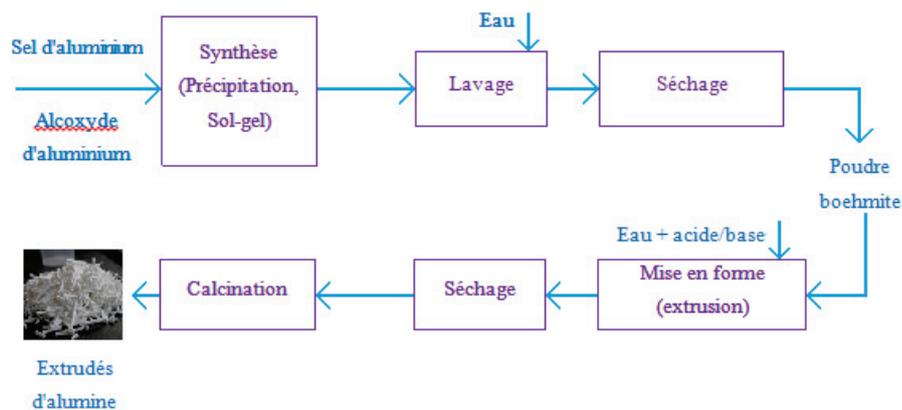
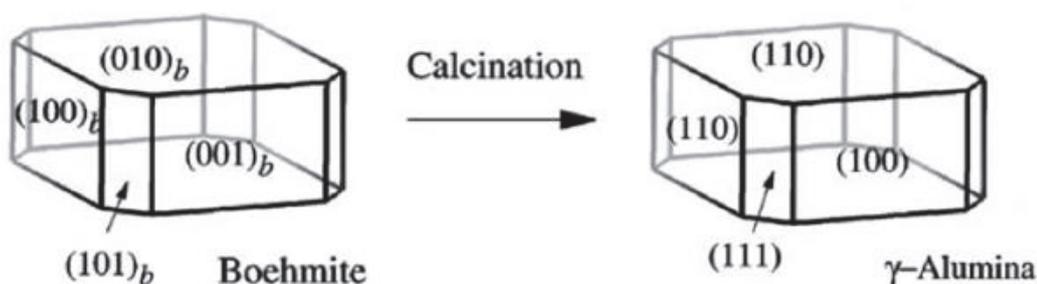


Figure I.11 : Différentes étapes de la synthèse du support catalytique en alumine

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

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

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



**Figure I.12 : Modèle d'une cristallite élémentaire de boehmite et sa transformation en alumine gamma<sup>[56]</sup>**

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

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

### I.3.3 POROSITÉ DES ALUMINES

#### I.3.3.1 PROPRIÉTÉS DES EMPILEMENTS COMPACTS D'OBJETS

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

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

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

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

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

**Tableau I.5 : Propriétés des boehmites déterminées par diffraction des rayons X<sup>[62]</sup>**

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

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

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

### I.3.3.2 ORGANISATION DU RÉSEAU POREUX

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

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

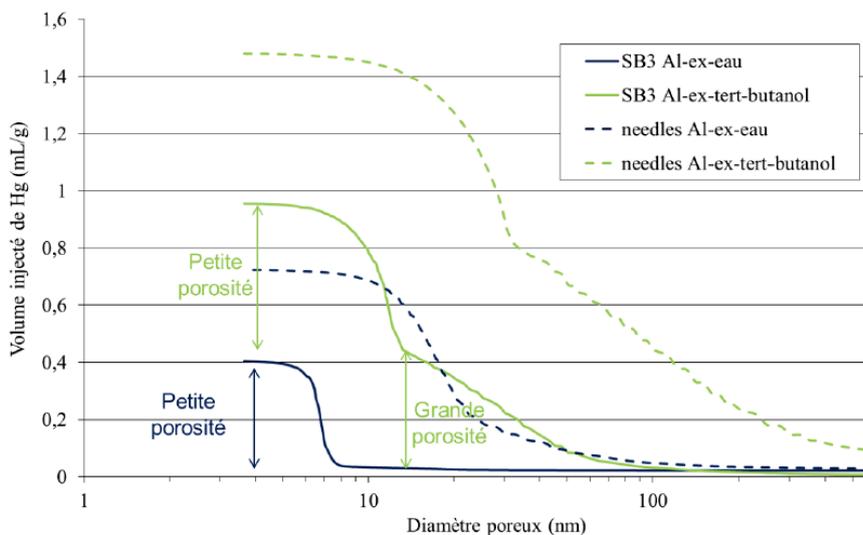


Figure I.13 : Répartitions poreuses mesurées par porosimétrie au mercure sur les alumines issues des boehmites Plural SB3 et needles, préparées avec de l'eau et du tert-butanol et mises en forme d'extrudé (ex)<sup>[62]</sup>

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

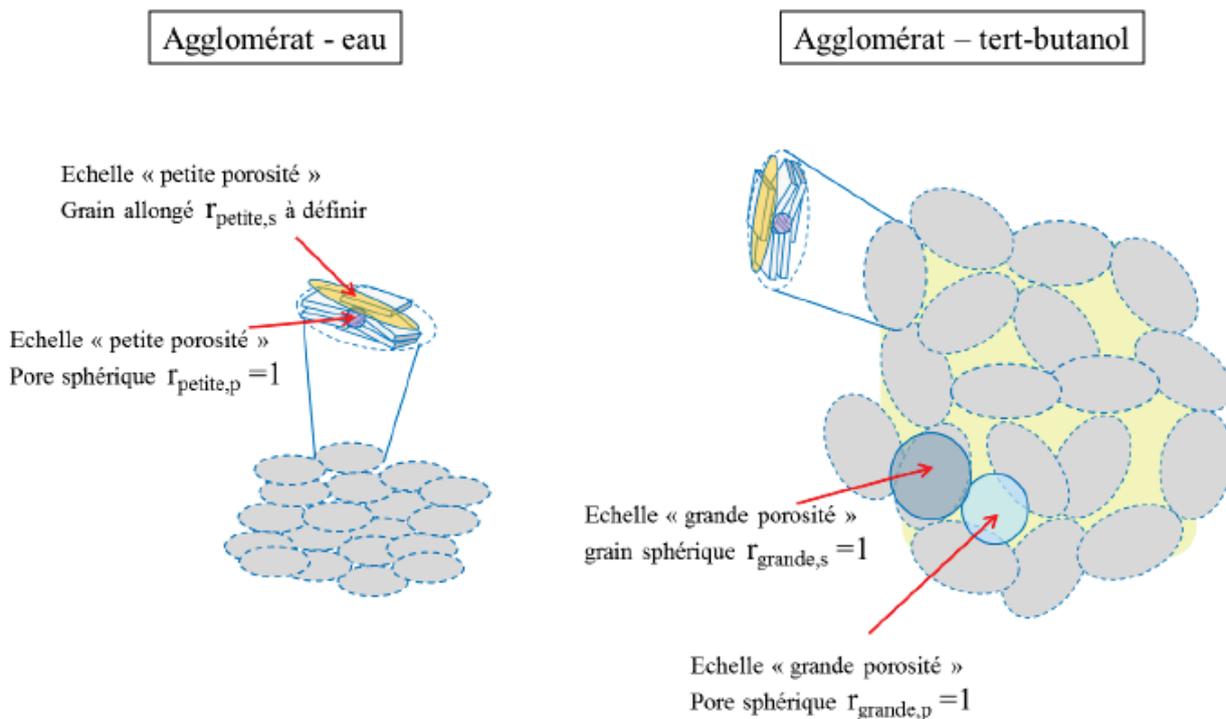
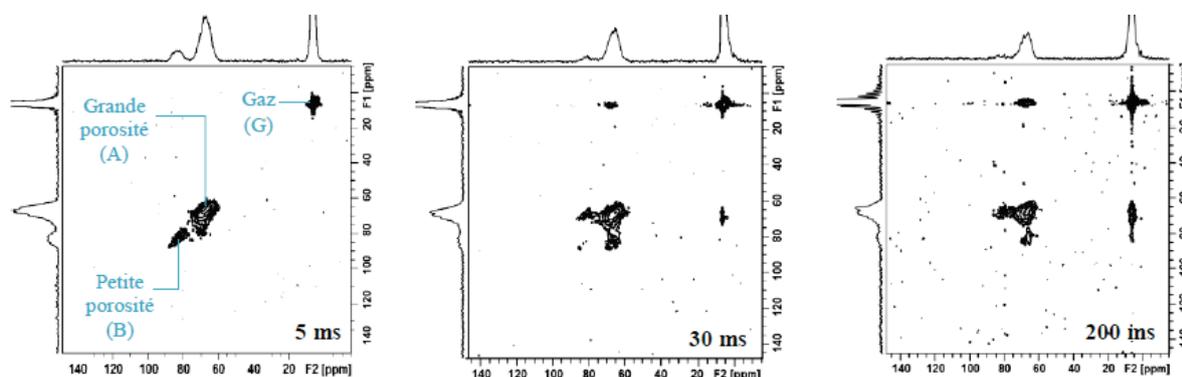


Figure I.14 : Représentation schématisques des deux échelles de porosité<sup>[62]</sup>

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

- Une surface de  $224 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .
- Une porosité de 0,62.
- Deux distributions de taille des pores dont les diamètres médians estimés par la méthode BJH sont centrées autour de 5,7 et 9,9 nm.

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

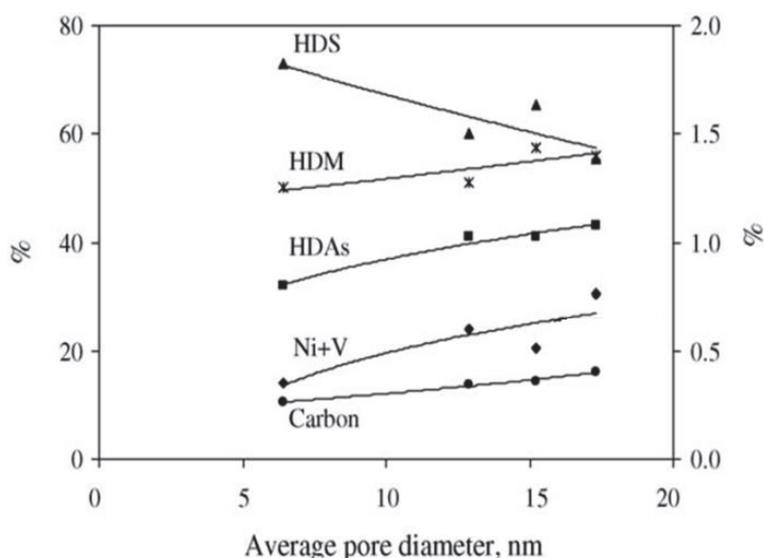
- Dans le cas où les tailles des molécules sont supérieures aux diamètres de certains pores, les molécules ne peuvent pas accéder à une partie du solide. On parle de porosité inaccessible. Les molécules ne pouvant pas atteindre la phase active située dans cette porosité, cette dernière

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

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

L'accessibilité n'est cependant pas une constante. Lors des réactions d'hydrotraitement, les températures élevées provoquent la rupture de liaisons et entraînent la formation de radicaux. En se recombinaient, ils forment de plus gros radicaux, qui passent ensuite à l'état solide à partir d'une certaine taille et constituent le coke (carbone + impuretés). Ce coke se dépose petit à petit sur le catalyseur et bouche sa porosité. Le dépôt de coke va donc diminuer la quantité de sites accessibles et par conséquent réduire l'activité catalytique. Outre le coke, dans les réactions d'hydrodémétallation, les métaux sont eux aussi captés par le catalyseur contrairement aux hétéroéléments tel que le soufre convertit en  $H_2S$ .

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



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

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

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

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

## I.4 LIT FIXE : TRANSFERT DE MATIÈRE

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

### I.4.1 LIT FIXE

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

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

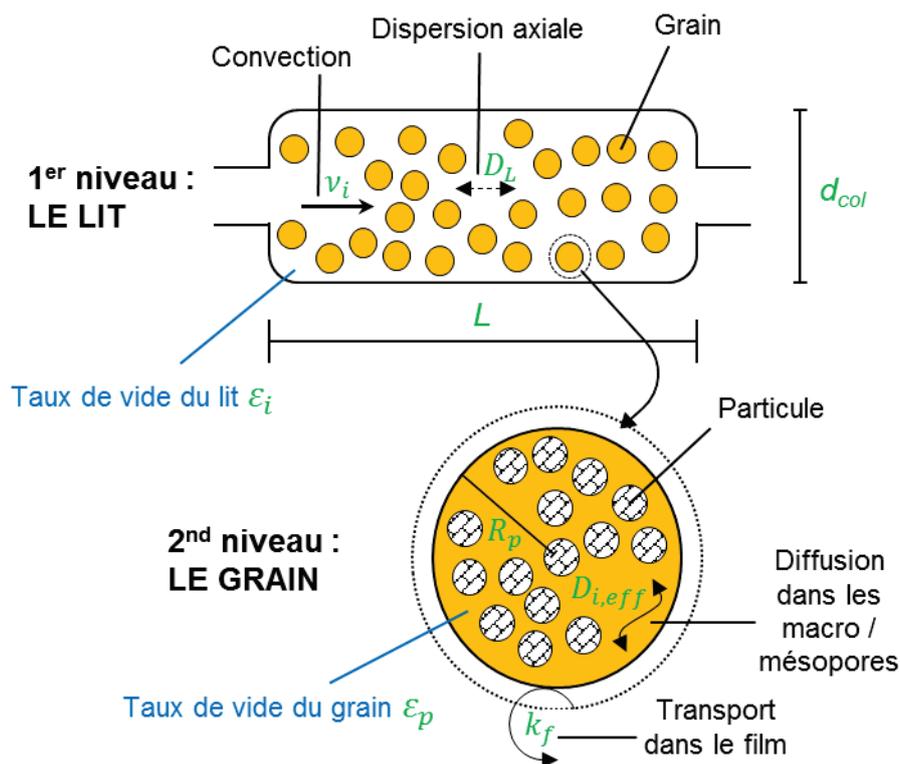


Figure I.17 : Les différents niveaux de porosité du lit fixe et les résistances au transfert de masses associées.

Adapté de Jolimaitre<sup>[68]</sup>

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

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

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

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

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

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

### I.4.2.1 BILAN DE MATIÈRE DANS LA PHASE FLUIDE EXTRAGRANULAIRE

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(1) : terme d'accumulation

(2) : terme convectif

(3) : terme dispersif

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

#### I.4.2.2 BILAN DE MATIÈRE DANS LES MACRO/MÉSOPORES

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

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

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

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

$$\left. \frac{\partial N_i^p}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### I.4.2.3 ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE (ADSORPTION)

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

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

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

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

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

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

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

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

$K_i$  : Constante d'équilibre

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

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

$\theta_i$  : Taux de recouvrement de l'adsorbant en constituant i

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

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

Le modèle de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes :

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

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

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

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

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

### I.4.3 RÉGIMES DE DIFFUSION

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

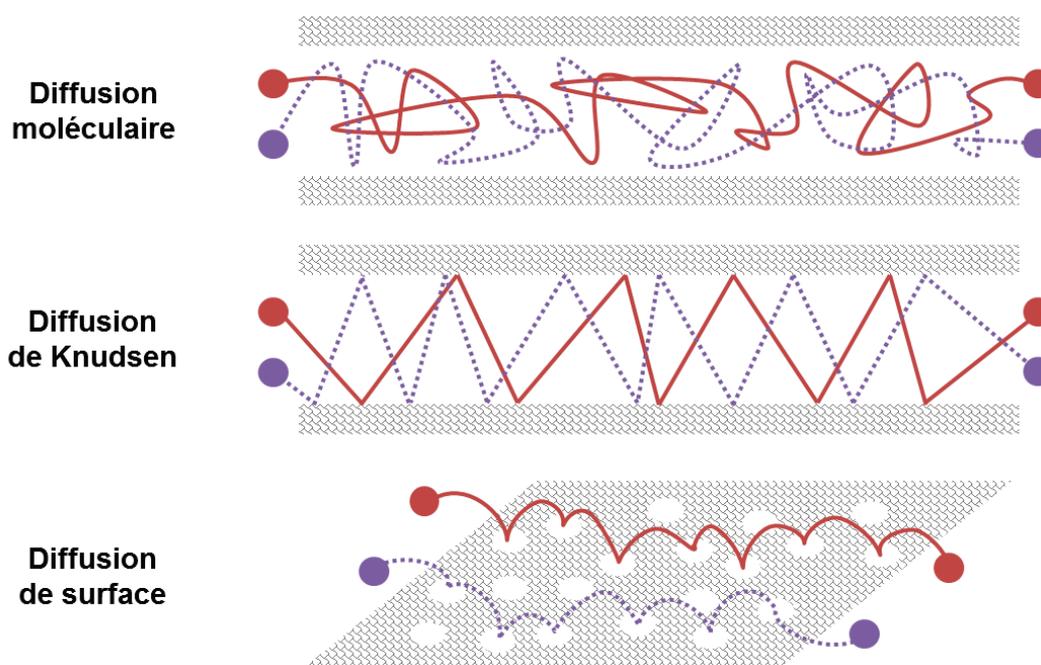


Figure I.18 : Représentation des différents régimes de diffusion<sup>[73]</sup>

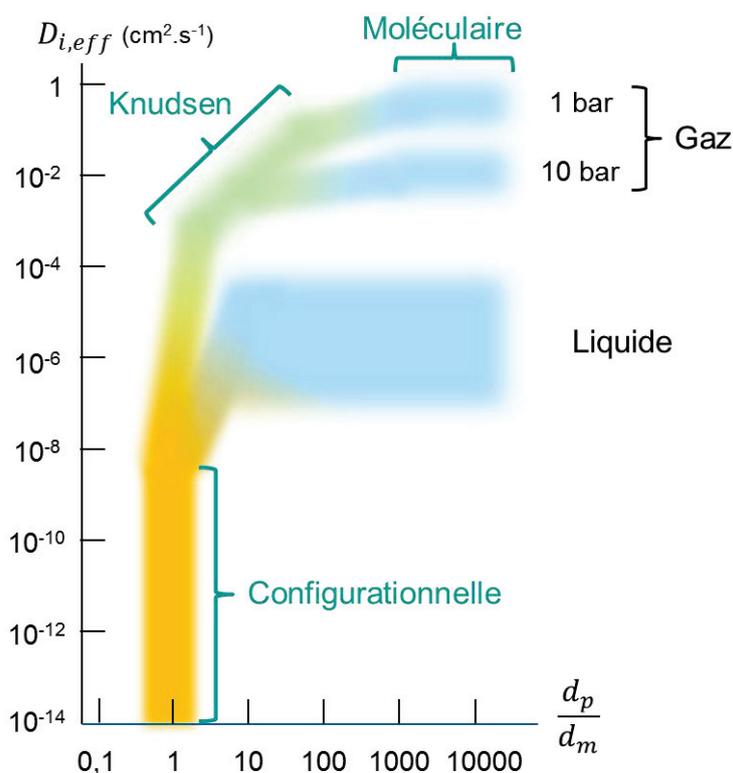
La diffusion moléculaire et la diffusion de Knudsen décrivent la diffusion des molécules en phase fluide dans les pores :

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

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

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

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



**Figure I.19 :** Diagramme schématisant la variation de la diffusion en fonction du rapport entre le diamètre des pores  $d_p$  et le diamètre des molécules  $d_m$ <sup>[76]</sup>

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

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

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

#### I.4.4 DIFFUSION MOLÉCULAIRE

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

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

**Équation I.16 : Coefficient de diffusion effectif**

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

$\tau$  : Tortuosité

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

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

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

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

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

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

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

**Équation I.18 : Équation de Stokes-Einstein**

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

$\eta_B$  : Viscosité dynamique du solvant B (kg.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)

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

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

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

**Équation I.19 : Corrélation de Wilke et Chang**

$V_A$  : Volume molaire du soluté A (m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>)

$M_B$  : Masse molaire du solvant B (g.mol<sup>-1</sup>)

$\phi_{WC}$  : Coefficient d'association du solvant

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## I.4.5 TORTUOSITÉ ET POROSITÉ

### I.4.5.1 NOTIONS DE TORTUOSITÉ

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

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

- Géométriquement, la tortuosité est le rapport entre le chemin moyen parcouru par la molécule à travers le réseau par rapport à la ligne droite. La tortuosité ne dépend donc que de la porosité et de la structure poreuse.
- En comparant le rapport de la densité de flux de matière sur la force motrice de diffusion (FMD) en présence de solide ( $\tau_{eff}$ ) et sans solide ( $\tau_0$ ) de la manière suivante<sup>[84]</sup> :

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

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

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

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

#### I.4.5.2 RELATIONS ENTRE LA POROSITÉ ET LA TORTUOSITÉ

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

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

$$\tau \geq 1$$

**Équation I.24 : 1<sup>ère</sup> contrainte sur  $\tau$**

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

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

**Équation I.25 : 2<sup>nd</sup> contrainte sur  $\tau$**

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

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

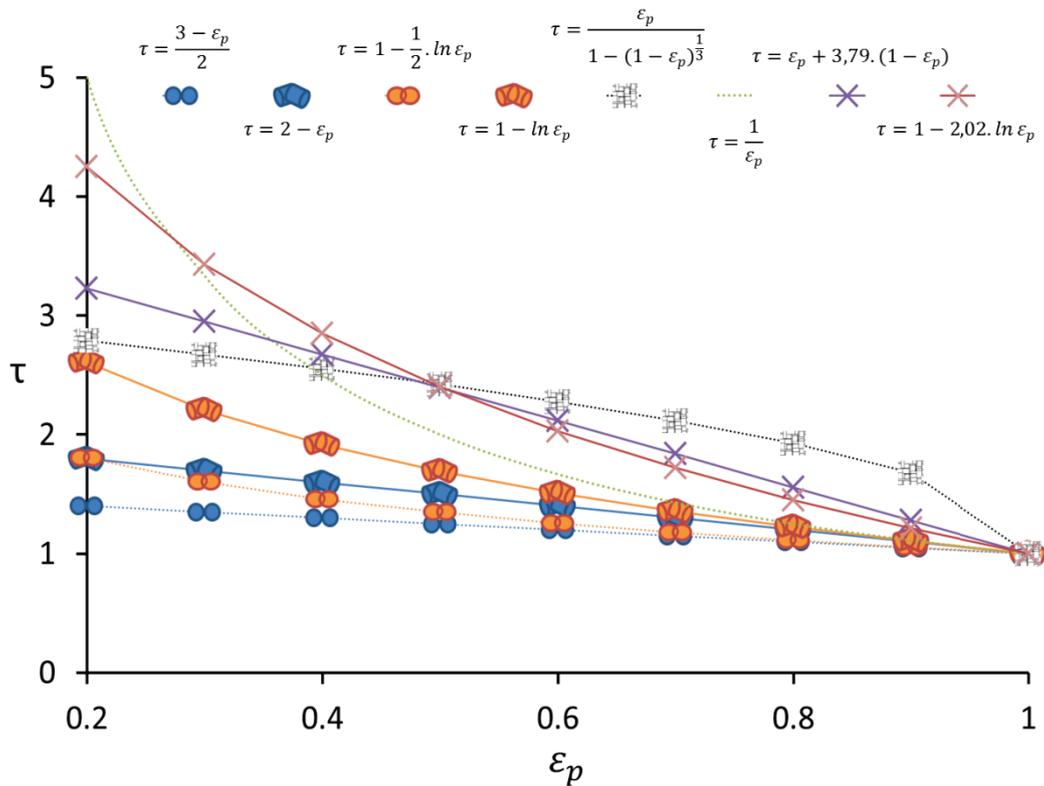
Équation I.26 : 3<sup>ème</sup> contrainte sur  $\tau$

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

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

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

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



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

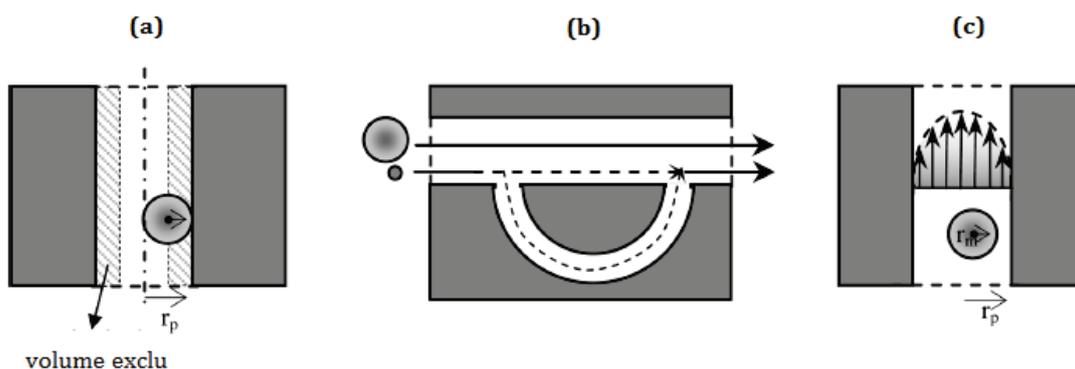
L'alumine qui est au cœur de notre étude est synthétisée par l'empilement de cristallites donnant lieu à des agrégats. L'agencement plus ou moins aléatoire de ces objets est gouverné par les conditions de synthèse. Dans le cas d'empilements aléatoires, les relations présentées ci-dessus mettent en avant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

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

#### I.4.6 RÉGIME DE DIFFUSION CONFIGURATIONNELLE

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

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

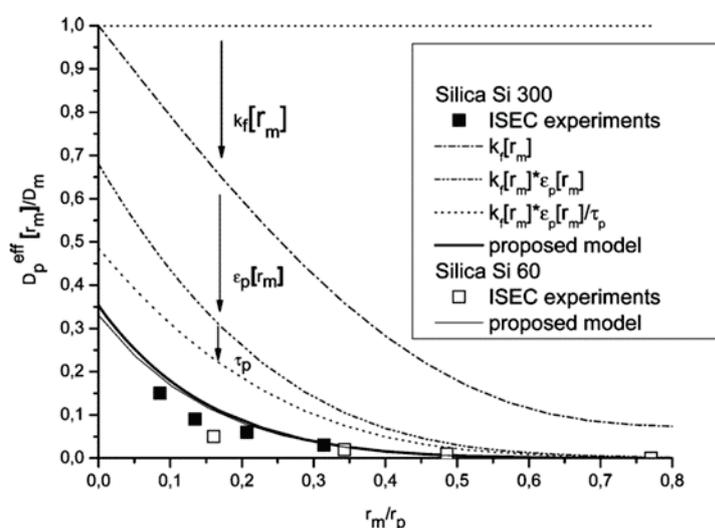


**Figure I.21 : (a) Encombrement stérique ; (b) Dépendance de la tortuosité vis-à-vis de la taille des pores ; (c) Friction entre les molécules et les parois du pore<sup>[97]</sup>**

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

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

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



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

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

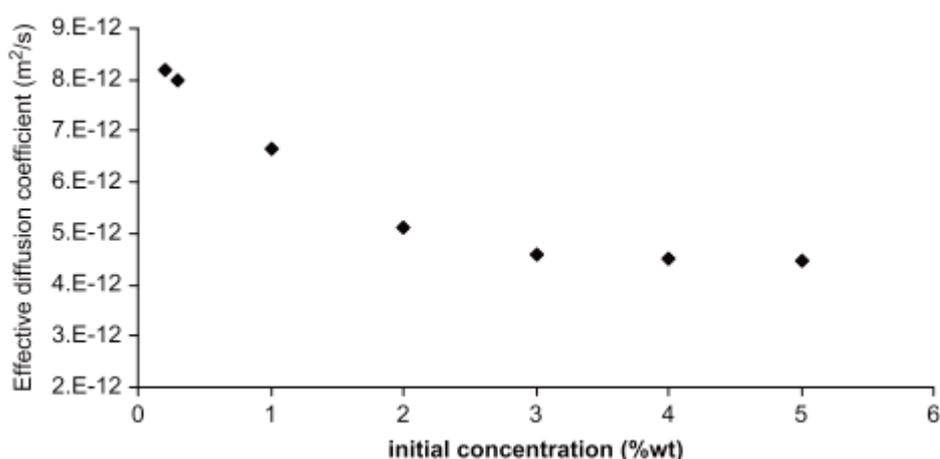
reliant la tortuosité à la porosité accessible  $\varepsilon_p^*$ , pour lequel Gritti et Guiochon<sup>[100]</sup> ont proposé l'équation suivante :

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

**Équation I.27 : Équation de Gritti et Guiochon**

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

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



**Figure I.23 : Coefficient de diffusion effectif final (régime permanent) en fonction de la concentration initiale<sup>[102]</sup>**

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

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

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