

## CHROMATOGRAPHIE INVERSE LIQUIDE

### II.1.1 PRINCIPE

Par chromatographie inverse, un solide est caractérisé dans une colonne en mesurant la propagation d'une perturbation. Si la perturbation est un échelon, on parle d'expérience de perçage. L'évolution de la concentration en phase fluide en fonction du temps à la sortie de la colonne s'appelle une courbe de perçage. Le perçage est terminé lorsque la concentration à la sortie est la même que celle de la charge en entrée. L'expérience contraire, où l'on purge la charge dans la colonne, contient autant d'informations que le perçage.

Dans ces travaux, les expériences de chromatographie inverse vont permettre de déterminer les paramètres caractérisant les interactions entre les molécules et le solide. La porosité explorée par ces molécules et les propriétés d'adsorption peuvent être directement déduites du temps de sortie. Les propriétés de transfert de matière nécessitent l'extrapolation depuis un modèle. Dans la partie bibliographique, nous avons présenté des modèles linéaires nécessitant une adsorption faible ou linéaire. Dans le cas d'interactions plus marquées, un modèle dynamique non linéaire a été développé.

### II.1.2 MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Pour une caractérisation par chromatographie inverse on suit l'évolution de la concentration en sortie en fonction du temps. En phase liquide, on peut utiliser un collecteur de fraction pour échantillonner la phase liquide et l'analyser par chromatographie phase gaz (CPG). Une méthode d'analyse en ligne permet d'obtenir, en temps réel, les courbes de perçage et de purge de savoir quand le régime permanent est de nouveau établi dans la colonne. Les deux méthodes d'analyse en ligne les plus communes pour les perçages liquides sont l'utilisation d'un détecteur ultraviolet (UV) ou la mesure de l'indice de réfraction<sup>[76]</sup>. Pour nos premières expériences nous privilégierons des composés non aromatiques car moins adsorbables. L'analyse par variation de l'indice de réfraction est donc la plus adéquate pour notre étude.

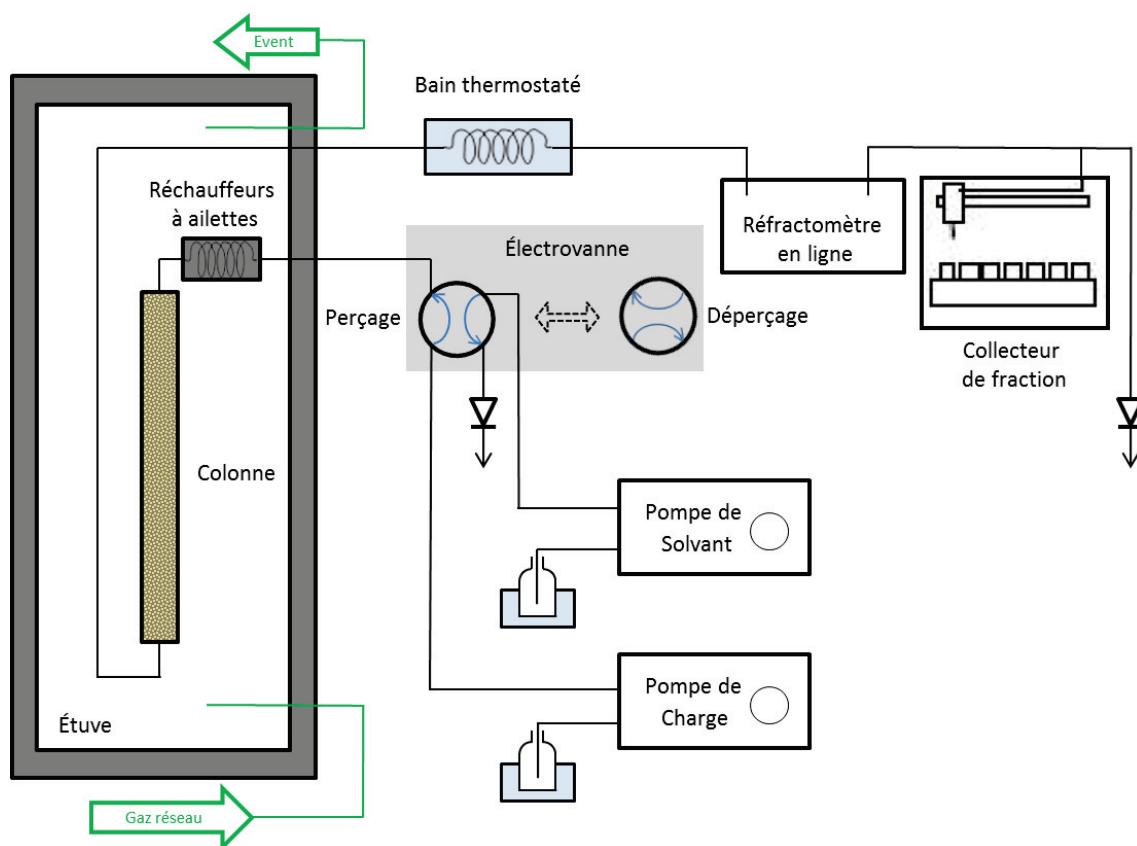
Afin de n'étudier que les propriétés du solide, les volumes hors colonne et le temps de réponse du détecteur doivent être les plus faibles possible. Pour diminuer les volumes hors colonne, des lignes de faible diamètre sont utilisées entre les différents éléments du montage. Ces faibles diamètres provoquent une augmentation de la perte de charge dans les lignes. Cette perte de charge est d'autant plus importante que le

fluide est visqueux donc que l'on s'approche d'une charge lourde. Il faut donc concevoir une unité pouvant travailler à une pression relativement élevée et un détecteur peu sensible à cette pression.

Le réfractomètre en ligne que nous avons retenu est le UR24 High Accuracy de Maselli Misure. Notre appareil fonctionne sur le principe de la réflexion totale pour mesurer l'indice de réfraction absolu à l'aide d'un prisme en saphir synthétique.

Le dispositif expérimental conçu est l'unité T224 de l'IFPEN, composée de trois parties :

- Une section d'alimentation (en charge ou en solvant).
- Une colonne remplie de solide.
- Une section d'analyse et de collecte du liquide en sortie.



**Figure II.1 : Schéma de principe de l'unité T224**

La section d'alimentation comprend :

- Deux bains thermostatés et agités accueillant les flacons de charge et de solvant.
- Deux pompes volumétriques Gilson 305 avec des têtes de pompe de 10 mL.
- Une électrovanne multivoies pilotée par un automate permettant d'associer la colonne avec le circuit de charge ou de solvant.

La colonne contenant le solide est un tube cylindrique en inox de 1,00 cm de diamètre interne et de 50 cm de long placé dans une étuve réglée jusqu'à 450 °C. Des filtres de 100 µm sont situés de part et d'autre de

la colonne pour empêcher le solide de sortir. Les lignes de fluides sont préchauffées à l'intérieur de l'étuve à l'aide d'un bloc métallique à ailettes.

Dans la section post-colonne, un serpentin placé dans un bain thermostaté permet de refroidir le liquide à la sortie de l'étuve. La pression dans les lignes est maintenue constante au moyen d'éléments de contre-pression. La composition du liquide en sortie est déterminée par le réfractomètre ou par chromatographie phase gaz des flacons récupérés à l'aide du collecteur de fraction Gilson 222 XL. L'analyse CPG est effectuée sur un chromatographe Agilent 6890N selon la méthode détaillée partie II.3.1.2.1.

Un circuit de gaz indépendant des circuits fluides est utilisé pour activer ou décocker le solide. L'activation est effectuée à 350 °C (rampe de 5 °C.min<sup>-1</sup>) sous azote à 1 NL.h<sup>-1</sup> pendant 7 heures. La quantité de solide dans la colonne est pesée après activation afin de déterminer la porosité interstitielle. Si un décockage est nécessaire, la température sera de 450 °C (rampe de 5 °C.min<sup>-1</sup>) et le flux d'air de 1 NL.h<sup>-1</sup> pendant 15 heures.

### II.1.1.3 CONDITIONS OPÉRATOIRES

Les données expérimentales obtenues par chromatographie inverse permettent d'estimer l'ensemble des propriétés du système (hydrodynamiques, cinétiques et thermodynamiques). Pour optimiser la sensibilité du système, il est possible de modifier les paramètres suivants qui doivent être connus avec précision :

- La forme et la taille des grains.
- Les débits.
- La température.
- La composition de la charge.

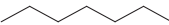

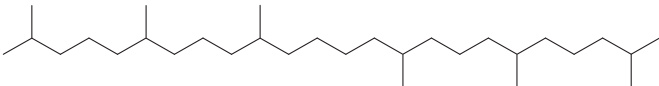

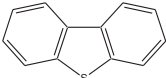
Les solides peuvent être étudiés sous forme d'extrudés ou à partir des mêmes objets broyés et tamisés. En fonction de la taille des objets, différentes techniques permettent d'estimer les granulométries de ces objets, comme détaillé dans la partie II.5. Les granulométries des objets étudiées sont toujours suffisamment importantes pour considérer les propriétés texturales comme indépendantes du rayon des grains.

Pour un contrôle optimal des débits nous avons choisi d'utiliser des pompes Gilson volumétriques. Elles ont été calibrées et testées à l'eau avec un bon accord entre les débits théoriques et mesurés. Dans notre cas, les liquides seront des hydrocarbures dont le facteur de compressibilité est supérieur à celui de l'eau. Ce paramètre sera donc modifié en fonction du solvant utilisé. De plus, lors du basculement de l'électrovanne, un « à-coup » de débit peut avoir lieu lorsque la pression entre les deux circuits est différente. Pour des liquides peu visqueux, l'utilisation de clapets Upchurch taré à 7 barg permet d'augmenter la pression des deux circuits et de maintenir une pression relativement stable quel que soit le débit (5 barg à 2mL.min<sup>-1</sup> et 7 barg au-delà). Dans le cas de liquides visqueux, les pertes de charge dans les différents circuits sont causées par les lignes. Afin de connaître avec précision le débit moyen au cours d'une expérience, l'effluent est récupéré dans un récipient pendant plusieurs minutes, puis pesé. Le débit massique est donc connu à chaque perçage.

La température dans la colonne est contrôlée par l'étuve. Dans cette étuve, une ligne permet de préchauffer le liquide à la température de travail avant de passer dans la colonne. La longueur de cette ligne résulte d'un compromis entre un volume le plus faible possible et une longueur suffisante pour préchauffer le liquide. Le système de chauffage retenu est composé d'un bloc métallique multi-passes à ailettes qui permet d'augmenter le transfert de chaleur, tout en ayant une forte compacité. Dans ses travaux, Lettat<sup>[115]</sup> a montré qu'à 150 °C pour des débits inférieurs à 10 mL.min<sup>-1</sup> la température est quasiment indépendante du débit avec 1 réchauffeur à 50 ailettes. D'après ce résultat, nous pouvons considérer la colonne comme étant quasiment isotherme.

En chromatographie liquide, la colonne est préalablement remplie de solvant. Dans notre étude, les phénomènes de transfert de matière sont modélisés par la loi de Fick. Afin de pouvoir les représenter de cette manière, les charges doivent être composées de molécules infiniment diluées dans le solvant. La limite de dilution est imposée par les techniques d'analyse de la composition et la précision des courbes de perçage associée. Les compositions des charges et solvants sont systématiquement mesurées par CPG, les méthodes sont détaillées dans la partie II.3.1.2.1. Le réfractomètre en ligne permet de confirmer la différence relative de composition entre la charge et le solvant pour deux molécules différentes. Les molécules étudiées et les abréviations associées pour les définir sont :

**Tableau II.1 : Composés utilisés en perçage**

Molécules éluées	Abréviation	Structure de la molécule
<i>n</i> -Heptane	C7	
Méthylcyclohexane	MCH	
Squalane	SQ	
Toluène	TOL	
Dibenzothiophène	DBT	

Lors du perçage ou de la purge d'une molécule A dans un solvant B, nous utiliserons l'abréviation suivante : A-B. Par exemple, les couples perçage et purge successifs du squalane dans l'heptane seront notés : SQ-C7.

II.1.4 MESURE DES VOLUMES HORS COLONNE

Une fois le montage validé, une mesure des volumes hors colonne doit être effectuée. Ces volumes se trouvent entre l'électrovanne et les détecteurs. Ils sont déterminés en remplaçant la colonne par une union de volume négligeable (0,1 mL) et en effectuant des expériences de perçage et de purge. La Figure II.2 présente les courbes de perçage et de purge obtenues à respectivement 3,95 mL.min<sup>-1</sup> et 3,18 mL.min<sup>-1</sup> avec les deux techniques d'analyse pour 5 % pds de SQ dans le C7 à 35 °C.

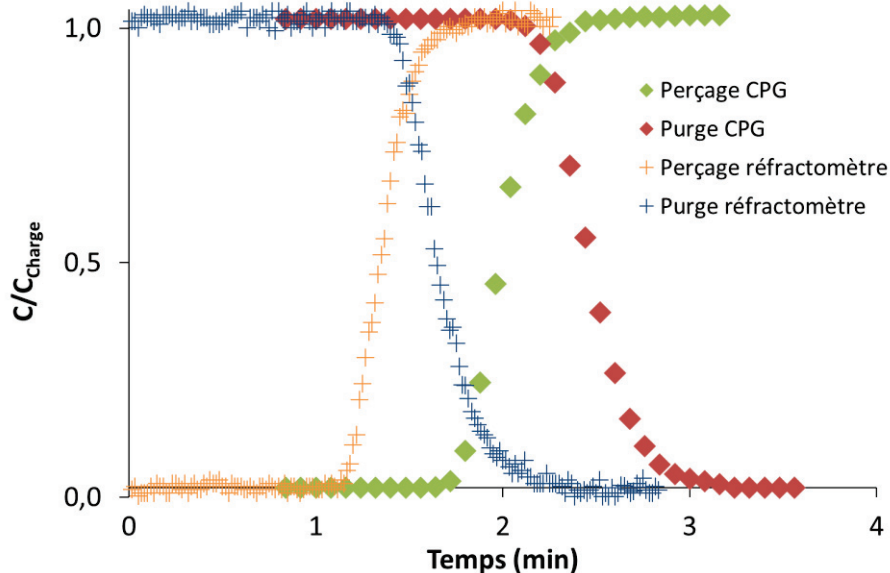


Figure II.2 : Courbes de perçage et purge obtenues par le réfractomètre et la CPG

Le perçage est effectué à un débit supérieur à la purge, le temps de sortie est donc inférieur. De même, le réfractomètre en ligne étant situé en amont du collecteur de fraction, les temps de sortie obtenus par cette analyse sont également plus courts. Connaissant le débit volumique  $Q_{vol}$ , il est possible de déduire le volume hors colonne de l'installation à partir du premier moment de la manière suivante :

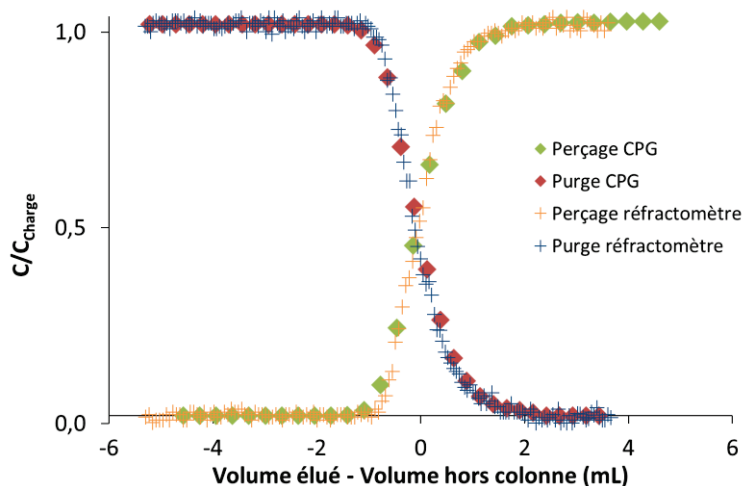
$\mu_1 = \frac{V_{hc}}{Q_{vol}}$	<b>Équation II.1 : Mesure des volumes hors colonne</b>
----------------------------------	--

Les volumes hors colonne estimés depuis le premier moment de ces quatre courbes sont :

Tableau.II.2 : Estimations des volumes hors colonne pour les différentes techniques d'analyse

Volume hors colonne (mL)	Réfractomètre	Analyse par CPG
Perçage	5,32	7,90
Purge	5,39	7,87

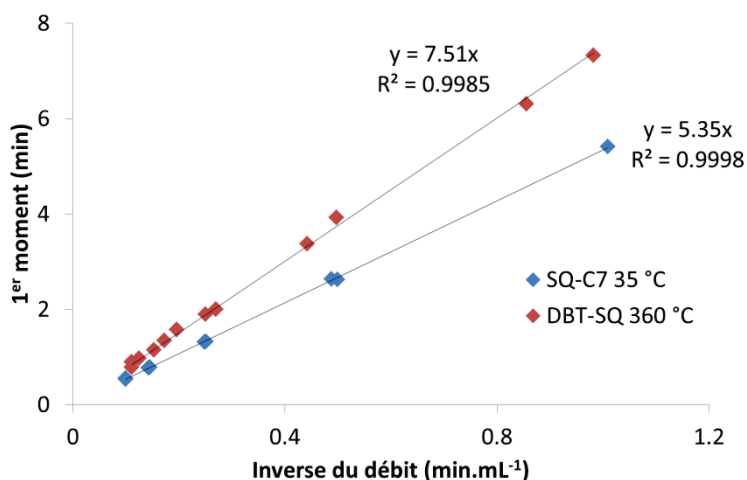
Si l'on trace les profils de concentration précédents non plus en fonction du temps mais en fonction du volume élué corrigé des volumes hors colonne moyens, on obtient la Figure II.3 :



**Figure II.3 : Comparaison des profils de concentration obtenus par le réfractomètre et la CPG**

Les courbes issues du réfractomètre en ligne et de l’analyse par CPG se superposent parfaitement. L’évolution de l’indice de réfraction du mélange est donc linéaire pour une concentration de squalane dans l’heptane allant de 0 à 5 % pds. Dans ces conditions, le réfractomètre en ligne donne les mêmes résultats que l’analyse par CPG des flacons collectés. La différence majeure entre les deux analyses est la durée. Pour le réfractomètre en ligne, l’analyse a lieu pendant l’expérience, alors que dans le cas de la CPG, la durée d’analyse est de plus de 40 h par expérience. Cet essai confirme l’intérêt de l’utilisation du réfractomètre en ligne pour l’obtention de courbes de perçage ; il sera dorénavant l’outil privilégié.

Il faut préciser que les volumes hors colonne estimés ne sont pas géométriques mais correspondent aux volumes occupés par un fluide à une température donnée. Ne connaissant pas la température en tout point du système, il n’est pas possible de déterminer la densité du fluide et donc le débit volumique à l’intérieur de ces lignes. Pour calculer ce volume, nous faisons donc l’hypothèse que l’ensemble du volume hors colonne se trouve à la température de l’étuve. La Figure II.4 montre l’estimation de ces volumes pour les deux conditions les plus extrêmes de cette étude : SQ-C7 à 35 °C et DBT-SQ à 360 °C :



**Figure II.4 : Mesure des volumes hors colonne en fonction des conditions expérimentales**

Les volumes hors colonne obtenus pour le SQ-C7 à 35 °C et le DBT-SQ à 360 °C sont respectivement 5,35 et 7,51 mL. Les régressions sont tout à fait satisfaisantes. La température du fluide dans les lignes est donc indépendante du débit, même dans le cas du squalane à 360 °C.

Pour chaque condition de perçage, il est nécessaire de faire une estimation de volume hors colonne pour ensuite tenir compte uniquement des phénomènes ayant lieu dans la colonne. Dans notre étude, l'influence de ces volumes sur le second moment centré est toujours négligeable par rapport à la dispersion dans les colonnes quelles que soient les conditions. Désormais, tous les résultats présentés tiendront compte de la correction due aux volumes hors colonne.

## II.2 TESTS CATALYTIQUES

### II.2.1 INTRODUCTION

Généralement, les tests catalytiques étudient la cinétique réactionnelle dans le cas où les résistances diffusionnelles sont négligeables. Nous souhaitons un test modèle représentatif de l'hydrodésulfuration (HDS) en diffusion interne limitante afin d'évaluer l'importance de cette résistance diffusionnelle sur la cinétique globale d'hydrotraitement d'un DSV. La cinétique globale est dépendante de trois facteurs :

- La diffusion externe.
- La diffusion interne.
- La cinétique chimique.

La diffusion externe est liée à l'hydrodynamique et donc au fonctionnement du procédé. Pour notre étude nous souhaitons que la contribution de la résistance externe soit la plus faible possible. En augmentant la vitesse du fluide, il est possible d'augmenter le coefficient de transfert externe et de rendre sa contribution négligeable.

Pour évaluer l'impact de la diffusion interne en condition réactive, il faut faire coïncider la cinétique chimique et la diffusion interne. Si la cinétique chimique est trop rapide, la réaction a lieu trop rapidement pour estimer un temps de diffusion. Si la cinétique chimique est trop lente, la diffusion n'est plus limitante. Il faut donc des conditions telles que la réactivité chimique et la vitesse de diffusion soient du même ordre de grandeur. Le Tableau II.3 présente les différents leviers permettant de contrôler la cinétique chimique et le temps de diffusion interne dans le cas d'un régime de diffusion moléculaire (hypothèse qui devra être vérifiée) :

**Tableau II.3 : Contribution des paramètres expérimentaux sur les différentes cinétiques**

	Temps de chimie	Temps de diffusion interne (régime de diffusion moléculaire)
Phase active	Impactante	~
Porosité et tortuosité	~	Impactantes
Rayon des grains ↗	~	↗↗
Température ↗	↘↘	↘
Encombrement du réactif ↗	↗ <sup>[32]</sup>	↗
Aromaticité du réactif ↗	↗↗ <sup>[32]</sup>	~
Solvant	Faible	Impactant
Espèces inhibantes	Impactantes	~

La plupart des paramètres accélérant la cinétique chimique augmentent aussi la vitesse de diffusion. Le plus simple pour pouvoir étudier ces deux aspects, est d'avoir une réaction assez rapide en régime chimique,



puis d'utiliser des grains de taille supérieure jusqu'à ce que la diffusion devienne limitante. La molécule modèle pour l'HDS devra être représentative d'un DSV mais suffisamment réactive pour permettre un régime diffusionnel. Il faudra donc une molécule relativement volumineuse mais contenant peu de cycles aromatiques. Si la cinétique chimique est trop rapide pour être étudiée, il sera possible de diminuer la température ou d'ajouter des espèces inhibant la réaction ( $\text{H}_2\text{S}$  et de  $\text{NH}_3$ ).

Nous allons maintenant présenter le développement de ce test un peu particulier et les outils à notre disposition.

## II.2.2 RÉACTEUR CATALYTIQUE

Industriellement, les réactions d'hydrotraitement sont effectuées en lit fixe. Cependant, le choix d'un réacteur fermé agité est plus adapté pour un laboratoire de recherche et développement où les cinétiques de réaction sont étudiées. La flexibilité, la faible consommation de la charge et la maîtrise de l'hydrodynamique (en vue d'améliorer le transfert gaz-liquide ou de diminuer l'influence de la diffusion externe) dédient naturellement ce type de réacteur aux études de cinétique chimique.

Les tests catalytiques vont avoir lieu sur l'unité appelée T143 :

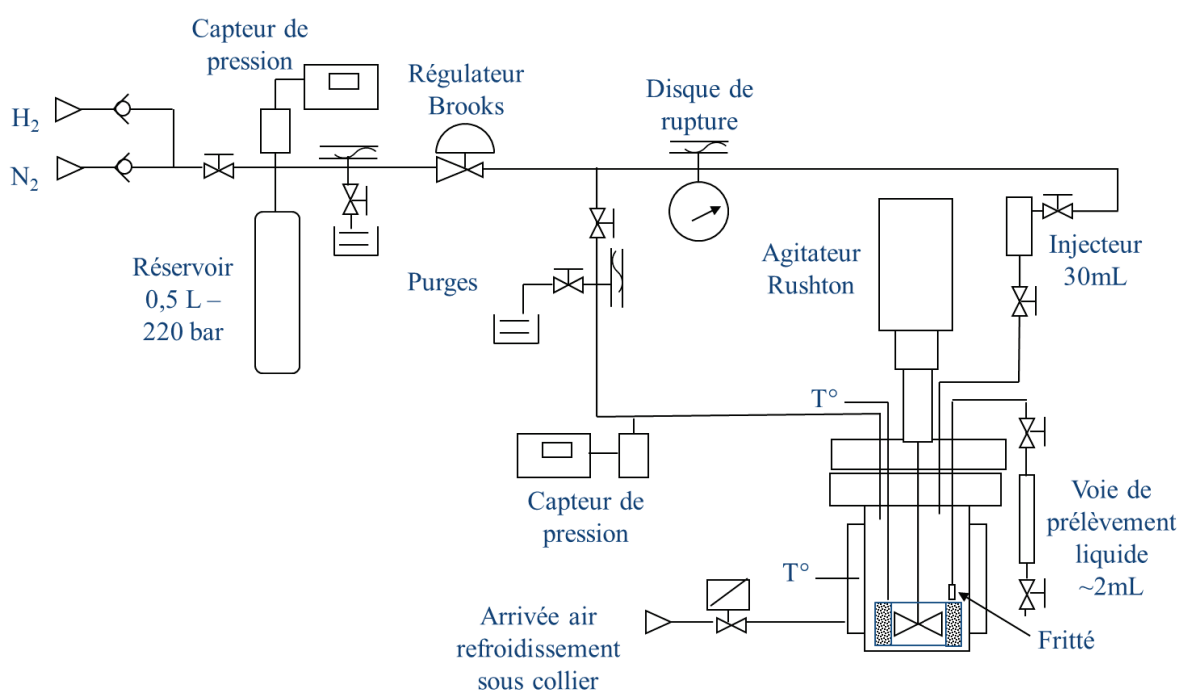


Figure II.5 : Schéma de principe de l'unité T143

L'unité T143 possède un réacteur agité à panier catalytique de type Robinson-Mahoney permettant de réaliser des réactions triphasiques. Elle est constituée d'un autoclave d'une capacité de 0,5 L et d'un agitateur Rushton. Cet agitateur est muni d'une turbine auto-aspirante qui assure un bon transfert gaz-liquide. L'autoclave est muni d'une coquille de chauffe intégrée et est relié à un réservoir d'hydrogène par l'intermédiaire d'un régulateur de pression Brooks. Deux arrivées de gaz, hydrogène et azote, sont implantées en amont du réservoir

afin d'alimenter le réacteur. Le réservoir est relié à un capteur de pression, ce qui permet de suivre la consommation d'hydrogène au cours du temps. L'autoclave est également relié à un injecteur d'une capacité de 30 mL permettant l'injection de liquide sous pression.

Sur l'unité à notre disposition, le volume de catalyseur pouvant être étudié est situé entre 1 et 4 cm<sup>3</sup>, la température maximale est de 350 °C, la pression maximale de 60 barg et la vitesse d'agitation peut atteindre 1200 tr.min<sup>-1</sup>. Le réacteur est équipé d'un système de prélèvement manuel du liquide. Le liquide peut ensuite être analysé par CPG, selon la séquence détaillée dans la partie II.3.1.2.1.

### II.2.3 SYNTHÈSE ET ACTIVATION DES CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT

Nous souhaitons caractériser la réactivité catalytique d'un DSV par un test. Pour être représentatif de l'hydrotraitement de charge lourde, nous avons choisi d'utiliser une phase active composée de NiMoS promue par du phosphore.

Nous souhaitons réaliser des tests catalytiques à iso quantité de phase active. La dispersion sur les catalyseurs pourra donc être légèrement différente en fonction de la surface spécifique des différents catalyseurs. Le taux d'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> choisi est de 18 % pds et les rapports atomiques de Ni/Mo et P/Mo seront de 0,40.

Les catalyseurs ont été préparés par co-imprégnation à sec sur deux des alumines gamma sélectionnées depuis les résultats de chromatographie inverse. Les précurseurs choisis et les puretés associées pour l'imprégnation sont : MoO<sub>3</sub> (100 %), Ni(OH)<sub>2</sub> (99,5 %) et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 %). Après avoir dissous (eau distillée) sous chauffage à reflux à 90 °C les précurseurs, le solide est imprégné. Celui-ci est ensuite « mûri » sous une cloche à atmosphère saturée en eau pendant une nuit. Puis le catalyseur est séché en étuve à 120 °C pendant 10 heures. Les catalyseurs sont enfin calcinés à 450 °C pendant 4 heures avec une rampe de 5 °C.min<sup>-1</sup>. Les catalyseurs précurseurs de la phase active obtenus, leur composition élémentaire, ainsi que leur nomenclature sont indiqués dans la partie II.4.2.

Les catalyseurs précurseurs de la phase active sont ensuite sulfurés dans un bâti dédié par un mélange H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15/85 % vol) à 2 L.h<sup>-1</sup>.g<sub>catalyseur</sub><sup>-1</sup> en flux descendant pendant 4 heures à 350 °C avec une rampe de 5 °C.min<sup>-1</sup>. Les sulfurations ont été réalisées sur 3,0 g de solide sous forme d'extrudés trilobes ou de grains broyés et tamisés. La cellule est ouverte en boîte à gants où les catalyseurs seront stockés jusqu'au chargement pour le test.

### II.2.4 CHARGE MODÈLE REPRÉSENTATIVE D'UN DSV

Les DSV sont constitués d'un nombre considérable de molécules différentes en matière d'espèces, de poids moléculaires et de fonctions chimiques. Afin de pouvoir réaliser une étude cinétique, il est préférable d'utiliser un système simplifié restant (relativement) représentatif. C'est pourquoi, nous allons mettre en place

un test « molécule modèle ». Ici nous allons présenter la confection de notre charge modèle représentative d'un DSV.

#### II.2.4.1 MATRICE D'HYDROCARBURES

La matrice hydrocarbure d'un DSV est constituée de différents types d'hydrocarbures : entre 30 et 60 % pds d'alcanes, 10-30 % pds de naphènes et entre 30 et 70 % pds d'aromatiques.

Afin de représenter les paraffines d'un DSV, il nous faut une molécule disponible commercialement en grande quantité. Cette molécule doit aussi être liquide à température ambiante car l'injecteur du réacteur catalytique ne peut être chauffé. Le squalane est une isoparaffine de formule  $C_{30}H_{62}$  dont les températures de fusion et d'ébullition sont respectivement  $-38\text{ °C}$  et  $422\text{ °C}$ , elle sera donc choisie comme molécule modèle pour les composés paraffiniques d'un DSV.

Trouver une molécule représentative de la fraction naphénique d'un DSV s'avère beaucoup plus compliqué. La décaline,  $C_{10}H_{14}$  contient deux cycles non-aromatiques, mais avec une température d'ébullition de  $190\text{ °C}$ , elle s'avère trop légère. Les  $C_{14}H_{24}$  contenant trois cycles non aromatiques combinés sont, quant à eux, beaucoup trop chers et leurs températures d'ébullition sont elles aussi trop faibles. La charge modèle représentative des DSV ne contiendra pas de composés naphéniques.

Trois molécules purement aromatiques de formule brute  $C_{18}H_{12}$  ont des températures d'ébullition appartenant à l'intervalle de distillation d'un DSV. Ces composés ne sont pas solubles dans le squalane à basse température. Ce n'est pas problématique dans le réacteur, mais leurs températures de fusion situées à plus de  $150\text{ °C}$  font qu'ils pourraient boucher la voie de prélèvement. Il est donc préférable de se passer de la présence d'aromatiques dans nos tests sur l'unité T143.

En l'absence d'alternative viable, la fraction d'hydrocarbure de notre test molécule modèle d'HDS de DSV sera constituée de squalane. Le fait de n'avoir qu'un seul constituant représentant la part d'hydrocarbures apporte cependant un avantage. Il est possible d'utiliser les corrélations développées dans la littérature pour l'estimation du coefficient de diffusion moléculaire du réactif.

#### II.2.4.2 HÉTÉROÉLÉMENTS

Les DSV contiennent des composés très peu réfractaires, précurseurs d' $H_2S$  et de  $NH_3$ . Ces deux espèces sont des inhibiteurs des catalyseurs d'hydrotraitement. Pour être plus représentatif de l'HDT des DSV il est nécessaire d'avoir ces composés dans notre milieu réactionnel. Ces inhibiteurs seront obtenus par décomposition thermique du diméthylsulfure (DMS) et de l'aniline ou de la *tert*-butylamine selon la température du milieu réactionnel.

Il nous faut maintenant choisir une molécule à hydrotraiter. La molécule la plus souvent étudiée pour la réaction d'HDS des coupes lourdes est le 4,6-DMDBT. Cependant, cette molécule étant réfractaire, la mise en

évidence de limitation diffusionnelle peut être difficile. La faible réactivité du 4,6-DMDBT est principalement due à sa forte aromaticité et l'encombrement stérique de son soufre. Pour notre test catalytique, il est nécessaire de trouver une nouvelle molécule pouvant posséder une activité intrinsèque élevée. Le manque de molécules soufrées peu réfractaires fait que nous avons choisi de la synthétiser.

Si sa cinétique chimique est trop rapide, il sera possible d'augmenter la quantité d'inhibiteurs et de diminuer la température. De plus, la présence initiale des inhibiteurs permettra de considérer la concentration en H<sub>2</sub>S indépendante de la conversion du réactif, facilitant l'obtention d'une cinétique réactionnelle.

### II.2.4.3 SYNTHÈSE ORGANIQUE DE LA MOLÉCULE MODÈLE DE LA RÉACTION D'HDS

Notre choix s'est porté sur le 2,5-*bis*-(octadecyl)thiophène (C<sub>40</sub>H<sub>76</sub>S), un thiophène possédant deux ramifications de 18 carbones chacune. Cette molécule possède une masse molaire de 589,1 g.mol<sup>-1</sup> et une réactivité en HDS probablement importante.

Cette molécule soufrée a été synthétisée selon le protocole de Swart *et al.*<sup>[116]</sup> :

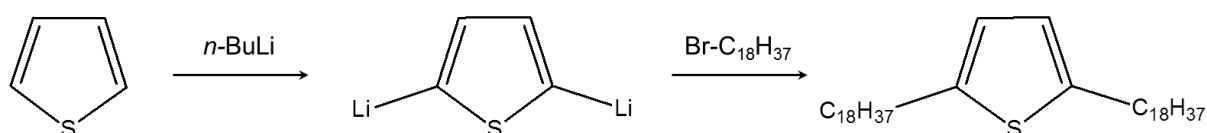


Figure II.6 : Synthèse organique du C<sub>40</sub>H<sub>76</sub>S

1,7 g de thiophène et 10 mL de tétrahydrofurane anhydre sont introduits dans un ballon, puis agités sous argon à -78 °C. Le *n*-BuLi (2,5 M dans l'hexane ; 25 mL, 2,5 équivalents) est ajouté goutte à goutte. La solution remonte à température ambiante et est agitée pendant 24 heures. La solution devenue blanche, le di-lithien n'est pas isolé. On ajoute ensuite à -78 °C le 1-bromooctadécane (13,8 g ; 2,5 équivalents) et le mélange est agité pendant 30 minutes. À nouveau, on laisse la solution atteindre la température ambiante et on l'agite pendant 24 heures. Finalement, de la glace est ajoutée. Le produit formé est extrait avec du cyclohexane, séché sur MgSO<sub>4</sub> et évaporé sous vide. Le solide est obtenu sous forme d'un solide blanc cassé. Le 2,5-*bis*-(octadecyl)thiophène (C<sub>40</sub>H<sub>76</sub>S) obtenu (10,05g, 93%) a été caractérisé par RMN <sup>1</sup>H : δ<sub>H</sub> (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 0,88 (6 H, t, 2 x CH<sub>3</sub>), 1,29 (60 H, m, 30 x CH<sub>2</sub>), 1,64 (4 H, m, 2 x CH<sub>2</sub>), 2,72 (4H, t, 2 x CH<sub>2</sub>) et 6,52 (2 H, s, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S).

### II.2.5 PROTOCOLE OPÉRATOIRE

Les objectifs et éléments clés des tests catalytiques ayant été présentés, nous allons maintenant nous intéresser au protocole opératoire. La charge est préparée en deux parties. La molécule soufrée sera solubilisée aux ultrasons dans 20 g de squalane, elle sera ensuite mise dans l'injecteur. La seconde partie de la charge, contenant 175 g de squalane et les inhibiteurs est dégazée à l'argon. Elle est ensuite placée dans la boîte à gants avec le réacteur catalytique. Le solide sulfuré est déposé dans le panier catalytique, du carbure de silicium est ajouté jusqu'à complétion. Le panier, la contre-pale et la charge sont introduits dans le réacteur. Le niveau du

liquide doit être supérieur à la hauteur du panier catalytique. Le réacteur peut ensuite être retiré de la boîte à gant et placé sur le T143. Le thermocouple, l'air et l'électricité sont rebranchés.

Le réacteur est ensuite fermé et agité à  $1200 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . Trois purges avec 10 barg d'azote sont effectuées. Puis trois purges sous 10 barg d'hydrogène. Un test de pression à 60 barg d'hydrogène a lieu pendant la nuit. Si le test de pression est validé, le test catalytique peut commencer. La pression d'hydrogène dans le réacteur est redescendue à 10 barg. La chauffe du réacteur est enclenchée pour atteindre la température de consigne, généralement, en un peu plus d'une heure. Pendant ce temps, la charge est placée dans l'injecteur. Une fois la température de consigne atteinte, le ballast est rempli d'hydrogène. La pression d'hydrogène est ensuite envoyée dans le réacteur en passant par l'injecteur. Le ballast est fermé et la pression dans le ballast permet de suivre la consommation d'hydrogène. 2-3 minutes sont nécessaires à notre système pour que la température réatteigne la consigne, le point 0 est prélevé à ce moment-là. Des prélèvements sont ensuite effectués au cours du temps pour suivre la conversion du composé soufré. Les solutions prélevées sont ensuite caractérisées par chromatographie phase gaz.

À la fin de l'expérience, le chauffage est coupé. L'agitation est arrêtée lorsque la température est inférieure à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Puis on laisse le réacteur refroidir à température ambiante. Le réacteur est purgé 3 fois à l'azote, puis ouvert afin de récupérer un échantillon de phase liquide. Les prélèvements liquides en cours de tests et à froid se sont révélés identiques. Le catalyseur est également récupéré, pesé et conservé dans du toluène, pour être analysé, si nécessaire.

## II.3 CARACTÉRISATION DES PHASES FLUIDES LIQUIDES

### II.3.1 COMPOSITION DES CHARGES

Afin de suivre la composition des liquides des expériences de chromatographie inverse, deux méthodes sont à notre disposition : l'étude de la composition d'un mélange binaire par variation de l'indice de réfraction et la chromatographie phase gaz (CPG). Dans le cas des tests catalytiques, la CPG est utilisée pour obtenir la composition des liquides prélevés.

#### II.3.1.1 INDICE DE RÉFRACTION

Le réfractomètre de l'unité de chromatographie inverse fonctionne sur le principe de la réflexion totale pour mesurer l'indice de réfraction absolu d'un liquide. Le prisme est en saphir synthétique et permet de mesurer des indices compris entre 1,3330 et 1,5318 nD. La précision déclarée par le fabricant est de 0,00007 nD. Les indices de réfraction à 20 °C des produits liquides utilisés en chromatographie inverse sont :

**Tableau II.4 : Indice de réfraction des composés purs à 20 °C**

Molécules éluées	Abréviation	$n_{20}$ (nD)
<i>n</i> -Heptane	C7	1,387
Méthylcyclohexane	MCH	1,422
Squalane	SQ	1,452
Toluène	TOL	1,497

Les indices de réfraction des composés purs sont bien inclus dans la gamme des indices mesurables à l'aide du réfractomètre. La comparaison des mesures par CPG et à l'aide du réfractomètre en ligne a montré que dans les gammes de concentrations étudiées, la variation de l'indice de réfraction est linéaire avec la composition. La précision du réfractomètre devrait permettre d'estimer, dans le cas d'un mélange MCH-C7, la composition à 0,002 % pds près.

Pour tenir compte de la variation de la température d'un milieu sur son indice de réfraction, la formule empirique suivante est généralement utilisée<sup>[117]</sup> pour ramener la valeur mesurée à la valeur référencée à 20 °C:

$$n_{20} = n_{Temp} + 0,00045 \cdot (T - 20)$$

**Équation II.2 : Variation de l'indice de réfraction avec la température**

L'utilisation de cette formule empirique est utilisable pour de faibles écarts de température (quelques degrés au maximum). Elle permettra donc d'obtenir des courbes de chromatographie inverse sans déviation de la ligne de base, une fois la température relativement stable dans le banc de chromatographie.

## II.3.1.2 CHROMATOGRAPHIE PHASE GAZ

### II.3.1.2.1 COMPOSITION DES EXPÉRIENCES DE PERÇAGES

Lors des expériences de chromatographie inverse, un collecteur de fraction permet d'échantillonner le liquide en sortie. L'analyse des solutions et des échantillons collectés est réalisée par CPG sur un chromatographe Agilent 6890N équipé d'un détecteur classique à ionisation de flamme (FID). La réponse du détecteur est proportionnelle à la concentration massique de l'hydrocarbure et les essais démontrent que l'analyse est répétable. Pour l'analyse du DBT, une courbe d'étalonnage a été réalisée pour avoir le coefficient de réponse du détecteur. La colonne choisie est apolaire et les produits sont élués en fonction de leur température d'ébullition. Les conditions utilisées pour l'analyse par CPG des liquides de perçage sont résumées dans le Tableau II.5 :

**Tableau II.5 : Conditions d'analyse par CPG des solutions de chromatographie inverse**

Paramètres	Conditions
Colonne	PONA 50 m, 0,200 mm, 0,5 $\mu\text{m}$
Gaz vecteur	Hélium 0,55 mL.min <sup>-1</sup>
Taux de split	1:100
Température de l'injecteur	250 °C
Température du détecteur	300 °C
Programme de température de la colonne	35 °C pendant 2 minutes, augmentation jusqu'à 300 °C à un taux de 5 °C.min <sup>-1</sup> puis maintien à 300 °C pendant 25 minutes
Volume injecté	5 $\mu\text{L}$

### II.3.1.2.2 COMPOSITION DU MILIEU RÉACTIONNEL DES TESTS CATALYTIQUES

Les liquides prélevés lors des tests catalytiques sont, eux aussi, analysés par CPG sur un second chromatographe Agilent 6890N. La phase liquide du milieu réactionnel contient essentiellement des molécules de températures d'ébullition élevées et non aromatiques. Un étalon interne aromatique est plus approprié afin de ne pas être confondu avec d'éventuel produit de craquage. Le *m*-xylène a été retenu. Après plusieurs essais de colonnes et de configuration, l'injection directe dans une colonne apolaire courte pouvant être chauffée à plus de 300 °C, a permis d'effectuer une bonne séparation des composés. Une analyse par spectrométrie de masse a permis l'identification qualitative des composés. Ensuite, un détecteur FID a été utilisé pour quantifier les espèces. Par la combinaison de ces deux méthodes, les impuretés de la synthèse comme le BrC<sub>18</sub>, sont facilement identifiables et en quantités très faibles. Les conditions utilisées pour l'analyse par CPG des compositions des tests catalytiques sont résumées dans le Tableau II.6 :

**Tableau II.6 : Conditions d'analyse par CPG des compositions des tests catalytiques**

Paramètres	Conditions
Colonne	CP-SimDist 10 m, 0,530 mm, 0,53 $\mu\text{m}$
Gaz vecteur	Hélium 2,60 mL.min <sup>-1</sup>
Température du détecteur	350 °C
Programme de température de la colonne	55 °C pendant 3 minutes, augmentation jusqu'à 340 °C à un taux de 5 °C.min <sup>-1</sup> puis maintien à 340 °C pendant 10 minutes
Volume injecté	5 $\mu\text{L}$

Lors de l'analyse des charges prélevées, un dépôt blanc se déposait au fond des flacons de chromatographie. Un test avec un mélange paraffinique calibré a permis d'identifier que le produit qui décantait était majoritairement le tétracontane (C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>), produit de la réaction d'hydrodésulfuration. L'ajout d'un passeur chauffant à 50 °C a permis d'homogénéiser les flacons et d'obtenir les quantités d'hydrocarbures attendues (confirmé par le mélange de paraffine).

### II.3.2 COEFFICIENTS DE DIFFUSION MOLÉCULAIRE

Pour un régime de diffusion moléculaire, la contribution d'un liquide sur la résistance au transfert de matière est caractérisée par son coefficient de diffusion moléculaire. Dans notre étude, ces coefficients de diffusion moléculaire ont été mesurés par RMN-PFG <sup>1</sup>H ou estimés à partir des corrélations développées dans la partie bibliographique.

#### II.3.2.1 MESURE DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION MOLÉCULAIRE PAR RMN-PFG <sup>1</sup>H

Les expériences de RMN-PFG <sup>1</sup>H ont été réalisées par le laboratoire R053-5 à l'IFPEN sur un spectromètre Bruker Avance 600 MHz équipé d'une sonde diffusion BBI 5 mm. Les essais ont été réalisés en autodiffusion à 35 °C sur des liquides binaires dilués à 1 % vol. Les solutions ont été étudiées dans un tube de 5 mm de diamètre dans lequel un capillaire de 1.7 mm contenant la référence CDCl<sub>3</sub> est introduit. L'utilisation d'un capillaire interne permet d'éviter l'impact potentiel du CDCl<sub>3</sub> sur l'autodiffusion de la molécule suivie, tout en « verrouillant » la mesure sur le canal deutérium. Le lock permet de compenser les variations du champ magnétique du spectromètre lors de la mesure en proton qui peut durer plusieurs heures en fonction du nombre de scans choisi. La séquence de RMN-DOSY ledbpgp2 de la librairie Bruker a été utilisée et a concerné l'étude des protons. Les conditions opératoires de ces séquences étaient les suivantes :



**Tableau II.7 : Conditions opératoires des séquences de RMN-PFG <sup>1</sup>H**

Paramètres	Conditions
Rapport gyromagnétique du <sup>1</sup> H $\gamma_H$	2,6725.10 <sup>8</sup> rad.s <sup>-1</sup> .T <sup>-1</sup>
Petit delta $\delta$	0,0025 s
Solvant : C7 / Grand delta $\Delta$	0,1399 s
Solvant : SQ / Grand delta $\Delta$	0,4999 s
Nombre de gradient $g$	14

Le SQ présente un coefficient d'autodiffusion plus faible, la valeur du grand delta ( $\Delta$ ) a dû être augmentée lors de son utilisation comme solvant, pour lui laisser davantage le temps de diffuser. Suite à cette séquence, on obtient un signal d'écho de spin. Plusieurs expériences sont réalisées en faisant varier le gradient provoquant une diminution de l'intensité du signal  $I$  par rapport à l'intensité du signal en l'absence de gradient de diffusion  $I_0$ . Cette intensité du signal peut être reliée au coefficient de diffusion  $D_{i,eff}$ , conformément à l'expression de Stejskal-Tanner :

$$I = I_0 \cdot e^{-D_{i,eff} \cdot \gamma_H^2 \cdot g^2 \cdot \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)}$$

**Équation II.3 : Équation de Stejskal-Tanner**

En fittant la fonction précédente aux données expérimentales, il est possible de déterminer les coefficients de diffusion associés aux protons. Dans le cas d'un liquide non contraint par un solide, les coefficients de diffusion estimés sont des coefficients de diffusion moléculaire  $D_m$ . Ces déplacements chimiques sont différents d'une molécule à l'autre, permettant l'identification des différentes espèces du mélange en abscisse du spectre 2D (information chimique). Les coefficients de diffusions moléculaires ont été estimés pour les produits suivants :

**Tableau II.8 : Coefficients de diffusion moléculaire mesurés par RMN-PFG <sup>1</sup>H**

Soluté	Solvant	$D_m$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
MCH	C7	4,1.10 <sup>-9</sup>
SQ	C7	1,6.10 <sup>-9</sup>
TOL	C7	4,4.10 <sup>-9</sup>
C7	TOL	3,5.10 <sup>-9</sup>
C <sub>40</sub> H <sub>76</sub> S	SQ	6,4.10 <sup>-11</sup>

Ces valeurs de coefficient de diffusion moléculaire mesurées par RMN-PFG <sup>1</sup>H vont maintenant être comparées aux valeurs corrélées.

### II.3.2.2 VALEURS DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION MOLÉCULAIRES CALCULÉES PAR DES CORRÉLATIONS

De nombreuses corrélations permettent d'estimer le coefficient de diffusion moléculaire d'un liquide. Ces corrélations ont été détaillées dans la partie I.4.4. Ici, nous rappellerons les principaux points liés à leur utilisation :

- Les liquides sont supposés idéaux.
- Elles estiment le coefficient de diffusion moléculaire d'un soluté A infiniment dilué dans un solvant B.
- Elles sont par la plupart semi-empiriques, développées à partir de l'équation de Stokes-Einstein.

Leur caractère semi-empirique les rendent fiables dans des conditions expérimentales (température, pression, soluté et solvant) proches de celles où elles ont été obtenues. Nous souhaitons utiliser ces corrélations car elles permettent une flexibilité des conditions opératoires, que la mesure par RMN-PFG  $^1\text{H}$  ne permet pas. En revanche, il faudra garder à l'esprit qu'elles peuvent induire des incertitudes non négligeables dans des conditions opératoires éloignées de celles utilisées lors de leur développement. Le Tableau II.9 compare les coefficients de diffusion moléculaire à 35 °C mesurés par RMN-PFG  $^1\text{H}$  et ceux obtenus à partir des corrélations développées dans la littérature :

**Tableau II.9 : Coefficients de diffusion moléculaire à 35 °C mesurés par RMN-PFG  $^1\text{H}$  et par corrélations**

		$D_m$ ( $10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) à 35 °C				
Soluté	Solvant	Wilke et Chang	Tyn et Calus	Hayduk et Minhas	Scheibel	RMN-PFG $^1\text{H}$
MCH	C7	3,61	3,59	4,14	0,54	4,1
SQ	C7	1,54	1,85	1,61	0,19	1,6
TOL	C7	4,02	3,80	4,62	0,63	4,4
C7	TOL	2,12	2,28	2,85	0,28	3,5
$\text{C}_{40}\text{H}_{76}\text{S}$	SQ	0,0513	0,0470	0,0622	0,0049	0,064

La corrélation proposée par Scheibel donne systématiquement les valeurs les plus éloignées. Cette corrélation a été proposée pour la diffusion de grosses molécules dans un solvant composé de petites molécules, ce qui ne correspond pas aux mélanges binaires étudiés. Pour ce qui est des trois autres corrélations (Wilke et Chang, Tyn et Calus, et Hayduk et Minhas), les valeurs corrélées sont assez proches.

Par rapport aux valeurs obtenues par RMN-PFG  $^1\text{H}$ , la corrélation de Hayduk et Minhas est celle estimant le mieux les coefficients de diffusion moléculaire. Seul le binaire constitué d'heptane dilué dans le toluène est assez mal corrélé. Dans la littérature, de nombreux auteurs ont mesuré le coefficient de diffusion moléculaire de binaires alcane-aromatique. Par dispersion de Taylor, Thiel *et al.*<sup>[118]</sup> ont mesuré le coefficient de diffusion de

binaires heptane-toluène. Ils ont montré que le comportement de ce liquide n'est pas idéal. De plus, d'après leurs résultats, les corrélations de Wilke et Chang, et Tyn et Calus seraient fiables à 10-15 % dans le cas du toluène infiniment dilué dans l'heptane, ce qui est acceptable. En revanche, les corrélations accusent une erreur de 30 à 40 % pour l'heptane dilué dans le toluène.

Nous choisissons d'utiliser la corrélation de Hayduk et Minhas pour estimer les coefficients de diffusion moléculaire. Le Tableau II.10 répertorie les coefficients de diffusion moléculaire en fonction des conditions opératoires qui seront utilisées dans ce rapport. Néanmoins, nous resterons vigilant lors de leur utilisation dans le cas des aromatiques, principalement lorsque le toluène sera utilisé comme solvant. De plus, la bonne correspondance de ces corrélations a été démontrée à 35 °C. Il faudra avoir à l'esprit qu'à beaucoup plus haute température elles pourraient mener à des erreurs importantes.

**Tableau II.10 : Coefficients de diffusion moléculaire calculés à partir de la corrélation de Hayduk et Minhas en fonction des conditions utilisées dans les chapitres suivants**

$D_m$ ( $10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) par Hayduk et Minhas		Température (°C)				
Soluté	Solvant	35	80	90	340	360
MCH	C7	4,14		7,51		
SQ	C7	1,61				
TOL	C7	4,62	7,55			
C7	TOL	2,83	5,03			
DBT	SQ					9,32
C <sub>40</sub> H <sub>76</sub> S	SQ	0,0622			3,45	

## II.4 CARACTÉRISATION DES SOLIDES

Cinq alumines gamma mésoporeuses ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) trilobées commerciales ont été choisies pour cette étude. Une dernière alumine mésoporeuse synthétisée à l'IFPEN par le département R064 a été ajoutée. Les supports commerciaux se présentent sous la forme de trilobes réguliers, deux diamètres de filières ont été utilisés lors de leurs extrusions : 1,6 et 2,5 mm. Le support synthétisé à l'IFPEN a été extrudé sous forme de cylindre avec une filière de 0,7 mm. Le nom de nos supports est : A pour alumine, trait d'union, le diamètre moyen des pores en nm estimé par méthode BJH appliquée à la branche de désorption de l'isotherme d'adsorption d'azote. Les catalyseurs seront nommés par le support d'origine, précédé par la lettre C.

La stratégie expérimentale s'articule autour de l'identification des contributions éventuelles de la distribution poreuse et/ou de la surface spécifique sur les propriétés de transfert de matière. Nous allons mesurer, en fonction de la taille des molécules, la diffusion dans des solides de porosités similaires. Les propriétés texturales des solides retenus pour cette étude ont été caractérisées par pycnométrie à l'hélium et isothermes d'adsorption d'azote. Ces solides ne contenant pas de macroporosité, l'analyse classique par porosimétrie par mercure n'a pas été réalisée.

### II.4.1 PROPRIÉTÉS TEXTURALES DES SUPPORTS

#### II.4.1.1 PYCNOMÉTRIE À L'HÉLIUM

La densité structurale des supports a été déterminée par pycnométrie à l'hélium en mesurant le volume de gaz déplacé par une masse de solide. Au préalable, les solides ont subi un prétraitement en étuve à 250 °C pendant 2 heures. Les mesures ont été effectuées à 25 °C sur le pycnomètre Micromeritics AccuPyc 1340. Le Tableau II.11 présente les valeurs de densité structurale pour les différents supports :

**Tableau II.11 : Densités structurales des supports mesurées par pycnométrie à l'hélium**

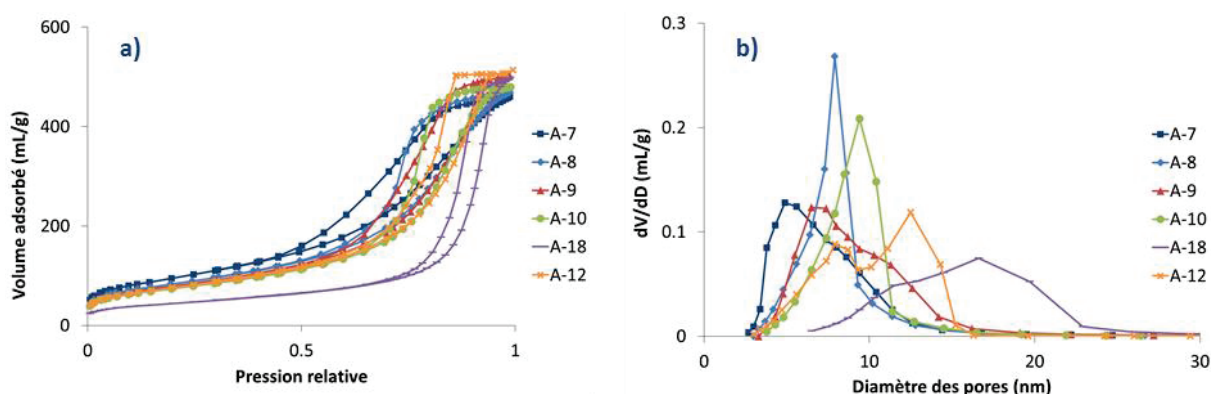
Nom du solide	Type et diamètre filière	$\rho_s$ g.mL <sup>-1</sup>
A-7	Trilobe 2,5 mm	3,25
A-8	Trilobe 1,6 mm	3,29
A-9	Trilobe 2,5 mm	3,30
A-10	Trilobe 2,5 mm	3,30
A-18	Trilobe 1,6 mm	3,46
A-12	Cylindre 0,7 mm	3,31

Toutes les alumines ont des valeurs de densités structurales proches, comprises entre 3,25 et 3,46 g.mL<sup>-1</sup>. En théorie, l'alumine gamma a une densité aux alentours de 3,7-3,9 g.mL<sup>-1</sup>. Les alumines présentent donc des

densités structurales inférieures à la densité de l'alumine gamma pure. Afin d'expliquer cette différence, on peut supposer que de la porosité occluse soit présente dans les alumines ou bien que ces dernières possèdent des zones de plus faible densité.

#### II.4.1.2 ISOTHERMES D'ADSORPTION D'AZOTE

Les supports ont été analysés par physisorption d'azote réalisée sur un Micromeritics ASAP 2420. Les échantillons ont été prétraités sous vide primaire à 350 °C pendant 3 heures. Les isothermes d'adsorption d'azote et les distributions en taille de pores, estimées par la méthode BJH appliquée à la branche de désorption, pour les différents supports sont représentées sur les figures suivantes :



**Figure II.7 : (a) : Isotherme d'azote des alumines ; (b) : distribution en taille de pores déterminée par la méthode BJH appliquée sur la branche de désorption**

Les isothermes présentent un palier de saturation aux fortes pressions relatives et une boucle d'hystérèse typique d'une isotherme IV. Les volumes adsorbés sont assez proches pour tous les solides. La méthode du t-plot a confirmé l'absence de microporosité dans nos solides. La méthode BET, appliquée à l'isotherme d'adsorption, a été utilisée pour estimer la surface spécifique. La méthode BJH, appliquée à la branche de désorption, donne la répartition poreuse des solides (Figure II.7.b) et le diamètre moyen des pores  $d_p$ . Les distributions de taille des pores sont bien différentes pour les six supports. Le Tableau II.12 reporte les propriétés texturales des supports obtenues à partir des isothermes d'adsorption d'azote. La porosité a été estimée à partir du volume poreux mesuré par l'azote et de la densité structurale par l'hélium en considérant que ces molécules ont accès à la même porosité du solide.

**Tableau II.12 : Propriétés texturales des supports obtenus par isothermes d'adsorption d'azote**

Nom	$V_{poreux}$ mL.g <sup>-1</sup>	$S_{BET}$ m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	$d_p$ nm	Porosité $\epsilon_p$ m <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup>
A-7	0,71	340	7,1	0,70
A-8	0,72	300	8,0	0,70
A-9	0,78	290	9,0	0,72
A-10	0,74	270	9,6	0,71
A-18	0,77	160	17,6	0,73
A-12	0,79	270	11,5	0,72

Les supports choisis contiennent des mésopores, ils possèdent des porosités similaires et se distinguent au niveau de la surface BET et du diamètre moyen des pores. Selon les corrélations liant la porosité et la tortuosité présentées dans la partie I.4.5.2, pour un taux de vide de 70 % les valeurs de tortuosité théoriques devraient être comprises entre 1,2 et 2,1.

## II.4.2 CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS OXYDES

Deux supports ont été sélectionnés pour être imprégnés selon le protocole détaillé dans la partie II.2.3 :

- L'alumine A-7 présentant les diamètres poreux les plus faibles a été imprégnée puis caractérisée par chromatographie inverse pour étudier l'influence de la phase active. Cette alumine a été imprégnée sous forme d'extrudés trilobés ou sur le support broyé et tamisé entre 800 et 900  $\mu\text{m}$ .
- L'alumine A-10 imprégnée a été utilisée pour l'étude catalytique.

Les catalyseurs ont été caractérisés sous formes d'oxydes. Une analyse élémentaire a été réalisée par fluorescence X. Puis les propriétés texturales ont été caractérisées de la même manière que pour les supports.

### II.4.2.1 FLUORESCENCE X

La fluorescence X est une méthode de caractérisation élémentaire qui utilise un rayonnement X incident pour exciter les niveaux internes des atomes. La relaxation émet des photons X caractéristiques d'un élément atomique. Appliquée aux catalyseurs d'hydrotraitement, cette méthode de caractérisation permet de doser les éléments imprégnés tel que le molybdène, le nickel et le phosphore. La caractérisation par fluorescence X a été effectuée sur les catalyseurs oxyde broyés et tamisés entre 100 et 50  $\mu\text{m}$  à l'aide du spectromètre X Thermo Quant'x ARL.

On rappelle que la teneur visée d'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  est de 18 % pds, soit 12 % pds de Mo et que les rapports atomiques de Ni/Mo et P/Mo sont de 0,40. Le support A-7 contient déjà 0,45 % pds de P, les rapports

atomiques ont donc été corrigés pour tenir compte uniquement des éléments imprégnés. Le Tableau II.13 présente les teneurs en métaux déterminées par fluorescence X :

**Tableau II.13 : Analyse par fluorescence X des catalyseurs oxydes synthétisés**

Nom	Mo	Ni	P	Ni/Mo	P/Mo
	% pds	% pds	% pds		
A-7	-	-	0,45	-	-
CA-7-Perçage broyé	12	3,1	1,8	0,42	0,36
CA-7-Perçage trilobe	10	2,8	1,7	0,46	0,37
CA-10-Catalyse	12	3,5	1,4	0,49	0,38

Les teneurs obtenues par fluorescence X sont relativement proches des valeurs ciblées.

#### II.4.2.2 PYCNOMÉTRIE À L'HÉLIUM

Il est possible d'estimer les densités structurales théoriques des catalyseurs oxyde à partir des compositions élémentaires, en effectuant une simple règle de proportionnalité entre la densité des alumines initiales (Tableau II.11) et en considérant que les atomes se trouvent sous leur forme d'oxyde majoritaire :

- Le Mo sous forme de  $\text{MoO}_3$  de densité  $4,7 \text{ g.mL}^{-1}$ .
- Le Ni sous forme de  $\text{NiO}$  de densité  $6,7 \text{ g.mL}^{-1}$ .
- Le P sous forme de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de densité  $2,4 \text{ g.mL}^{-1}$ .

Les densités structurales ont été mesurées par pycnométrie à l'hélium pour ces catalyseurs oxydes et comparées aux valeurs théoriques (Tableau II.14) :

**Tableau II.14 : Densités structurales des catalyseurs oxydes mesurées par pycnométrie à l'hélium**

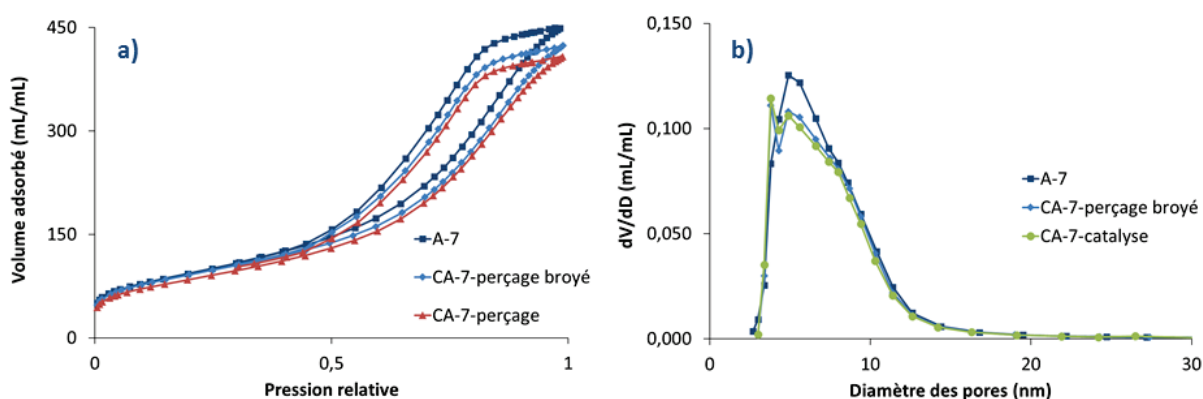
Nom du solide	Type et diamètre (filière ou tamis)	$\rho_s$ théorique	$\rho_s$
		$\text{g.mL}^{-1}$	$\text{g.mL}^{-1}$
CA-7-Perçage broyé	Broyé et tamisé : 800-900 $\mu\text{m}$	3,6	3,87
CA-7-Perçage	Trilobe 2,5 mm	3,6	3,50
CA-10-Catalyse	Trilobe 2,5 mm	3,7	3,67

La densité structurale des catalyseurs oxydes est supérieure à la densité structurale des supports initiaux (respectivement  $3,25 \text{ g.mL}^{-1}$  pour A-7 et  $3,30 \text{ g.mL}^{-1}$  pour A-10). Pour les solides non broyés, les densités théoriques et mesurées par pycnométrie à l'hélium sont en bon accord. Pour le solide CA-7-Perçage broyé, la

densité structurale mesurée semble trop importante d'environ 10 % ; il aurait été intéressant de répéter cette mesure.

### II.4.2.3 ISOTHERMES D'ADSORPTION D'AZOTE

Les catalyseurs oxydes ont, eux aussi, été caractérisés par isotherme d'adsorption d'azote. Les caractérisations par pycnométrie à l'hélium ont montré une augmentation de la densité structurale avec l'imprégnation de la phase active. Les propriétés texturales sont généralement exprimées par quantité de masse ; afin de comparer les catalyseurs et les supports les comparaisons volumiques sont plus adaptées :



**Figure II.8 : (a) : Isotherme d'azote du support et des catalyseurs supportés sur A-7 ; (b) : distribution en taille de pores déterminée par la méthode BJH appliquée sur la branche de désorption**

Les isothermes d'adsorption d'azote (Figure II.8.a) des catalyseurs imprégnés sur l'alumine A-7, présentent des paliers de saturation et des boucles d'hystérèses similaires. La porosité a légèrement diminué avec l'imprégnation. De même, les distributions en taille de pores (Figure II.8.b) sont très similaires entre les catalyseurs et légèrement réduites par rapport au support. L'imprégnation des catalyseurs n'a pas fait apparaître de microporosité. Les constatations sont similaires pour le catalyseur CA-10 et son support d'origine.

Le Tableau II.15 reporte les propriétés texturales des différents catalyseurs estimées à partir des isothermes d'adsorption d'azote. Les données volumiques ont été estimées à partir des données massiques corrigées par la densité apparente. De la même manière que pour les densités structurales, il est possible d'estimer la diminution de la porosité lors de l'imprégnation des éléments à partir de la composition élémentaire mesurée par fluorescence X en estimant les volumes occupés par les phases oxydes majoritaires.



**Tableau II.15 : Propriétés texturales des catalyseurs oxydes estimées par isothermes d'adsorption d'azote**

Nom	Surface BET volumique $\text{m}^2.\text{mL}^{-1}$	Diamètre moyen des pores BJH nm	Porosité $\varepsilon_p$ $\text{m}^3.\text{m}^{-3}$	Porosité théorique $\text{m}^3.\text{m}^{-3}$
A-7	340	7,1	0,70	-
CA-7-Perçage broyé	330	7,0	0,65	0,64
CA-7-Perçage	310	7,3	0,63	0,65
A-10	260	9,6	0,71	-
CA-10-Catalyse	260	9,3	0,64	0,66

Les propriétés texturales que sont la surface volumique et le diamètre moyen des pores, varient très peu entre les catalyseurs oxydes et les supports d'origines. Les porosités mesurées des catalyseurs oxydes sont proches des valeurs attendues et logiquement inférieures aux porosités des supports d'origine. Cette diminution de la porosité, de l'ordre de 10 %, et la non modification du diamètre des pores font que l'on ne s'attend pas à des différences majeures entre un support et un catalyseur concernant les propriétés diffusives. En revanche, les interactions entre les molécules et les catalyseurs oxydes devraient être plus importantes que pour les supports seuls.