# L'HDS DES DSV, PERÇAGES ET PURGES N ON LINÉAIRES

L'un des objectifs de cette thèse est de caractériser les phénomènes de diffusion lors de l'hydrotraitement des distillats sous vide. Dans le chapitre III, on a montré qu'en absence d'interactions avec l'alumine, le régime de diffusion du squalane dans le n-heptane était la diffusion moléculaire. Cela nous a permis d'estimer des valeurs de tortuosité des alumines et de proposer différentes interprétations dans l'organisation du réseau poreux. Ces interprétations proposent des volumes poreux, participant à la résistance au transfert de matière, inférieurs aux volumes totaux poreux de l'alumine. Nous avons donc introduit des coefficients diffusifs des matériaux (CDM). Ces coefficients représentent le rapport du coefficient de diffusion dans le solide sur le coefficient de diffusion moléculaire.

Dans ce chapitre nous allons tenter de nous rapprocher du système réel. Lorsque les molécules diffusives sont insaturées, les interactions avec la surface de l'alumine deviennent plus importantes. L'adsorption de molécules peut avoir plusieurs influences sur le transfert de matière, une partie de la porosité peut devenir inaccessible. De plus, la diffusion de surface peut contribuer au transfert de matière global. Par ailleurs, la présence de la phase active, va augmenter les interactions entre les molécules présentes dans les charges et le solide caractérisé.

Nous souhaitons caractériser les propriétés diffusives lorsque les molécules et les solides ont une affinité marquée. Le solide A-7 est le solide contenant la surface spécifique la plus importante et les pores les plus étroits. C'est pour ce solide que l'influence des propriétés d'adsorption sur le transfert de matière devrait être la plus marquée. C'est pourquoi, ce chapitre sera consacré essentiellement à ce solide.

# IV.1 PROPRIÉTÉS D'ADSORPTION DE COMPOSÉS AROMATIQUES

# IV.1.1 ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN FONCTION DU VOLUME ÉLUÉ

L'alumine A-7 a été caractérisée par chromatographie inverse dans la colonne A-7 0,458 mm, à 35 °C à l'aide de binaires composés de toluène et de n-heptane. Le toluène a une forte affinité avec l'alumine. Afin d'étudier l'influence de son adsorption sur la caractérisation par chromatographie inverse, les expériences suivantes ont été réalisées :

- Perçage et purge d'une charge constituée de toluène dans le n-heptane, TOL-C7 (Figure IV.1.a).
- Perçage et purge d'une charge constituée de n-heptane dans le toluène, C7-TOL (Figure IV.1.b).

Des expériences ont été réalisées à différents débits et concentrations. Les concentrations en fonction du volume élué soustrait du volume de vide total de la colonne et du volume hors colonne sont représentées sur la Figure IV.1 pour les expériences de perçage et de purge.



Figure IV.1 : Influence des molécules adsorbées sur les formes des courbes de chromatographie inverse : (a) 3,0 % pds TOL-C7 ; (b) 1,2 % pds C7-TOL

Lorsque le toluène perce ou est purgé dans une colonne remplie de *n*-heptane (Figure IV.1.a), les fronts de concentration sortent pour un volume élué supérieur au volume de vide de la colonne. Cela signifie que le toluène s'adsorbe, retardant ainsi la sortie du front de concentration. Lors de la purge, l'affinité du toluène avec l'alumine est suffisamment importante pour que l'heptane ait du mal à « chasser » le toluène. La courbe de purge résultante est très fortement dispersée. Les perçages et purges ne sont plus situés dans le domaine linéaire de l'isotherme d'adsorption.

Si les conditions sont inversées, *n*-heptane dans une colonne remplie de toluène (Figure IV.1.b), les fronts de concentration sortent pour un volume élué inférieur au volume de vide de la colonne. Dans ce cas, le toluène empêcherait le *n*-heptane d'accéder à une partie de la porosité.

À 35 °C, pour les binaires composés de toluène et de *n*-heptane, les quantités de toluène adsorbées sont importantes. En effet, des expériences à concentration plus faible en toluène ont montré que même un écart de 0,3 % pds de toluène dans du *n*-heptane ne donnait pas une réponse linéaire. Aussi, l'interprétation des courbes de perçage ne peut plus être effectuée à l'aide du modèle simple utilisé précédemment. Ces expériences nécessitent le développement d'un modèle non linéaire nécessitant une résolution numérique. Néanmoins, préalablement, il est possible d'effectuer les bilans de matière afin d'obtenir les propriétés d'adsorption du toluène sur le solide.

## IV.1.2 BILAN DE MATIÈRE

#### IV.1.2.1 SOLUTÉ NON ADSORBABLE DANS UN SOLVANT ADSORBABLE (C7-TOL)

Pour les expériences de chromatographie inverse, le produit du temps de rétention ( $\mu_1$ ) et du débit volumique permet d'obtenir le volume exploré. L'organisation des volumes de la colonne A-7 0,458 mm a été décrite dans le chapitre III. Par comparaison avec ces volumes, il est possible d'estimer le volume non accessible à l'heptane dans une colonne préalablement saturée en toluène :

Volume colonne	Volume de vide interstitiel	Volume de vide macro / mésoporeux	Volume de vide total	Volume de vide exploré par le binaire C7-TOL	Volume non accessible
mL	mL	mL	mL	mL	mL
41,3	18,3	16,1	34,4	31,9	2,5

#### Tableau IV.1 : Volume poreux non accessible dans la colonne A-7 0,458 mm par le binaire 1,2 % pds C7-TOL

Lors de cette étude par chromatographie inverse où le solide est préalablement saturé en toluène, un volume de 2,5 mL ne serait pas accessible au *n*-heptane.

Pour comparer ce volume au volume occupé par une monocouche de toluène, nous proposons d'estimer, avec la même méthodologie que dans le chapitre précédent, le volume occupé par une monocouche de molécules adsorbées. Les hypothèses sont les suivantes :

- Seul le toluène est adsorbé.
- Les molécules sont sphériques.
- $\succ$  La surface projetée peut être estimée à partir du volume molaire  $V_m$  des molécules en phase adsorbée. Ne le connaissant pas, nous avons considéré que les volumes molaires en phase liquide et en phase adsorbée sont identiques.
- Les sphères sont adsorbées sur une surface plane. Comme pour un empilement de sphères, le pourcentage de vide entre les sphères est de l'ordre de 40 %.

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

$$nb_{nm^{2}} = \frac{1}{\left(\left(\frac{V_{m}}{N_{A}} \cdot \frac{3}{4 \cdot \pi}\right)^{\frac{1}{3}}\right)^{2} \pi \cdot (1 - 0, 4)}$$

Équation IV.1 : Nombre maximum de molécules par nm<sup>2</sup>

Connaissant la surface BET et la quantité de solide dans la colonne, il est possible de calculer le volume, dans la colonne, occupé par cette monocouche de molécules considérées sphériques :

$$V_{ads} = \frac{n b_{nm^2} \cdot S_{BET} \cdot m_{solide} \cdot V_m}{N_A}$$

Équation IV.2 : Volume occupé par une monocouche de molécules adsorbées

Le Tableau IV.2 reporte le nombre maximum de molécules de toluène adsorbées sur une surface plane par nm<sup>2</sup> ainsi que le volume occupé par cette monocouche dans le cas de la colonne A-7 0,458 mm :

Équation IV.3 : Quantité de matière adsorbée

Tableau IV.2 : Détermination de	i volume occupé par une mono	ocouche de toluène à 35	°C sur A-7 0,458 mm

Masse volumique à 35 °C	Masse molaire	Nombre maximum de molécules par nm <sup>2</sup>	Volume occupé par la monocouche
g.nm <sup>-3</sup>	g.mol <sup>-1</sup>	molécules.nm <sup>-2</sup>	mL
0,85.10 <sup>-18</sup>	92,1	1,6	2,2

À 35 °C, pour cette colonne, on estime que le volume occupé par une monocouche de toluène est d'environ 2,2 mL. Ce volume est relativement proche du volume non accessible au *n*-heptane (2,5 mL). On estime donc que le toluène diminue par son adsorption le volume poreux de l'alumine. Et donc sa porosité.

#### IV.1.2.2 SOLUTÉ ADSORBABLE DANS UN SOLVANT NON ADSORBABLE (TOL-C7)

Afin de caractériser les propriétés d'adsorption du toluène à 35 °C sur l'alumine A-7, des expériences de chromatographie inverse ont été effectuées à différentes concentrations de toluène dans la charge et le solvant (Tableau IV.3) :

F	Solv	ants	Charges		
Experiences	% pds de TOL	% pds de C7	% pds de TOL	% pds de C7	
0,3 % pds TOL-C7	0	100	0,3	99,7	
3,0 % pds TOL-C7	0	100	3,0	97,0	
7 -> 10 % pds TOL-C7	7,0	93,0	10,0	90,0	

#### Tableau IV.3 : Composition des expériences de chromatographie inverse de TOL-C7 à 35 °C

Pour chaque concentration, des expériences de chromatographie inverse ont été réalisées à différents débits. En effectuant les bilans de matière à partir du temps de rétention associé à chaque expérience, il est possible de déterminer les quantités de matière adsorbée  $m_{ads}$  selon l'équation suivante :

$$m_{ads} = (\mu_1, Q_{vol} - V_{vide total}), \rho_0, C_0$$

*m<sub>ads</sub>* : Quantité de matière adsorbée (g)

 $\rho_0 \qquad$  : Masse volumique de la charge (g.mL-1)

 $C_0$  : Concentration de toluène dans la charge (g.g<sup>-1</sup><sub>de liquide</sub>)

En dérivant cette quantité de matière adsorbée par rapport à la concentration, on peut obtenir les pentes des isothermes d'adsorption du TOL-C7 en fonction de la concentration. Les volumes de charge éluée nécessaires pour sortir le front de concentration, ainsi que les valeurs des pentes de l'isotherme d'adsorption, ont été mesurés pour chaque expérience (Tableau IV.4) :

Équation IV.4 : Pente d'isotherme d'adsorption de Langmuir

liverse						
Expérience	Volume de charge élué pour sortir le front de concentration	Pente de l'isotherme d'adsorption du toluène sur l'alumine A-7				
	mL					
0,3 % pds TOL-C7	93,5	39,7				
3,0 % pds TOL-C7	62,1	18,6				
7 -> 10 % pds TOL-C7	42,7	5,58				

Tableau IV.4 :Volumes élués et pentes de l'isotherme d'adsorption des expériences de chromatographieinverse de TOL-C7 à 35 °C sur A-7 0,458 mm

Les pentes de l'isotherme d'adsorption varient avec la concentration. Il est nécessaire de tenir compte de cette évolution afin d'estimer les propriétés diffusives des binaires de TOL-C7 dans l'alumine. Pour représenter cette évolution, nous avons choisi d'utiliser une isotherme d'adsorption de Langmuir. On rappelle l'équation d'une pente d'isotherme d'adsorption de Langmuir :

$$\frac{dq_i}{dC_i} = \frac{q_{m,i} \cdot b_i}{(1 + b_i \cdot C_i)^2}$$

 $q_i$  : Concentration en phase adsorbée (mol.m<sup>-3</sup><sub>de solide</sub>)

 $q_{m,i}$  : Concentration adsorbée à saturation (mol.m<sup>-3</sup> de solide)

 $b_i$  : Coefficient thermodynamique de Langmuir (m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> de solide)

En utilisant la méthode du GRG (Generalized Reduced Gradient) du solveur d'Excel<sup>®</sup>, les paramètres de Langmuir représentant au mieux l'isotherme d'adsorption du toluène à 35 °C sur l'alumine A-7 ont été déterminés (Tableau IV.5).

$q_{m,i}$	$q_m$	$b_i$
mol.m⁻³	molécule.nm <sup>-2</sup>	m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
962	1,73	4,17.10 <sup>-3</sup>

Tableau IV.5 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir du toluène à 35 °C sur A-7

D'après ces valeurs, la quantité maximale de toluène adsorbée dans la colonne A-7 0,458 mm à 35°C est de 962 mol.m<sup>-3</sup> de solide. Ce qui représente 1,73 molécule par nm<sup>2</sup>. On rappelle (partie IV.1.2.1) que le nombre de molécules de toluène adsorbées formant une monocouche est d'environ 1,6 molécule par nm<sup>2</sup>. La valeur de  $q_{m,i}$  obtenue pour représenter une isotherme de Langmuir semble en accord avec l'hypothèse d'une monocouche de molécule de toluène adsorbée. Les paramètres estimés pour l'adsorption du toluène  $q_m$  et b vont être utilisés dans le modèle développé dans le paragraphe suivant.

#### **MODÉLISATION DU TRANSFERT DE MATIÈRE AVEC ADSORPTION** IV.2

# IV.2.1 PRÉSENTATION DU MODÈLE

Dans les cas où l'adsorption est non linéaire  $q_i \neq K_i$ .  $C_i$ , il a été nécessaire de construire un modèle dynamique non linéaire que l'on a noté MDNL.

Comme discuté dans la partie I.3.3.2, les supports mésoporeux étudiés sont composés de particules élémentaires d'alumines dont l'agencement pourrait être organisé. Mais, comme dans le cas de l'exploitation des courbes par la courbe de van Deemter (MDL), nous supposerons un seul niveau de porosité dans l'alumine. La colonne chromatographie peut donc être divisée en deux niveaux de porosité qui correspondent à deux échelles de résistance au transfert de matière :

- La phase fluide, dans laquelle a lieu l'écoulement extra-granulaire, caractérisée par la porosité interstitielle  $\varepsilon_i$ .
- La phase poreuse, qui correspond à l'espace entre les particules élémentaires d'alumines, caractérisée par une porosité monodisperse  $\varepsilon_i$ .

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- Les volumes hors colonne en amont et en aval de la colonne sont soustraits des données brutes. La dispersion dans ces volumes est considérée comme négligeable par rapport à la dispersion dans la colonne.
- Les mélanges de charge et de solvant sont considérés comme des mélanges idéaux.
- Les grains dans la colonne sont considérés sphériques, de rayon diffusif R<sub>p</sub>.
- La colonne est considérée isotherme et la température égale à la température fixée dans l'étuve.
- L'écoulement dans le lit est représenté par un modèle piston avec dispersion axiale.
- La résistance au transfert de matière externe est représentée par le modèle du film. Elle est caractérisée par le temps de diffusion externe  $t_{film} = R_p/k_c$ .
- La résistance au transfert de matière dans le grain est représentée par la loi de Fick (La force motrice de la diffusion est le gradient de concentration). Elle est caractérisée par un temps de diffusion interne  $t_{diff} = R_p^2 / D_{i,eff}$ .
- Les relations d'équilibres liquide solide sont représentées par un modèle de Langmuir  $\geq$ monomoléculaire :

$$q_i = \frac{q_{m,i} \cdot b_i \cdot C_i^s}{1 + b_i \cdot C_i^s}$$

#### Équation IV.5 : Modèle de Langmuir

L'écriture du bilan de matière dans le solide conduit au système d'équations suivant pour un composé i. Pour la phase fluide :

Chapitre IV : L'HDS des DSV, perçages et purges non linéaires

$$\frac{\partial C_i^f}{\partial t} = -\frac{\partial (v_i \cdot C_i^f)}{\partial z} + D_L \frac{\partial^2 C_i^f}{\partial z^2} \\ -\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i} \cdot \frac{3}{t_{film}} \cdot \left(C_i^f - C_i^s|_{r=R_p}\right)$$

Modélisation du transfert de matière avec adsorption

Équation IV.6 : Bilan de matière dans la phase fluide pour la modélisation des expériences de chromatographie inverse

Condition limites en z = 0 : égalité des flux de part et d'autre de l'entrée de la colonne :

$$D_{L} \frac{\partial C'_{i}}{\partial z} \bigg|_{z=0^{+}} = v_{i(z=0^{+})} \cdot C^{f}_{i(z=0^{+})} - v_{i(z=0^{-})} \cdot C^{f}_{i(z=0^{-})}$$

Équation IV.7 : Condition limites en z=0

Condition limites en  $z = L_{col}$  : la concentration ne varie plus à la sortie de la colonne :

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

Équation IV.8 : Condition limites en z=Lcol

Bilan de matière dans le solide :

.

$$\left(\varepsilon_{p} + \left(1 - \varepsilon_{p}\right) \cdot \frac{q_{m,i} \cdot b_{i}}{(1 + b_{i} \cdot C_{i}^{s})^{2}}\right) \cdot \frac{\partial C_{i}^{s}}{\partial t} = D_{i,eff} \cdot \frac{1}{r^{2}} \cdot \frac{\partial (r^{2} \cdot \frac{\partial C_{i}^{s}}{\partial r})}{\partial r} \qquad \text{Équation IV.9: Bilan matière dans le solide pour la modélisation des expériences de chromatographie inverse}$$

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

$$\left.\frac{\partial C_i^s}{\partial r}\right|_{r=0}=0$$

Équation IV.10 : Condition limites en r=0

=

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

$$\frac{\partial C_i^s}{\partial r}\Big|_{r=R_p} = \frac{t_{diff}}{t_{film} \cdot R_p} \cdot \left(C_i^f - C_i^s|_{r=R_p}\right)$$
 Equation IV.11 : Condition limites en  $r$   
 $R_p$ 

 $C_i^{s ou f}$ : Concentration de l'espèce i à l'intérieur du grain (s) ou dans la phase externe (f) (mol.m<sup>-3</sup><sub>de liquide</sub>)

Les bilans de matière sur les composés ont donné lieu à un système d'équations aux dérivées partielles. Pour la résolution, les dérivées partielles spatiales axiale et radiale ont été préalablement approximées par la méthode des différences finies. Le système obtenu, après l'approximation des dérivées partielles, est un système d'équations différentielles ordinaires, résolu par une méthode de Runge-Kutta. La méthode d'optimisation pour l'estimation des paramètres est la méthode de Levenberg-Marquardt basée sur la méthode du Gradient et du Hessien<sup>[125]</sup>.

Le software utilisé pour l'intégration du système d'équations différentielles ordinaires et l'estimation des paramètres est Matlab<sup>®</sup> et les routines ode (Ordinary Differential Equations) et Isqnonlin (Nonlinear Least-Squares) respectivement. Le nombre d'intervalles, dans l'axe axial et l'axe radial, nécessaire pour assurer la convergence, est 30. La valeur du Peclet est de 160. Ce modèle permet de simuler et d'optimiser un perçage et une purge simultanément. La démarche d'estimation choisie est la suivante : l'estimation des paramètres se fait pour des débits donnés de perçage et de purge, les autres débits sont utilisés pour la validation. Les paramètres estimés sont le temps de diffusion interne et les paramètres de l'isotherme de Langmuir. Dans le cas où ces derniers sont connus, seul le temps de diffusion interne est estimé.

# IV.2.2 CONDITIONS OPÉRATOIRES DES EXPÉRIENCES À 35 °C

Le Tableau IV.6 reporte les conditions opératoires des différentes expériences modélisées dans cette partie.

Toutes les expériences de la partie IV.2 ont été réalisée à 35 °C sur la colonne A-7 0,458 mm.

	Run	Débits	Concentration d'entrée	Concentration initiale
		mL.min <sup>-1</sup>		
	P1	2,0	3,0 % pds de SQ 97 % pds de C7	100 % pds de C7
	P2	10,1 / 6,1 / 1,9	0,30 % pds de TOL 99,7 % pds de C7	100 % pds de C7
Perçage	P3	10,1 / 5,9	3,0 % pds de TOL 97 % pds de C7	100 % pds de C7
	P4	10,1	10,0 % pds de TOL 90,0 % pds de C7	7,0 % pds de TOL 10,0 % pds de C7
	P5	8,1 / 6,1 / 2,1	1,2 % pds de C7 98,8 % pds de TOL	100 % pds de TOL
	D1	3,8	100 % pds de C7	3,0 % pds de SQ 97 % pds de C7
	D2	10,1 / 5,8 / 3,9	100 % pds de C7	0,30 % pds de TOL 99,7 % pds de C7
Purge	D3	7,8 / 1,9	100 % pds de C7	3,0 % pds de TOL 97 % pds de C7
	D4	10,0	7,0 % pds de TOL 10,0 % pds de C7	10,0 % pds de TOL 90,0 % pds de C7
	D5	10,1 / 8,0 / 6,0	100 % pds de TOL	1,2 % pds de C7 98,8 % pds de TOL

#### Tableau IV.6 : Conditions opératoires des expériences modélisées dans la partie IV.2

Ces expériences seront référencées dans la suite par le numéro de Run, les lettres P pour les perçage et D pour les purges.

#### IV.2.3 VALIDATION DU MODÈLE

Le modèle a été validé avec les expériences de chromatographie inverse du SQ-C7 à 35 °C sur la colonne A-7 0,458 mm. En effet, ces mêmes expériences ont été traitées avec le modèle linéaire (méthode par HEPT) dans la partie III.1.3. Dans ces conditions, on a montré que les quantités adsorbées très faibles étaient de l'ordre de l'erreur expérimentale et qu'elles n'avaient donc pas pu être estimées.

Avec le modèle MDNL développé précédemment, pour ces expériences de perçage / purge, les paramètres de Langmuir et le temps de diffusion interne ont été estimés. La Figure IV.2 représente le perçage et la purge optimisés pour le Run 1 :



# Figure IV.2 : Courbes expérimentales et simulées des expériences de chromatographie inverse de SQ-C7 à 35 °C sur la colonne A-7 0,458 mm : Run P1 à 2,0 mL.min<sup>-1</sup> et D1 à 3,8 mL.min<sup>-1</sup>

Les courbes simulées et les courbes expérimentales se superposent de manière très satisfaisante. Les paramètres estimés pour ces expériences avec le modèle MDNL et le modèle simplifié utilisant la HEPT sont donnés dans le tableau suivant :

	A-7 0,458 mr	n					
$q_{m,i}$	b <sub>i</sub>	t <sub>diff</sub>	m <sub>ads</sub>	D <sub>i,eff</sub>	$CDM = \frac{D_{i,eff}}{D_m}$	D <sub>i,eff</sub> par HEPT	$CDM = \frac{D_{i,eff}}{D_m}$ par HEPT
mol.m <sup>-3</sup>	m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	min	g	10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>		10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	
411	0,49.10 <sup>-3</sup>	9,2	0,020	0,38	0,24	0,37	0,23

Tableau IV.7 :Paramètres estimés des expériences de chromatographie inverse de SQ-C7 à 35 °C sur la colonne A-7 0.458 mm

La quantité adsorbée calculée avec la simulation du modèle MDNL est de 0,02 gramme, une quantité faible correspondant aux incertitudes expérimentales. Les coefficients de diffusion effectifs et les CDM estimés par les deux modèles sont équivalents. Le modèle MDNL semble valide, il va maintenant être utilisé pour modéliser les expériences de chromatographie inverse en présence d'adsorption.

#### IV.2.4 PERÇAGE DU TOLUÈNE DANS LE N-HEPTANE À 35 °C

Les expériences de chromatographie inverse dans le cas des binaires de TOL-C7 à 35 °C à différentes concentrations et débits ont été simulées avec le modèle MDNL. Les paramètres de Langmuir ont été déterminés dans le paragraphe IV.1.2.2. Dans ce cas, seul le temps de diffusion interne  $t_{diff}$  est estimé. Les courbes expérimentales et les courbes simulées sont reportées Figure IV.3 pour les Run 2,3 et 4 :



Figure IV.3 : Courbes expérimentales et simulées des expériences de chromatographie inverse de TOL-C7 : (a) Run P2 à 1,9 mL.min<sup>-1</sup> et D2 à 3,9 mL.min<sup>-1</sup>; (b) Run P3 à 10,1 mL.min<sup>-1</sup> et D3 à 7,8 mL.min<sup>-1</sup>; (c) Run P4 à 10,1 mL.min-1 et D4 à 10,0 mL.min<sup>-1</sup>

Pour un écart très faible des concentrations en toluène (Run 2), le bruit des courbes expérimentales est extrêmement important. Pour les autres concentrations les courbes simulées se superposent bien aux courbes expérimentales. La validation des simulations sur les autres débits est représentée en annexe (voir partie IV.5) pour les Run 2 et 3 (Figure IV.10 et Figure IV.11 respectivement). Le temps de diffusion simulé pour P4 et D4 n'a pas été validé pour d'autres débits, mais ce dernier est identique au temps du P3 et D3 (Tableau IV.8).

Le coefficient de diffusion moléculaire du toluène infiniment dilué dans le *n*-heptane a été calculé à l'aide de la corrélation de Hayduk et Minhas. Il est de 4,62.10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Il faut noter que pour les expériences de 7 à 10 % pds de TOL-C7, la condition infiniment diluée n'est plus satisfaite. Les temps de diffusion interne estimés et les propriétés de diffusion associées à ces expériences sont comparés aux valeurs sans adsorption (SQ-C7) :

Evnérience	t <sub>diff</sub>	D <sub>i,eff</sub>	$CDM = \frac{D_{i,eff}}{D_m}$
	minutes	10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	
0,3 % pds TOL-C7	1,4	2,6	0,56
3,0 % pds TOL-C7	1,9	1,8	0,40
7 -> 10 % pds TOL-C7	1,9	1,8	0,39
SQ-C7	9,2	0,38	0,24

#### Tableau IV.8 : Propriétés diffusives des expériences de chromatographie inverse de TOL-C7 à 35 °C

Le temps de diffusion interne de l'expérience 0,3 % pds TOL-C7 est inférieur aux deux autres concentrations de TOL-C7, probablement dû à la dispersion des points expérimentaux correspondant à un fort bruit du signal de sortie (Figure IV.3). Ainsi, la confiance en cette valeur est très faible. En revanche, pour les expériences réalisées à plus forte concentration, les CDM sont identiques.

On remarque, par rapport aux expériences sans adsorption, que le CDM augmente avec l'adsorption du toluène. Ce résultat n'est pas compatible avec le régime de diffusion moléculaire.

L'interprétation de ce phénomène qui se traduit par l'amélioration d'un point de vue global (considération d'une seule porosité) des propriétés diffusives du matériau, lors de la présence de toluène dans du n-heptane, est difficile avec les données dont nous disposons. Afin d'avoir d'autres données qui nous permettraient de mieux comprendre, d'autres expériences ont été modélisées : les expériences de perçage du n-heptane dans le toluène dans la même colonne à 35 °C.

## IV.2.5 PERCAGE DU N-HEPTANE DANS LE TOLUÈNE À 35 °C

Les expériences de chromatographie inverse du n-heptane dans le toluène ont été traitées (Figure IV.4) comme pour les expériences du toluène dans le n-heptane.

Comme discuté dans la partie IV.1.2.1, un phénomène physique lié au toluène impliquerait qu'un volume de 2,5 mL de volume poreux du solide ne serait pas accessible au n-heptane. Si le phénomène est l'adsorption, ce volume correspondrait à une monocouche d'atome de toluène adsorbé. Pour l'estimation du temps de diffusion, le volume poreux accessible sera donc le volume poreux total moins le volume de 2,5 mL. La porosité accessible devient 0,57 (pour une porosité totale de 0,70). Dans ces conditions, l'adsorption du n-heptane étant négligeable, les paramètres de Langmuir ont été fixés à zéro.



Figure IV.4 : Courbes expérimentales et simulées des expériences de chromatographie inverse C7-TOL à 35 °C : Run P5 à 6,1 mL.min<sup>-1</sup> et D5 à 10,1 mL.min<sup>-1</sup>

Les expériences où le *n*-heptane diffuse dans un solide préalablement saturé en toluène (perçage) sont simulées de manière satisfaisante par le modèle MDNL. La superposition devient moins satisfaisante lorsque le toluène chasse le *n*-heptane (purge). La validation des simulations sur les autres débits est représentée en annexe (IV.5) pour le Run 5 (Figure IV.12). Le coefficient de diffusion moléculaire, calculé par la corrélation de Hayduk et Minhas, est de 2,83.10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Le temps de diffusion interne estimé et les propriétés de diffusions associées à ces expériences sont donnés dans le Tableau IV.9 :

	$t_{diff}$	D <sub>i,eff</sub>	$CDM = \frac{D_{i,eff}}{D_m}$
Experience	minutes	10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	
C7-TOL	3,2	1,1	0,38
TOL-C7	1,9	1,8	0,40
SQ-C7	9,2	0,38	0,24

Tableau IV.9 : Propriétés diffusives des expériences de chromatographie inverse de C7-TOL à 35 °C

Les CDM obtenus par les binaires composés de C7 et de TOL dans l'alumine sont équivalents. De plus, ils sont supérieurs à celui estimé pour des expériences sans adsorption (SQ-C7), alors qu'ils devraient être constant si le régime de diffusion était moléculaire.

## IV.2.6 DISCUSSION

L'influence d'interactions entre les molécules et l'alumine a pour conséquence une augmentation des propriétés diffusives estimées. Voici certaines hypothèses ne pouvant expliquer ces différences :

Une erreur sur les coefficients de diffusion moléculaire. Nous avons vu, dans la partie 3.2.2 du chapitre II, que les liquides constitués d'heptane et de toluène n'étaient pas des liquides idéaux. Les travaux de Thiel *et al.*<sup>[118]</sup> ont montré que les corrélations peuvent surestimer les coefficients de diffusion moléculaire de l'ordre de 40 %<sup>[118]</sup>. Cependant, une diminution du coefficient de

diffusion moléculaire n'irait pas dans le bon sens et augmenterait encore davantage le coefficient diffusif du matériau.

> La porosité disponible pour diffuser. La porosité de l'alumine a été caractérisée par isotherme d'adsorption d'azote et il n'est pas possible que le toluène ait accès à une part de porosité supérieure.

Certaines hypothèses pouvant expliquer ces différences :

- > Contribution de la diffusion de surface. Il est possible que la diffusion moléculaire ne soit plus l'unique contribution au transfert de matière. On peut envisager une contribution de la diffusion de surface accélérant le transfert dans l'alumine.
- Organisation du milieu poreux. Il est possible que les résultats du chapitre III, sur la hiérarchisation du réseau poreux, doivent être pris en compte dans le cas du transfert de composés adsorbables. Cette hypothèse n'a pas été prise en compte dans le modèle et nécessiterait la prise en compte de la bidispersité du solide et de l'existence de résistance au transfert de matière en série et/ou en parallèle.

En complément, nous avons utilisé la RMN-PFG<sup>1</sup>H pour caractériser les propriétés diffusives de ces binaires dans ce solide.

## IV.2.7 CARACTÉRISATION PAR LA RMN-PFG <sup>1</sup>H

Les propriétés de diffusion dans l'alumine A-7 d'un mélange constitué de toluène et de n-heptane ont été caractérisées par la RMN-PFG<sup>1</sup>H. Cette technique permet de mesurer simultanément le coefficient de diffusion moléculaire et le coefficient de diffusion effectif. Pour un régime de diffusion moléculaire, le rapport de ces deux coefficients donne accès à la tortuosité du solide.

Afin de pouvoir comparer les valeurs mesurées estimées par RMN-PFG <sup>1</sup>H aux valeurs obtenues par chromatographie inverse, les valeurs de tortuosités des expériences de chromatographie inverse sont présentées. Il faut néanmoins rester extrêmement prudent vis-à-vis de l'utilisation de ces valeurs pour deux raisons principales :

- Il est possible que le régime de diffusion ne soit pas moléculaire avec des composés adsorbables.
- Ces valeurs de tortuosités ont été déterminées à partir de la porosité totale des alumines (sans adsorption).

Les coefficients de diffusion obtenus par RMN-PFG <sup>1</sup>H et les tortuosités associées sont présentés dans le Tableau IV.10 et comparés aux expériences de chromatographie inverse :

Interactions	Technique	Expérience	$D_m$	D <sub>i,eff</sub>	τ
			10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	
Sans différence	RMN-PFG <sup>1</sup> H	TOL	2,5	0,7	3,5
d'affiné entre les molécules sondes	RMN-PFG <sup>1</sup> H	C7	3,3	1,0	3,3
et l'alumine	Chromatographie inverse	SQ-C7	1,61 *	0,38	3,0
	RMN-PFG <sup>1</sup> H	10 % pds de C7-TOL	2,3	1,3	1,8
Avec une différence	RMN-PFG <sup>1</sup> H	20 % pds de C7-TOL	2,3	1,3	1,8
d'affiné entre les molécules sondes et l'alumine	Chromatographie inverse	TOL-C7	4,62 *	1,8	1,8
	Chromatographie inverse	C7-TOL	2,83 *	1,1	1,8

#### Tableau IV.10 : Propriétés diffusives des mélanges de TOL et de C7 dans l'alumine A-7 par RMN-PFG

: Valeur obtenue par la corrélation de Hayduk et Minhas \*

Les tortuosités du matériau par RMN-PFG<sup>1</sup>H pour le C7 ou le TOL purs ou par chromatographie inverse lorsque les molécules n'ont pas d'affinité particulière avec le solide (SQ-C7) sont proches.

En revanche, les coefficients de diffusion effectifs  $D_{i,eff}$  augmentent de manière non négligeable pour les mélanges de molécules ayant des affinités différentes avec l'alumine. Ainsi, les tortuosités sont bien plus faibles dans le cas d'un mélange de molécules adsorbées et non adsorbables.

L'augmentation des coefficients de diffusion effectifs, dans les solides pour les mélanges de molécules ayant des propriétés d'adsorption différentes, a été observée avec les deux techniques utilisées. Pour approcher les conditions d'hydrotraitement de DSV, des expériences de perçage – purge, avec le couple toluène et nheptane ont été effectuées à plus haute température. Ces expériences sont décrites dans le paragraphe suivant.

#### CHROMATOGRAPHIE INVERSE À PLUS HAUTE TEMPÉRATURE IV.3

L'hydrotraitement des distillats sous vide se fait industriellement à des températures comprises entre 340 et 425 °C. Pour cela, des expériences de chromatographie inverse sur la même alumine avec, dans un premier temps, des binaires composés de toluène et de n-heptane à 80 °C, puis, dans un second temps, avec composés relativement représentatifs de l'HDS des DSV à haute température, ont été effectuées et analysées. Enfin, nous avons caractérisé les propriétés de transfert de matière dans le cas des catalyseurs oxydes.

# **IV.3.1 INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE**

# IV.3.1.1 CONDITIONS OPÉRATOIRES DES EXPÉRIENCES À 80 °C

Les propriétés de transfert de matière de l'alumine A-7 en présence de binaires constitués de toluène et de n-heptane ont été caractérisées, à 80 °C. À une température plus élevée, la diffusion des molécules dans le solide va s'accélérer par l'augmentation du coefficient de diffusion moléculaire. Afin d'avoir des colonnes suffisamment dispersées, nous avons utilisé la colonne A-7 1,64 mm. Pour rappel, cette colonne contient l'alumine A-7 sous forme de trilobes triés entre 3 et 6 mm. Le rayon de la sphère équivalente a été estimé dans la partie III.1.5.2, connaissant la tortuosité à l'aide de MCH-C7. Le Tableau IV.11 reporte les conditions opératoires des différentes expériences traitées dans cette partie.

	Run	Débits	Concentration d'entrée	Concentration initiale
		mL.min <sup>-1</sup>		
Dereage	P6	10,7 / 2,2	1,0 % pds de TOL 99,0 % pds de C7	100 % pds de C7
Perçage	Р7	10,6 / 6,3	2,0 % pds de C7 98,0 % pds de TOL	100 % pds de TOL
Durgo	D6	10,6 / 8,5	100 % pds de C7	1,0 % pds de TOL 99,0 % pds de C7
Purge	D7	8,4 / 4,3	100 % pds de TOL	2,0 % pds de C7 98,0 % pds de TOL

#### Tableau IV.11 : Conditions opératoires des expériences modélisées dans la partie IV.3.1

De nouveau, ces expériences seront référencées dans la suite par le numéro de Run, les lettres P pour les perçage et D pour les purges.

#### IV.3.1.2 BILAN DE MATIÈRE DES BINAIRES TOL ET C7 À 80 °C

À 80 °C, sur la colonne A-7 1,64 mm, des expériences de chromatographie inverse ont été effectuées avec différentes compositions du binaires toluène - n-heptane. Comme dans le paragraphe 1.2, les bilans de matière à partir du temps de rétention de chaque expérience permettent de déterminer les quantités de toluène

adsorbées  $q_i$  ou le volume non accessible au *n*-heptane. Afin d'estimer les paramètres d'adsorption, une expérience contenant 2 % pds de toluène sur la colonne A-7 0,458 mm à 80 °C, très faiblement dispersée, a pu être utilisée pour faire un troisième point.

À partir des quantités de matière adsorbée, les pentes expérimentales des isothermes d'adsorption ont été calculées et comparées aux pentes calculées par une isotherme de Langmuir pour estimer les paramètres d'adsorption :



Figure IV.5 : Pentes de l'isotherme d'adsorption du toluène à 80 °C sur A-7

Les résultats de la comparaison sont montrés Figure IV.6 et les paramètres d'adsorption estimés sont donnés dans le Tableau IV.12:

$q_{m,i}$	$q_m$	$b_i$
mol.m <sup>-3</sup>	molécules.nm <sup>-2</sup>	m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
418	0,75	3,48.10 <sup>-3</sup>

Tableau IV.12 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir du toluène à 80 °C sur A-7

Par rapport aux valeurs obtenues à 35 °C (partie 1.2), la quantité maximale de toluène adsorbée a diminué pour passer de 1,7 à 0,75 molécule/nm<sup>2</sup>. Les paramètres d'adsorption estimés ci-dessus pourront être utilisés afin d'estimer l'impact de la température sur le transfert de matière.

À 80 °C, dans le cas du *n*-heptane qui diffuse dans un solide préalablement saturé en toluène, le volume inaccessible au *n*-heptane est de 2,8 mL. La masse volumique du toluène diminue légèrement avec l'augmentation de la température, de 35 °C à 80 °C elle passe de 0,85 g.mL<sup>-1</sup> à 0,81 g.mL<sup>-1</sup>. En considérant qu'une monocouche de toluène occupe toute la surface du solide, l'Équation III.11 permet d'estimer que le volume occupé par cette monocouche est de 2,2 mL. La porosité accessible aux molécules est donc de 0,57 (pour une porosité totale de 0,70). L'adsorption du C7 étant encore plus négligeable dans ces conditions, les paramètres de Langmuir seront de nouveau fixés à zéro pour les estimations du temps de diffusion du C7 dans l'alumine A-7 préalablement saturé en TOL.

## IV.3.1.3 TEMPS DE DIFFUSION DES BINAIRES TOL ET C7 À 80 °C

Les paramètres de l'isotherme de Langmuir à 80 °C du toluène sur l'alumine A-7 ayant été estimés (voir Tableau IV.IV.13 ), seul le temps de diffusion a été estimé :



Figure IV.6 : Courbes expérimentales et simulées des expériences de chromatographie inverse de TOL-C7 : (a) Run P6 à 2,2 mL.min<sup>-1</sup> et D6 à 10,6 mL.min<sup>-1</sup>; (b) Run P7 à 6,3 mL.min<sup>-1</sup> et D7 à 4,3 mL.min<sup>-1</sup>;

Avec les paramètres d'adsorption estimés dans la partie IV.3.1.2, les courbes expérimentales et simulées se superposent de manière satisfaisante. La validation des simulations sur les autres débits est représentée en annexe (IV.5) pour les P et D 6 et 7 (Figure IV.13).

Les coefficients de diffusion moléculaire ont de nouveau été déterminés avec la corrélation de Hayduk et Minhas. Le temps de diffusion interne estimé et les CDM associés à ces expériences ainsi que les résultats à 35 °C sont donnés dans le Tableau IV.IV.14 :

Funérience	Température	$D_m$	D <sub>i,eff</sub>	$CDM = \frac{D_{i,eff}}{D_m}$
experience	°C	10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	
TOL-C7	80	7,57	2,4	0,31
C7-TOL	80	5,03	1,5	0,30
TOL-C7	35	4,62	1,8	0,40
C7-TOL	35	2,83	1,1	0,38
SQ-C7	35	1,61	0,38	0,24

Tableau IV.15 :	CDM des expériences de chromatographie inverse des binaires composés de C7 et TOL er	l
	fonction de la température	

L'élévation de la température a augmenté les coefficients de diffusion moléculaire et effectif. Cependant, l'augmentation du coefficient de diffusion effectif n'est pas proportionnelle à l'augmentation des coefficients de diffusion moléculaire. L'affinité du toluène avec le solide diminue avec l'augmentation de la température mais pas suffisamment pour retrouver la valeur du CDM dans le cas où il n'y a pas d'adsorption. Les valeurs obtenues en augmentant la température se rapprochent des valeurs estimées dans le cas du régime de diffusion moléculaire sans adsorption, mais restent néanmoins supérieures. À 80 °C, le toluène est encore en quantité adsorbée suffisante pour perturber le transfert de matière.

#### IV.3.2 MOLÉCULE MODÈLE D'HDS À HAUTE TEMPÉRATURE

Des expériences de chromatographie inverse dans des conditions plus représentatives de l'hydrotraitement de DSV ont été effectuées. Une charge et un solvant adéquat ont été retenus. Pour le solvant, le squalane a été choisi car sa température d'ébullition est de 422 °C et son coût est abordable.

La molécule soufrée, C<sub>40</sub>S, synthétisée et utilisée pour les tests catalytiques, décrite dans chapitre II, aurait dû être utilisée pour ces expériences, mais la quantité de matière importante nécessaire nous ont fait renoncer à ce choix. L'utilisation de molécules commercialement disponibles s'impose. Pour garder une interaction forte avec le solide, une molécule assez aromatique a été choisie. Parmi les molécules soufrées et aromatiques disponibles dans le commerce, on retient deux molécules : le dibenzothiophène (DBT) et le 4,6diméthyldibenzothiophène (4,6-DMDBT). Le 4,6-DMDBT étant très peu soluble dans le squalane, n'a pas pu être utilisé. C'est pourquoi la charge modèle représentant une charge de DSV étudiée par chromatographie inverse sera constituée de DBT dans du SQ. On notera, tout de même, qu'avec une température d'ébullition de 333 °C, le DBT est légèrement trop léger pour appartenir à la coupe DSV.

Des expériences de chromatographie inverse sur la colonne A-7 1,64 mm ont été réalisées avec 2,6 % pds de DBT-SQ à 360 °C :



Figure IV.7 : Courbes expérimentales de chromatographie inverse pour 2,6 % pds de DBT-SQ à 360 °C

Les courbes expérimentales de chromatographie inverse du DBT-SQ à 360 °C montrent un léger retard du premier moment par rapport au volume de la colonne. À partir de ce premier moment, il est possible d'estimer la quantité de DBT adsorbée. Dans ces conditions, environ 0,3 g de DBT a été adsorbé, ce qui correspond à 0,15 molécule de DBT par nm<sup>2</sup> de support. La quantité adsorbée du DBT à 360 °C est donc plus faible que pour le toluène à 35 ou 80 °C. Contrairement aux expériences avec le toluène, les fronts de concentration des purges semblent aussi dispersés que pour les perçages. Ainsi, les expériences pourraient être bien plus proches du domaine linéaire de l'isotherme et l'utilisation d'une méthode de résolution linéaire (MDL) devient envisageable.

La Figure IV.8 représente l'utilisation des courbes de van Deemter pour décrire le transfert de matière du DBT-SQ à 360 °C sur A-7 1,64 mm :



Figure IV.8 : Courbe de van Deemter du DBT-SQ à 360 °C sur A-7 1,64 mm

Effectivement, en utilisant la courbe de van Deemter, les points calculés à partir des perçages et des purges sont alignés. Les expériences de DBT-SQ à 360 °C sont donc réalisées dans le domaine linéaire de l'isotherme d'adsorption. Le temps de diffusion et les propriétés diffusives associées peuvent donc être estimés suivant la méthodologie MDL. Le coefficient de diffusion moléculaire a été estimé à partir de la corrélation de Hayduk et Minhas. Le Tableau IV.16 compare les CDM du DBT-SQ à 360 °C (adsorption faible) aux expériences de chromatographie inverse avec le binaire SQ-C7 ne présentant pas d'affinité avec le solide :

Expérience	D <sub>m</sub>	D <sub>i,eff</sub>	$CDM = \frac{D_{i,eff}}{D_m}$
	10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	
DBT-SQ à 360 °C	9,32	2,10	0,23
SQ-C7 à 35 °C	1,61	0,38	0,24

Tableau IV.16 : Propriétés diffusives des expériences de DBT-SQ à 360 °C

Les résultats présentés dans le Tableau IV.16 montrent que les CDM sont identiques pour les deux binaires. A 360 °C, l'affinité du DBT pour le solide devient négligeable et bien qu'il soit plus volumineux et plus « rigide » que le squalane ou le *n*-heptane, il a accès à toute la porosité de l'alumine.

Dans des conditions opératoires de température s'approchant de l'hydrotraitement des DSV, les propriétés diffusives sont similaires à celles obtenues à plus basse température pour un binaire qui ne présentait pas d'affinité avec le solide. Les molécules de DBT ont accès à la totalité de la porosité et le régime de diffusion est la diffusion moléculaire. A cette température, l'affinité des molécules de DBT est faible vis à vis du solide. Les résultats sont cohérents pour tous les cas où les molécules et le solide n'ont pas d'affinité entre eux.

Pour finir cette étude, des expériences de chromatographie inverse ont été effectuées pour un solide imprégné de phase active.

# IV.3.3 INFLUENCE DU PRÉCURSEUR DE PHASE ACTIVE

Dans cette dernière partie, nous allons caractériser l'influence d'une phase NiMoP oxyde sur les propriétés de transfert de matière. À cause de la présence de composés ferromagnétiques comme le nickel, la RMN-PFG <sup>1</sup>H, utilisée précédemment de manière classique, ne pourra plus être appliquée pour caractériser les propriétés diffusives.

L'alumine A-7 a été broyée puis imprégnée par une phase NiMoP. Le rayon moyen des grains de la sphère de diffusion mesuré par granulométrie laser est de 0,460 mm. Les analyses texturales (isotherme d'adsorption d'azote et pycnométrie à l'hélium) pour ce solide ont été présentées dans la partie II.4.2 du chapitre II. Pour rappel, la porosité a légèrement diminué (de 0,70 à 0,65) avec l'imprégnation de la phase oxyde, et la distribution de la taille des pores ainsi que la surface volumique sont restées identiques. En revanche, l'imprégnation en forte quantité de MoO<sub>3</sub>, NiO et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> va modifier l'état de surface du solide. L'affinité des molécules sondes avec la surface sera donc différente entre l'alumine et le catalyseur oxyde.

Pour caractériser l'impact du précurseur de phase active sur les propriétés de transfert de matière, des expériences de chromatographie inverse avec 3,6 % pds de MCH-C7 à 35 °C ont été réalisées. L'imprégnation de cette phase active augmente l'affinité entre les molécules et le solide. En effet, le binaire MCH-C7 qui n'avait aucune affinité sur l'alumine, s'adsorbe faiblement en présence de phase active. Cette affinité entre les molécules et le catalyseur est suffisante pour que la méthode des moments, basée sur le modèle MDL, ne puisse pas être utilisée pour l'estimation des paramètres. Les paramètres de l'isotherme d'adsorption et le temps de diffusion ont été estimés à partir du modèle MDL.

Le Tableau IV.17 reporte les conditions opératoires des différentes expériences modélisées dans cette partie.

	modélisées			
	Run		Concentration d'entrée	Concentration initiale
		mL.min <sup>-1</sup>		
Perçage	P8	10,2 / 6,1	3,6 % pds de MCH 96,4 % pds de C7	100 % pds de C7
Purge	D8	7,8/ 3,9	100 % pds de C7	3,6 % pds de TOL 96,4 % pds de MCH

La Figure IV.9 représente le perçage et la purge modélisés pour P8 et D8 :



Figure IV.9 : Courbes expérimentales et simulées des expériences de chromatographie inverse de 3,6 % pds MCH-C7 à 35 °C sur CA-7 0,460 mm : Run P8 à 10,2 mL.min<sup>-1</sup> et D8 à 7,8 mL.min<sup>-1</sup>

Les courbes de chromatographie inverse expérimentales et simulées présentées Figure IV.9 se superposent de manière satisfaisante. La validation de l'optimisation sur d'autres débits est présentée en annexe (IV.5) pour P8 et D8 (Figure IV.14)

Les paramètres estimés sont donnés dans le Tableau IV.IV.18. Les paramètres de transfert de matière sont comparés à ceux obtenus dans la partie III.1.3, pour ce support en l'absence de phase active et pour des molécules sans affinité avec le solide (SQ-C7).

MCH-C7 à 35 °C sur CA-7 0,460 mm						
	$q_{m,i}$	$b_i$	t <sub>diff</sub>	D <sub>i,eff</sub>	$D_m$	$CDM = \frac{D_{i,eff}}{D_m}$
	mol.m <sup>-3</sup>	m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	min	10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	
MCH-C7 sur CA-7 0,460 mm	15,7	1,47	4,0	0,88	4,14	0,21
SQ-C7 sur A- 7 0,458 mm			9,2	0,38	1,61	0,24

Tableau IV.19 :Paramètres de transfert estimés des expériences de chromatographie inverse de 3,6 % pdsMCH-C7 à 35 °C sur CA-7 0,460 mm

Les paramètres estimés montrent que, dans le cas du catalyseur oxyde, il y a une légère diminution du CDM. Cette diminution est probablement la conséquence de la diminution de la porosité du matériau. Les coefficients diffusifs restent, tout de même, relativement proches. La présence de la phase active a seulement augmenté l'affinité entre les molécules et le solide, mais le régime de diffusion reste moléculaire. La quantité de molécules adsorbées n'a pas affecté le transfert de matière dans le solide.

Des expériences de chromatographie inverse, pour le binaire DBT-SQ à 360 °C avec le solide imprégné en phase active, ont été tentées mais le craquage important du squalane, à ces conditions opératoires, ont rendu les courbes inexploitables. La molécule de squalane est tellement réactive qu'il est impossible d'obtenir une ligne de base stable. Enfin, il a été observé que la réactivité du squalane provoquait un cokage du solide dans la colonne. Ainsi la porosité va évoluer au cours du temps. Afin de caractériser le transfert de matière sur un

catalyseur oxyde dans des conditions proches de l'HDS de DSV, il aurait été nécessaire de trouver une molécule pour remplacer le squalane.

#### IV.4 CONCLUSION SUR LE TRANSFERT DE MATIÈRE EN HDS DE DSV

Dans ce chapitre, nous avons présenté les expériences de chromatographie inverse où les molécules et le solide présentaient une affinité. Dans ce cas, le modèle dynamique linéaire (MDL), associé à la méthode des moments pour l'estimation des paramètres d'adsorption et du temps de diffusion, n'a pas pu être utilisé. Un modèle dynamique non linéaire (MDNL) a été développé et associé à une méthode du modèle (moindre carré) pour l'estimation des paramètres.

Dans le chapitre précédent, nous avons conclu que lorsque la réponse est linéaire (faible affinité des molécules au solide), la porosité totale du solide est visité par les molécules et les résultats concernant le CDM sont identiques pour toutes les molécules. Le régime de diffusion est la diffusion moléculaire (MCH et SQ dans C7 par chromatographie inverse ou bien C7 et TOL seul par RMN)

Dans le cas d'un soluté non adsorbable dans un solvant adsorbable, une diminution de la porosité accessible a été observée, due probablement à la couche de molécules adsorbées. De plus, les CDM obtenus sont systématiquement supérieurs aux CDM estimés lorsque l'affinité entre les molécules et le solide est faible. De même, dans le cas d'un solide adsorbable dans un solvant non adsorbable, les CDM obtenus sont toujours supérieurs. Tous ces résultats obtenus par chromatographie inverse ont été confirmés par RMN-PFG <sup>1</sup>H. L'augmentation de la température et, par conséquent, la diminution des affinités ente les molécules et le solide, diminue le CDM et le rapproche du CDM des cas linéaires du chapitre III.

Les propriétés diffusives du catalyseur imprégné de phase active oxyde ont été caractérisées. Avec de petites molécules MCH-C7 peu adsorbables, il a été montré que le CDM a très légèrement diminué avec l'imprégnation de la phase active. La diminution de la porosité de (0,70 à 0,65) avec l'imprégnation de la phase active est probablement l'explication de cette légère diminution de la diffusion. Ainsi, le régime de diffusion du MCH-C7 dans le catalyseur oxyde semble être la diffusion moléculaire. Dans des conditions d'HDS de DSV (DBT-SQ à 360 °C) sur un catalyseur oxyde, le squalane subit des réactions de craquage, il n'a donc pas été possible d'estimer le CDM.

192

# IV.5 ANNEXE DU CHAPITRE IV : SIMULATIONS DES PARAMÈTRES OPTIMISÉS



Figure IV.10 : Courbes expérimentales et simulées des expériences de chromatographie inverse de TOL-C7 à 35 °C sur la colonne A-7 0,458 mm : (a) Run P2 à 10,1 mL.min<sup>-1</sup> et D2 à 10,1 mL.min<sup>-1</sup>; (b) Run P2 à 6,1 mL.min<sup>-1</sup> et D2 à 5,8 mL.min<sup>-1</sup>



Figure IV.11 : Courbes expérimentales et simulées des expériences de chromatographie inverse de TOL-C7 à 35 °C sur la colonne A-7 0,458 mm : Run P3 à 5,9 mL.min<sup>-1</sup> et D3 à 1,9 mL.min<sup>-1</sup>



Figure IV.12 : Courbes expérimentales et simulées des expériences de chromatographie inverse de 1,2 % pds C7-TOL à 35 °C sur la colonne A-7 0,458 mm : (a) Run P5 à 2,1 mL.min<sup>-1</sup> et D5 à 6,0 mL.min<sup>-1</sup> ; (b) Run P5 à 8,1 mL.min<sup>-1</sup> et D5 à 8,0 mL.min<sup>-1</sup>



Figure IV.13 : Courbes expérimentales et simulées des expériences de chromatographie inverse de TOL et C7 à 80 °C sur la colonne A-7 1,64 mm : (a) Run P6 à 10,7 mL.min<sup>-1</sup> et D6 à 8,5 mL.min<sup>-1</sup>; (b) Run P7 à 10,6 mL.min<sup>-1</sup> et D7 à 8,4 mL.min<sup>-1</sup>;



Figure IV.14 : Courbes expérimentales et simulées des expériences de chromatographie inverse de 3,6 % pds MCH-C7 à 35 °C sur CA-7 0,460 mm : Run P8 à 6,1 mL.min<sup>-1</sup> et D8 à 3,9 mL.min<sup>-1</sup>