
*ÉTUDE DE L'IMPACT DES COMPOSÉS MODÈLES OXYGÉNÉS
SUR L'HYDROTRAITMENT D'UN GAZOLE*

II. Étude de l'impact des composés modèles oxygénés sur l'hydrotraitement d'un gazole

L'objet de ce travail est d'étudier les réactions impliquées dans le cas d'un co-traitement de liquéfiats de biomasse en mélange avec un gazole.

Pour cela, la première approche envisagée consiste à utiliser des composés modèles oxygénés représentatifs de ceux présents dans les liquéfiats de biomasse, et à les convertir en présence d'un gazole de distillation directe du pétrole (gazole *straight-run*).


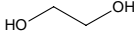
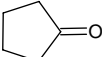

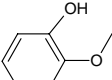
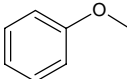
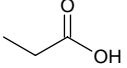
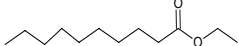
Ces expériences ont alors pour objectif de déterminer les réactivités relatives des molécules soufrées, azotées et aromatiques du gazole conventionnel en présence de ces différents composés oxygénés modèles, d'étudier les cinétiques des réactions d'hydrodéoxygénation ainsi que d'établir les principaux mécanismes réactionnels d'HDO.

II.1 Choix des composés modèles

Un premier choix concernant les composés modèles oxygénés a été effectué en se basant sur la composition des huiles de pyrolyse (section I.2.4), sur les composés modèles déjà testés par différents auteurs [Laurent et al. 1994a; Maggi et Delmon 1994; Ferrari et al. 2001b; Adjaye et Bakhshi 1995; Grange et al. 1996; Senol et al. 2005; Laurent et al. 1994b] lors d'études sur l'hydrodéoxygénation des huiles de pyrolyse (section I.3) et en sélectionnant aux moins un composé par famille oxygénée (acides, aldéhydes, cétones, etc.). La disponibilité commerciale a aussi limité le choix à des composés relativement légers qui étaient les seuls accessibles commercialement en quantité suffisante pour les essais.

Les composés qui ont été finalement sélectionnés sont présentés dans le Tableau II.1. Ces composés oxygénés ont tout d'abord fait l'objet d'une étude de solubilité dans le gazole utilisé dans les tests catalytiques.

Tableau II.1 – Composés modèles sélectionnés

Famille	Nom	Formule	Molécule	Masse moléculaire (g/mol)	Temp. d'ébul. (°C)	Soluble dans le gazole *
Alcools	2-propanol	C ₃ H ₈ O		60.1	82	oui
Alcools bifonctionnels	Éthylène glycol (éthane-1,2-diol)	C ₂ H ₆ O ₂		62.1	195	non
Cétones	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O		84.1	131	oui
Phénols	Catéchol (benzène-1,2-diol)	C ₆ H ₆ O ₂		110.1	245	non
Méthoxyphénols	Gaïacol (2-méthoxyphénol)	C ₇ H ₈ O ₂		124.1	205	oui
Éthers	Anisole (méthoxybenzène)	C ₇ H ₈ O		108.1	154	oui
Acides	Acide propanoïque	C ₃ H ₆ O ₂		74.1	141	oui
Esters	Décanoate d'éthyle	C ₁₂ H ₂₄ O ₂		200.3	245	oui

* entre 0.5% et 5% poids

Les expériences réalisées ont montré que l'éthylène glycol et le catéchol sont insolubles dans le gazole pour la gamme de concentration testée, soit entre 0.5 %pds et 5 %pds. Ils sont aussi insolubles dans le toluène.

Les composés modèles finalement retenus pour les essais d'hydrotraitement sont donc le 2-propanol, la cyclopentanone, l'anisole, le gaïacol, l'acide propanoïque et le décanoate d'éthyle. Ces composés sont tous solubles dans le gazole dans la gamme de concentration testée (0.5 %pds et 5 %pds). Ils ont donc été utilisés comme composés modèles oxygénés dopants pour l'hydrotraitement en mélange avec le gazole.

II.2 Partie expérimentale

Un descriptif de l'unité pilote d'hydrotraitement en lit fixe utilisée pour l'expérimentation ainsi que la démarche expérimentale sont présentés ci-après.

II.2.1 L'unité pilote

L'unité pilote utilisée est une unité classiquement utilisée pour les études de conversion catalytique de gazoles en lit fixe. Cette installation pilote est de taille relativement importante et a été construite pour permettre l'obtention de résultats directement transposables vers des applications industrielles. La Figure II.1 montre de façon schématique les principaux organes de l'unité. Les caractéristiques principales de cette unité sont les suivantes :

- volume de catalyseur : 50 cm³,
- fonctionnement en co-courant gaz-liquide descendant,
- fonctionnement sous hydrogène mais sans recyclage des gaz,
- lavage des effluents gazeux à la soude,
- stripping des effluents liquides à l'azote.

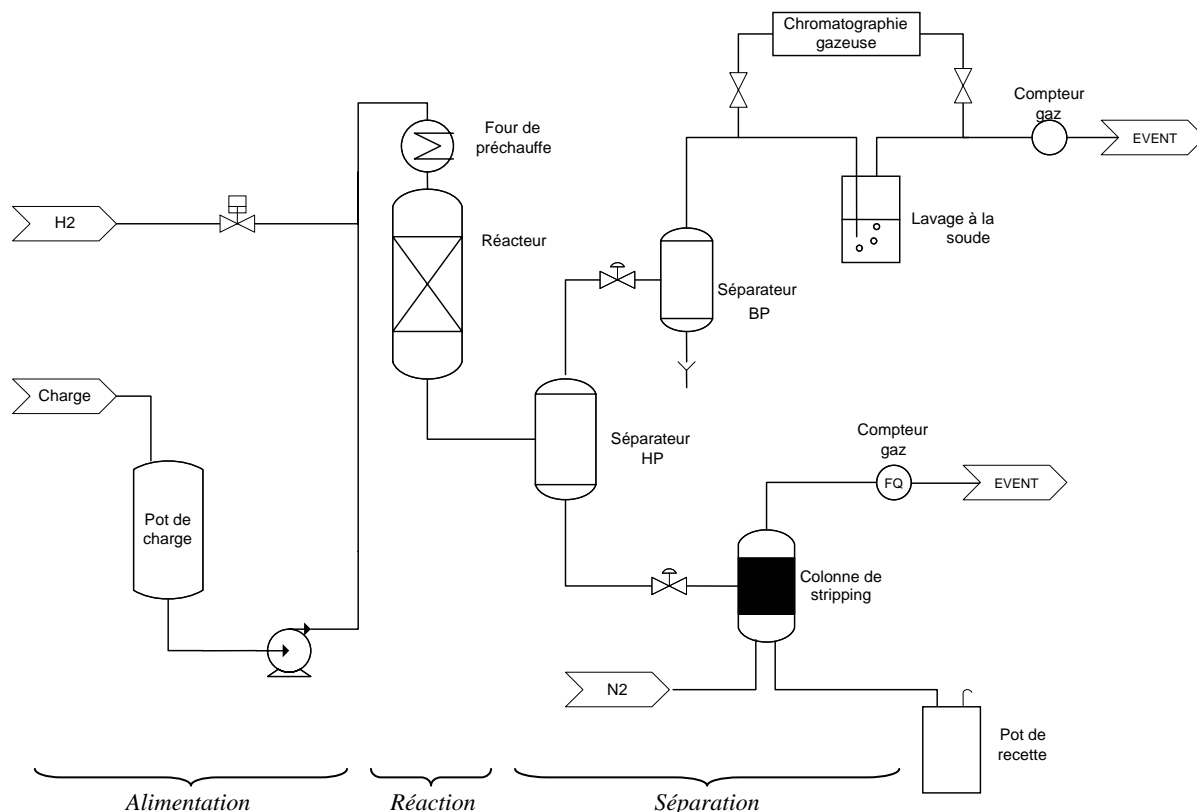


Figure II.1– Schéma simplifié de l'unité pilote d'hydrotraitement

Cette unité est constituée de trois parties : la section d'alimentation, la section réactionnelle et la section de séparation et de neutralisation.

- **Section d'alimentation**

La charge à traiter est transférée manuellement dans le bac de charge, qui repose sur une balance. La chute de poids de la balance permet de régler précisément les débits de charge et d'établir les bilans matières. La charge est ensuite injectée dans le four de préchauffe via une pompe volumétrique à piston. Le débit [0 - 100g/h] est ajusté manuellement soit en agissant sur la fréquence du moteur de la pompe de charge soit en agissant sur la course de son piston.

L'alimentation en hydrogène se fait depuis le réseau de distribution général du laboratoire. L'hydrogène est détendu à la pression désirée et injecté dans la ligne de charge, en amont du four de préchauffe. Le contrôle de débit est réalisé grâce à un débitmètre Brooks [0 - 70 NI/h].

- **Section réactionnelle**

La charge, mélangée à l'hydrogène, est préchauffée sous contrôle de température dans le four situé au dessus du réacteur (four intégré). Elle est ensuite injectée dans le réacteur où elle traverse en courant descendant le lit fixe de catalyseur. Le volume de catalyseur est de 50 cm³. Le maintien d'un profil thermique isotherme ($T_{\max} = 500^{\circ}\text{C}$) le long du réacteur est contrôlé grâce à une coquille chauffante monobloc constituée de cinq zones de chauffe indépendantes. Le contrôle du profil thermique interne est réalisé grâce à une canne thermométrique multipoints. La pression maximale de travail pour le réacteur est de 17 MPa relatif.

- **Section séparation et neutralisation**

En sortie du réacteur, le mélange gaz-liquide est acheminé vers le séparateur haute pression où il est séparé en deux phases, une phase liquide et une phase gaz. La phase liquide est soutirée en fond du séparateur, sous contrôle de niveau. Elle est ensuite détendue et dirigée vers la colonne de stripping. L'azote de stripping est injecté en fond de la colonne, afin d'éliminer l'H₂S et l'ammoniac dissous dans la recette hydrocarbure. Le mélange gazeux

[azote – H₂S – NH₃ – hydrocarbures légers] est évacué en tête de colonne et envoyé directement à l'évent. La recette liquide est évacuée en fond de colonne vers le pot de recette.

La phase gaz est, quant à elle, détendue sous contrôle de pression et envoyée dans le séparateur basse pression. Le corps de ce dernier est refroidi par un échangeur à eau ce qui permet de condenser les composés légers. Ensuite, les gaz résultants sont lavés dans une solution de soude afin d'éliminer l'H₂S selon la réaction chimique $2NaOH + H_2S \rightarrow Na_2S + 2H_2O$. Avant lavage, une petite partie du gaz est prélevée pour l'analyse chromatographique en ligne de manière à déterminer les teneurs en hydrocarbures, hydrogène et H₂S. Après analyse, le gaz échantillonné est réinjecté en amont du compteur de sortie afin d'être comptabilisé avec le gaz sortie unité. Après lavage, les gaz sont envoyés vers le compteur volumétrique avant d'être rejetés à l'évent atmosphérique.

II.2.2 Tests d'hydrotraitement - démarche expérimentale

D'une manière générale et très succincte, pour chaque test réalisé, la démarche expérimentale est la suivante:

1. Chargement du réacteur
2. Tests d'étanchéité à l'azote puis à l'hydrogène, réalisés à 1.5 fois la pression de travail
3. Étalonnage des débitmètres
4. Mise en conditions de l'unité (pression et débits)
5. Sulfuration du catalyseur à 350°C
6. Réalisation d'un point de calage sur le gazole *straight-run* de référence en début de chaque test afin de vérifier la bonne sulfuration du catalyseur et les réglages de l'unité
7. Réglage des conditions opératoires du premier point et injection de la charge à hydrotraiter
8. Attente de la stabilisation du point expérimental en cours (entre 3 et 5 jours)
9. Réalisation d'un bilan matière de 12h après stabilisation et exécution du point suivant
10. Réalisation d'un point retour afin d'évaluer la perte d'activité du catalyseur

Pour chaque point réalisé, un suivi des conditions opératoires et des propriétés de l'effluent est réalisé tout au long de la mise en régime et de la stabilisation du catalyseur. Le

suivi analytique concerne les analyses de la densité à 15°C, de l'indice de réfraction à 20°C et de la teneur en soufre (par fluorescence-X). Les prélèvements de suivi sont effectués toutes les 12h.

Le temps de stabilisation dépend du temps de contact, de la charge injectée et d'éventuels incidents. Afin d'assurer la représentativité des expérimentations, les temps de mise en régime et de tests sont importants puisque la durée d'expérience pour une charge testée sous une condition opératoire est d'environ 5 jours. Cela limite donc fortement le nombre de points pouvant être obtenus au cours de la partie expérimentale de ce travail.

Dès que la stabilisation est atteinte, un bilan de masse est effectué, par accumulation pendant 12h d'un échantillon hydrotraité. Cette durée de bilan permet d'augmenter la précision du bilan matière et aussi d'obtenir une quantité suffisante de recette liquide pour une analyse complète de l'échantillon.

II.2.3 Conditions opératoires

Pour chaque composé modèle oxygéné, les tests d'hydrotraitement ont été effectués sur une unité pilote avec un lit de 50 cm³ composé d'un catalyseur d'hydrotraitement commercial de type CoMoP/Al₂O₃ sous trois conditions opératoires différentes (Tableau II.2).

La vitesse volumique horaire (VVH) est définie comme étant le volume de charge traité par volume de catalyseur et par heure ($l_{\text{charge}} l_{\text{cata}}^{-1} h^{-1}$) :

$$VVH = \frac{Q_{\text{charge}}}{V_{\text{cata}}}$$

où

Q_{charge} – débit volumique de charge à 15°C (l/h)

V_{cata} – Volume du lit catalytique (l)

Le débit d'hydrogène est ajusté de façon à atteindre un ratio entre le volume H₂ et le volume de charge en sortie qui permet d'obtenir un profil constant pour les pressions partielles de H₂S et NH₃ au long du réacteur quel que soient la pression et la VVH données.

Tableau II.2 – Conditions opératoires des tests d'hydrotraitement

	Température (°C)	Pression (MPa)	VVH ($I_{\text{charge}}/I_{\text{cata}}/h$)	H ₂ /HC _{sortie} ($I_{\text{H}_2}/I_{\text{charge}}$)
1	330	5	1.0	400
2	330	5	0.5	400
3	330	3	0.5	240

Il est à noter qu'étant donné que l'unité pilote destinée aux tests n'était pas disponible au début de ce travail, les deux premiers essais ont été effectués sur une autre unité ayant les mêmes caractéristiques.

II.2.4 Charges

Ces expériences ont été menées en dopant un gazole *straight-run* avec les composés modèles oxygénés ci-après : 2-propanol, acide propanoïque, décanoate d'éthyle, cyclopentanone, anisole et guaiacol. Les principales caractéristiques du gazole utilisé sont présentées dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 – Caractéristiques du gazole *straight-run* utilisé

Analyses *	
Densité à 15°C (g/cm ³)	0.8537
Indice de réfraction à 20°C	1.4758
Teneur en soufre (%pds)	1.35
Teneur en azote (ppm pds)	127
Teneur en carbone aromatique (%pds)	16.6

* les méthodes analytiques sont présentées dans le chapitre suivant

Les expérimentations ont été menées à iso-concentration massique d'oxygène (0.5 % massique). Comme les différents composés oxygénés n'ont pas la même fraction en oxygène, cela entraîne une différence sur les quantités à ajouter au gazole. Le Tableau II.4 fournit les

valeurs utilisées pour faire les mélanges. Il est à noter qu'en travaillant ainsi à iso-concentration massique en oxygène, le débit molaire des différents composés oxygénés sera différent à chaque fois.

Tableau II.4 – Charges (gazole + composé oxygéné) préparées et testées

Composé oxygéné	Quantité du composé ajoutée dans le gazole
2-propanol	1.88% pds
cyclopentanone	2.63% pds
anisole	3.38% pds
gaïacol	1.94% pds
acide propanoïque	1.16% pds
décanoate d'éthyle	3.13% pds

II.2.5 Méthodes analytiques

Les analyses effectuées sur chaque gazole, chaque mélange (gazole + composé oxygéné) et chaque recette liquide sont indiquées dans le Tableau II.5 ainsi que la norme analytique associée et l'appareil utilisé. Pour les normes internes IFP, la norme ASTM associée est indiquée entre parenthèses.

Tableau II.5 – Analyses effectuées sur les échantillons liquides

Analyse	Norme	Appareillage
densité à 15°C	NF EN ISO 12185/96	Densimètre Anton Paar DMA 4500
indice de réfraction à 20°C	ASTM D1218/92	Réfractomètre Anton Paar RXA 170
teneur en hydrogène par PIR-RMN	IFP 02102-AA *	Spectromètre PIR Bomem MB160 AA
teneur en soufre par fluorescence-X (10-60000 ppm)	IFP 9910 (ASTM D2622)	Spectromètre Phillips PW 2400
teneur en azote par chimiluminescence (<1000ppm)	NF07058 (>100 mg/kg) ASTM 4629 (<100 mg/kg)	Antek 9000 series
distillation simulée (GC-FID)	IFP 9628 (ASTM D2887)	GC-FID Agilent 6890 series
Analyse des familles chimiques par spectrométrie de masse	IFP 9518 (ASTM D2425)	SM magnétique MSI Autoconcept
spéciation soufre par GC-SCD	IFP 0113 *	GC-SCD Agilent 6890 series détecteur Sievers
teneur en carbone aromatique par RMN	IFP 9410 (ASTM D5292)	Spectromètre Brüker Avance 300
indice de cétane par PIR	IFP 02101-AA *	Spectromètre PIR Bomem MB160 AA
teneur en eau Karl Fisher	NF EN ISO 12937	Coulomètre Karl Fischer

* méthode interne, pas d'équivalent ASTM

La quantification des oxygénés a été effectuée par GCxGC-FID sur un appareil Agilent Technologies 6890N, avec les conditions opératoires suivantes [Adam et al. 2008] :

- 1ère colonne SolGel 30m x 0,25 mm x 0,25 µm
- 2ème colonne DB-1 1m x 0,10 mm x 0,10 µm
- Injection 0,5µL, split (ratio = 200), 320°C
- Débit constant de 0,9 mL/min
- Four: rampe de température de 2°C/min de 50 à 280°C
- Modulation: 10 s
- Détecteur FID, 100Hz, 35 mL/min He, 30mL/min H₂, 400 mL/min Air

Les effluents gazeux (C₁-C₆, H₂S, H₂, CO₂, CO) ont été analysés en ligne par chromatographie gaz avec un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) et un détecteur catharomètre (GC-TCD) en utilisant un système chromatographique HP 5890 series II équipé avec les colonnes et les détecteurs présentés sur le Tableau II.6.

Tableau II.6 – Caractéristiques des colonnes et des détecteurs pour les analyses gaz en ligne

Gaz analysés	Type	Phase	Longueur (m)	Nature du tube	Diamètre interne	Épaisseur film Granulométrie	Détecteur
Hydrocarbures	Macrobore	CP Sil5 CB	50	Silice fondue	0.53mm	5 microns	FID
H ₂ S, CO ₂	Colonne remplie 1/8 pouce	Porapak Q	4	Nickel	2.1mm	80/100 mesh	TCD1 (gaz vecteur He)
		Porapak T	0.3	Nickel	2.1mm	80/100 mesh	
H ₂	Colonne remplie 1/8 pouce	Tamis 5A	2	Inox	2.0mm	80/100 mesh	TCD2 (gaz vecteur He)
CO	Colonne remplie 1/8 pouce	Tamis 5A	2	Inox	2.0mm	80/100 mesh	TCD3 (gaz vecteur N ₂)

II.3 Résultats expérimentaux

Les résultats bruts et les bilans molaires complets sont présentés en annexe (annexes B et E). Seuls les résultats concernant la conversion de chaque composé oxygéné et son impact sur l'hydrodésulfuration, l'hydrodézotation et l'hydrogénation des aromatiques seront présentés ici.

II.3.1 Réactions d'hydrodéoxygénation

Dans un premier temps, seules les réactions d'hydrodéoxygénation (HDO) des composés modèles additivés au gazole seront étudiées en regardant les conversions, les rendements et les schémas réactionnels proposés.

La discussion sera focalisée sur les résultats obtenus à $VVH=1.0\text{ h}^{-1}$ car c'est la condition opératoire la moins sévère ce qui permet d'avoir dans la recette des teneurs en soufre et en azote suffisamment élevées pour pouvoir réaliser des spéciations plus aisément. La présence des composés oxygénés dans les effluents liquides a été déterminée initialement de façon qualitative par GC-FID, les chromatogrammes étant présentés en annexe C. Pour les effluents des charges additivées avec du décanoate d'éthyle, de l'anisole et du gäïacol, une analyse quantitative des produits de réaction a été effectuée par GCxGC-FID. Les chromatogrammes sont présentés en annexe D.

Comme mentionné précédemment, des bilans de matière ont été réalisés en accumulant les produits pendant 12 heures afin d'améliorer la précision analytique. Cependant, en raison de la complexité élevée de la matrice de gazole, l'identification des produits de réaction d'HDO s'est avérée très difficile. De plus, le craquage du gazole en gaz léger (méthane, éthane, propane, etc.) rend également difficile la détection et la quantification des produits d'HDO légers en sortie de l'unité. En effet, dans ce cas, il est nécessaire de soustraire la fraction liée au craquage du gazole (obtenue grâce aux points expérimentaux réalisés sur gazole seul) pour déterminer la quantité exacte de produits d'HDO ce qui rend le calcul peu précis.

Les rendements de désoxygénation sont calculés selon la définition suivante :

$$\text{Rendement} = \frac{F_i}{F_{\text{additive}}} \times 100$$

où F_i est le débit molaire du produit de réaction i (mol/h) et F_{additive} est le débit molaire du composé oxygéné ajouté au gazole (mol/h).

À partir de l'analyse chimique réalisée sur les points expérimentaux et de l'information de la littérature, les schémas de réaction dans les conditions d'hydrotraitement seront proposés pour chaque molécule oxygénée.

II.3.1.1 Hydrodésoxygénation du 2-propanol

Dans les expériences réalisées dans le cadre de cette thèse, la famille des alcools est représentée par le 2-propanol. Le schéma de la réaction d'HDO de ce composé est présenté dans la Figure 2.

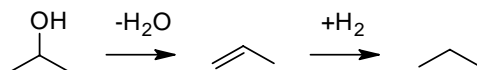


Figure II.2 – Réaction d'hydrodésoxygénation du 2-propanol

Par bilan molaire (annexe E), il a été vérifié que la quantité supplémentaire de propane, en plus de celle provenant du craquage du gazole, correspond à un rendement de 98 %mol. De plus, aucun 2-propanol n'a été détecté dans l'effluent hydrotraité. Il est donc possible d'affirmer que la conversion du 2-propanol a été complète dans les conditions opératoires testées.

II.3.1.2 Hydrodésoxygénation de la cyclopentanone

Les alkyl-cyclopentanones ont été identifiés dans les huiles de pyrolyse par divers auteurs [Branca et al. 2003; Diebold 1999]. Dans ce travail, la cyclopentanone représente la

famille des cétones. La Figure II.3 représente le schéma réactionnel d'HDO de la cyclopentanone.

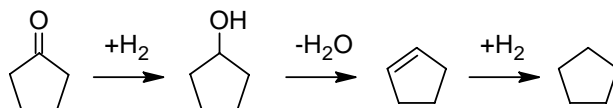


Figure II.3 – Réaction d'hydrodéoxygénation de la cyclopentanone

Pendant les expériences d'hydrotraitement de la charge gazole additivée avec de la cyclopentanone, la disparition totale de ce composé dans le produit hydrotraitée. Cependant, suite à des problèmes analytiques, il n'a pas pu être possible de identifier la cyclopentanone ou ces produits de réaction dans l'effluent gazeux.

II.3.1.3 Hydrodéoxygénation du gaïacol

Les composés méthoxyphénoliques sont présents dans les huiles dérivées de la biomasse lignocellulosique suite à la conversion de la fraction ligneuse de cette dernière. Le gaïacol (2-méthoxyphénol) a été utilisé par divers auteurs comme composé modèle dans des études d'hydrodéoxygénation sur des catalyseurs CoMo et NiMo sulfurés [Ferrari et al. 1999; Laurent et Delmon 1994; Vuori et al. 1989; Bredenberg et al. 1989; Ferrari et al. 2001a].

Le mécanisme de réaction d'HDO proposé (Figure II.4) considère une première étape d'hydrogénolyse du groupement méthoxy avec apparition de cathécol (1,2-benzènediol) et de méthane, suivie de l'élimination du groupe hydroxyle avec formation du phénol. Ce dernier est ensuite converti selon deux voies de conversion parallèles [Senol et al. 2007a] : l'hydrogénolyse directe, avec rupture de la liaison entre l'atome d'oxygène et le carbone aromatique et formation de benzène ; et la voie d'hydrogénation–hydrogénolyse avec hydrogénation du cycle aromatique avant la rupture de la liaison oxygène–carbone. Dans la deuxième voie, du cyclohexène et du cyclohexane sont formés et le cyclohexanol est indiqué comme étant un probable intermédiaire à courte durée de vie.

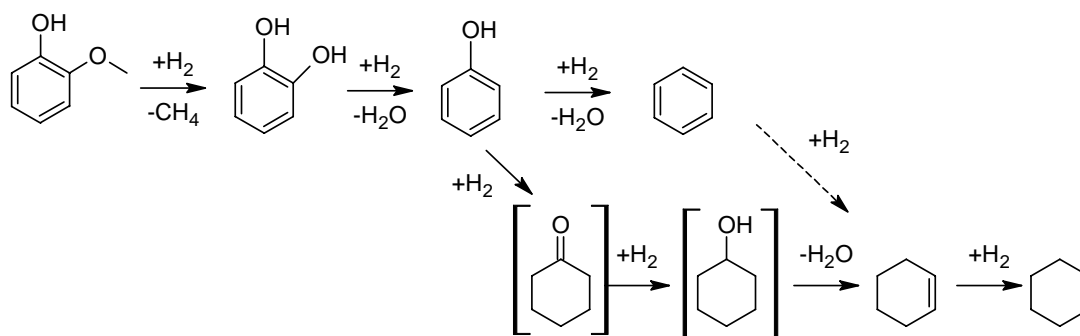


Figure II.4 – Réaction d'hydrodéoxygénation du gaïacol

Dans l'étude présente, la conversion totale du gaïacol a été observée pour les diverses conditions opératoires. Seuls le benzène et le cyclohexane ont été trouvés dans les effluents hydrotraités comme produits d'HDO du gaïacol, avec des rendements de 0.3%mol. et 16.7%mol., respectivement. Cependant des mécanismes secondaires de méthylation existent mais ces types de produits n'ont pas été identifiés dans nos analyses. Aucune trace de catéchol, ni de phénol n'ont été trouvés. Ces très faibles valeurs ne permettent pas de boucler le bilan molaire correctement. Plusieurs raisons peuvent cependant expliquer cela. Tout d'abord, il est possible qu'une partie du gaïacol ou des composés intermédiaires se soit déposée sur le catalyseur [Petrocelli et Klein 1987; Laurent et al. 1994a; Laurent et Delmon 1994], sans pour autant le désactiver. D'autre part, certains auteurs [Philippe et al. 2008] ont détecté la présence de composés lourds obtenus par dimérisation. Ces composés plus lourds n'ont pas pu être identifiés et quantifiés dans ce travail car ils sont en mélange avec d'autres composés du gazole et par conséquent difficilement détectables.

Concernant le méthane additionnel formé en plus de celui des réactions d'hydrocraquage du gazole (et qui proviendrait de la transformation du gaïacol en cathécol), il correspond à 83 % molaire du gaïacol ajouté. Il faut noter que ces calculs présentent une incertitude élevée provenant bien sûr de l'incertitude des analyses, mais aussi du calcul effectué lors de la soustraction du méthane formé par le craquage du gazole.

II.3.1.4 Hydrodéoxygénation de l'anisole

Le mécanisme d'hydrodéoxygénation de l'anisole sur des catalyseurs CoMo a été étudié par Viljava [Viljava et al. 2001; Viljava et al. 2000]. Le mécanisme proposé considère la

déméthylation de l'anisole avec formation de phénol, lequel est lui-même décomposé en benzène par hydrogénation directe et en cyclohexène et cyclohexane par des étapes successives d'hydrogénation et d'hydrogénolyse, similaires à celles mentionnées précédemment dans le cas du gaïacol. Ces auteurs ont aussi observé la formation de produits de méthylation comme l'o-crésol, le toluène (formé via l'hydrogénolyse directe de l'o-crésol), l'o-méthylanisole et le 2,6-xylénol.

La Figure II.5 présente le mécanisme de conversion de l'anisole en benzène et en cyclohexane, basé sur les travaux qui viennent d'être mentionnés ci-dessus.

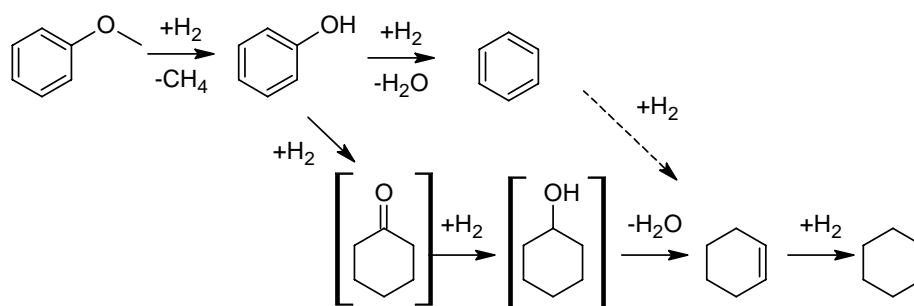


Figure II.5 – Réaction d'hydrodéoxygénation de l'anisole

Concernant les résultats de ce travail, ni l'anisole ni les composés intermédiaires, (phénol, cyclohexène ou autres produits de méthylation) n'ont été trouvés dans les effluents hydrotraités. Seuls le cyclohexane et le benzène ont été détectés (annexes C et D), le cyclohexane étant le produit majoritaire. Cependant, les analyses quantitatives indiquent des rendements de 10.3 %mol pour la formation du cyclohexane et de 0.4 %mol pour celle du benzène, proches de ceux déterminés précédemment dans le cas du gaïacol. Les mêmes raisons que celles citées dans le cas de du gaïacol peuvent être mis en avant pour expliquer que les bilans molaires ne bouclent pas.

Les analyses gaz indiquent une formation de méthane supplémentaire (en plus de celle provenant du craquage du gazole) qui serait celle provenant de la transformation de l'anisole en phénol. La proportion molaire trouvée est de 74%mol de CH₄ par rapport à l'anisole introduit.

II.3.1.5 Hydrodéoxygénation du décanoate d'éthyle

Des études sur l'HDO du décanoate d'éthyle sur des catalyseurs CoMo ont identifié trois voies principales de réaction pour la conversion des groupements carboxyle et ester [Ferrari et al. 1999; Ferrari et al. 2001b; Ferrari et al. 2001a]. L'hydrogénation donne des alcools saturés qui, par déshydratation, se transforment en hydrocarbures saturés ou insaturés avec 10 atomes de carbone. La décarboxylation produit des hydrocarbures avec neuf atomes de carbone. L'acide décanoïque formé est aussi un produit intermédiaire, qui peut être encore transformé via l'hydrogénation ou la décarboxylation.

Plus récemment, un autre groupe d'auteurs [Senol et al. 2007b; Senol et al. 2005] a étudié la conversion de l'heptanoate de méthyle et de l'hexanoate de méthyle sur de catalyseurs sulfurés CoMo/ γ Al₂O₃ et NiMo/ γ Al₂O₃, trouvant le même type de mécanisme. La Figure II.6 montre le mécanisme proposé pour l'HDO du décanoate d'éthyle.

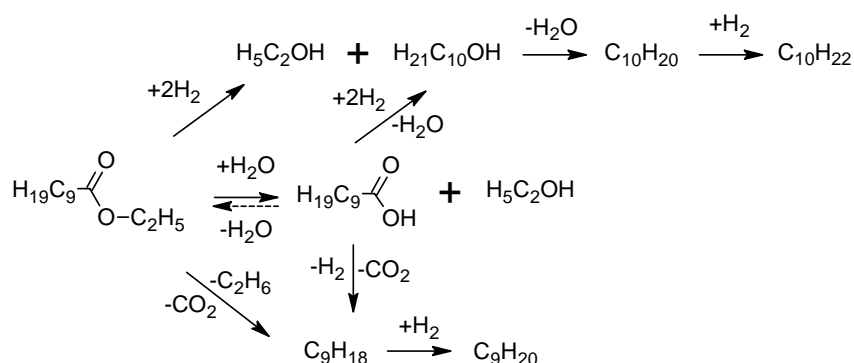


Figure II.6 – Réaction d'hydrodéoxygénation du décanoate d'éthyle

Dans ce travail, les rendements en n-décane et n-nonane ont été de 72% et 11% respectivement. Le décanol et l'acide décanoïque intermédiaires n'ont pas été détectés dans l'effluent hydrotraité. Une quantité supplémentaire d'éthane et de méthane a été trouvée (en plus de la quantité produite par le craquage du gazole). Le rendement calculé en éthane est de 84%. Ce produit provient non seulement de la voie de décarboxylation du décanoate d'éthyle mais également de la déshydratation de l'éthanol qui est un intermédiaire de la voie d'hydrogénation.

Les rendements en CO₂, CO et CH₄ ont été respectivement de 2%, 4% et 25%. La somme de ces trois composés indique une sélectivité de 31% de la voie de décarboxylation, ce qui est en accord avec le rendement en n-decane (72%), indiquant clairement une sous-estimation de la quantité de n-nonane (11% mesuré au lieu de 28% attendu).

La présence de CO est attribuée à la réaction de *water gas shift* (WGSR), et la présence de méthane est attribuée à la réaction de méthanation du CO et du CO₂, qui sont représentées dans la Figure II.7. Ce résultat montre que, dans les conditions opératoires testées dans cette thèse qui sont des conditions opératoires sévères par rapport aux études de la littérature (au moins en termes de temps de contact), il est nécessaire de prendre en compte les réactions de *shift* et méthanation en plus de celles déjà décrites dans les travaux de Ferrari et de Senol.

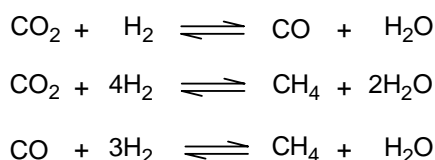


Figure II.7 – Réactions de gaz à l'eau (*water gas shift*) et de méthanation

L'existence des réactions de *water gas shift* et de méthanation avait déjà été rapportée dans des études sur la désoxygénation des acides carboxyliques [Snare et al. 2006] et des esters [Snare et al. 2008] sur des catalyseurs métalliques non sulfurés.

De plus, ces réactions de *water gas shift* [Li et al. 1999; Lund 1996; Hou et al. 1983] et méthanation [Hou et Wise 1985] ont déjà été observées sur des catalyseurs de molybdène sulfuré supporté en alumine.

II.3.1.6 Hydrodésoxygénation de l'acide propanoïque

Le schéma réactionnel proposé (Figure II.8) est basé sur les résultats obtenus dans des études de conversion d'esters, comme le décanoate d'éthyle, où des acides carboxyliques sont trouvés comme intermédiaires.

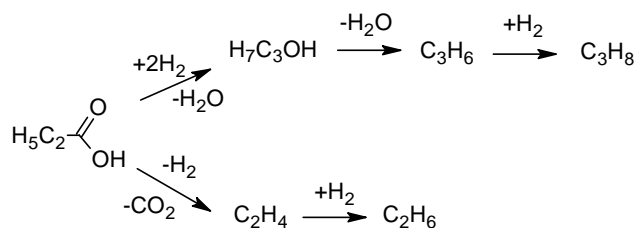


Figure II.8 – Réaction d'hydrodéoxygénation de l'acide propanoïque

Dans ce travail, l'acide propanoïque a été converti à 100%. Les rendements en propane et éthane sont de 42% et 28% respectivement. L'incertitude des analyses gaz (et le fait que ces valeurs sont calculées par soustraction de l'éthane et du propane qui seraient formés par le craquage du gazole) ne permet pas d'obtenir un bon bilan massique.

La présence de monoxyde de carbone (CO) et dioxyde de carbone (CO_2) a été détectée ainsi qu'une quantité additionnelle de méthane (CH_4) (en plus de celle qui se serait formée par le craquage du gazole), ce qui indique que des réactions de shift et méthanation ont eu lieu, comme cela avait déjà été trouvé dans le cas du décanoate d'éthyle.

Les rendements en CO_2 , CO et CH_4 ont été de 3%, 9% et 30% respectivement, ce qui correspond à 42% de conversion obtenue pour la voie de décarboxylation mais ce qui indique une sous-estimation de la quantité d'éthane formé.

II.3.1.7 Conclusion

Les mécanismes réactionnels des réactions d'HDO des composés oxygénés ajoutés ont été proposés et confrontés avec les résultats analytiques. Malgré les difficultés rencontrées pour retrouver et surtout pour quantifier les produits de réaction, dues à la complexité de la matrice gazole, les résultats ci-dessus sont en accord avec les schémas de réaction proposés.

Les trois voies principales d'hydrodéoxygénation ont été identifiées : hydrogénation/hydrogénolyse, déshydratation et décarboxylation. On a pu vérifier que le propanol et la cyclopentanone se décomposent par déshydratation et que l'anisole et le gaïacol se décomposent par hydrogénolyse directe ou hydrogénation/hydrogénolyse. Par contre, dans le cas du décanoate d'éthyle et de l'acide propanoïque, en plus de la voie d'hydrogénation, il existe aussi la voie de décarboxylation, avec formation de CO_2 , lequel est converti partialement en CO et CH_4 par des réactions de shift et de méthanation.

L'impact de la présence de ces composés sur les réactions d'hydrotraitement du gazole sera analysé par la suite.

II.3.2 Impact sur les conversions globales en hydrodésulfuration, hydrodéazotation et hydrogénation des cycles aromatiques

L'objectif de l'hydrotraitement d'un gazole est de réduire les teneurs en soufre, en azote, en composés aromatiques et en oléfines et d'améliorer l'indice de cétane et la stabilité thermique. Dans cette section, nous concentrerons notre attention sur l'impact des divers composés oxygénés utilisés sur les conversions en hydrodésulfuration, en hydrodéazotation et en hydrogénation des cycles aromatiques.

Les résultats bruts concernant les teneurs en soufre, azote et carbone aromatique sont présentés en annexe F. Les résultats ont été traités de façon à tenir compte des (faibles) écarts des conditions opératoires en chaque point, notamment de la pression partielle d'hydrogène, de la température et de la vitesse volumique horaire. Les teneurs ont donc été calculées pour exactement $P=5$ MPa ou 3 MPa, $T=330^{\circ}\text{C}$ et $VVH=1.0\text{ h}^{-1}$ ou 0.5 h^{-1} . Ce traitement est présenté en annexe F. Les valeurs corrigées ainsi que les conversions correspondantes sont présentées dans les tableaux suivants (Tableau II.7, Tableau II.8 et Tableau II.9).

Les conversions sont définies par les équations suivantes :

$$\%HDS = \frac{S_0 - S}{S_0} \times 100 = \frac{m_{charge}[S_0] - m_{effluent}[S]}{m_{charge}[S_0]} \times 100$$

$$\%HDN = \frac{N_0 - N}{N_0} \times 100 = \frac{m_{charge}[N_0] - m_{effluent}[N]}{m_{charge}[N_0]} \times 100$$

$$\%HDC_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \times 100 = \frac{m_{charge}[C_{A0}] - m_{effluent}[C_A]}{m_{charge}[C_{A0}]} \times 100$$

où S_0 , N_0 et C_{A0} sont les teneurs initiales de la charge et S , N , et C_A sont les teneurs dans les effluents hydrotraités. m_{charge} est la masse de charge liquide injectée et $m_{effluent}$ est la masse d'effluent liquide recueillie pendant les 12 heures de bilan.

Tableau II.7 – Teneurs en soufre des effluents hydrotraités et conversions en HDS

	Charge (Soufre = 13500 ppm)	Teneur en Soufre (ppm)			Conversion HDS (%)		
		5	5	3	5	5	3
		0.5	1.0	0.5	0.5	1.0	0.5
U830	GO	39	230	138	99.7	98.3	99.0
	GO + 1.88% 2-propanol	31	218	118	99.8	98.4	99.1
	GO + 2.63% cyclopentanone	20	220	127	99.9	98.3	99.0
U806	GO	12	232	125	99.9	98.3	99.1
	GO + 3.38% anisole	12	211	149	99.9	98.4	98.9
	GO + 1.94% gaïacol	8	218	103	99.9	98.4	99.2
	GO + 1.16% ac.propanoïque	53	560	372	99.6	95.8	97.2
	GO + 3.13% décanoate d'éthyle	74	543	356	99.4	95.9	97.3

Tableau II.8 – Teneurs en azote des effluents hydrotraités et conversions en HDN

	Charge (Azote = 127 ppm)	Teneur en azote (ppm)			Conversion HDN (%)		
		5	5	3	5	5	3
		0.5	1.0	0.5	0.5	1.0	0.5
U830	GO	3.6	10.0	25.8	97.2	92.2	79.7
	GO + 1.88% 2-propanol	1.1	10.2	24.3	99.1	91.9	80.5
	GO + 2.63% cyclopentanone	0.9	9.4	24.6	99.3	92.4	80.2
U806	GO	0.3	10.0	21.7	99.8	92.2	82.9
	GO + 3.38% anisole	0.3	8.3	28.2	99.7	93.2	77.0
	GO + 1.94% gaïacol	0.4	9.0	17.8	99.7	92.8	85.7
	GO + 1.16% ac.propanoïque	0.9	22.5	46.1	99.3	82.1	63.3
	GO + 3.13% décanoate d'éthyle	1.9	24.7	47.6	98.5	70.9	61.3

Tableau II.9 – Teneurs en carbone aromatique des effluents hydrotraités et conversions en HDC_A

	Charge (Carbone aro. = 16.6 %)	Fraction de carbone aromatique (%)			Conversion HDC_A (%)		
		5	5	3	5	5	3
	P (MPa)	5	5	3	5	5	3
	VVH (h⁻¹)	0.5	1.0	0.5	0.5	1.0	0.5
U830	GO	8.4	10.5	11.5	49.2	36.6	30.8
	GO + 1.88% 2-propanol	8.8	10.5	11.4	47.3	36.7	31.4
	GO + 2.63% cyclopentanone	8.7	10.6	11.5	47.7	35.9	30.9
U806	GO	8.0	10.6	11.3	52.0	36.3	32.2
	GO + 3.38% anisole	8.3	10.6	11.1	50.2	35.9	33.1
	GO + 1.94% gaïacol	7.6	10.7	10.0	54.2	35.8	39.9
	GO + 1.16% ac.propanoïque	9.1	10.9	11.9	45.4	34.4	28.4
	GO + 3.13% décanoate d'éthyle	9.3	10.8	11.6	44.3	34.7	30.0

L'incrément thermique (ΔT) est un concept industriel qui permet d'exprimer des écarts d'activité catalytique. Ce concept correspond à l'écart en température à imposer au réacteur pour retrouver les performances d'une expérience de référence, toute autre condition opératoire étant égale. La reproductibilité des expériences réalisées a été évaluée à 3°C d'incrément thermique. Ce chiffre global tient compte des imprécisions des mesures expérimentales (cane thermométrique, transmission de signaux...) ainsi que de celles des analyses. Par conséquent, seul les incréments thermiques supérieurs à 3°C seront considérés comme étant significatifs. Le calcul de la perte d'activité est présenté en annexe G.

Les différences d'activité calculées, exprimées sous forme d'incrément thermique sont présentées dans le Tableau II.10 :

Tableau II.10 – Incréments thermiques, $\Delta T(^{\circ}C)$

		ΔT Soufre ($^{\circ}C$)			ΔT Azote ($^{\circ}C$)			$\Delta T C_A$ ($^{\circ}C$)		
P (MPa)		5	5	3	5	5	3	5	5	3
VVH (h^{-1})		0.5	1.0	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5	1.0	0.5
U830	GO	9*	0	1	19*	0	4	8*	-1	5
	GO + 1.88% 2-propanol	7*	-1	-1	8*	0	3	14*	-1	3
	GO + 2.63% cyclopentanone	4*	-1	0	6*	-1	3	13*	1	4
U806	GO (point de calage)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	GO + 3.38% anisole	0	-1	2	1	-3	7	6	1	-3
	GO + 1.94% gaïacol	-3	-1	-2	1	-2	-4	-6	2	-22*
	GO + 1.16% ac.propanoïque	12	11	12	7	16	24	20	6	13
	GO + 3.13% décanoate d'éthyle	15	11	12	13	18	26	23	6	7

* résultats obtenus incohérents

Dans la discussion suivante, seuls les résultats obtenus à la condition opératoire la moins sévère, c'est-à-dire à $P = 5$ MPa et à $VVH = 1.0 h^{-1}$, seront comparés, sachant que les mêmes tendances ont été trouvées pour les expériences effectuées aux deux autres conditions opératoires.

La Figure II.9 présentent les résultats de conversion en HDS obtenue pour la condition opératoire sélectionnée, en fonction du composé oxygéné additivé.

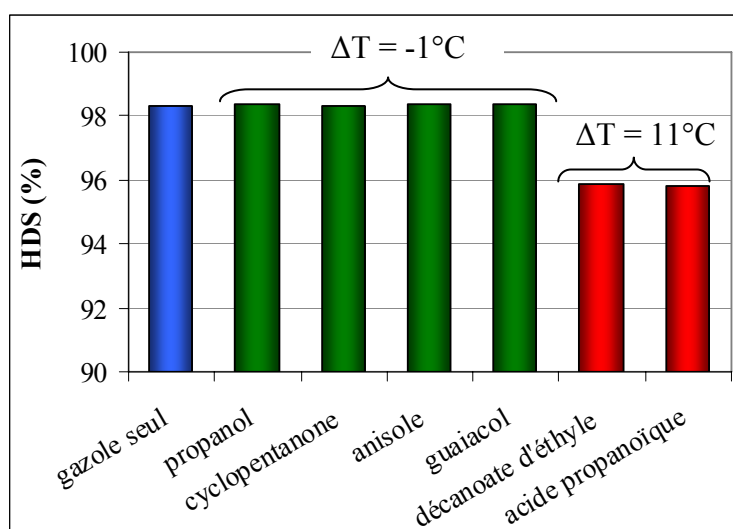


Figure II.9 – Impact des composés oxygénés sur la conversion en HDS à $T=330^{\circ}C$, $P=5$ MPa, $VVH=1h^{-1}$

L'addition du 2-propanol ou de la cyclopentanone, qui ont été transformés par déshydratation (Figure II.2 et Figure II.3) n'a pas eu d'impact significatif sur la conversion globale en HDS. En effet, les incréments thermiques sont autour de -1°C , qui est dans l'intervalle de reproductibilité de l'unité ($-3^{\circ}\text{C} < \Delta T < 3^{\circ}\text{C}$). Ainsi, aucun effet inhibiteur sur la conversion en HDS n'a été noté pour le propanol, pour la cyclopentanone ou pour l'eau provenant de leur déshydratation.

De même, l'anisole et le gaïacol, qui ont été déoxygénés par hydrogénolyse directe ou hydrogénation/ hydrogénolyse (Figure II.5 et Figure II.4) n'ont pas inhibé l'HDS. Les incréments thermiques sont également autour de -1°C , comme dans le cas du 2-propanol et de la cyclopentanone. L'interaction entre les réactions d'HDO et d'HDS a été étudiée par Viljava [Viljava et al. 2001] en utilisant des composés modèles oxygénés et soufrés, l'anisole et le thiophénol, et une diminution de la conversion en HDS du thiophenol avait été observée, en présence de l'anisole. Cependant, les conditions d'opération de l'étude étaient moins sévères, et pas représentatives des conditions industrielles, contrairement à celles utilisées dans ce travail.

En ce qui concerne l'acide propanoïque et le décanoate d'éthyle qui sont partiellement convertis par décarboxylation, ils inhibent clairement les réactions d'HDS. En effet, l'ajout de ces composés a provoqué une inhibition catalytique de l'ordre de 11°C .

Étant donné que les inhibitions sont observées uniquement pour les composés qui se décomposent par décarboxylation, cela nous laisse supposer que l'effet inhibiteur serait lié non pas directement à la présence de l'acide ou de l'ester mais à la présence des produits de réaction, CO et CO₂. Cette inhibition serait attribuée à la compétition entre les réactions de *water gaz shift* et de méthanation (Figure II.7) et les réactions d'HDS [Lee et al. 1991], et non à la présence des composés oxygénés eux-mêmes.

En plus des réactions d'HDS, les composés oxygénés peuvent aussi avoir un impact sur les réactions d'hydrodézotation [Furimsky et Massoth 2005; Girgis et Gates 1991] et d'hydrogénation des cycles aromatiques (HDC_A).

Les figures suivantes (Figure II.10 et Figure II.11) montrent l'impact de l'addition de chacun des composés oxygénés sur la conversion en hydrodézazotation et en hydrogénation du carbone aromatique, respectivement.

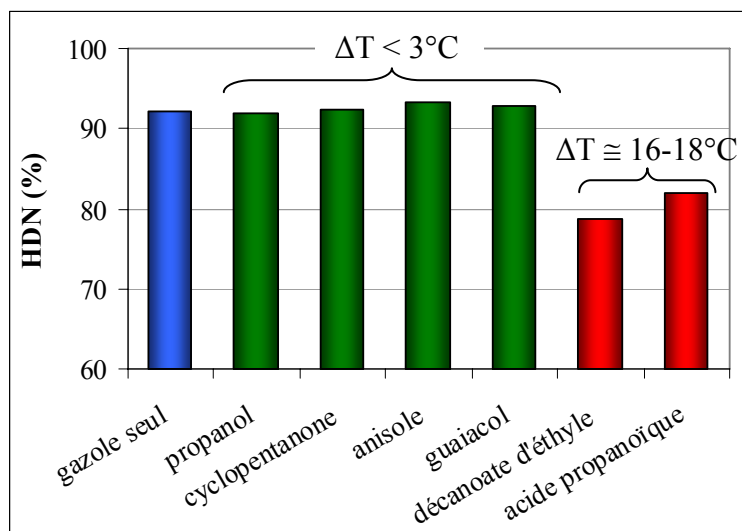


Figure II.10 – Impact des composés oxygénés sur la conversion en HDN à T=330 °C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹

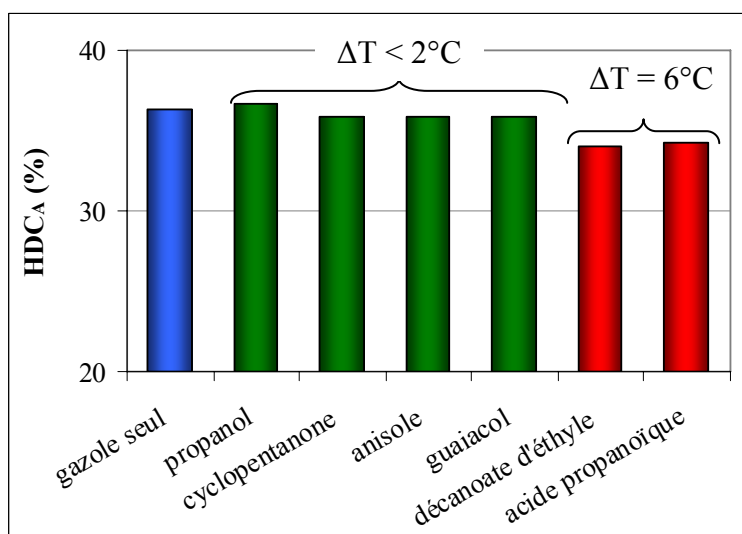


Figure II.11 – Impact des composés oxygénés sur la conversion en HDC_A à T=330 °C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹

Comme dans le cas de l'HDS, on peut remarquer une conversion sur l'azote plus faible en présence de l'acide propanoïque et du décanoate d'éthyle. La conversion en HDN est dans

les conditions opératoires de ce test d'environ 92% sans inhibition, et de 83% et 79% en présence d'acide propanoïque et de décanoate d'éthyle respectivement, ce qui représente des incréments thermiques de 17°C et 20%. En ce qui concerne la conversion en HDC_A , la conversion diminue de 36% vers 34%, ce qui représente des incréments thermiques de 7°C. Il est donc observé que en plus des réactions d'HDS, la présence de l'acide et de l'ester inhibe aussi les réactions d'HDN et de HDC_A .

Le Tableau II.11 synthétise les résultats obtenus.

Tableau II.11 – Comparaison de l'impact des différents composés oxygénés sur les réactions d'hydrotraitement

Additive oxygéné	Effet sur les réactions d'HDT			Formation de CO, CO ₂ et CH ₄ pendant l'HDO
	HDS	HDN	HDC_A	
2-propanol	0	0	0	non
Cyclopentanone	0	0	0	non
Anisole	0	0	0	non
Gaïacol	0	0	0	non
Décanoate d'éthyle	↘	↘	↘	oui
Acide propanoic	↘	↘	↘	oui

0 = pas d'inhibition trouvée ↘ = inhibition

Il a été vérifié que dans les conditions opératoires de ces tests, le 2-propanol, la cyclopentanone, l'anisole et le gaïacol n'ont pas d'influence sur les réactions d'HDS, HDN et HDC_A . Par contre, il a été observé que le décanoate d'éthyle et l'acide propanoïque, qui se transforment partiellement par décarboxylation (chapitre II.3.1), ont eu au contraire un effet inhibiteur. On peut donc supposer que cet effet inhibiteur serait lié aux réactions de *shift* et de méthanation du CO et du CO₂ formés. La validation de cette hypothèse sera effectuée à l'aide d'expériences complémentaires présentées dans le chapitre III.

Dans le sous-chapitre suivant, on exploitera de façon plus approfondie les résultats obtenus pour l'hydrotraitement de mélanges additivés avec le décanoate d'éthyle et l'acide

propanoïque, en se concentrant sur la conversion des composés soufrés les plus réfractaires que sont les composés dibenzothiophéniques.

II.3.3 Impact sur les réactions d'hydrodésulfuration des composés soufrés dibenzothiophéniques

Dans ce sous-chapitre, l'analyse plus approfondie des résultats obtenus sur les tests d'hydrotraitement de charges gazoles dopées avec de l'acide propanoïque et de le décanoate d'éthyle sera proposée, en ce concentrant plus particulièrement sur l'hydrodésulfuration des composés soufrés les plus réfractaires.

Il est bien connu que la famille des dibenzothiophènes contient les composés soufrés les plus réfractaires de la coupe gazole [Ho 2004; Mochida et Choi 2004; Chen et al. 2003; Froment et al. 1994]. La réactivité relative rapportée dans la littérature indique que la nature réfractaire augmente quand les substituants alkyles sont voisins de l'atome de soufre. En fonction de la position de ces substituants alkyles, il est possible de classer les dibenzothiophènes selon 3 classes de réactivité décroissante : les dibenzothiophènes, les 4-alkyldibenzothiophènes et les 4,6-dialkyldibenzothiophènes.

Les chromatogrammes de la charge gazole que nous avons utilisé et de deux effluents hydrotraités (Figure II.12) illustrent la nature réfractaire de ces types de composés, avec l'identification des composés suivants: 4-méthyl-dibenzothiophène (4-MeDBT), 4,6-diméthyl-dibenzothiophène (4,6-DiMeDBT), 4,6-diéthyl-dibenzothiophène (4,6-DiEtDBT), 4-méthyl,6-éthyl-dibenzothiophène (4-Me,6-EtDBT), 1,4,6-triméthyl-dibenzothiophène (1,4,6-TriMeDBT), 2,4,6-triméthyl-dibenzothiophène (2,4,6-TriMeDBT) et 3,4,6-triméthyl-dibenzothiophène (3,4,6-TriMeDBT).

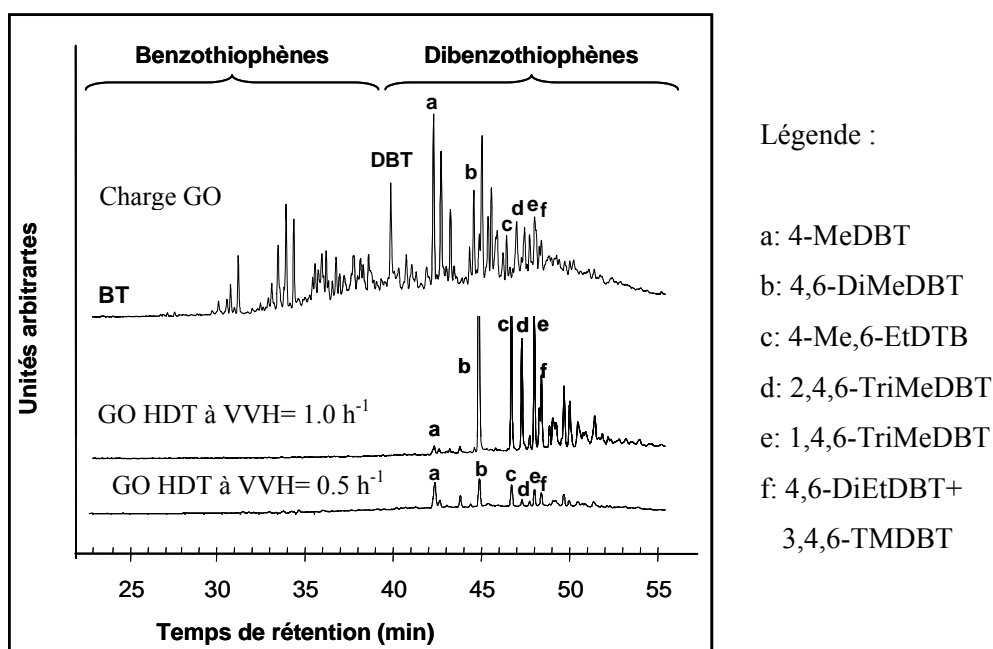


Figure II.12 – Analyse GC-SCD (détection Sievers) de la charge gazole avant et après hydrotraitement à $T=330^{\circ}\text{C}$, $P=5\text{ MPa}$, $\text{H}_2/\text{HC}=400\text{ l/l}$, $\text{VVH} = 1\text{ h}^{-1}$ et $\text{VVH}= 0.5\text{ h}^{-1}$.

D'après la littérature, deux voies d'HDS des alkyl-dibenzothiophènes doivent être prises en compte : l'hydrogénolyse directe de la molécule ou l'hydrogénation préalable d'un noyau aromatique avant la rupture de la liaison C-S (Figure II.13). L'importance relative de chaque voie dépend du nombre des substituants alkyls dans le DBT ainsi que de leur position [Houalla et al. 1980; Whitehurst et al. 1998; Froment et al. 1994; Ma et al. 1994; Macaud et al. 2000; Shafi et Hutchings 2000; Lopez-Garcia et al. 2003; Breysse et al. 2003; Chen et al. 2003; Ho 2004; Mochida et Choi 2004; Vrinat et al. 2005; Rabarihoela-Rakotovao et al. 2006; Egorova et Prins 2004; Bataille et al. 2000]. Les études sur le dibenzothiophène indiquent que la voie d'hydrogénolyse directe est favorisée. Par contre, pour le 4,6-diméthyl-dibenzothiophène, l'HDS se réalise préférentiellement par hydrogénation d'un cycle benzénique suivie de la scission de la liaison C-S. En ce qui concerne le 4-méthyl-dibenzothiophène, les deux voies sont présentes.

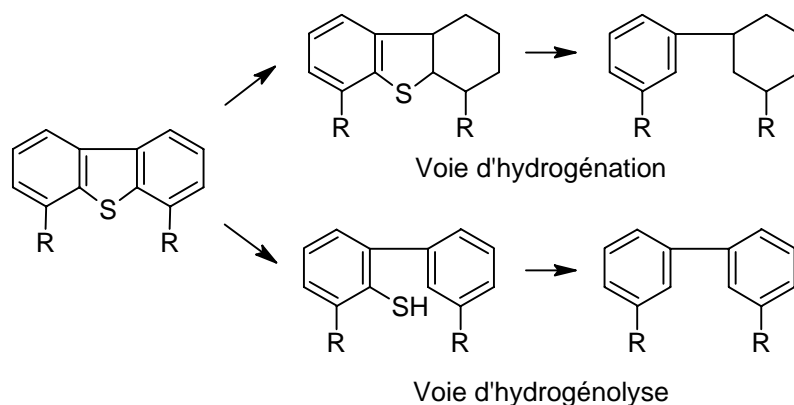


Figure II.13 – Schéma de conversion des alkyl-dibenzothiophènes [Whitehurst et al. 1998]

Les résultats obtenus par la spéciation soufre des effluents hydrotraités nous permettent d'analyser l'effet des composés oxygénés sur quelques composés soufrés dibenzothiophéniques et, en même temps, de vérifier si les effets inhibiteurs sont différents selon les deux voies de conversion présentées.

Dans le Tableau II.12 sont présentées les teneurs des composés suivants: 4-méthyl-dibenzothiophène (4-MeDBT), 4-éthyl-dibenzothiophène (4-EtDBT), 4-propyl-dibenzothiophène (4-PrDBT), 4,6-diméthyl-dibenzothiophène (4,6-DiMeDBT), 4-méthyl,6-éthyl-dibenzothiophène (4-Me,6-EtDBT), 1,4,6-triméthyl-dibenzothiophène (1,4,6-TriMeDBT), 2,4,6-triméthyl-dibenzothiophène (2,4,6-TriMeDBT), et ceci pour la condition opératoire suivante : $T=330^{\circ}\text{C}$, $P=5\text{ MPa}$, $VVH=1.0\text{h}^{-1}$.

Tableau II.12 – Résultats de la spéciation soufre (teneurs en ppm)

	Charge (ppm S)	Effluents hydrotraités (T=330°C, VVH=1h ⁻¹)		
		GO seul (ppm S)	GO + acide propanoïque (ppm S)	GO + décanoate d'éthyle (ppm S)
S total	13500	220	579	546
DBT	193.5	0.6	0.6	0.5
4-MeDBT	304.9	1.5	18.9	19.0
4-EtDBT	76.7	1.4	8.7	7.7
4-PrDBT	40.3	1.6	4.4	4.7
4,6-DiMeDBT	154.1	29.2	57.5	48.7
4-Me,6-EtDBT	72.6	16.5	28.9	29.7
1,4,6-TriMeDBT	121.7	13.8	28.2	33.0
2,4,6-TriMeDBT	163.1	13.9	35.3	40.3

Le calcul des constantes de premier ordre sera effectué par la suite, selon l'expression classique suivante :

$$\ln\left(\frac{S_0}{S}\right) = t_c k' \Leftrightarrow \ln\left(\frac{S_0}{S}\right) = \frac{k'}{VVH}$$

avec :

S_0 : concentration initiale du composé soufré (mol l⁻¹)

S : concentration finale du composé soufré (mol l⁻¹)

k' : constante de vitesse de premier ordre du composé soufré (h⁻¹)

t_c : temps de contact (h)

VVH : vitesse volumique horaire (h⁻¹)

Les constantes cinétiques apparentes obtenues pour l'HDS des différents composés sans présence de composé oxygéné (k'_{GO}), et en présence d'acide propanoïque (k'_{GO+ap}) et décanoate d'éthyle (k'_{GO+de}), ainsi que ces ratios entre les constantes obtenues avec et sans composé oxygéné (k'_{GO+ap}/k'_{GO} et k'_{GO+de}/k'_{GO}) sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.13 – Ratios entre les constantes cinétiques apparentes k' de désulfuration des composés soufrés réfractaires

	GO non additivé	GO + acide propanoïque		GO + décanoate d'éthyle	
	k'_{GO} (h^{-1})	k'_{GO+ap} (h^{-1})	k'_{GO+ap}/k'_{GO}	k'_{GO+de} (h^{-1})	k'_{GO+de}/k'_{GO}
4-MeDBT	5.3	2.8	0.53	2.8	0.52
4-EtDBT	4.0	2.2	0.54	2.7	0.66
4-PrDBT	3.2	2.2	0.69	2.2	0.67
4,6-DiMeDBT	1.7	1.0	0.59	1.2	0.69
4-Me,6-EtDBT	1.5	0.9	0.62	0.9	0.60
1,4,6-TriMeDBT	2.2	1.5	0.67	1.3	0.60
2,4,6-TriMeDBT	2.5	1.5	0.62	1.4	0.57

Les ratios entre les constantes cinétiques obtenues sont tous d'environ 0.6. Il est vérifié que l'inhibition est similaire pour les composés de type 4-dibenzothiophènes et 4,6-dibenzothiophènes. Auquel cas, il n'existe pas de différences marquées d'inhibition entre les voies d'hydrogénolyse directe et d'hydrogénation préalable.

II.4 Conclusions

Il a été vérifié que dans les conditions opératoires étudiées, le 2-propanol et la cyclopentanone, qui se décomposent finalement tous deux par déshydratation ainsi que l'anisole et le gäiacol qui se décomposent via la formation de phénol intermédiaire avec formation d'eau, n'ont pas d'influence sur les réactions d'hydrodésulfuration. Il a aussi été observé que la présence de décanoate d'éthyle et d'acide propanoïque ont eu, au contraire, un effet inhibiteur sur les réactions d'hydrotraitement. Ces composés se décomposent avec formation de CO et/ou de CO₂, mais aussi de méthane. Cet effet inhibiteur serait donc dû à une compétition entre les réactions de shift et de méthanation du CO et du CO₂ formés et les réactions d'hydrotraitement.

Concernant l'effet inhibiteur sur l'HDS des composés dibenzothiophéniques, aucune différence d'inhibition selon les voies d'hydrogénolyse directe et d'hydrogénation n'a été trouvée.

Les résultats de l'étude sur l'impact du CO et du CO₂ sur les réactions d'hydrotraitement d'un gazole permettront de confirmer ces observations dans le chapitre suivant.