

Les distillats sous vide

Dans cette partie, nous présenterons succinctement le raffinage du pétrole brut puis nous décrirons notre coupe pétrolière d'intérêt, le distillat sous vide (DSV) ainsi que ses procédés de conversion.

1.1 Du pétrole brut au distillat sous vide

L'objectif du raffinage est d'obtenir, par distillation et transformation du pétrole brut, des produits valorisables soit sous forme de carburants et combustibles (*i.e.* gaz, essence, kérosène, gazole, fioul), soit sous forme de produits de spécialité (*i.e.* huiles, paraffines, etc...). La distillation est le procédé de base pour le raffinage du pétrole brut. Une première étape de distillation à pression atmosphérique fractionne le pétrole brut en plusieurs coupes suivant la température d'ébullition des composés. Un mélange de composés gazeux est alors obtenu en tête de colonne puis les coupes essence, kérosène et gazole sont séparées par ordre de volatilité. Le résidu de la distillation atmosphérique subit une deuxième étape de distillation à pression réduite qui permet l'obtention de distillats sous vide (DSV) et de résidus sous vide (RSV).

Le Tableau 1 présente les différentes coupes pétrolières issues de la distillation qui sont caractérisées à partir des températures d'ébullition des hydrocarbures qui typiquement les composent. Ces dernières peuvent être reliées au nombre d'atomes de carbone en équivalent paraffines normales des composés présents dans la coupe.

Tableau 1 : Découpage par point d'ébullition des coupes pétrolières obtenues par distillation du pétrole brut.

Température d'ébullition	Nombre d'atomes de carbone en équivalent paraffine	Coupe pétrolière
< 35 °C	C ₁ -C ₄	Gaz
35-175 °C	C ₅ -C ₁₀	Essence
175-235 °C	C ₁₀ -C ₁₃	Kérosène
235-375 °C	C ₁₃ -C ₂₅	Gazole
375-615 °C	C ₂₅ -C ₆₀	Distillat sous vide
> 615 °C	> C ₆₀	Résidu sous vide

La caractérisation des DSV est au centre de ce travail de thèse. Dans le prochain paragraphe, la définition et la composition de cette coupe pétrolière sont donc introduites.

1.2 Définition et composition des distillats sous vide

Le DSV correspond, par définition, à la fraction distillable du résidu atmosphérique (RA), dont l'intervalle de distillation est fixé par les raffineurs. Par extension, on appelle DSV dans la suite du manuscrit n'importe quelle coupe pétrolière, quelle que soit son origine dont l'intervalle de distillation est compris entre 375 et 615°C. Les

prochains paragraphes proposent un état de l'art sur la composition des DSV en composés hydrocarbonés et hétéroatomiques.

1.2.1 Composés hydrocarbonés

Les DSV sont constitués à la fois d'hydrocarbures saturés et insaturés. Contrairement aux fractions légères, les DSV sont principalement constitués de composés naphténiques et aromatiques polycycliques fortement alkylés. Des paraffines normales sont présentes dans ces fractions et les oléfines sont majoritairement trouvées dans les DSV issus de procédés thermiques (*i.e.* cokéfaction) ou du craquage catalytique en l'absence d'hydrogène (FCC). Par ailleurs, la teneur en hydrocarbures aromatiques ainsi que le nombre de cycles aromatiques par molécule augmentent avec le point d'ébullition. De ce fait, la répartition aromatique des DSV est plutôt centrée sur des structures comprenant de 1 à 3 cycles aromatiques bien que des structures de plus de 3 cycles aromatiques soient également présentes dans cette coupe pétrolière [2].

1.2.2 Composés hétéroatomiques

1.2.2.1 Composés soufrés

Le soufre est l'hétéroélément le plus abondant dans les pétroles bruts (0,04 à 6 % m/m). Les principaux composés soufrés présents se divisent en plusieurs familles chimiques : les thiols (ou mercaptans), les sulfures, les disulfures, les thiophènes, les benzothiophènes et les dibenzothiophènes. Les DSV sont plus riches en soufre que les fractions légères et plus de la moitié du soufre est présent sous forme de dérivés thiophéniques tandis que le reste est présent sous forme thiol, sulfure et dans une moindre mesure sous forme sulfoxyde.

La caractérisation et l'élimination de ces composés sont primordiales car ils sont à l'origine de pollutions atmosphériques (SO₂ et SO₃) et s'avèrent être de véritables poisons pour les catalyseurs utilisés dans certains procédés pétrochimiques [3]. Les normes européennes ont d'ailleurs limité depuis janvier 2009 la teneur en soufre total à 10 ppm m/m dans les essences et les gazoles commerciaux (*i.e.* spécifications européennes EN228 et EN590).

1.2.2.2 Composés azotés

Les composés azotés se distinguent suivant leur caractère basique ou neutre. Les composés dits basiques regroupent les dérivés des anilines, pyridines, quinoléines et acridines tandis que les composés neutres regroupent les dérivés des pyrroles, indoles et carbazoles. Cette distinction a toute son importance car les dérivés azotés basiques sont connus pour empoisonner les catalyseurs acides utilisés lors des procédés de craquage catalytique (*i.e.* HCK). Les dérivés neutres, également poisons pour les catalyseurs acides, présentent quant à eux un caractère réfractaire à l'hydrotraitement et peuvent être à l'origine de la formation de gommages lors des opérations de raffinage [4].

Dans les DSV, les principaux composés azotés possèdent de 2 à 4 cycles aromatiques de différents degrés d'alkylation [5].

1.2.2.3 Composés oxygénés

Les composés oxygénés sont principalement présents sous forme de composés phénoliques, de groupements carboxyles tels que les acides carboxyliques et les esters et de groupements carbonyles tels que les cétones, amides et sulfoxydes [6, 7].

La composition des DSV est donc très hétérogène et la présence, en forte proportion, de composés hétéroatomiques complique la conversion de ces fractions en produits valorisables par l'industrie. Ainsi, une compréhension détaillée de la composition des DSV est essentielle à l'amélioration des procédés de conversion. Ces derniers sont introduits dans le paragraphe suivant.

1.3 Procédés de conversion des distillats sous vide

1.3.1 Craquage catalytique en lit fluidisé (FCC)

Le FCC a pour but de faire de la conversion par craquage en présence d'un catalyseur et sans apport d'hydrogène. Ce procédé permet la production d'essence et, dans une moindre mesure, de gazole. Diverses charges telles que les DSV issus de distillation directe, de procédés de viscoréduction ou de cokéfaction, mais également les résidus sous vide (RSV) hydrotraités possédant une faible teneur en métaux peuvent être traités *via* ce procédé. Le craquage catalytique, qui permet de réduire le nombre d'atomes par molécule, se déroule à pression atmosphérique et à des températures comprises entre 500 et 540 °C. Les produits de conversion sont principalement oléfiniques pour les fractions légères et fortement aromatiques pour les fractions lourdes, avec un rendement en gaz important. Une unité d'hydrotraitement peut être utilisée en amont du FCC afin de prétraiter la charge et d'obtenir ainsi une meilleure qualité de produits tout en limitant l'introduction de molécules soufrées et azotées. Le rendement en essence, les qualités produits en sortie du procédé et l'activité catalytique du procédé sont alors favorisés.

1.3.2 Hydrotraitement et Hydrocraquage

L'hydrocraquage (HCK) est le procédé de référence pour la production de coupes kérosène et gazole. Ce procédé permet la production de divers carburants de qualité tout en limitant la production de gaz. Diverses charges telles que les DSV issus de distillation directe et de procédés divers (*i.e.* viscoréduction, cokéfaction, FCC, désasphaltage ou hydroconversion de RA et de RSV) peuvent être traitées *via* ce procédé. Ce procédé se déroule en deux étapes (Figure 2) : l'hydrotraitement (HDT) et l'hydrocraquage (HCK). Section indispensable en amont des étapes d'HCK, l'HDT assure l'hydrogénation des espèces insaturées et/ou l'élimination des composés hétéroatomiques sans modifier de façon significative leur distribution en poids moléculaire à travers plusieurs réactions : l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodésazotation (HDN) et l'hydrogénation des composés aromatiques (HDA).

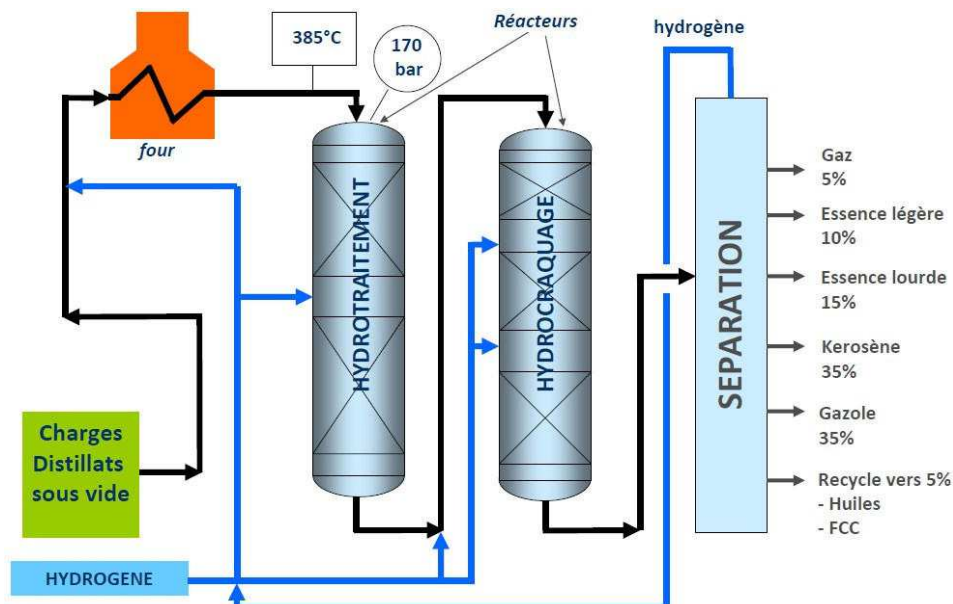


Figure 2 : Schéma du procédé d'hydrotraitement et d'hydrocraquage (configuration Once Through).

L'HDT est généralement assuré par un catalyseur de type métallique, constitué de métaux du groupe VI tels que le Molybdène (Mo) ou le Tungstène (W), associés à un promoteur du groupe VIII comme le Cobalt (Co) ou le Nickel (Ni), supporté par de l'alumine ou de la silice-alumine. Une étape de sulfuration est nécessaire pour atteindre un état actif et stable du catalyseur.

La charge hydrotraitée est alors introduite dans l'unité d'HCK qui contient un catalyseur bifonctionnel (acide et métallique) de type zéolithe dans une matrice alumine et NiMo ou NiW. Les conditions classiques d'hydrotraitement des DSV correspondent à des températures comprises entre 340 et 425 °C, des pressions de 50 à 180 bar et des débits de charge par volume de catalyseur (VVH) compris entre 0,25 et 4 h⁻¹ [8]. Cette étape implique des réactions d'hydroisomérisation et d'hydroconversion.

L'enchaînement des étapes d'HDT et d'HCK peut se dérouler selon deux configurations :

- en une étape avec la distillation des effluents à la suite du réacteur d'HCK. La réintroduction dans le réacteur d'HCK de la fraction lourde du distillat permet alors d'optimiser la conversion.
- en deux étapes, la distillation intervient directement après conversion partielle, et le résidu est hydrocraqué de manière plus poussée dans un deuxième réacteur. Ce dernier contient un catalyseur acide à base de platine et de zéolithe qui permet d'accroître les rendements en essence ou en gazole.

Les procédés de conversion des DSV sont donc fortement influencés par la présence de composés hétéroatomiques. Ainsi, la caractérisation moléculaire des composés hétéroatomiques présents dans les DSV et, plus précisément, l'identification des composés inhibiteurs et réfractaires des étapes d'HDT constitue un enjeu majeur pour l'amélioration de ces procédés.

1.4 Conclusions

Les DSV sont des mélanges complexes de composition chimique variée selon leur origine ou selon le procédé de conversion dont ils sont issus. Par ailleurs, la présence d'une proportion non négligeable de composés hétéroatomiques engendre des problèmes pour leur conversion en fractions plus légères. Par conséquent, la détermination de leur composition moléculaire détaillée associée à l'identification des composés inhibiteurs et réfractaires à ces étapes de conversion sont indispensables à la mise en place de procédés et de catalyseurs plus performants. Dans ce travail de thèse, la caractérisation des composés hétéroatomiques présents dans les DSV est un enjeu essentiel afin d'étudier la réactivité des DSV en HDT. L'objectif du prochain paragraphe est de présenter un état de l'art de la réactivité des DSV en HDT.

2 Réactivité des DSV en hydrotraitement

Les paragraphes suivants introduisent en détail les mécanismes de l'hydrodésaromatisation (HDA), de l'hydrodésulfuration (HDS) et de l'hydrodésazotation (HDN) des produits pétroliers à partir des données de la littérature.

2.1 Réactivité des composés aromatiques en HDA

L'hydrodésaromatisation des composés aromatiques consiste à diminuer la teneur en composés aromatiques de ces composés par hydrogénation des cycles aromatiques, afin de respecter les spécifications imposées sur les produits pétroliers comme par exemple une teneur maximale de 11 % m/m en composés diaromatiques et plus dans les diesels européens (*i.e.* norme EN590-2004). Ces réactions d'hydrogénation sont exothermiques et réversibles.

La modélisation de l'hydrogénation des composés aromatiques présents dans les produits pétroliers est peu décrite dans la littérature. En effet, de nombreux auteurs ont étudié l'HDA à partir de molécules modèles seules ou en mélange telles que le benzène, le naphthalène, le phénanthrène et le fluorène. Korre *et al.* [9] ont déterminé les constantes cinétiques d'hydrogénation de plusieurs molécules modèles. Ainsi, ils ont mis en évidence que l'HDA des composés polyaromatiques se déroule suivant des étapes successives et que les espèces qui possèdent le plus de cycles aromatiques s'adsorbent le plus fortement sur les sites actifs du catalyseur. La réactivité en hydrogénation augmente donc avec le nombre de cycles aromatiques [10]. Pour l'étude de produits pétroliers de type gazole, les composés aromatiques sont alors généralement regroupés par famille de réactivité telles que les composés monoaromatiques, diaromatiques et triaromatiques [11-13].

Plus récemment, Revellin [14] a proposé un schéma réactionnel de l'HDA des DSV, en accord avec les études précédentes, dans lequel les composés aromatiques ont été regroupés par nombre de cycles aromatiques puis, transformés par hydrogénations successives selon la Figure 3.

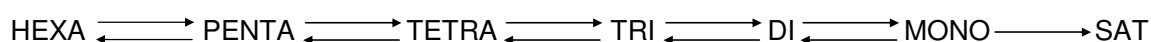


Figure 3 : Schéma réactionnel de l'hydrodésaromatisation des DSV [14]. *HEXA* : composés hexaaromatiques, *PENTA* : composés pentaaromatiques, *TETRA* : composés tétraaromatiques, *TRI* : composés triaromatiques, *DI* : composés diaromatiques, *MONO* : composés monoaromatiques, *SAT* : composés saturés.

L'HDA des composés aromatiques se déroule donc suivant des étapes successives d'hydrogénation contrôlées par des équilibres thermodynamiques. La littérature indique qu'une bonne estimation de la teneur en composés aromatiques est obtenue à partir de cette modélisation notamment pour l'étude de DSV [14].

2.2 Réactivité des composés soufrés en HDS

Les réactions d'HDS permettent de convertir les composés soufrés présents dans les coupes pétrolières en hydrocarbures et en hydrogène sulfureux afin de respecter la législation sur les produits pétroliers qui fixe la teneur

maximale de soufre à 10 ppm m/m pour les gazoles commercialisés en Europe depuis 2009 (*i.e.* norme EN590-2009).

De nombreux auteurs ont montré, à partir de l'étude de composés modèles soufrés, que l'HDS se déroule suivant deux voies réactionnelles (Figure 4) : l'hydrogénolyse directe des liaisons carbone-soufre et l'hydrogénation des cycles aromatiques suivie de l'hydrogénolyse des liaisons carbone-soufre [15-18]. Ces réactions d'hydrodésulfuration sont exothermiques et considérées comme irréversibles dans les conditions classiques de l'hydrotraitement. Néanmoins, ces études sont majoritairement conduites sur des composés modèles présents dans les coupes naphta et gazole. En effet, les espèces les plus étudiées sont le thiophène, le benzothiophène, le dibenzothiophène et le 4,6-diméthylidibenzothiophène. Or, les fractions lourdes du pétrole sont constituées de ces composés associés à de longues chaînes alkyles et de composés de plus hautes masses moléculaires. De plus, l'effet de matrice ne peut pas être évalué par l'étude de composés modèles. Ainsi, ces études ne procurent, *a priori*, pas suffisamment d'informations sur la réactivité en HDS des composés soufrés présents dans les fractions lourdes.

Plusieurs facteurs favorisent la tendance d'une molécule à suivre préférentiellement une voie de conversion plutôt qu'une autre. Tout d'abord, une gêne stérique importante au niveau de l'atome de soufre induit l'adsorption préférentielle de la molécule sur le catalyseur d'HDT par son système aromatique. C'est notamment le cas pour les composés dérivés du 4,6-diméthylidibenzothiophène pour lesquels la voie réactionnelle par hydrogénation/hydrogénolyse est privilégiée [8, 19-24]. En effet, dans le cas de l'HDS du 4-méthylidibenzothiophène et du 4,6-diméthylidibenzothiophène, l'adsorption des espèces soufrées sur les sites actifs du catalyseur s'effectue *via* des liaisons π avec le système aromatique. Ainsi, lors de l'hydrogénolyse de la liaison C-S, les molécules dibenzothiophéniques passent d'une position parallèle aux sites actifs du catalyseur à une position perpendiculaire par une rotation autour de l'atome de soufre [14]. De ce fait, la seconde étape d'hydrogénolyse est facilitée par la diminution de l'encombrement stérique et l'augmentation de la densité électronique de l'atome de soufre [25].

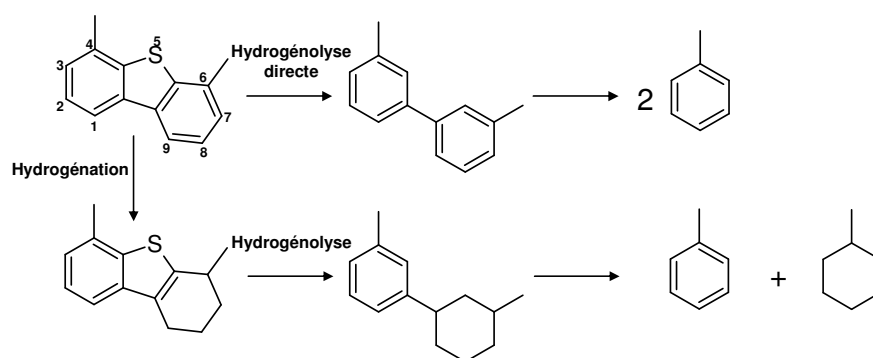


Figure 4 : Schéma réactionnel de l'hydrodésulfuration de 4,6-diméthylidibenzothiophène (adapté de [26]).

La pression partielle en hydrogène est également un facteur qui influence la voie de réaction en HDT. En effet, plus la conversion d'une molécule soufrée est dépendante de cette pression, plus le mode de conversion en deux étapes est favorisé. Choudhary *et al.* [27] ont étudié la dépendance de plusieurs composés soufrés avec la pression partielle d'hydrogène et le classement suivant a été établi (par ordre croissant de dépendance) : sulfures non aromatiques < C₀/C₁ dibenzothiophène << C₂+ dibenzothiophène < benzothiophène < benzonaphtothiophène ≈

composés thiophéniques à 5 cycles condensés \approx phénanthrothiophène < composés thiophéniques à 6 cycles \approx composés thiophéniques à 5 cycles non condensés.

La structure des molécules soufrées influe sur leur réactivité en HDS suivant plusieurs facteurs [25] :

- la capacité de l'espèce à interagir avec les sites actifs du catalyseur :

Les fractions lourdes sont majoritairement constituées de composés de haute masse moléculaire fortement alkylés. De ce fait, l'encombrement stérique est un facteur à prendre en compte lors de l'étude de l'HDS des DSV car il réduit la réactivité des composés soufrés en limitant l'accès aux sites actifs du catalyseur [28]. Houalla *et al.* [19] ont étudié l'HDS des alkyl-dibenzothiophènes et établi un ordre de réactivité pour ces derniers en fonction de la position des substituants alkylés. Ainsi, les auteurs ont mis en évidence que l'occupation des positions proches du soufre par des chaînes alkyles en position 4 et 6 correspond à la configuration la plus réfractaire à l'HDS.

Par ailleurs, Nag *et al.* [29] ont établi un ordre de réactivité pour divers composés soufrés lors d'une conversion batch à 7,2 MPa et à 300 °C sur un catalyseur CoMo/Al₂O₃ selon le nombre de cycles aromatiques des composés soufrés. Les auteurs ont mis en évidence une diminution de la réactivité des composés soufrés en HDS lorsque le nombre de cycles augmente du thiophène au dibenzothiophène. Néanmoins, peu de différences dans les réactivités HDS des composés tri et tétracycliques ont été observées dans les conditions de l'étude. Les auteurs proposent donc de considérer le dibenzothiophène comme un composé représentatif des coupes lourdes, réfractaire à l'HDS.

- la densité électronique de l'atome de soufre :

Plus la densité électronique de l'atome de soufre d'une molécule est importante, plus la réactivité de cette molécule est grande. Deux études ont montré que le benzonaphtothiophène est converti de manière équivalente suivant les deux voies de conversion [30, 31]. Cependant, suite à l'étape d'hydrogénation, deux composés intermédiaires sont formés (Figure 5) : un composé pour lequel le cycle saturé est situé à proximité de l'atome de soufre (composé B) et un composé pour lequel le cycle saturé est éloigné de l'atome de soufre (composé C). La densité électronique de l'atome de soufre du composé B étant supérieure, ce dernier a une réactivité supérieure à celle du composé C.

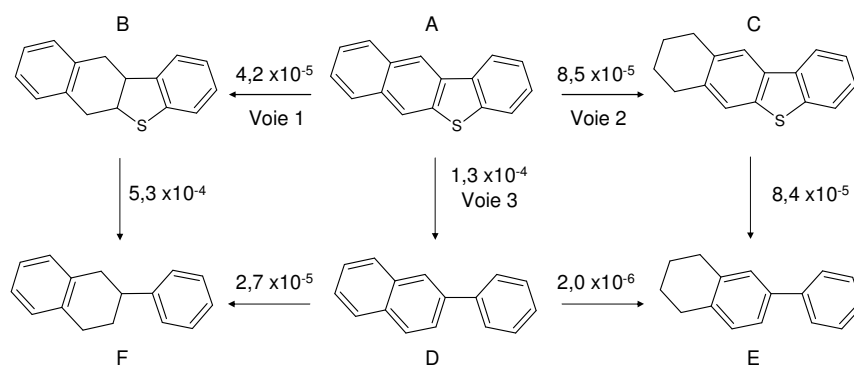


Figure 5 : Schéma réactionnel de l'HDS du benzo[b]naphto[2,3-d]thiophène à 300 °C, 71 bar d'hydrogène sur CoMo/Al₂O₃ (constantes de vitesse k exprimées en $m^3.kg_{cat}^{-1}.s^{-1}$ sur le schéma) [30].

La littérature met donc en évidence deux voies de conversion pour l'HDS des composés soufrés, l'hydrogénolyse directe et l'hydrogénation suivie de l'hydrogénolyse. Ainsi, tout modèle cinétique établi doit prendre en considération ces deux voies de conversion ainsi que les différences de réactivité entre les différentes familles de composés soufrés. Pour cela, l'obtention d'informations qualitatives et quantitatives détaillées sur les composés soufrés présents dans les DSV est essentielle.

2.3 Réactivité des composés azotés en HDN

Les réactions d'HDN permettent de convertir les composés azotés présents dans les coupes pétrolières en hydrocarbures et en ammoniac. Les composés azotés, généralement considérés comme des poisons des catalyseurs acides utilisés dans les procédés de conversion, inhibent l'HDS et les autres réactions d'HDT. Ainsi, l'élimination de l'azote organique présent dans les coupes pétrolières est nécessaire pour limiter l'inhibition des réactions d'HDS et de craquage et être, ainsi, en mesure d'atteindre les teneurs en soufre requises par les législations actuelles sur les produits pétroliers.

Les composés azotés présents dans les DSV sont des molécules polycycliques dans lesquelles l'atome d'azote est présent soit sous forme d'amines (*i.e.* anilines et amines aliphatiques), soit incorporé dans un cycle pyrrolique (*i.e.* 4 atomes de carbone) ou pyridiniques (*i.e.* 5 atomes de carbone). Les amines aliphatiques sont facilement éliminées des produits pétroliers à l'inverse des molécules polycycliques (*i.e.* acridines et carbazoles) pour lesquelles l'HDN devient difficile et la cinétique très complexe. L'hydrodésazotation (HDN) permet de convertir les molécules organiques azotées en hydrocarbures et en ammoniac. Les réactions peuvent être de trois sortes :

- hydrogénation des cycles azotés
- hydrogénation des cycles benzéniques
- hydrogénolyse de la liaison C-N.

Dans les conditions classiques de l'HDT, les réactions d'élimination des espèces azotées sont plus difficiles à mettre en œuvre que les réactions d'HDS. En effet, contrairement à l'HDS, seule l'étape d'hydrogénation des noyaux aromatiques suivie de l'étape d'hydrogénolyse de la liaison C-N est possible, en raison des fortes énergies des liaisons C-N des noyaux aromatiques [32]. Ainsi, les espèces azotées intermédiaires qui sont formées peuvent être parfois plus résistantes à l'HDN que les molécules initiales [33].

De même que pour l'HDS, de nombreux auteurs ont étudié la réactivité en HDN de molécules modèles seules ou en mélange. Dans un premier temps, les schémas réactionnels de certaines molécules modèles sont présentés car l'étude de ces molécules illustre bien la complexité de l'élimination des composés azotés basiques d'une part et neutres d'autre part. Les informations obtenues à partir de ces études ne sont pas suffisantes pour en déduire la réactivité des produits azotés présents dans les DSV au cours de l'HDN. Ainsi, on s'intéresse, dans un second temps, aux auteurs ayant étudié l'HDN des coupes pétrolières et plus particulièrement celle des DSV.

2.3.1 Molécules modèles

2.3.1.1 Molécules azotées basiques

a Quinoléine

Satterfield *et al.* [34] ont proposé un schéma réactionnel de l'HDN de la quinoléine et de ses intermédiaires (Figure 6). La première étape consiste à hydrogéner soit le cycle azoté, soit le cycle benzénique car la force de la liaison C-N est trop importante pour obtenir son hydrogénolyse directe. L'hydrogénation du cycle azoté est favorisée par sa grande densité électronique [15, 34]. Néanmoins, La 5,6,7,8-tétrahydroquinoléine (5,6,7,8-THQ) (*i.e.* hétérocycle riche en électrons) et la décahydroquinoléine (DHQ) (*i.e.* entièrement hydrogénée) sont plus réactives que la 1,2,3,4-tétrahydroquinoléine (1,2,3,4-THQ). Ainsi, la conversion de la quinoléine suit préférentiellement le chemin réactionnel menant à la formation de la décahydroquinoléine (DHQ) et de l'orthopropylcyclohexylamine (OPCHA) (*i.e.* voie réactionnelle en rouge sur la Figure 6) [15, 35].

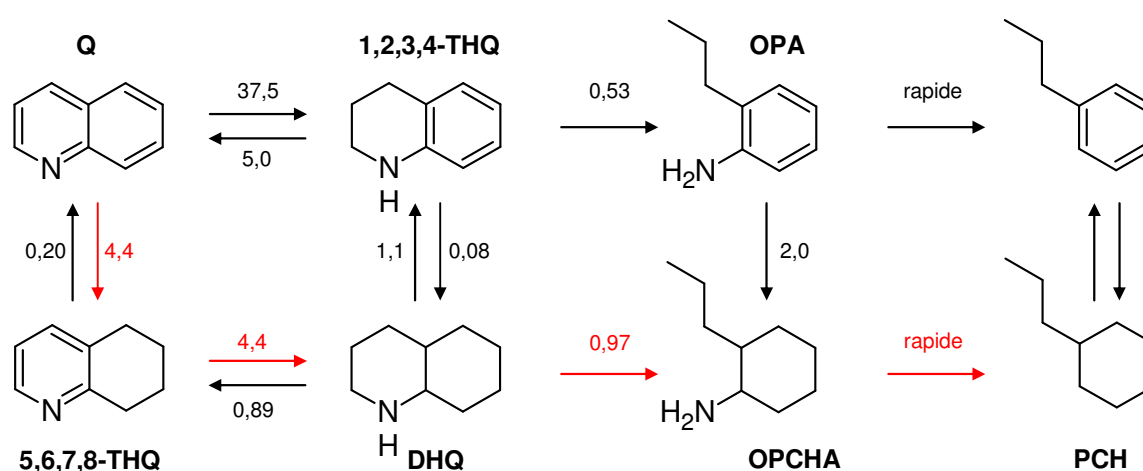


Figure 6: Schéma réactionnel de l'HDN de la quinoléine à 367 °C, 139 bar d'hydrogène avec Q : quinoléine, 1,2,3,4-THQ : 1,2,3,4-tétrahydroquinoléine, 5,6,7,8-THQ : 5,6,7,8-tétrahydroquinoléine, DHQ : décahydroquinoléine, OPA : orthopropylaniline, OPCHA : orthopropylcyclohexylamine, PB : propylbenzène et PCH : polycyclohexane (constantes de vitesse exprimées en $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{s}$ sur le schéma) [34].

Blanchin *et al.* [35] ont mis en évidence que les composés issus de la conversion de la quinoléine ont un effet inhibiteur envers l'HDN des anilines formées au cours de la réaction. Cette inhibition provient d'une compétition d'adsorption entre espèces azotées à la surface du catalyseur, la quinoléine ayant une constante d'adsorption dix fois supérieure à celle de l'orthopropylaniline (OPA). Pour les molécules azotées basiques, les électrons non appariés de l'azote ne sont pas délocalisés dans le système aromatique et les molécules interagissent avec les sites catalytiques selon la réactivité de l'atome d'azote. Ainsi, une molécule avec un fort caractère basique (*i.e.* au sens de Lewis) interagit d'autant plus facilement avec la surface du catalyseur. Les quinoléines, plus basiques que les anilines, s'adsorbent préférentiellement sur les sites hydrogénant. De façon générale, les anilines pures sont plus réactives en HDN que les quinoléines mais perdent leur réactivité lorsque les deux espèces partagent le même milieu [15].

b Acridine

Prins *et al.* [36] ont regroupé les données de la littérature [37, 38] pour proposer un mécanisme de réaction de l'acridine. La première étape est l'hydrogénation des cycles qui permet de diminuer la force de la liaison C-N pour obtenir, dans une deuxième étape, soit l'hydrogénolyse de la liaison C-N, soit l'hydrogénation complète des cycles.

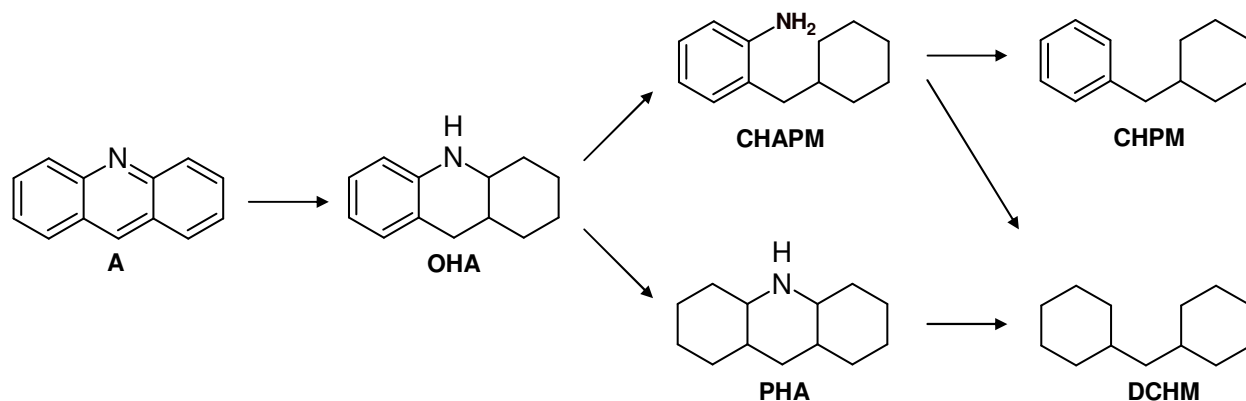


Figure 7 : Schéma réactionnel de l'HDN de l'acridine. A : Acridine, OHA : Octahydroacridine, CHAPM : Cyclohexyl-2-aminophénylméthane, PHA : Perhydroacridine, CHPM : Cyclohexylphénylméthane, DCHM : Dicyclohexylméthane [36].

2.3.1.2 Molécules azotées neutres

a Indole

Kim *et al.* [39] ont proposé un schéma réactionnel de l'HDN de l'indole et de ses intermédiaires (Figure 8). Contrairement à la quinoléine, l'hydrogénation du cycle azoté est prioritaire. Plusieurs équipes ont défini l'ouverture du cycle azoté comme étant la voie de conversion la plus rapide [37, 40, 41]. Néanmoins, lors de l'étude de l'HDN d'hexaméthyl-indoles, Kim *et al.* [39] ont montré que l'étape 1 était favorisée dans le cas d'un catalyseur CoMo tandis la voie 2 est privilégiée avec un catalyseur NiMo qui est plus hydrogénant. Par ailleurs, de même que pour la quinoléine, Callant *et al.* [42] ont montré que l'indole et l'indoline inhibent la conversion des anilines et, par conséquent, celle de l'orthoéthylaniline (OEA).

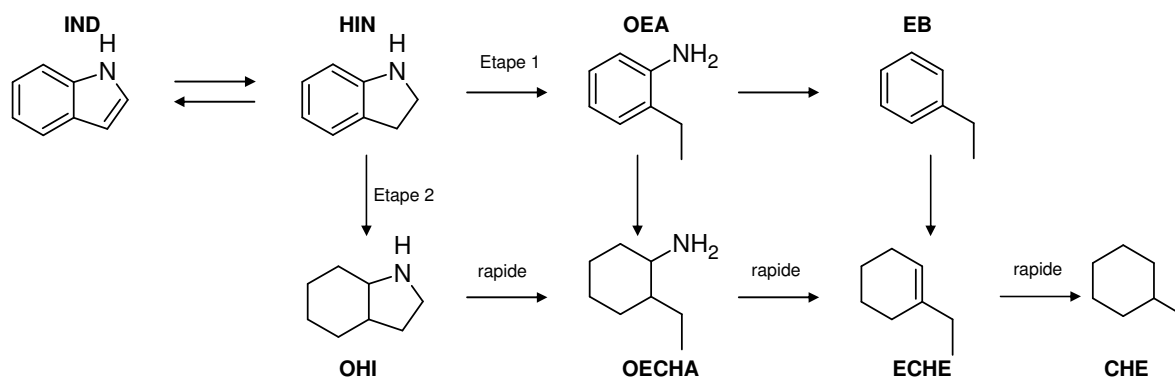


Figure 8 : Schéma réactionnel de l'HDN de l'indole à 330 °C, 35 bar d'hydrogène avec IND : indole, HIN : indoline, OEA : orthoéthylaniline, EB : éthylbenzène, OHI : octahydroindoline, OECHA : orthoéthylcyclohexylamine, ECHE : éthylcyclohexène et CHE : éthylcyclohexane [39].

b Carbazole

Prins *et al.* [36] ont regroupé les données de la littérature [37, 43] pour proposer un mécanisme de réaction du carbazole. De même que pour l'acridine, on observe deux voies réactionnelles : l'hydrogénation suivie de l'hydrogénolyse de la liaison C-N ou l'hydrogénation complète des cycles avant hydrogénolyse.

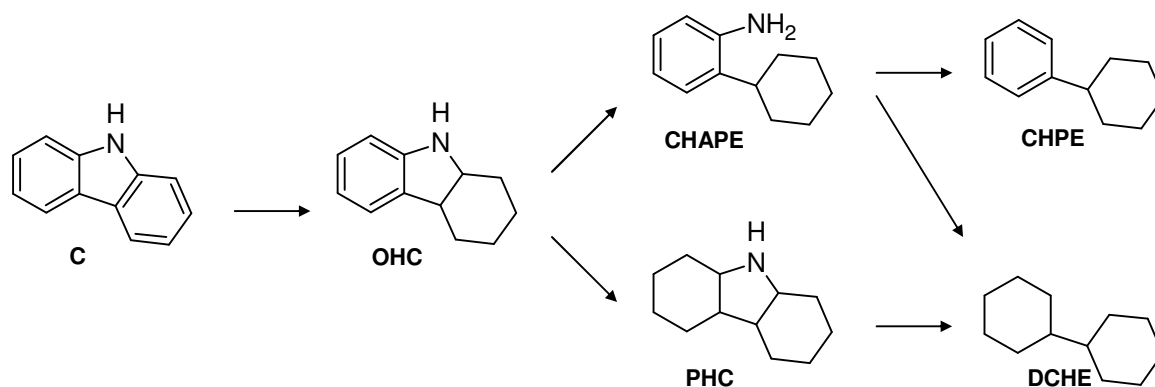


Figure 9 : Schéma réactionnel de l'HDN du carbazole. C : Carbazole, OHC : Octohydrocarbazole, CHAPE : Cyclohexyl-2-aminophénylthane, PHC : Perhydrocarbazole, CHPE : Cyclohexylphénylthane, DCHE : Dicyclohexyléthane [36].

2.3.2 HDN des matrices pétrolières

Deux types de composés azotés sont donc présents dans les coupes pétrolières : les composés azotés neutres (*i.e.* pyrroles, indoles, carbazoles, ...) et les composés azotés basiques (*i.e.* pyridines, quinoléines, acridines, ...). Il est important de distinguer ces espèces lors de l'étude de leur réactivité en HDN [44] car les composés azotés neutres sont moins réactifs que les composés azotés basiques en HDN, les carbazoles étant les plus difficiles à convertir [43, 45]. En effet, la structure des composés azotés est un facteur déterminant pour la réactivité de ces espèces en HDN car elle influe sur l'adsorption sur les sites actifs du catalyseur. Pour les composés azotés neutres, le doublet non liant est délocalisé sur le cycle aromatique et ne peut donc pas interagir avec les sites actifs du catalyseur. Pour les composés azotés basiques, le doublet non liant est disponible pour interagir avec les sites actifs du catalyseur. Ainsi, la charge négative sur l'atome d'azote est plus grande pour les composés azotés basiques ce qui conduit à une plus forte adsorption sur les sites actifs du catalyseur. Par ailleurs, la capacité d'adsorption des espèces azotées semble être corrélée à la basicité en phase gaz des composés plutôt qu'à la basicité en phase aqueuse [38, 46, 47]. L'ordre croissant de force d'adsorption suivant a été établi par LaVopa *et al.* [47] : ammoniac < aniline < pyridine < pipéridine < quinoléine. La Figure 10 illustre l'influence de la structure des molécules azotées sur la réactivité en HDN.

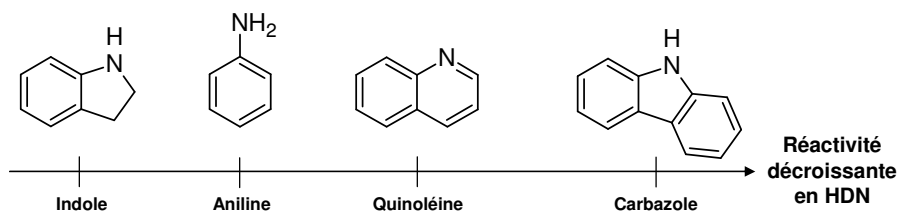


Figure 10 : Réactivité en HDN en fonction de la nature des composés azotés (adaptée de [14]).

L'adsorption irréversible des composés azotés sur les sites actifs du catalyseur est également reliée à la masse moléculaire du composé azoté et non à sa basicité [23, 48, 49]. De même, les alkyls-carbazoles lourds s'adsorbent très rapidement sur les sites actifs du catalyseur et leur adsorption est quasi-irréversible [50]. En conclusion, les composés azotés subsistent à la surface du catalyseur ce qui induit un faible taux de désazotation [51].

L'influence des conditions opératoires (*i.e.* pression partielle d'hydrogène, pression partielle de sulfure d'hydrogène, pression totale, température et temps de séjour) sur la réactivité des composés azotés en HDN est complexe. De même que pour l'HDS, une augmentation de la pression partielle d'hydrogène favorise la rupture de la liaison C-N et l'HDN en général [15, 32, 43]. L'influence de la pression partielle de sulfure d'hydrogène est plus complexe. En effet, Satterfield *et al.* [34] et Ho *et al.* [32] ont montré que l'hydrogène sulfuré a un effet légèrement inhibiteur sur les étapes d'hydrogénation car il se fixe sur les sites vacants hydrogénant du catalyseur bien qu'il ait un effet promoteur envers les réactions d'hydrogénolyse. L'effet de la concentration en H₂S est plus marqué pour les molécules neutres car les réactions d'hydrogénation sont déterminantes lors de leur HDN [52]. Les expériences réalisées par Bonnardot [11] ont montré d'une part, l'effet promoteur de l'H₂S sur l'HDN pour des pressions partielles d'H₂S comprises entre 0,5 et 1 bar et d'autre part, un effet inhibiteur entre 1 et 5 bar. De même que pour les autres réactions d'HDT, l'HDN est exothermique ce qui induit une limitation au niveau des équilibres thermodynamiques du fait de la première étape d'hydrogénation. La saturation des cycles aromatiques est alors défavorisée pour les hautes températures [18].

La structure et le positionnement des substituants alkylés ont également une influence sur la réactivité en HDN. Cependant, l'encombrement stérique autour de l'atome d'azote a moins d'influence sur la réactivité en HDN que l'encombrement de l'atome de soufre sur la réactivité en HDS [15, 32, 39].

Pour les composés azotés basiques, Ho *et al.* [32] ont montré que les alkyl-pyridines comportant un substituant dans une position éloignée de l'atome d'azote (position 4 notamment) apparaissent comme plus réfractaires que les composés qui possèdent un groupement méthyle en position 2 ou 6 comme le montre la Figure 11.

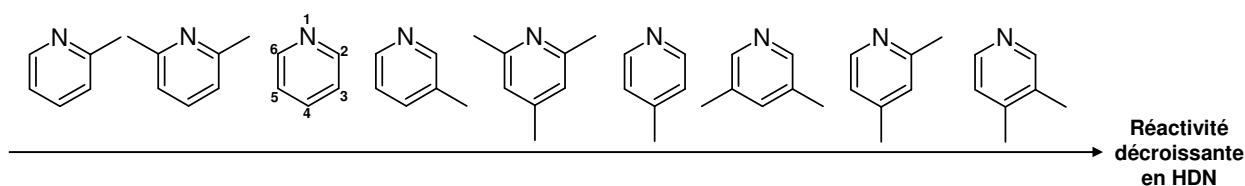


Figure 11 : Réactivité en HDN en fonction de la substitution d'une pyridine (adaptée de [14]).

Par ailleurs, plusieurs auteurs ont montré que la réactivité des composés de type carbazole décroît avec le nombre de substituants méthylés. Zeuthen *et al.* [53] ont ainsi mis en avant l'influence de la position des substituants alkylés sur la réactivité en HDN des composés azotés neutres. Les travaux de Shin *et al.* [45] ont également montré que leur réactivité est d'autant plus faible que la molécule est substituée et que les positions 1 ou 8 sont substituées (Figure 12). D'après Murti *et al.* [54], le 1,8-diméthylcarbazole et le 1,4,8-triméthylcarbazoles sont les composés les plus réfractaires à l'HDN de la famille des carbazoles. Bien que l'influence des substituants soit moins marquée en HDN qu'en HDS, cette tendance n'est pas sans rappeler le caractère réfractaire du 4,6-diméthylthiophène.

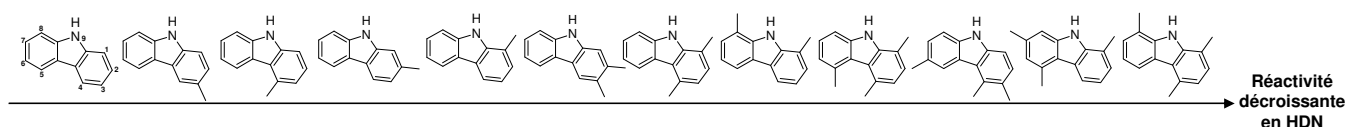
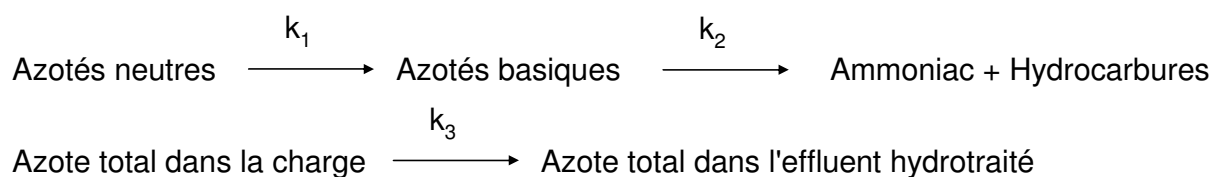


Figure 12 : Réactivité en HDN en fonction de la substitution d'un carbazole (adaptée de [14]).

Un modèle simplifié a été proposé par Bej *et al.* [52] suite à leur étude sur l'hydrodésazotation de composés azotés basiques et neutres contenus dans un gazole lourd issu d'un sable pétrolier (210 °C < T_{eb} < 655 °C) sur un catalyseur NiMo/Al₂O₃ sulfuré, pour des températures comprises entre 365 et 415 °C et des pressions comprises entre 65 et 88 bar.



avec :

k_1 : constante de vitesse apparente de la conversion des composés azotés neutres en espèces azotées basiques

k_2 : constante de vitesse apparente de la conversion des composés azotés basiques

k_3 : constante de vitesse apparente de l'élimination de l'azote total

Cette étude a montré que la vitesse de disparition des composés azotés neutres est plus lente que la vitesse de disparition des composés azotés basiques ($k_1 < k_2$). Par ailleurs, la vitesse de disparition des composés azotés neutres et celle de l'azote total de la charge sont similaires ($k_1 \sim k_3$). L'hydrogénation des composés azotés neutres constituerait donc l'étape déterminant la vitesse apparente d'hydrodésazotation.

En conclusion, la modélisation cinétique de l'HDN des DSV nécessite de dissocier les espèces azotées neutres des espèces azotées basiques mais, également, les différentes familles chimiques présentes dans les DSV. De ce fait, une caractérisation détaillée par famille chimique des composés azotés présents dans les DSV est essentielle.

2.4 Conclusions

Les modèles cinétiques des procédés de conversion des distillats sous vide sont peu décrits dans la littérature. De plus, la description des réactions d'hydrotraitement est majoritairement effectuée à partir de regroupements par famille. Cette étude bibliographique a mis en évidence que les réactions d'hydrogénation des composés polyaromatiques sont réversibles et contrôlées par l'équilibre thermodynamique, surtout à des températures élevées et des pressions d'hydrogène faibles. Dans le cas de l'hydrodésulfuration, la famille des dibenzothiophènes est considérée comme étant la plus réfractaire aux étapes de conversion. Deux voies de conversion sont possibles :

- la voie d'hydrogénolyse directe (*i.e.* rupture de la liaison carbone-soufre), privilégiée dans le cas de molécules dibenzothiophéniques dont l'atome de soufre n'est pas encombré,
- la voie d'hydrogénation d'un noyau aromatique suivie d'une hydrogénolyse, favorisée pour des composés de type 4,6-diméthylidibenzothiophène.

L'élimination des composés azotés, et plus particulièrement des composés azotés neutres, est plus difficile à réaliser que les réactions d'HDS et nécessite une première étape d'hydrogénation des cycles aromatiques et azotés avant la rupture des liaisons carbone-azote.

La majorité des études sur la réactivité des composés soufrés et azotés a été conduite sur molécules modèles. L'étude de la réactivité de ces composés dans des charges réelles est donc nécessaire. Pour cela, des techniques analytiques hautement résolutive et sensibles sont nécessaires pour parvenir à une caractérisation détaillée des composés soufrés et azotés présents dans les DSV et dans leurs effluents d'hydrotraitement. Un état de l'art des techniques analytiques utilisées dans la littérature pour la caractérisation des composés soufrés et azotés présents dans les DSV est proposé dans la partie suivante.

3 Techniques de caractérisation des DSV

Les procédés de conversion des DSV associés au respect des réglementations environnementales nécessitent une caractérisation analytique détaillée de ces coupes pétrolières. Le chapitre suivant décrit les techniques analytiques (*i.e.* analyses élémentaires, techniques chromatographiques et techniques de spectrométrie de masse) potentiellement applicables à l'étude des DSV suivant le type de composés analysés (*i.e.* composés soufrés et azotés).

3.1 Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires fournissent la répartition massique des éléments pour un échantillon donné. Ces techniques analytiques sont importantes pour l'industrie pétrolière car elles procurent rapidement des informations sur la coupe pétrolière.

3.1.1 Carbone et hydrogène

La méthode de combustion (ASTM D5291) permet de mesurer le ratio H/C d'une coupe pétrolière. Les produits de la réaction (CO_2 et H_2O) sont quantifiés par un analyseur. Par ailleurs, deux méthodes RMN (ASTM D4808 et D7171) permettent également de quantifier l'hydrogène contenu dans un échantillon.

3.1.2 Azote organique

La teneur en azote organique contenu dans les coupes pétrolières peut être mesurée par combustion selon la méthode ASTM D5291 ou par combustion associée à une détection par chimiluminescence selon les méthodes NF ISO 07058 et ASTM D4629.

3.1.3 Azote basique

Les teneurs en constituants basiques sont déterminées par dosage potentiométrique selon les méthodes ASTM D2896 et UOP 269-90. L'échantillon est titré par de l'acide perchlorique, après mise en solution dans de l'acide acétique ou dans un mélange toluène/acide acétique. Cette technique peut souffrir d'imprécisions car des espèces basiques non azotées peuvent également être dosées par ce titrage.

3.1.4 Soufre

La teneur en soufre total est généralement obtenue par combustion puis détection par fluorescence UV selon la norme NF ISO 20846 (teneur inférieure à 10 ppm) ou par fluorescence des rayons X (FX) selon la norme ISO 20884.

3.1.5 Oxygène

L'oxygène est présent en faible quantité dans les produits pétroliers. Sa teneur peut être déduite de l'analyse élémentaire des autres atomes par complément à 100. Cependant, les résultats obtenus sont alors très imprécis. Des

techniques analytiques telles que la pyrolyse ou l'activation neutronique peuvent être utilisées si une précision plus importante est recherchée [55].

3.2 Fractionnement des DSV

De multiples techniques de pré-séparation sont couramment utilisées en amont des techniques chromatographiques et spectrométriques haute résolution dans le but de simplifier la matrice d'étude. Le paragraphe suivant expose différents types de fractionnements rencontrés dans la littérature pour l'étude des DSV tels que le fractionnement par famille chimique, la séparation entre composés soufrés et matrice hydrocarbonée ainsi que la séparation entre composés azotés basiques et neutres.

3.2.1 Séparation par famille chimique

Dans les produits pétroliers, quatre fractions de polarités croissantes peuvent être définies : saturée (S), aromatique (A), résine (R) et asphaltène (A). Pour les coupes lourdes telles que les résidus atmosphériques (RA), les résidus sous vide (RSV) et les pétroles bruts, une première étape de précipitation des asphaltènes dans un n-alcane (nC_5 ou nC_7) est nécessaire puis les maltènes correspondant à la partie soluble sont séparés selon leur polarité en fraction saturée, aromatique et résine (SAR). Dans ce paragraphe, seules les techniques de fractionnement SAR sont explicitées car les DSV de points de coupe conventionnels (*i.e.* 375-615 °C) ne contiennent pas d'asphaltènes.

Plusieurs techniques permettent ce type de fractionnement : la chromatographie sur couche mince (CCM) [56, 57], la chromatographie liquide haute performance (HPLC) [58-65], la chromatographie en fluide supercritique [66-70] et la chromatographie liquide préparative. Cette dernière est la méthode de référence à IFP Énergies nouvelles et présente l'avantage incontestable de récolter chacune des fractions récupérées ce qui permet leur analyse ultérieure *via* diverses techniques analytiques. Cependant, cette technique possède également des inconvénients. En effet, elle est essentiellement réservée aux produits de température d'ébullition supérieure à 300 °C afin de limiter la perte des composés les plus légers au cours de l'étape d'évaporation des solvants, ce qui peut affecter le bilan massique final. De plus, pour les échantillons les plus lourds, certains composés très polaires peuvent subir des adsorptions sur le support et engendrer des pertes. Cette information est particulièrement importante car l'objet de la thèse est de caractériser la coupe DSV 350-615 °C. Il est donc nécessaire de garder à l'esprit qu'une partie des composés les plus polaires est susceptible de s'adsorber sur la phase stationnaire lors de cette étape de fractionnement. La méthode de référence IFP Énergies nouvelles utilise une colonne de silice/alumine ainsi qu'un gradient de solvants de polarité croissante [71]. Les temps de coupure ont été définis pour récupérer des fractions selon la sélectivité désirée par IFP Énergies nouvelles. De ce fait, la fraction saturée contient les n et les i-paraffines, les alcènes et les naphthènes. Puis, la fraction aromatique comprend majoritairement des espèces possédant de 1 à 5 cycles et peut contenir certains hétéroéléments tels que le soufre. Enfin, la fraction résine comporte des espèces aromatiques de plus de cinq cycles et de nombreux composés hétéroatomiques (N, S, O). Les bilans massiques sont satisfaisants lorsqu'ils s'échelonnent entre 99 et 100 %.

Un point important peu abordé dans la littérature est la stabilité des fractions obtenues lors de la séparation SAR ainsi que leur conservation dans le temps. Ce point est essentiel principalement pour la fraction résine [72-

75]. En effet, l'oxydation des résines est relativement fréquente si les fractions sont conservées dans des conditions ambiantes non contrôlées (*i.e.* pression, température, luminosité et hygrométrie). Ce phénomène induit une augmentation de la teneur en composés polaires [76]. Boukir *et al.* [73] ont d'ailleurs mis en évidence le fait que la fraction résine est la fraction la plus oxydable et la plus instable d'une huile brute. Ces différentes études mettent donc en exergue l'importance du contrôle des conditions opératoires et des conditions de stockage pour les résines d'huile brute et de RSV à partir de résultats obtenus par des analyses infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (Figure 14).

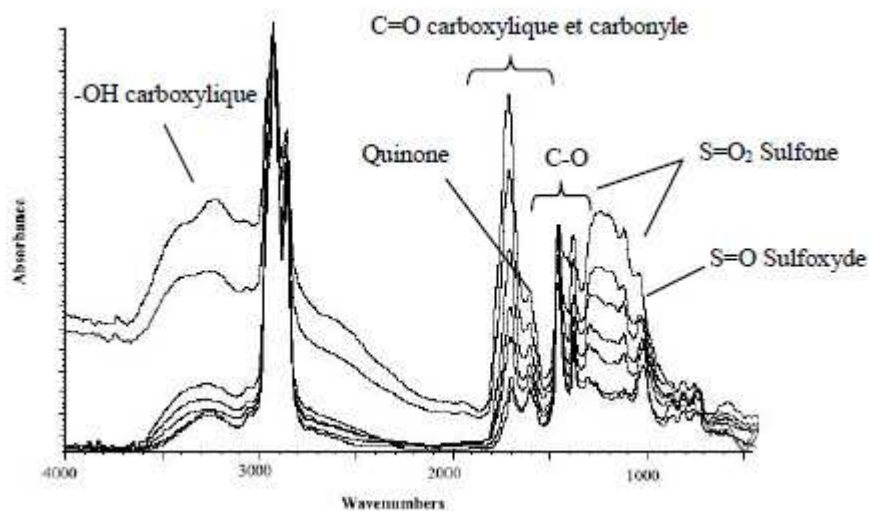


Figure 13 : Évolution des spectres FTIR de la fraction résine d'une huile brute exposée à la lumière pendant deux mois [73].

Cependant, notre étude se focalise sur les coupes DSV et donc sur la fraction résine des DSV. Ces dernières sont semblables aux résines d'huile brute et de RSV bien que moins complexes. Néanmoins, leur stabilité devrait être proche de celle des RSV et ces études nous donnent des informations importantes sur leur comportement supposé.

Le paragraphe suivant décrit les techniques de pré-séparation permettant d'isoler les composés soufrés des autres composés présents dans les DSV (*i.e.* des hydrocarbures, des composés soufrés et des composés azotés) afin de réduire la complexité de la matrice d'étude.

3.2.2 Pré-séparation entre composés soufrés et matrice hydrocarbonée

Une étape de pré-séparation entre la matrice hydrocarbonée et les composés soufrés des produits pétroliers a été utilisée par de nombreux auteurs afin de concentrer les composés soufrés et de faciliter leur caractérisation. Seule la chromatographie liquide d'échange de ligands est présentée car elle est, à notre connaissance, la technique de séparation la plus performante pour les matrices complexes.

Le mécanisme de la chromatographie d'échange de ligands est basé sur la formation de liaisons entre les ligands (*i.e.* composés à séparer) et un cation métallique ou un métal de la phase stationnaire, qui donne lieu à la formation de complexes ou de composés de coordination. Cette coordination est à l'origine de la séparation.

Récemment, une chromatographie par échange de ligands sur PdCl₂ a été appliquée sur des DSV par Ma *et al.* [77]. La fraction PAH (composés hydrocarbonés aromatiques) est éluée par un mélange de dichlorométhane/cyclohexane tandis que la fraction PASH (composés hydrocarbonés aromatiques soufrés) est éluée par ajout d'isopropanol [78]. Ce type de colonne permet la rétention spécifique des composés aromatiques soufrés. L'analyse de cette fraction par GC×GC/MS simplifie l'identification des composés aromatiques soufrés du fait de la réduction de la matrice d'étude. Cependant, Rudzinsky *et al.* [79] ont montré que la sélectivité des phases Pd(II) est faible pour les composés soufrés peu aromatiques. De ce fait, pour les fractions les plus lourdes telles que les résidus sous vide [80], certains PASH comme les thiophènes sans cycle aromatique condensé sont élués avec la fraction PAH.

Nocun *et al.* [81] sont, par ailleurs, parvenus à séparer par degré d'aromaticité les composés soufrés d'une huile brute et d'un gazole à l'aide d'une chromatographie en phase liquide sur colonne argent suite à une séparation par échange de ligands. En effet, les composés insaturés forment alors un complexe avec les ions argent de la phase stationnaire et cette liaison peut être rompue en utilisant un gradient de phase mobile approprié. Afin de prévenir le ressuage (*i.e. bleeding*) de l'argent de la phase stationnaire, cette équipe a utilisé une colonne argent greffée par un groupement mercaptopropane. Les hydrocarbures peuvent également être séparés suivant la même technique par degré d'aromaticité. Cette équipe suppose, par ailleurs, qu'une séparation par degré d'aromaticité des composés azotés est également envisageable.

Le paragraphe suivant présente les différentes techniques permettant de séparer les composés azotés neutres des composés azotés basiques.

3.2.3 Pré-séparation entre composés azotés basiques et neutres

En raison des différences de réactivité entre composés azotés basiques et neutres en HDT, l'obtention d'un fractionnement entre ces deux familles chimiques constitue un réel enjeu pour la compréhension des mécanismes mis en jeu et l'identification des composés réfractaires à l'HDT.

Les méthodes de séparation entre composés azotés basiques et neutres sont basées sur les différences de structure entre ces composés, notamment sur la disponibilité du doublet non liant de l'azote. En effet, pour les composés azotés basiques, le doublet est libre et permet des interactions avec des acides de Brønsted ou de Lewis tandis que pour les composés neutres, le doublet est délocalisé en partie sur la structure aromatique et est, de ce fait, moins disponible pour des interactions avec un acide. Plusieurs types de séparation ont été utilisés et sont présentés dans les paragraphes suivants. La majorité des études n'a pas été conduite sur des DSV mais fournit des informations pertinentes quant à l'applicabilité de ces méthodes pour nos matrices.

3.2.3.1 Extraction liquide/liquide et extraction solide/liquide

Les techniques d'extraction liquide/liquide sont peu sélectives et fournissent de faibles rendements d'extraction [82-86]. Par ailleurs, elles ne sont adaptées ni à l'étude des composés polaires, ni à celle des composés dont la température d'ébullition est supérieure à 350 °C [87]. De ce fait, leur utilisation pour séparer les composés azotés neutres et basiques présents dans les DSV ne semble pas judicieuse.