

CARACTÉRISATION EXPÉRIMENTALE DU TRANSFERT DE MATIÈRE

Les phénomènes diffusifs, qu'ils soient de transport ou d'autodiffusion, peuvent être estimés par de nombreuses méthodes microscopiques ou macroscopiques. Parmi ces méthodes, trois ont principalement retenu notre attention. La RMN-FPG, l'utilisation de réaction catalytique en régime diffusionnel interne et la chromatographie inverse. Ces méthodes s'intéressent à des domaines différents et devraient nous permettre d'améliorer la compréhension des phénomènes diffusifs en hydrotraitement de DSV. C'est pourquoi ce dernier point du rapport bibliographique présente ces méthodes.

I.5.1 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Le transfert de matière dans un milieu poreux est étudié via différentes méthodes parmi lesquelles :

- L'étude de molécules marquées appelées traceur.
- La mesure du transport diffusif.

La première catégorie peut être appliquée à des systèmes à l'équilibre, contrairement à la seconde. Il existe un grand nombre de techniques expérimentales appliquées à ces catégories de mesure. Le Tableau I.7 en récapitule certaines en les classant en fonction de l'échelle de mesure étudiée :

Tableau I.7 : Quelques méthodes de mesure de coefficients de diffusion dans un milieu poreux. Inspiré de Kärgler *et al.*^[76]

Méthode	Équilibre	Hors équilibre	
		Régime permanent	Régime transitoire
Macroscopique (grain)	Cinétique d'adsorption/désorption de traceurs	Perméation de membranes	Réaction catalytique en diffusion limitante Chromatographie inverse
Mésoscopique (micromètre)	Microscopie infrarouge de traceurs Suivi par fluorescence	Perméation de membranes	Microscopie infrarouge
Microscopique (nanomètre)	RMN à Gradient de Champ Pulsé (RMN-PFG)		Microscopie à contraste interférentiel

Les résultats obtenus entre les méthodes dites macroscopiques et microscopiques peuvent être très différents. Les méthodes microscopiques sont basées sur la mesure de phénomènes physiques ayant lieu au niveau moléculaire. Les méthodes macroscopiques sont, en revanche, plus globales et effectuent des moyennes sur un ensemble de variables.

De plus, les mesures par autodiffusion et par transport diffusif entraînent une différence dans l'expression du rapport entre la diffusion moléculaire et la diffusion effective et donc de la tortuosité. Lors d'une mesure par un flux de matière, comme c'est le cas en chromatographie inverse, la correction par la porosité accessible est

nécessaire pour ne pas inclure de flux dans la partie solide. En revanche, lors d'une mesure par déplacement carré moyen, comme c'est le cas en RMN-PFG, cette correction n'a pas lieu puisque les molécules sont déjà dans la porosité accessible^[103].

I.5.2 RMN À GRADIENT DE CHAMP PULSÉ

Les techniques de RMN à gradient de champ permettent d'estimer les propriétés de transfert de matière et les interactions de molécules diffusantes dans un support poreux. On utilise les gradients de champ pour obtenir un marquage spatial de l'échantillon. Expérimentalement, on applique une suite d'impulsions de radiofréquence et de gradient de champ. L'atténuation du moment magnétique total dépend des mécanismes de relaxation et des déplacements des spins sondés pendant le temps de l'expérience. En pratique, une expérience se déroule en 4 étapes, illustrées sur la Figure I.24 :

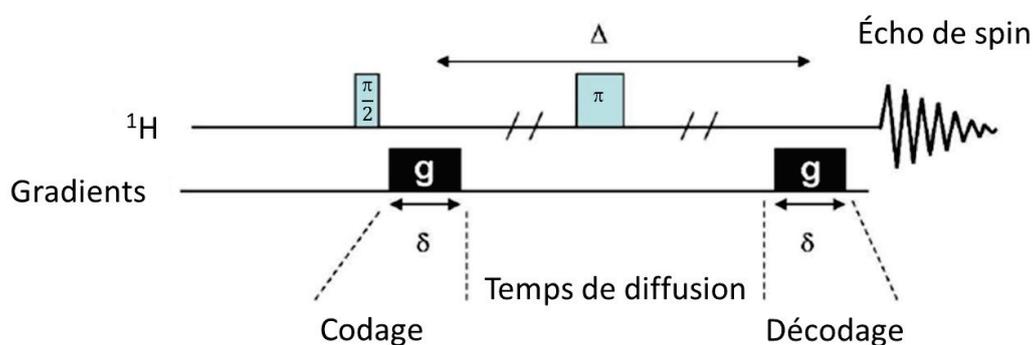


Figure I.24 : Séquence RMN-PFG – Écho de spin

- Pour s'affranchir de l'inhomogénéité du champ magnétique variant selon la direction z , une séquence RMN débute par une impulsion d'excitation à $\pi/2$ qui projette l'aimantation dans le plan transversal xy .
- Une première impulsion de gradient de durée δ est appliquée selon z , ce qui entraîne un déphasage spatial des spins (codage de l'information).
- On laisse diffuser les spins pendant un temps donné (Δ). Durant ce temps de diffusion on applique une impulsion π pour compenser la première impulsion de la séquence.
- On applique à nouveau une impulsion de gradient de même intensité et de même durée, consistant en un déphasage spatial inversé des spins (décodage de l'information).

Suite à cette séquence, on obtient un signal d'écho de spin. Plusieurs expériences sont réalisées en faisant varier le gradient. En l'absence de diffusion des molécules, l'intensité du signal RMN est inchangée. En revanche, si les molécules diffusent, on observe une atténuation de cette intensité qui peut être reliée au coefficient de diffusion.

Appliquées aux milieux poreux, ces séquences RMN permettent de caractériser directement la tortuosité en comparant l'autodiffusion des molécules en mouvement libre et restreint par le solide^[104]. L'approche de la diffusion par RMN-DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) consiste en l'obtention d'un spectre RMN à deux dimensions : le déplacement chimique en abscisse (information chimique) et le coefficient de diffusion en ordonnée (information physique). Cette technique permet de différencier les composés d'un mélange le long de l'axe de diffusion^[105]. Les conditions opératoires ainsi que l'obtention des coefficients diffusifs par RMN seront détaillées dans la partie II.3.2.1.

I.5.3 RÉACTION CATALYTIQUE EN DIFFUSION LIMITANTE

Lorsqu'une réaction catalytique est en régime diffusionnel interne, il est possible, sous certaines conditions, d'estimer le coefficient de diffusion effectif. Le module de Thiele ϕ est un nombre adimensionnel qui indique le processus limitant entre la diffusion des réactifs dans le grain et la cinétique chimique :

$$\phi = \sqrt{\frac{\text{Vitesse caractéristique de réaction}}{\text{Vitesse caractéristique de diffusion}}} \quad \text{Équation I.28 : Module de Thiele}$$

- Si la valeur du module de Thiele est faible, la limitation diffusionnelle est insuffisante pour limiter la cinétique de réaction. On considère donc que la concentration du réactif i dans le grain C_i^p est proche de la concentration à la surface du grain C_i^s . En l'absence de limitation externe, cette concentration est égale à la concentration dans la phase fluide C_i^f .
- Pour une valeur du module de Thiele élevée, la résistance diffusionnelle provoque un profil de concentration dans le grain et diminue la cinétique globale.

Dans le cas d'une réaction irréversible, isotherme, isobare, d'ordre 1, en régime permanent se déroulant dans un grain de catalyseur sphérique de rayon R_p , l'évolution de la concentration dans le grain peut être reliée au module de Thiele selon l'expression suivante^[106] :

$$\frac{C_i^p}{C_i^s} = \frac{\sinh(\phi \cdot (r/R_p))}{(r/R_p) \cdot \sinh(\phi)} \quad \text{Équation I.29 : Évolution de la concentration dans un grain sphérique en fonction du module de Thiele}$$

r : Coordonnée radiale dans le grain (m) avec $r = 0$ au centre du grain et $r = R_p$ à la surface du grain

La Figure I.25 illustre cette évolution de la concentration dans le grain en fonction des valeurs du module de Thiele :

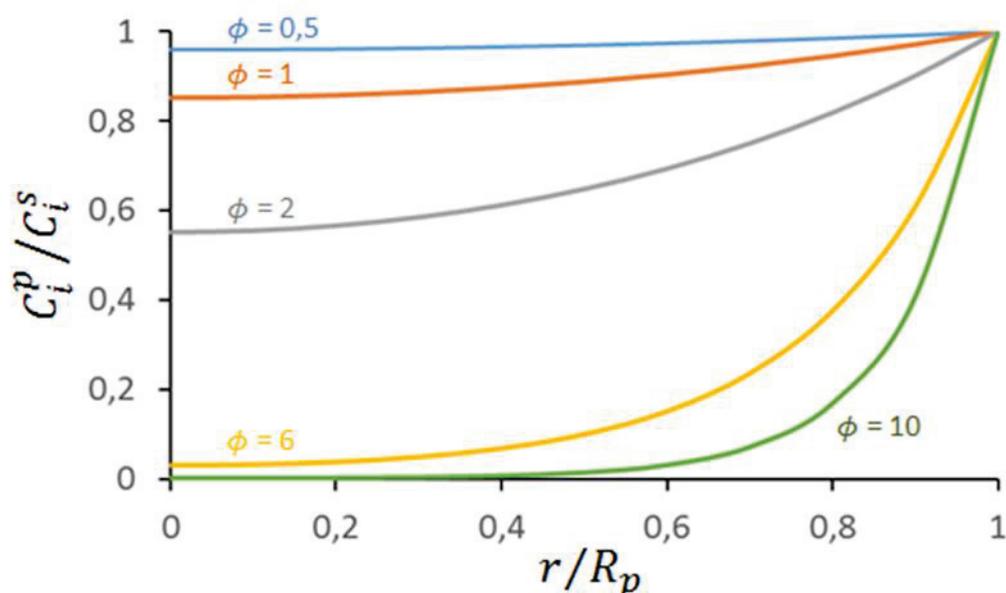


Figure I.25 : Effet du module de Thiele sur la concentration normalisée dans une particule sphérique pour une réaction d'ordre 1

On remarque que pour des valeurs faibles du module de Thiele, la concentration dans le grain est relativement constante. Pour des valeurs plus importantes, un profil de concentration dans le grain apparaît. Enfin, pour les valeurs du module de Thiele les plus élevées ($\phi \geq 10$), la concentration devient nulle avant d'atteindre le centre du grain, et le rayon utile participant à la réaction catalytique est donc inférieur au rayon total de l'objet.

Le module de Thiele est généralement utilisé pour déterminer si une réaction est soumise à des limitations diffusionnelles internes^[69]. Dans notre cas, nous allons l'utiliser pour connaître la proportion de rayon utile dans un grain de catalyseur. Si la totalité du grain est utile en diffusion, alors pour une réaction en régime diffusionnel et connaissant la constante cinétique apparente, il sera possible de déterminer un coefficient de diffusion effectif, comme nous le verrons dans le chapitre V.

I.5.4 CHROMATOGRAPHIE INVERSE LIQUIDE

I.5.4.1 PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La chromatographie inverse est généralement utilisée pour étudier la diffusion et l'adsorption de molécules dans les milieux poreux^[72,76,107,108]. Le terme inverse vient du fait que, contrairement à la chromatographie classique, on utilise un fluide de composition connue pour caractériser un solide. Elle est basée sur la réponse d'un matériau à une perturbation de la concentration.

Une colonne remplie de solide, initialement à l'équilibre avec un fluide^[72], subit une perturbation via une variation de la concentration de l'un des constituants. Cette perturbation peut être une impulsion ou un échelon, on parle dans ce dernier cas d'expérience de perçage. Le choix du type de perturbation dépend uniquement des

contraintes expérimentales, car les deux réponses contiennent exactement les mêmes informations. La perturbation se propage ensuite dans la colonne. Sa vitesse de progression dépend de la vitesse du fluide ainsi que de la quantité de produit adsorbé sur le solide. De cet échelon de concentration résulte un profil de concentration dans le lit. Les différentes résistances au transfert de matière vont disperser ce profil de concentration, comme illustré sur la Figure I.26. On appelle courbe de perçage l'évolution de la concentration moyenne au cours du temps mesurée à la sortie. Le perçage est terminé lorsque le front est complètement sorti du lit et que les concentrations à la sortie sont les mêmes qu'à l'entrée. Il est alors nécessaire de régénérer ou purger la colonne pour évacuer les molécules du solide si l'on souhaite l'utiliser de nouveau.

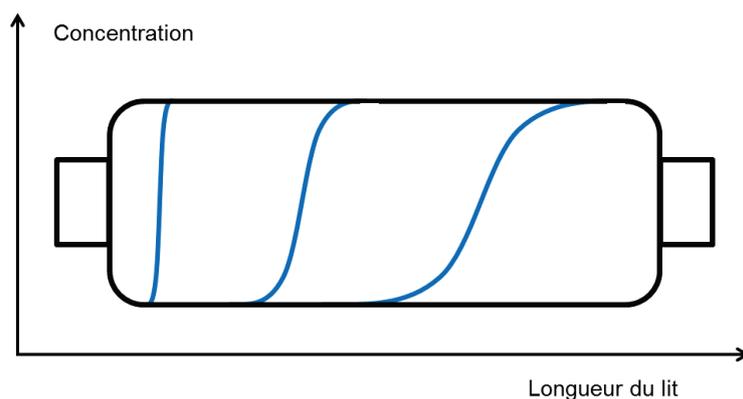


Figure I.26 : Évolution des concentrations moyennes dans le lit^[68]

La chromatographie inverse permet d'avoir accès facilement à la quantité adsorbée par le solide mais aussi aux différents volumes poreux. Ces quantités peuvent être calculées directement à partir des courbes expérimentales via des bilans de matière. En ce qui concerne les paramètres liés au transfert de matière, il faut préalablement écrire un modèle de la colonne pour procéder à leur estimation par comparaison entre le modèle et les expériences. Pour cela, il est nécessaire de résoudre les équations du modèle, puis de rechercher les paramètres qui minimisent l'écart entre la courbe expérimentale et la courbe théorique, c'est la méthode du modèle. Il est également possible d'utiliser des relations connues entre les deux premiers moments expérimentaux de la réponse et les paramètres recherchés, cette méthode est appelée méthode des moments.

Par rapport aux études réalisées principalement en phase gaz^[109,110], les modèles des fronts de concentration sont légèrement plus complexes en phase liquide. En phase gaz, la charge traverse un lit contenant initialement une molécule inerte très faiblement adsorbée. Dans ce cas, l'inerte ne rentre pas en adsorption compétitive. En phase liquide, la colonne est initialement saturée avec un solvant. Dans ce cas, les molécules de la charge doivent s'échanger avec les molécules de solvant. L'allure du front va dépendre de la facilité d'adsorption de la charge par rapport au solvant.

La littérature recense de nombreuses utilisations de la chromatographie inverse en phase liquide et surtout en phase gaz. Ces études ont lieu sur un grand nombre de molécules et de matériaux. Cependant, la plupart des molécules sondes utilisées sont en phase gaz et sur des matériaux microporeux, ce qui en fait des conditions très éloignées de l'hydrotraitement des distillats sous vide. Les travaux utilisant la chromatographie

inverse les plus proches de notre application sont ceux réalisés par Soukup *et al.*^[111]. Ils ont utilisé la chromatographie inverse en phase gaz du 1-benzothiophène sur différents supports et catalyseurs sous forme d'extrudés dont une alumine et des CoMo et CoMoS₂ supportés sur alumine. Cette publication estime pour ces solides des tortuosités comprises entre 7 et 9. Ces valeurs sont très élevées et il est possible que des phénomènes, tels que de la contribution du régime de diffusion de Knudsen, n'aient pas été pris en compte. Quoiqu'il en soit, ces travaux sont une première utilisation de la chromatographie inverse pour évaluer les phénomènes diffusifs dans des catalyseurs d'hydrotraitement.

I.5.4.2 ESTIMATION DES PARAMÈTRES DE TRANSFERT DE MATIÈRE

Les paramètres de transfert de matière peuvent être obtenus, lorsque l'adsorption est linéaire, par un modèle dynamique linéaire (MDL), comme la méthode des moments. Ou bien, lorsque l'adsorption n'est pas linéaire, par l'utilisation d'un modèle dynamique non linéaire (MDLN), aussi appelé méthode du modèle.

I.5.4.2.1 MÉTHODE DES MOMENTS

La méthode des moments est la plus couramment utilisée car la plus simple à mettre en œuvre^[109,112]. Les moments théoriques proviennent de modèles linéaires, ils sont applicables dans les cas où l'adsorption est négligeable ou lorsque l'isotherme d'adsorption est linéaire dans la gamme de concentrations appliquée. Expérimentalement, de petites variations de concentration autour d'un point d'équilibre doivent être mises en œuvre pour rester dans le domaine linéaire de l'isotherme. Dans ce cas, on peut écrire les fonctions de transfert des modèles associés et disposer des expressions théoriques des moments. Les moments généralement exploitables sont les deux premiers moments. Au-delà, l'impact du bruit sur les moments devient trop important pour pouvoir les exploiter.

I.5.4.2.1.1 APPLICATION À LA CHROMATOGRAPHIE

Lors d'une expérience de chromatographie inverse, on dispose de signaux qui sont la réponse à un échelon. On définit alors des moments statistiques pour caractériser les réponses. Le moment d'ordre n autour de l'origine, pour une réponse type échelon, est défini par l'équation suivante :

$$\mu_n = \int_0^{\infty} t^{n-1} \cdot \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) \cdot dt \quad \text{Équation I.30 : Moment d'ordre } n$$

$C(t)$: Concentration massique en sortie de colonne (mol.L⁻¹)

C_0 : Concentration massique dans la charge (mol.L⁻¹)

Le premier moment de la courbe représente le temps de rétention moyen de chaque constituant dans la colonne. Le second moment quantifie l'étalement du front de perçage ; on lui préfère généralement le second moment centré ou variance, définie pour un échelon comme étant :

$$\sigma^2 = 2 \cdot \mu_2 - \mu_1^2 \quad \text{Équation I.31 : Second moment centré}$$

Afin de mesurer uniquement les propriétés du solide, l'influence des volumes hors colonne se trouvant entre l'injection de la charge et le détecteur doit être prise en compte. Ces volumes doivent être caractérisés puisqu'ils contribuent aux moments totaux. Les volumes hors colonne sont mesurés en faisant des expériences de chromatographie inverse sans colonne^[69]. Le premier moment étant équivalent à un temps moyen de sortie, l'influence du volume hors colonne (V_{hc}) sur le premier moment total est une simple relation linéaire :

$$\mu_1 = \mu_{1\text{total}} - \mu_{1vm}$$

Équation I.32 : Influence du volume hors colonne sur le premier moment

Il en est de même pour le second moment centré :

$$\sigma^2 = \sigma_{\text{total}}^2 - \sigma_{vm}^2$$

Équation I.33 : Influence du volume hors colonne sur le second moment centré

Les volumes hors colonne doivent être les plus petits possible. Il faut donc être vigilant, lors de l'élaboration d'un montage expérimental de chromatographie inverse, à choisir des éléments sans trop de volume. Généralement des conduits fins sont choisis, il faut toutefois faire attention à ne pas provoquer des pertes de charge trop importantes.

I.5.4.2.1.2 EXPRESSIONS THÉORIQUES DES MOMENTS

Des expressions théoriques pour les moments pour une colonne chromatographique incluant l'effet du film externe, une résistance au transfert dans les macro/mésopores et une adsorption à la surface du solide ont été proposées par Haynes et Sarma^[113]. Le modèle d'où proviennent les moments ne sera pas détaillé ici. Seules les hypothèses sont données :

- La température et la pression sont constantes.
- Il y a absence de réaction chimique.
- La vitesse de la phase fluide est constante.
- Les solides caractérisés sont sphériques
- Le coefficient de transfert de matière dans le film externe est constant.
- Le coefficient de diffusion effectif est constant.
- L'isotherme d'adsorption est linéaire.

Les Équation I.34 et Équation I.35 pour, respectivement, le premier moment et le second moment centré pour une perturbation de type échelon pour un matériau sans microporosité sont les suivantes :

$$\mu_1 = \frac{L}{v_i} \left(1 + \left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i} \right) \cdot K \right)$$

Équation I.34 : Expression du premier moment par Haynes et Sarma

$$\begin{aligned}\sigma^2 = & 2 \cdot \left(\frac{L}{v_i}\right) \cdot \left(\frac{D_L}{v_i^2}\right) \cdot \left(1 + \left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right) \cdot K\right)^2 \\ & + \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{L}{v_i}\right) \cdot \left(\frac{R_p}{k_f}\right) \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right) \cdot K^2 \\ & + \frac{2}{15} \cdot \left(\frac{L}{v_i}\right) \cdot \left(\frac{R_p^2}{D_{i,eff}}\right) \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right) \cdot K^2\end{aligned}$$

Équation I.35 : Expression du second moment centré par Haynes et Sarma

Où $K = (\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \cdot K_i)$

$D_{i,eff}$: Coefficient de diffusion effectif ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

K_i : Constante d'équilibre

Donnant lieu à l'équation suivante :

$$\frac{\sigma^2}{\mu_1^2} = 2 \cdot \frac{D_L}{v_i \cdot L} + \frac{v_i}{L} \cdot \left(\frac{R_p}{k_f} + \frac{1}{5} \frac{R_p^2}{D_{i,eff}}\right) \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{\left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right) \cdot K^2}{\left(1 + \left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right) \cdot K\right)^2}$$

Équation I.36 : Relation entre les moments

Directement du premier moment, on peut déterminer la somme des quantités adsorbées et la porosité explorée dans le solide. En faisant correspondre les seconds moments théoriques et expérimentaux il est possible d'obtenir les propriétés de dispersion axiale et de transfert de masse. Afin de déterminer les paramètres associés, les expériences doivent être conduites à différentes conditions. Généralement, on choisit de faire varier la vitesse interstitielle.

1.5.4.2.1.3 EXPLOITATION DES MOMENTS : HEPT ET ÉQUATION DE VAN DEEMTER

En chromatographie, de nombreux modèles existent avec plus ou moins d'hypothèses sur le transfert, l'écoulement et l'adsorption^[72]. Il est possible de représenter la colonne par une succession de plateaux théoriques. Le pouvoir de séparation de la colonne provient du fait que pendant son passage dans une colonne, une espèce adsorbable subit des échanges entre la phase mobile et la phase stationnaire. Ces successions d'équilibre peuvent être représentées par des « plateaux théoriques ». On définit la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) :

$$HEPT = \frac{L}{N}$$

Équation I.37 : HEPT

N : Nombre de plateaux de la colonne

Cette représentation permet d'obtenir la même relation que l'expression théorique des moments, soit :

$$HEPT = \frac{\sigma^2 \cdot L}{\mu_1^2} = 2 \cdot \frac{D_L}{v_i} + v_i \cdot \left(\frac{R_p}{k_f} + \frac{1}{5} \frac{R_p^2}{D_{i,eff}}\right) \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{\left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right) \cdot K^2}{\left(1 + \left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right) \cdot K\right)^2}$$

Équation I.38 : Expression de la HEPT

Plusieurs équations de la HEPT existent. Elles dépendent essentiellement de la corrélation utilisée pour la dispersion axiale. Elles diffèrent peu entre elles. Dans ce travail, l'équation de van Deemter sera utilisée car elle est la plus simple et la plus utilisée.

Van Deemter *et al.*^[114] ont proposé l'équation générale suivante reliant la HEPT aux caractéristiques physiques de la colonne et de la phase mobile :

$$HEPT = A_1 + \frac{A_2}{v_i} + A_3 \cdot v_i$$

Équation I.39 : Expression de la HEPT par van Deemter

- A_1 : Premier terme de l'équation générale de van Deemter (m)
 A_2 : Second terme de l'équation générale de van Deemter (m².s⁻¹)
 A_3 : Troisième terme de l'équation générale de van Deemter (s)

Ces deux dernières équations sont analogues pour une dispersion axiale admettant l'expression de l'Équation I.40. En négligeant les effets dus à la non-uniformité de l'empilement dans la colonne, deux mécanismes contribuent à la dispersion axiale : la diffusion turbulente et la diffusion moléculaire. Une approximation considère ces deux mécanismes comme additifs :

$$D_L = 2 \cdot \gamma_1 \cdot Rp \cdot v_i + 2 \cdot \gamma_2 \cdot D_m$$

Équation I.40 : Dispersion axiale

D'après l'équation formulée par van Deemter, trois facteurs, représentés par les 3 termes de l'Équation I.39, contribuent à l'élargissement des pics :

Le terme A_1 représente le phénomène dispersif (diffusion turbulente) et, ainsi, l'anisotropie de l'écoulement. Ce terme dépend de la taille et de la répartition des grains dans la phase stationnaire. En effet, la dispersion de l'échelon dépend des chemins que peuvent suivre les molécules durant l'élution, comme illustré Figure I.27. Les molécules de soluté arrivent en sortie de colonne à des instants différents. On note : $A_1 = 2 \cdot \gamma_1 \cdot Rp$ avec, d'après Ruthven^[72], $\gamma_1 \approx 0,5$.



Figure I.27 : Diffusion turbulente

Plus les grains sont fins, plus le remplissage est homogène, plus la contribution de A_1 est faible et plus l'efficacité de la colonne augmente.

Le terme A_2 traduit la dispersion du soluté dans la colonne due à la diffusion des molécules. Les molécules de soluté diffusent des régions les plus concentrées vers les plus diluées. On parle de diffusion longitudinale

comme représenté sur la Figure I.28 pour une injection impulsion. On note que : $A_2 = 2 \cdot \gamma_2 \cdot D_m$ avec, d'après Ruthven^[72], $\gamma_2 = 0,45 + 0,55 \cdot \varepsilon_i \approx 0,7$.

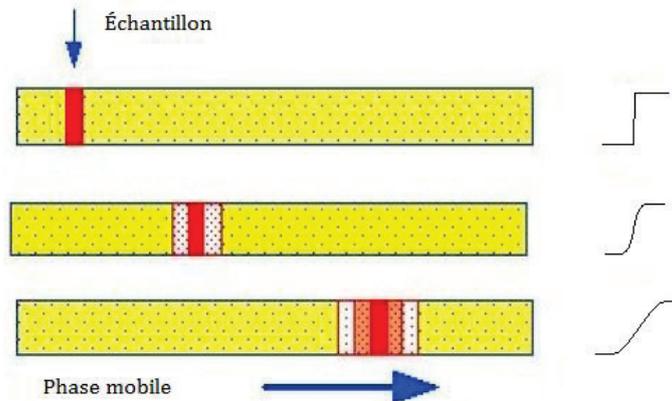


Figure I.28 : Diffusion longitudinale

Le dernier terme, A_3 , représente la résistance au transfert du soluté entre la phase mobile et le support. Durant le passage dans une colonne de chromatographie, les molécules de soluté sont constamment échangées entre les phases mobile et stationnaire. Ce transfert n'est pas instantané, les molécules de la phase mobile doivent atteindre l'interface et pénétrer dans la phase stationnaire dans laquelle leurs déplacements deviennent contraints par le réseau poreux. Par identification à partir de l'Équation I.38, on obtient l'expression de A_3 :

$$A_3 = \left(\frac{R_p}{k_f} + \frac{1}{5} \frac{R_p^2}{D_{i,eff}} \right) \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{\left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i} \right) \cdot K^2}{\left(1 + \left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i} \right) \cdot K \right)^2} \quad \text{Équation I.41 : Expression de } A_3$$

On appelle courbe de van Deemter, la courbe de l'Équation I.39 qui lie l'évolution de la HEPT en fonction de la vitesse interstitielle et des composantes A_1 , A_2 et A_3 :

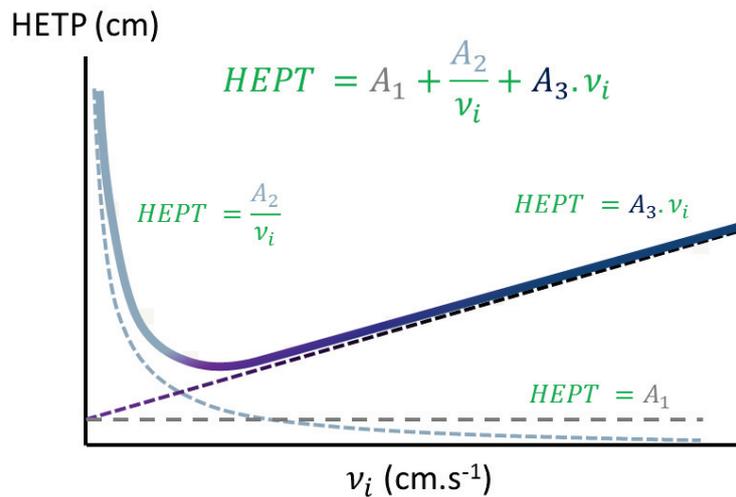


Figure I.29 : Courbe de van Deemter

De cette courbe de van Deemter, on observe une vitesse interstitielle optimale de la phase mobile, située au minimum de la courbe de van Deemter, pour laquelle l'efficacité de la colonne est maximale. L'étude des courbes de van Deemter permet d'obtenir les valeurs des différents coefficients A_1 , A_2 et A_3 , et ainsi de remonter en fonction des conditions expérimentales au rayon des grains, aux propriétés d'adsorption linéaire et aux coefficients de transfert de matière.

Pour les liquides, la dispersion axiale est dominée par la diffusion turbulente et la diffusion moléculaire est généralement négligeable^[76]. Ainsi, la courbe de l'évolution de la HEPT en fonction de la vitesse interstitielle est une fonction affine.

La méthode d'analyse des propriétés physiques et thermodynamiques d'une colonne par la méthode de van Deemter a été sujette à un nombre de critiques sur sa précision^[110]. La principale pour la caractérisation du transfert de matière en phase liquide est que l'analyse des courbes de van Deemter suppose une distribution uniforme de la phase liquide. La géométrie de la phase stationnaire doit donc être la mieux définie possible et les grains formant cette phase doivent avoir la même géométrie et le même rayon R_p .

I.5.4.2.2 MÉTHODE DU MODÈLE

La méthode du modèle est basée sur la comparaison entre la sortie du modèle et la sortie expérimentale (SM-SE). C'est la méthode d'estimation la plus utilisée, elle peut être représentée comme suit :

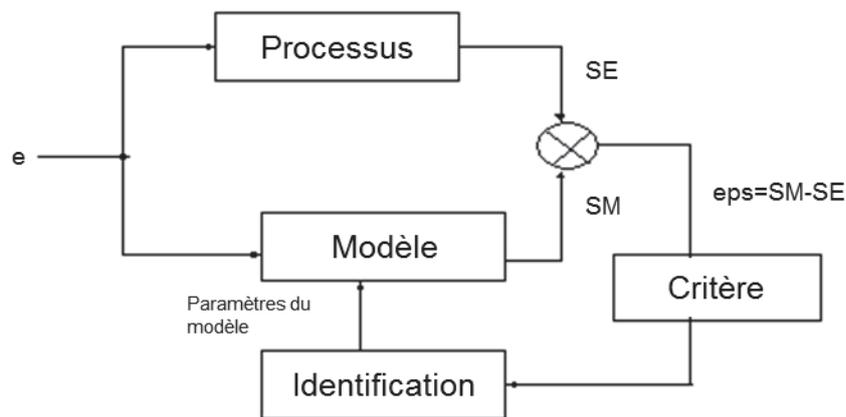


Figure I.30 : Représentation schématique de la méthode du modèle

On définit un critère qui est une distance d'état comme dans les moindres carrés :

$$Crit = \sum_{i=1}^n (SM(i) - SE(i))^2 = (SM - SE)^T (SM - SE) \quad \text{Équation I.42 : Critère}$$

Ce critère doit être minimisé pour pouvoir trouver les paramètres optimaux et ainsi avoir un comportement du modèle le plus proche possible de celui du système. Cette minimisation se ramène à un problème d'optimisation classique d'une fonction à plusieurs variables, c'est à dire trouver un point de l'espace paramétrique. Les outils nécessaires à la résolution de ce problème d'optimisation sont regroupés dans ce qu'on nomme les méthodes de descente.

I.6 BILAN DE LA SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Les distillats sous vide sont une coupe pétrolière particulièrement intéressante car une bonne conversion de cette dernière permettrait de répondre en partie à l'approvisionnement futur en carburants et dérivés pétroliers. Cette coupe contient des hétéroéléments et des espèces insaturées en forte proportion réduisant sa conversion et nécessitant donc un hydrotraitement préalable. Les réactions d'hydrotraitement pourraient être soumises à des limitations diffusionnelles importantes. Le régime de diffusion étant dépendant du rapport entre la taille des molécules et de la porosité, les tailles des molécules d_m composant la coupe DSV ont été estimées en prévision de la bibliographie consacrée au transfert de matière.

L'hydrotraitement, et plus particulièrement l'hydrodésulfuration des molécules de DSV, a été abordé dans le second volet bibliographique. Tout d'abord, nous avons décrit les différentes réactions d'hydrotraitement et mis en avant leur omniprésence dans une raffinerie. Très sommairement, nous nous sommes intéressés à la phase active des catalyseurs d'hydrotraitement. En choisissant de nous consacrer à la réaction d'hydrodésulfuration, nous avons rappelé la décomposition du cycle catalytique hétérogène en étapes élémentaires, avant de nous intéresser à la réactivité intrinsèque des molécules soufrées modèles. Ces points développés, nous avons pu conclure ce chapitre via deux études sur l'HDS de charges réelles de DSV. Une première en régime chimique et une seconde en régime diffusionnel. Ces études montrent l'existence de limitations diffusionnelles internes en hydrotraitement de DSV. Lorsqu'elles dominent, il est vain de chercher une meilleure phase active puisque ce sont les phénomènes physiques de diffusion qui sont limitants. L'amélioration de l'activité du catalyseur passe donc par la compréhension et l'amélioration des propriétés de diffusion interne. Ces processus diffusifs peuvent avoir lieu selon différents régimes développés dans la partie consacrée au transfert de matière. Mais avant d'aborder le transfert de matière et les phénomènes de diffusion intragranulaire, nous nous sommes longuement intéressés à l'alumine gamma, support utilisé en hydrotraitement.

L'alumine gamma est un support de catalyseur très largement utilisé dans l'industrie pour son coût faible, ses propriétés texturales et sa résistance mécanique. Elle est obtenue par transformation topotactique de la boehmite par calcination entre 450 et 800 °C. Les conditions de synthèse via la forme et l'empilement de cristallites élémentaires conditionnent l'agencement du réseau. L'organisation du réseau a un impact sur la diffusion et l'activité car elle influe sur les propriétés texturales. La surface spécifique, par exemple, doit être importante pour avoir une phase active la plus dispersée possible. Cependant, l'augmentation de la surface spécifique se fait généralement au détriment du diamètre des pores d_p . Si le rapport d_p/d_m approche 1, les molécules rencontrent une résistance pour atteindre les sites actifs et la réactivité catalytique diminue. Cette diminution de l'accessibilité des sites actifs fait qu'en fonction de l'application des textures particulières seront favorisées. Finalement, nous avons conclu la partie consacrée à l'alumine gamma en présentant deux études récentes. Ces études montrent l'existence d'une organisation entre au moins deux niveaux de porosité dans les alumines. Elles contredisent donc la classification de l'alumine comme un adsorbant homogène vis-à-vis de la cinétique de diffusion.

Les réactions d'hydrotraitement se déroulent généralement en lit fixe où elles peuvent être limitées par l'activité chimique ou la diffusion des espèces. Pour une phase liquide, le transfert interne peut avoir lieu selon deux mécanismes, la diffusion moléculaire ($d_p/d_m \gg 1$) et la diffusion de surface ($d_p/d_m \approx 1$). Dans le régime de diffusion moléculaire, la contribution de la phase fluide est due aux interactions entre les molécules. Le coefficient de diffusion moléculaire représente ces interactions. Il peut être mesuré expérimentalement ou obtenu via des corrélations. Le milieu poreux contraint alors seulement la phase fluide selon un coefficient diffusif du matériau (CDM) constitué des deux composantes fixes qui sont la porosité et la tortuosité. La tortuosité est dépendante de l'organisation du réseau poreux et elle ne peut pas être déterminée par des méthodes analytiques classiques, ce qui en fait généralement un facteur de calage dans les modèles de transfert de matière. Il existe de nombreuses relations théoriques et empiriques qui permettent d'estimer la tortuosité à partir de la porosité. L'extension du concept de tortuosité, lorsque la porosité est du même ordre de grandeur que la taille des molécules ou lorsque les interactions entre soluté et adsorbant sont importantes, est clairement questionnable. Ce fait permet d'expliquer, pour certains systèmes, les grandes différences entre les tortuosités corrélées et celles mesurées. Les molécules composant un DSV se trouvent entre les molécules liquides légères soumises au régime de diffusion moléculaire et des molécules plus lourdes pour lesquelles une rupture avec ce régime a pu être observée. Contrairement aux molécules les plus volumineuses, nos estimations ont montré que les molécules de DSV devraient pouvoir accéder à l'ensemble de la porosité ($d_p/d_m \approx 5$).

Le manque de littérature concernant la diffusion des DSV dans un catalyseur d'HDT nous a amené à vouloir étudier leurs propriétés de transfert de matière. Parmi les nombreuses méthodes de caractérisation expérimentales, trois ont principalement retenu notre attention. La RMN-PFG qui est une méthode de mesure microscopique directe permettant de comparer l'autodiffusion de molécules libres et contraintes par un milieu poreux. La seconde méthode consiste à l'élaboration d'un test catalytique modèle d'HDT de DSV, en utilisant des composés peu réfractaires. En faisant varier la taille des grains, il devrait être possible de comparer la cinétique observée à la cinétique intrinsèque et de déterminer un coefficient de diffusion. Enfin, la troisième méthode, fondamentale pour ces travaux de thèse, consiste à la mesure des propriétés de diffusion par chromatographie inverse liquide. Selon la nature linéaire ou non linéaire de l'adsorption, deux méthodes d'exploitation seront utilisées : la méthode des moments et la méthode du modèle. Ces caractérisations complémentaires des propriétés diffusives des alumines vont nous permettre d'améliorer notre compréhension des phénomènes diffusifs dans les catalyseurs supportés sur alumine en fonction de la taille des molécules et des interactions entre les molécules et le solide.

1.7 OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

La revue bibliographique confirme le peu de travaux présents dans la littérature sur la diffusion des charges lourdes dans les milieux mésoporeux. Les fractions lourdes comme les DSV constituent un milieu hétérogène de molécules polydisperses en matière de taille et de composition chimique. Ce travail de thèse a pour objectif la compréhension des phénomènes diffusifs en hydrotraitement de DSV. Au regard de cette revue bibliographique, quatre axes d'étude ont été identifiés pour la compréhension de ces mécanismes :

- Quel est le régime de diffusion d'un distillat sous vide dans un catalyseur d'hydrotraitement ?
- Quelle est l'influence des propriétés texturales sur la diffusion effective ?
- Existe-t-il différents niveaux d'organisation dans la porosité d'une alumine ?
- Quel est l'impact des limitations diffusionnelles d'un DSV en conditions réactives ?

1.8 STRATÉGIE EXPÉRIMENTALE

Sur la base de l'étude bibliographique, une stratégie expérimentale a été élaborée. Elle est structurée en quatre étapes, permettant de répondre aux différents verrous identifiés. La difficulté de manipuler les DSV nous a amené à travailler avec des molécules modèles.

1.8.1 RÉGIME DE DIFFUSION D'UN DSV DANS UN SUPPORT MÉSOPOREUX

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'études expérimentales de la diffusion de DSV dans des catalyseurs supportés sur alumine gamma. Pour les molécules les plus légères, il est clairement établi que le régime diffusionnel est la diffusion moléculaire^[74]. Pour les molécules les plus lourdes, des écarts au régime de diffusion moléculaire ont été observés^[97,102]. L'objectif premier de la thèse sera d'évaluer le régime diffusionnel mis en jeu pour des molécules représentatives d'un DSV, dans des conditions opératoires proches de celles utilisées industriellement pour leur hydrotraitement. Pour ce faire, nous avons choisi de mesurer expérimentalement les temps caractéristiques de diffusion par chromatographie inverse liquide. Par sa configuration (lit fixe) et la possibilité de travailler à des températures et des pressions élevées, cette méthode est assez représentative des lits fixes utilisés industriellement.

Afin de dissocier les phénomènes de transfert des problèmes de cinétique réactionnelle, les mesures seront effectuées sur des supports de catalyseurs (sans phase active) et en absence d'hydrogène. Pour respecter l'hypothèse du domaine linéaire de l'isotherme d'adsorption nécessaire aux méthodes basées sur les moments présentés dans la bibliographie, les mesures seront, dans un premier temps, effectuées avec des composés peu adsorbables. On se référera à l'utilisation de ce modèle selon les termes : modèle dynamique linéaire (MDL).

Pour évaluer le régime diffusionnel en fonction de la taille des molécules, la stratégie expérimentale proposée consiste à étudier une éventuelle rupture dans le régime de diffusion moléculaire et, par conséquent,

dans les valeurs de tortuosité. On rappelle à l'aide de l'Équation I.17 que lors du régime de diffusion moléculaire, la diffusion effective est liée au coefficient de diffusion moléculaire via le coefficient diffusif du matériau CDM :

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

Dans le cas où la porosité peut être caractérisée, la tortuosité peut être estimée.

L'étude d'une rupture possible avec ce régime de diffusion, dans le cas de l'hydrotraitement d'une molécule de DSV, va être effectuée en trois points :

1. Obtention des coefficients de diffusion moléculaire D_m via les corrélations de la partie I.4.4 et confirmation par mesure par RMN-PFG.
2. Mesure du coefficient de diffusion effectif interne pour des molécules de petite taille :
 - a. Estimation de la porosité explorée par les molécules via le premier moment et comparaison de ces valeurs avec les caractérisations texturales classiques.
 - b. Évaluation de la tortuosité du support à partir du temps caractéristique de diffusion et l'utilisation des courbes de van Deemter.
3. Utilisation de la même méthodologie en augmentant la taille des molécules :
 - a. Si la porosité explorée et la tortuosité ne sont pas influencées par la taille de la molécule, alors le régime diffusionnel reste purement moléculaire.
 - b. Dans le cas contraire, il sera possible d'évaluer la variation de ces paramètres avec la taille des molécules, en se basant sur des facteurs correctifs disponibles dans la littérature^[97].

I.8.2 INFLUENCE DE LA POROSITÉ SUR LA DIFFUSION EFFECTIVE

La démarche présentée ci-dessus sera étendue à différents solides. En choisissant des solides de porosité équivalente, nous pourrions étudier l'influence des paramètres suivants sur les propriétés de diffusion :

- La surface spécifique.
- La distribution, la modalité et la taille moyenne des pores.

Les courbes de perçage sur des petites molécules nous permettront d'évaluer l'influence du réseau poreux sur la tortuosité des solides en régime purement diffusionnel. En effectuant les mêmes expériences sur les molécules plus volumineuses, on pourra estimer plus précisément à partir de quel rapport d_p/d_m l'hypothèse du régime de diffusion moléculaire pure ne serait plus vérifiée.

De même, la RMN-PFG permettra d'obtenir par autodiffusion les coefficients de diffusion des molécules libres et contraintes. Dans le régime de diffusion moléculaire, le rapport entre ces deux coefficients est la tortuosité. Les valeurs de tortuosité obtenues par chromatographie inverse et par RMN-PFG seront comparées.

En fonction des valeurs de tortuosité obtenues, l'influence des propriétés texturales devrait permettre de confirmer ou non une organisation de l'alumine en différents réseaux de porosités.

I.8.3 INFLUENCE DES PROPRIÉTÉS D'ADSORPTION

Les deux premiers points se sont intéressés à la diffusion de molécules volumineuses dans des supports. Cependant, lors de l'hydrotraitement des DSV, la charge contient un nombre colossal de molécules diffusant à l'intérieur d'un catalyseur. Lors de l'ajout d'une phase active ou de l'étude de certains composés, les propriétés d'adsorption deviennent non négligeables.

Afin d'améliorer notre compréhension du système avant la réalisation de mesure de diffusion en conditions réactives, des études préliminaires seront nécessaires afin d'estimer l'influence sur la diffusion effective de :

- La présence de composés aromatiques et d'hétéroéléments fortement adsorbables.
- La phase active.

À nouveau, nous utiliserons la chromatographie inverse pour caractériser ces propriétés de transfert de matière. Au préalable, un modèle dynamique du transfert de matière devra être développé car l'hypothèse de la linéarité de l'adsorption ne pourra plus être faite. Dans la suite, on appellera ce modèle, modèle dynamique non linéaire (MDNL).

I.8.4 ÉVALUATION DES RÉSISTANCES DIFFUSIONNELLES EN CONDITIONS RÉACTIVES

La dernière étape de ces travaux consistera à évaluer l'importance de la résistance diffusionnelle sur la cinétique globale d'hydrodésulfuration des DSV.

Des expériences seront effectuées en batch dans les conditions expérimentales proches des conditions classiquement utilisées en HDS des DSV. Les résultats de l'étude par chromatographie inverse permettront d'identifier les conditions opératoires pour lesquelles la résistance diffusionnelle est susceptible d'être limitante.

Les expériences seront effectuées avec des molécules modèles. La molécule soufrée modèle devra posséder une cinétique réactionnelle suffisamment élevée pour pouvoir mettre en évidence d'éventuelles limitations diffusionnelles. Les cinétiques chimiques seront mesurées sur des grains de catalyseurs de différentes tailles nous permettant de :

- Mettre en évidence (ou non) la présence de résistances diffusionnelles.
- Le cas échéant, dissocier la cinétique chimique intrinsèque de la cinétique diffusionnelle.

En modélisant les cinétiques réactionnelles en fonction des conditions opératoires, il devrait être possible d'estimer le coefficient de diffusion du matériau (CDM) en conditions réactives.

CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES