
ÉTUDE DE L'IMPACT DU CO ET DU CO₂ SUR L'HYDROTRAITMENT D'UN GAZOLE

III. Étude de l'impact du CO et du CO₂ sur l'hydrotraitement d'un gazole

Lors de l'opération d'hydrotraitement sur un catalyseur sulfure CoMo/Al₂O₃, la conversion de certains composés oxygénés peut conduire à la formation de CO et/ou de CO₂. Les résultats obtenus lors de l'hydrotraitement de gazole additivé avec des composés modèles (chapitre II) ont montré que les inhibitions observées en présence de esters et acides carboxyliques seraient à priori liées à la présence de CO et de CO₂ comme produits de réaction. Pour cette raison, il a été considéré comme indispensable d'étudier l'influence du CO ou du CO₂ seul sur l'hydrotraitement du gazole de manière à distinguer l'impact propre des composés oxygénés de celui de leurs produits de réaction.

III.1 Partie expérimentale

III.1.1 L'unité pilote

L'unité pilote utilisée ainsi que la procédure expérimentale des tests d'hydrotraitement sont décrites dans la section II.2. L'unité a cependant été soumise à une modification de façon à permettre l'ajout de gaz via une bouteille sous pression.

III.1.2 Charges

Pour permettre les expérimentations à faible débit de CO et de CO₂, ces deux composés ont été dilués dans de l'hydrogène via des bouteilles de gaz comprimé. La composition de ces bouteilles est présentée dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 – Bouteilles de CO + H₂ et de CO₂ + H₂

Bouteilles	Composition (%vol.)	Fournisseur	Référence	Type de bouteille	P (bar)
1	5% CO + 95% H ₂	Airliquide	mélange Crystal	B20	150
2	5% CO ₂ + 95% H ₂	Airliquide	mélange Crystal	B50	150

La charge gazole est la même que celle utilisée dans les tests précédents. Les caractéristiques du gazole ont été présentées dans la section II.2.4.

III.1.3 Conditions opératoires

De façon à étudier l'effet de concentration du CO sur les réactions d'HDT, la condition opératoire la moins sévère parmi celles réalisées dans les tests précédents (section II.2.3) a été choisie : T=330°C, P=5 MPa, VVH=1.0 h⁻¹ et H₂/HC=400l/l. Le Tableau III.2 présente les différentes concentrations de CO testées lorsqu'elles sont exprimées en % massique d'oxygène par rapport à la charge gazole.

Tableau III.2 – Conditions opératoires des tests d'hydrotraitement avec du CO

	Température (°C)	Pression (MPa)	VVH (l _{charge} /l _{cata} /h)	H ₂ /HC _{sortie} (l _{H2} /l _{charge})	Concentration d'oxygène sous forme de CO (%pds) *	Flux molaire de CO entrée (mmol/h)
1	330	5	1.0	400	0	0
2	330	5	1.0	400	0.03	0.8
3	330	5	1.0	400	0.05	1.4
4	330	5	1.0	400	0.1	2.7
5	330	5	1.0	400	0.2	5.3
6	330	5	1.0	400	0.3	8.0
7	330	5	1.0	400	0.5	13.4

* % massique d'oxygène par rapport à la charge gazole

De manière similaire, l'effet de concentration du CO₂ sur les réactions d'HDT a été étudié de manière identique. Le Tableau III.3 présente les différentes concentrations de CO₂, exprimées en % massique d'oxygène par rapport à la charge gazole.

Tableau III.3 – Conditions opératoires des tests d'hydrotraitement avec du CO₂

	Température (°C)	Pression (MPa)	VVH ($I_{\text{charge}}/I_{\text{cata}}/h$)	H ₂ /HC _{sortie} ($I_{\text{H}_2}/I_{\text{charge}}$)	Concentration d'oxygène sous forme de CO ₂ (%pds) *	Flux molaire de CO ₂ entrée (mmol/h)
1	330	5	1.0	400	-	0
2	330	5	1.0	400	0.05	1.4
3	330	5	1.0	400	0.1	2.7
4	330	5	1.0	400	0.2	5.3
5	330	5	1.0	400	0.3	8.0
6	330	5	1.0	400	0.5	13.4

* % massique d'oxygène par rapport à la charge gazole

En plus des variations de concentration en CO et CO₂ dans les gaz, une variation de VVH a aussi été effectuée, pour une concentration fixée en CO. Le Tableau III.4 présente les conditions opératoires de cette étude de variation de VVH.

Tableau III.4 – Conditions opératoires des tests d'hydrotraitement avec du CO

	Température (°C)	Pression (MPa)	VVH ($I_{\text{charge}}/I_{\text{cata}}/h$)	H ₂ /HC _{sortie} ($I_{\text{H}_2}/I_{\text{charge}}$)	Concentration d'oxygène sous forme de CO (%pds) *	Flux molaire de CO entrée (mmol/h)
1	330	5	0.5	400	0.1	1.3
2	330	5	0.75	400	0.1	2.0
3	330	5	1.0	400	0.1	2.7

* % massique d'oxygène par rapport à la charge gazole

III.2 Résultats expérimentaux

Les résultats bruts et les bilans molaires complets sont présentés en annexe (annexes B et E). Les résultats concernant la conversion du CO et CO₂ par les réactions de *shift* et de méthanation ainsi que leur impact sur l'hydrodésulfuration, l'hydrodézotation et l'hydrogénation des aromatiques sont résumés dans ce chapitre.

III.2.1 Réactions de *water gas-shift* et de méthanation

Au chapitre précédent, les résultats des expériences d'hydrotraitement du gazole avec de l'acide propanoïque et du décanoate d'éthyle ont montré la formation de dioxyde de carbone, de monoxyde de carbone et de méthane, ce qui suggère l'existence potentielle de réactions de *water gas shift* et de méthanation. En additionnant directement du CO ou du CO₂ à l'hydrogène en entrée, il est possible de vérifier expérimentalement l'existence de ces réactions dans ce système et leur impact sur le catalyseur.

En effet, en ajoutant du CO, la formation de CO₂ a été vérifiée (tableaux III.5 et III.6) et vice-versa ce qui confirme l'occurrence des réactions de *water gas shift*. Dans les deux cas, la formation de méthane (en plus de celle correspondante au craquage du gazole) a aussi été prouvée confirmant l'existence des réactions de méthanation.

Tableau III.5 – Flux molaires de CO, CO₂ et CH₄ pour les tests avec addition de CO

	Concentration d'oxygène sous forme de CO (%pds)	Flux molaire de CO _{entrée} (mmol/h)	Flux molaires _{sortie} (mmol/h)		
			CO	CO ₂	CH ₄
1	0	0	0	0	0.17
2	0.03	0.8	*	*	0.79
3	0.05	1.4	0.22	0.01	1.14
4	0.1	2.7	0.66	0.03	2.01
5	0.2	5.3	1.58	0.11	3.47
6	0.3	8.0	3.17	0.29	5.34
7	0.5	13.4	**	0.76	8.15

* valeur en dessous de la limite de détection; ** pas d'analyse CO disponible au moment du test

Tableau III.6 – Flux molaires de CO, CO₂ et CH₄ pour les tests avec addition de CO₂

	Concentration d'oxygène sous forme de CO ₂ (%pds)	Flux molaire de CO ₂ entrée (mmol/h)	Flux molaires sortie (mmol/h)		
			CO	CO ₂	CH ₄
1	0	0	0	0	0.17
2	0.05	0.7	*	*	0.74
3	0.1	1.3	0.17	0.05	1.07
4	0.2	2.7	0.34	0.07	1.97
5	0.3	4.0	0.66	0.13	3.06
6	0.5	6.7	1.43	0.53	4.06

* valeur en dessous de la limite de détection

Tableau III.7 – Flux molaires de CO, CO₂ et CH₄ pour les tests avec addition de CO à différentes VVH

	VVH (I _{charge} /I _{cata} /h)	Flux molaire de CO entrée (mmol/h)	Flux molaires sortie (mmol/h)		
			CO	CO ₂	CH ₄
1	0.5	1.3	0.14	0.01	1.23
2	0.75	2.0	0.38	0.02	1.64
3	1.0	2.7	0.66	0.03	2.09

Le Tableau III.8 présente la conversion en CO et les rendements en CO₂ et CH₄, dans le cas avec addition initiale de CO. Les définitions des grandeurs du tableau sont les suivantes :

$$\text{Conversion CO (\%mol)} = \frac{F_{CO\text{sortie}} - F_{CO\text{entrée}}}{F_{CO\text{entrée}}} \times 100$$

$$\text{Rendement CO}_2 (\%mol) = \frac{F_{CO_2\text{sortie}}}{F_{CO\text{entrée}}} \times 100$$

$$\text{Rendement CH}_4 (\%mol) = \frac{F_{CH_4\text{sortie}}}{F_{CO\text{entrée}}} \times 100 = \frac{F_{CO\text{entrée}} - F_{CO\text{sortie}} - F_{CO_2\text{sortie}}}{F_{CO\text{entrée}}} \times 100$$

où F_isortie est le flux molaire horaire de CO, CO₂ ou CH₄ en sortie, et F_{CO}entrée est le flux molaire horaire de CO en entrée. Le flux molaire en CH₄ en sortie a été calculé par bilan

carbone : $F_{CH_4\text{ sortie}} = F_{CO\text{ entrée}} - F_{CO\text{ sortie}} - F_{CO_2\text{ sortie}}$. En effet, la valeur calculée directement à partir des analyses gaz présente une incertitude élevée à cause du CH₄ qui provient du craquage du gazole.

Tableau III.8 – Conversion de CO et rendements en CO₂ et CH₄ pour les tests avec addition de CO (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

	Concentration d'oxygène sous forme de CO (%pds)	Flux molaire de CO entrée (mmol/h)	Conversion (%mol)	Rendements (%mol)	
			CO	CO ₂	CH ₄
2	0.03	0.8	*	*	100.0
3	0.05	1.4	83.5	0.7	82.8
4	0.1	2.7	75.6	1.2	74.1
5	0.2	5.3	70.7	2.1	68.3
6	0.3	8.0	60.4	3.6	57.0
7	0.5	13.4	**	5.7	**

* valeur en dessous de la limite de détection ; ** pas d'analyse CO disponible au moment du test

Le Tableau III.9 présente la conversion en CO₂ et les rendements en CO et CH₄, dans le cas avec addition initiale de CO₂. Les définitions sont alors les suivantes :

$$\text{Conversion CO}_2 (\% \text{mol}) = \frac{F_{CO_2\text{ sortie}} - F_{CO_2\text{ entrée}}}{F_{CO_2\text{ entrée}}} \times 100$$

$$\text{Rendement CO} (\% \text{mol}) = \frac{F_{CO\text{ sortie}}}{F_{CO_2\text{ entrée}}} \times 100$$

$$\text{Rendement CH}_4 (\% \text{mol}) = \frac{F_{CH_4\text{ sortie}}}{F_{CO_2\text{ entrée}}} \times 100 = \frac{F_{CO_2\text{ entrée}} - F_{CO\text{ sortie}} - F_{CO_2\text{ sortie}}}{F_{CO_2\text{ entrée}}} \times 100$$

où $F_{i\text{ sortie}}$ est le flux molaire horaire de CO, CO₂ ou CH₄ en sortie, et $F_{CO_2\text{ entrée}}$ est le flux molaire horaire de CO₂ en entrée. Le flux molaire en CH₄ en sortie a été calculé par bilan au carbone : $F_{CH_4\text{ sortie}} = F_{CO_2\text{ entrée}} - F_{CO\text{ sortie}} - F_{CO_2\text{ sortie}}$ comme dans le cas précédent.

Tableau III.9 – Conversion de CO₂ et rendements en CO et CH₄ pour les tests avec addition de CO₂ (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

	Concentration d'oxygène sous forme de CO ₂ (%pds)	Flux molaire de CO ₂ (mmol/h)	Conversion (%mol)	Rendements (%mol)	
			CO ₂	CO	CH ₄
2	0.05	0.7	*	*	100.0
3	0.1	1.4	95.8	10.8	82.0
4	0.2	2.7	97.4	12.8	84.6
5	0.3	4.0	96.8	16.3	80.5
6	0.5	6.7	92.1	21.3	70.8

* valeur en dessous de la limite de détection

Les Figures III.1 et III.2 présentent les conversions en CO et CO₂ et les rendements en CO₂ et CH₄ ou CO et CH₄ respectivement, en fonction des flux molaires. Dans ces figures, il est possible d'observer qu'en additivant du CO ou du CO₂, les rendements en CH₄ sont quasiment équivalents.

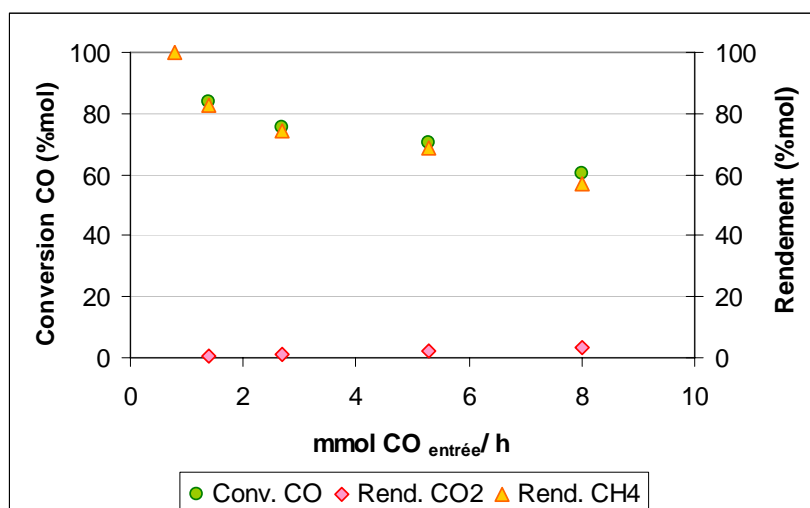


Figure III.1 – Conversion de CO et rendements en CO₂ et CH₄ en fonction du CO ajouté (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

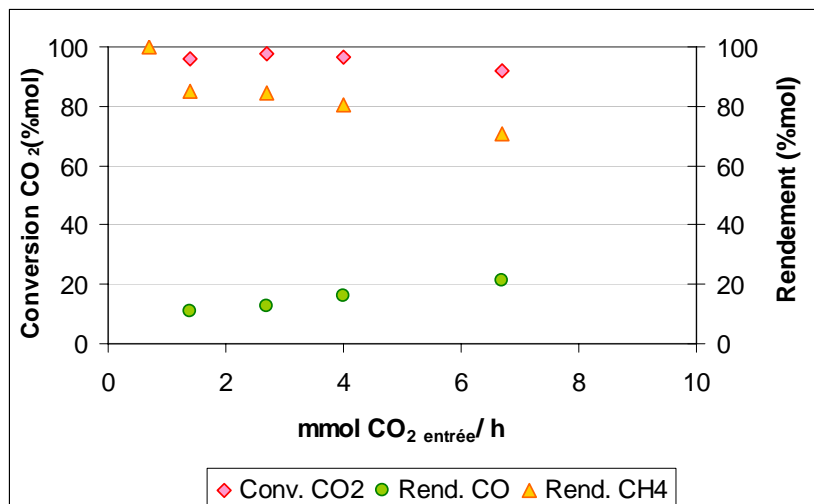
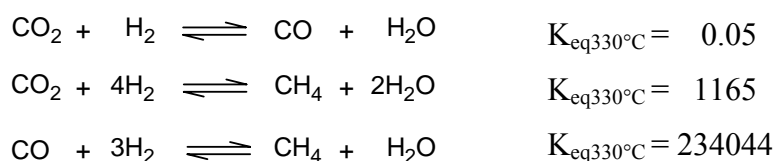


Figure III.2 – Conversion de CO₂ et rendements en CO et CH₄ en fonction du CO₂ ajouté (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

D'après les figures III.1 et III.2, le rendement en méthane diminue avec la quantité de CO ou de CO₂ injectées. Ceci peut être expliqué par l'eau formée par les réactions de méthanation qui intervient avec un léger déplacement de l'équilibre dans le sens inverse à la formation de méthane.

Les constantes d'équilibre à 330°C des trois réactions impliquées ont été calculées à partir des énergies de Gibbs de réaction (calculs présentés en annexe H):



En considérant ces trois réactions, l'équilibre thermodynamique est fortement déplacé vers le CH₄, puisque la constante d'équilibre de méthanation du CO est très élevée. Dans ce cas là, le CO et le CO₂ seraient convertis à 100% en CH₄. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que les conversions du CO et du CO₂ en méthane ne sont pas totales. La formation de méthane est donc sous contrôle cinétique dans notre cas.

Des calculs d'équilibre thermodynamique la réaction de *water gas shift* ont été effectués par simulation sur le logiciel Pro II en considérant juste l'équilibre de cette dernière (résultats

présentés en annexe I). Le ratio CO sur CO₂ obtenu sur ces simulations d'équilibre est comparé sur les figures III.3 et III.4 à celui obtenu expérimentalement.

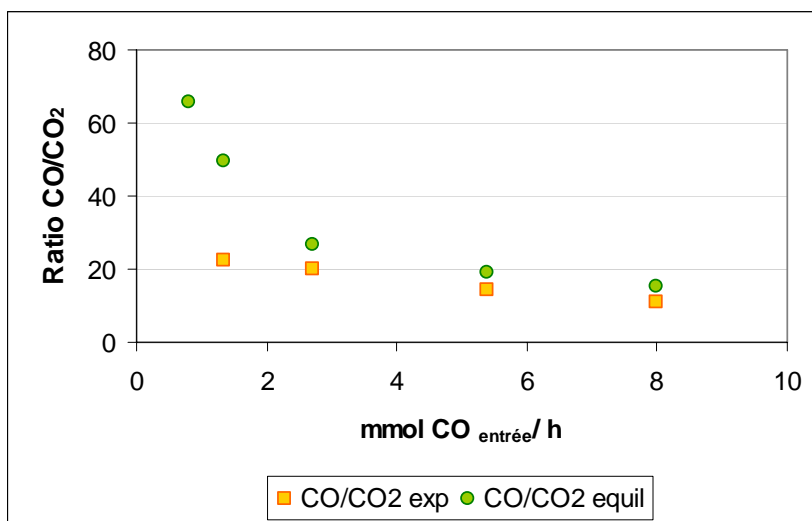


Figure III.3 – Comparaison entre les ratios CO/CO₂ obtenus expérimentalement et les ratios à l'équilibre thermodynamique de la réaction de *water gas shift*, en fonction du CO ajouté (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

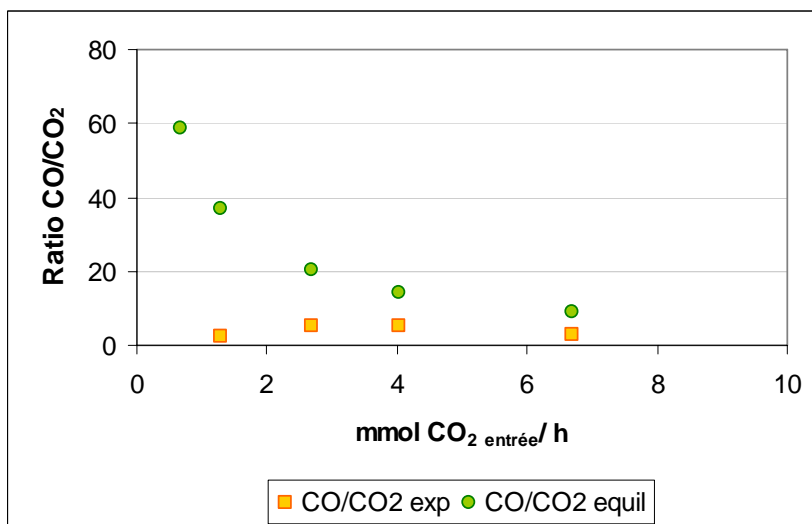


Figure III.4 – Comparaison entre les ratios CO/CO₂ obtenus expérimentalement et les ratios à l'équilibre thermodynamique de la réaction de *water gas shift*, en fonction du CO₂ ajouté (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

On observe que la réaction de *water gaz shift* s'approche de l'équilibre thermodynamique pour des concentrations de CO et CO₂ plus élevées. La variation du ratio

CO sur CO₂ avec la concentration croissante de CO ou CO₂ injectée est expliquée par l'intervention de l'eau formée lors des réactions de shift et méthanation (et qui a été prise en compte dans les calculs d'équilibre) et qui déplace l'équilibre vers le CO₂.

III.2.2 Impact du CO et du CO₂ sur les conversions globales en hydrodésulfuration, hydrodéazotation et hydrogénation des cycles aromatiques

Dans cette section, nous concentrerons notre attention sur l'impact du CO et du CO₂ 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 (annexe B) ont été traités de façon à tenir compte des écarts de conditions opératoires entre les différents points, notamment de la pression partielle d'hydrogène, de la température et de la vitesse volumique horaire. Ce traitement est expliqué en annexe G.

Les valeurs corrigées ainsi que les conversions correspondantes (définition des conversions présentée dans la section II.3.2) sont présentées dans les tableaux suivants (Tableau III.10 et Tableau III.11).

Tableau III.10 – Influence de l'addition de CO à différentes concentrations sur les réactions d'HDT (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

	Concentration d'oxygène sous forme de CO (%pds)	S (ppm)	HDS (%)	N (ppm)	HDN (%)	C_A (%pds)	HDC_A (%)
1	0	229	98.3	7	94.5	10.6	36.1
2	0.03	347	97.4	15	88.6	10.9	34.3
3	0.05	403	97.0	16	87.2	10.9	34.6
4	0.1	551	95.9	21	83.7	11.1	32.9
5	0.2	770	94.3	26	79.6	11.3	31.9
6	0.3	909	93.3	29	77.3	11.4	31.3
7	0.5	1063	92.1	29	77.2	11.3	31.7

Tableau III.11 – Influence de l'addition de CO₂ à différentes concentrations sur les réactions d'HDT (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h-1)

	Concentration d'oxygène sous forme de CO₂ (%pds)	S (ppm)	HDS (%)	N (ppm)	HDN (%)	C_A (%pds)	HDC_A (%)
1	0	213	98.4	8	93.6	10.4	37.5
2	0.05	298	97.8	14	89.1	10.7	35.3
3	0.1	413	96.9	18	85.4	11.1	33.1
4	0.2	500	96.3	19	84.7	11.1	32.9
5	0.3	642	95.2	23	81.6	11.2	32.4
6	0.5	848	93.7	26	79.3	11.1	33.0

Tableau III.12 – Influence de l'addition de CO à différentes VVH sur les réactions d'HDT (T=330°C, P=5 MPa)

	Concentration d'oxygène sous forme de CO (%pds)	VVH (l_{charge}/l_{cata}/h)	S (ppm)	HDS (%)	N (ppm)	HDN (%)	C_A (%pds)	HDC_A (%)
1	0.1	0.5	69	99.5	1.5	98.8	9.4	43.4
2	0.1	0.75	264	98.0	10.7	91.6	10.6	36.1
3	0.1	1.0	551	95.9	21	83.7	11.1	32.9

Les inhibitions retrouvées peuvent être exprimés sous forme d'incrément thermique (ΔT), notion qui a été expliquée dans la section II.3.2, et dont les calculs sont présentés en annexe G. Les incréments thermiques correspondants aux inhibitions provoquées par l'addition de CO ou de CO₂ pendant l'hydrotraitement du gazole présentées sur les tableaux III.10 et III.11 sont résumés dans les tableaux suivants.

Tableau III.13 – Incréments thermiques provoqués par l'addition de CO à différentes concentrations sur les réactions d'HDT (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

	Concentration d'oxygène sous forme de CO (%pds)	ΔT_{HDS} (°C)	ΔT_{HDN} (°C)	ΔT_{HDCA} (°C)
2	0.03	2	6	5
3	0.05	5	9	5
4	0.1	7	14	10
5	0.2	11	20	13
6	0.3	19	23	15
7	0.5	22	23	14

Tableau III.14 – Incréments thermiques provoqués par l'addition de CO₂ à différentes concentrations sur les réactions d'HDT (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

	Concentration d'oxygène sous forme de CO₂ (%pds)	ΔT_{HDS} (°C)	ΔT_{HDN} (°C)	ΔT_{HDCA} (°C)
2	0.05	3	6	3
3	0.1	7	11	10
4	0.2	10	12	10
5	0.3	13	17	12
6	0.5	18	20	10

Les conversions obtenues pour les différentes concentrations de CO et CO₂ en entrée sont comparées dans les trois figures suivantes :

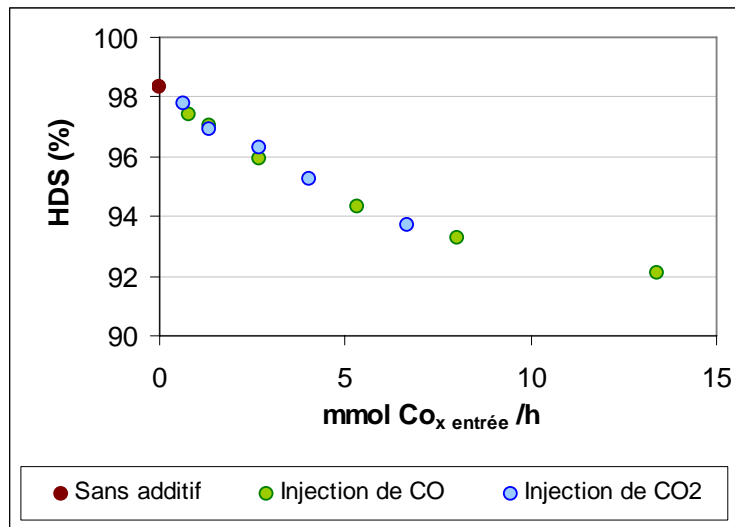


Figure III.5 – Impact du CO et du CO₂ sur la conversion en HDS (T=330 °C, P=5 MPa, VVH= 1h⁻¹)

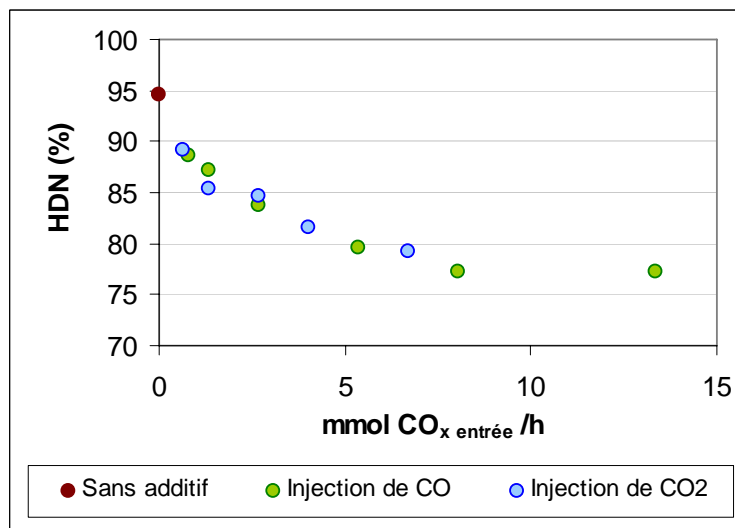


Figure III.6 – Impact du CO et du CO₂ sur la conversion en HDN (T=330 °C, P=5 MPa, VVH= 1h⁻¹)

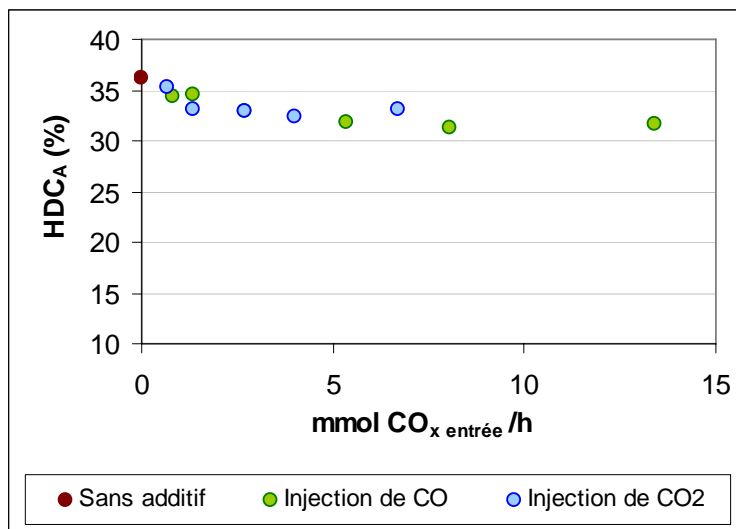


Figure III.7 – Impact du CO et du CO₂ sur la conversion en HDC_A (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

L'effet inhibiteur sur les réactions d'HDS, HDN et HDC_A provoqué par la présence de CO et de CO₂ est démontré. On peut remarquer que le même effet est observé que cela soit en ajoutant du CO ou en ajoutant du CO₂, ce qui était prévisible étant donné les résultats présentés dans la section précédente. Pour la même quantité molaire de CO ou de CO₂ injecté, le même effet est observé, puisque ces espèces vont réagir par réaction de WGS et de méthanation entraînant des distributions de CO-CO₂-CH₄ similaires (chapitre III.2.1).

Dans le paragraphe suivant, ces résultats seront comparés avec ceux obtenus avec l'addition des composés oxygénés qui se décomposent par décarboxylation.

III.2.3 Comparaison avec les résultats obtenus sur des composés oxygénés modèles

Dans la section II, concernant l'étude de l'impact de la présence de composés oxygénés de différentes fonctions chimiques oxygénées, il a été observé que parmi les composés étudiés, seuls l'acide et l'ester avaient provoqué des inhibitions des réactions d'HDT. Il a été suggéré que cette inhibition serait due au CO et au CO₂ formés pendant la conversion de ce type de composés, avec une sélectivité molaire de 30 à 40% pour la voie de décarboxylation, contre 60 à 70% pour la voie de hydrogénation/hydrogénolyse. Pour vérifier la validité de cette hypothèse, une étude de l'impact de la présence de CO et de CO₂ a été effectuée à

différentes concentrations. Ces dernières sont proches des concentrations obtenues lors des expériences avec addition d'acide propanoïque et de décanoate d'éthyle. Les résultats obtenus dans ces deux parties de l'étude vont maintenant être comparés.

Les conversions en HDS (Figure III.8), HDN (Figure III.9) et HDC_A (Figure III.10) obtenues pour différentes concentrations de CO et de CO₂ en entrée sont comparées dans les figures suivantes avec les conversions obtenues en additionnant du décanoate d'éthyle et de l'acide propanoïque. Afin de simplifier le formalisme des graphiques, il a été choisi de présenter ces comparaisons par rapport à la quantité de CO+CO₂+CH₄ formée lors de l'hydrotraitement du gazole additivé de l'acide propanoïque et du décanoate d'éthyle.

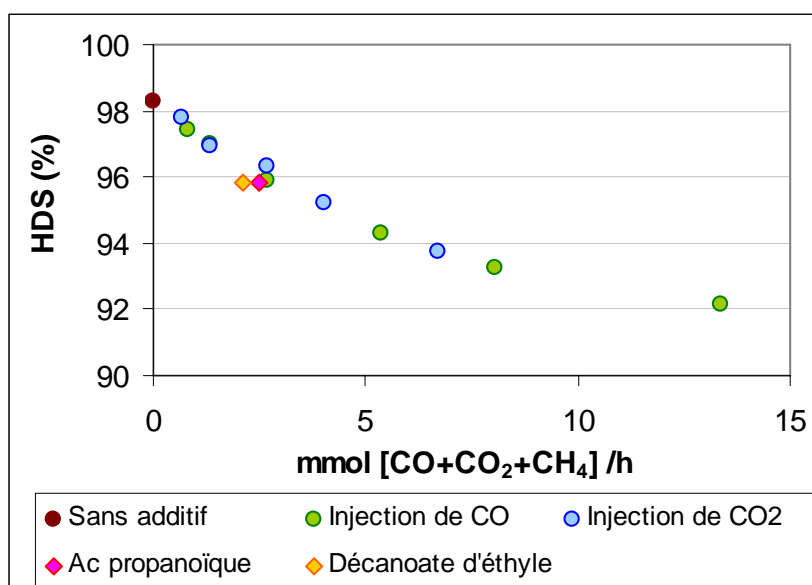


Figure III.8 – Impact du CO et CO₂ vs. impact décanoate d'éthyle et acide propanoïque sur la conversion en HDS

Il est trouvé (Figure III.8) que l'inhibition des réactions d'HDS causée par l'ajout de 0.5% poids d'oxygène dans le gazole sous forme d'acide propanoïque (1.16% pds en composé, soit 6.7 mmol/h) et le décanoate d'éthyle (3.13% pds en composé soit 6.7 mmol/h) est équivalente à l'inhibition des réactions d'HDS due à l'ajout de 2.7 mmol/h de CO ou de CO₂. Il avait été trouvé que l'hydrodéoxygénation de l'acide propanoïque se faisait avec une sélectivité molaire de 42% par la voie de décarboxylation (section II.3.1), ce qui correspond à

un flux molaire de 2.8 mmol/h de CO₂ formé qui est converti ensuite par les réaction de shift et de méthanation en CO et CH₄.

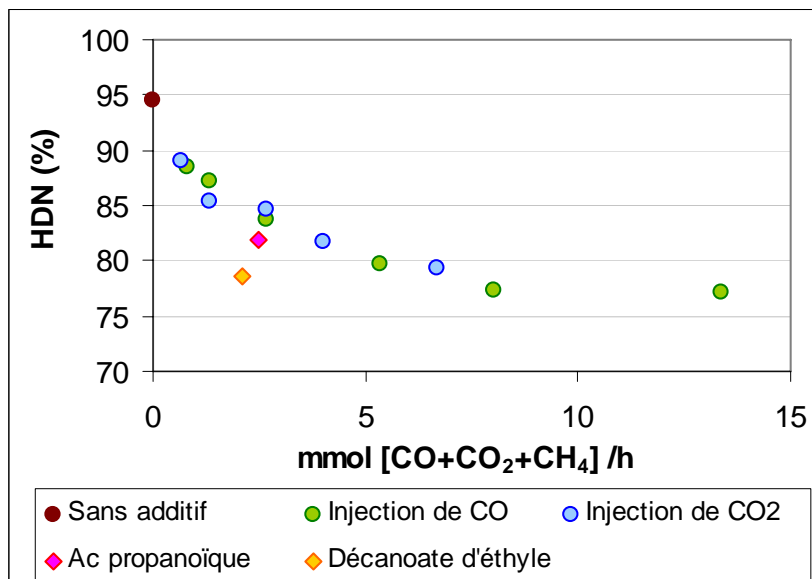


Figure III.9 – Impact du CO et CO₂ vs. impact décanoate d'éthyle et acide propanoïque sur la conversion en HDN

Soulignons ici (Figure III.9) que les conversions en hydrodézotation présentées pour l'hydrotraitement du gazole en présence d'acide propanoïque et de décanoate d'éthyle (Tableau II.8) sont équivalentes à celles correspondant à l'injection de 2.7 mmol/h de CO et CO₂ (Tableaux III.10 et III.11), compte tenu des incertitudes de la mesure de la teneur en azote dans les effluents (± 4 ppm).

Pour l'inhibition des réactions d'hydrodézotation (Figure III.9) et d'hydrogénation des carbones aromatiques (Figure III.10), le même constat que pour les réactions d'HDS peut être fait : l'ajout de CO₂, CO, acide ou ester dans les quantités cités précédemment entraîne les mêmes inhibitions.

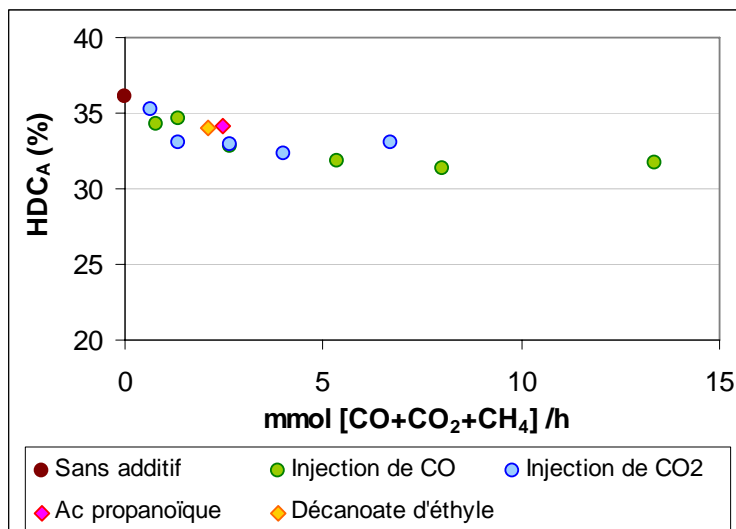


Figure III.10 – Impact du CO et CO₂ vs. impact décanoate d'éthyle et acide propanoïque sur la conversion en HDC_A

Les résultats sont en accord avec l'hypothèse que l'inhibition des réactions d'HDT du gazole en présence des molécules oxygénées modèles trouvée dans le chapitre II n'est pas due directement à la compétition d'adsorption par l'acide et l'ester mais à la formation de CO et de CO₂, qui sont convertis sur les sites catalytiques de façon compétitive avec les molécules soufrées et consomment une partie de l'H₂ activé sur le catalyseur pour former du méthane. Ces résultats seront traduits sous la forme d'un modèle cinétique dans le chapitre III.3.

III.2.4 Conclusions

Les expériences d'hydrotraitement avec addition de CO et de CO₂ ont permis de vérifier l'existence de réactions compétitives de *water gas shift* et de méthanation dans le milieu réactionnel et de démontrer l'effet inhibiteur de ces composés sur les réactions d'HDT.

En plus, les résultats sont en accord avec l'hypothèse proposée dans le chapitre II consistant à dire que les inhibitions observées en présence de l'acide et de l'ester sont dues aux produits de réaction et non aux composés oxygénés eux-mêmes.

Ces phénomènes de compétition peuvent alors être traduits sous la forme d'un modèle qui sera présenté dans la suite de ce chapitre.

III.3 Modélisation cinétique

Les effets de la présence des biohuiles sur les réactions d'HDS, HDN et HDC_A sont attribués à l'inhibition des réactions d'HDT par les composés impliqués dans les réactions de *water gas shift* et de méthanation et qui proviennent de la voie de décarboxylation des réactions d'HDO des esters et des acides carboxyliques.

Ces inhibitions peuvent alors être traduites sous la forme d'un modèle cinétique associé à une adsorption compétitive de type Langmuir-Hinshelwood. On considère alors qu'il n'existent pas de limitations diffusionnelles de l'H₂ entre la phase gaz et la phase liquide et que les phénomènes d'adsorption-désorption sont à l'équilibre.

III.3.1 Description du modèle

Le modèle cinétique développé et qui sera exposé par la suite décrit l'impact des réactions de *water gas shift* et de méthanation provoquées par la présence du CO₂ formé par décarboxylation, sur les réactions d'HDS et HDN.

L'inhibition de la réaction d'HDS d'un composé soufré modèle, le thiophène, par les composés impliqués dans la réaction de *water gas shift* a été étudié par Lee [Lee et al. 1991]. Dans son modèle, des phénomènes de compétition d'adsorption de type Langmuir-Hinshelwood sont pris en compte avec adsorption entre le CO₂, le CO, l'eau et le composé soufré. Dans ce travail, ce modèle a été adapté et complété.

Les équations cinétiques proposées prennent alors en compte les hypothèses suivantes :

- Afin de décrire les adsorptions compétitives, le modèle cinétique fait appel à un formalisme de type Langmuir-Hinshelwood [Froment et Bischoff 1990; Levenspiel 1999; Figueiredo et Râmoa Ribeiro 1989], c'est-à-dire que :
 - la probabilité qu'une molécule soit adsorbée sur un site est indépendante des sites adjacents
 - la vitesse de désorption dépend uniquement de la fraction de surface occupée

- les espèces sont adsorbées à la surface du catalyseur sous forme d'une monocouche
- Pour toutes les espèces, les phénomènes d'adsorption-désorption sont à l'équilibre
- Il n'y a pas de distinction entre les sites catalytiques d'hydrogénation et d'hydrogénolyse
- Les réactions de conversion d'HDS et d'HDN sont irréversibles

La concentration d'hydrogène dans la phase liquide est considérée comme constante le long du réacteur à cause de sa présence en large excès et du fait que la pression et la température restent quasi-constantes tout au long du réacteur. On considère aussi qu'il n'y a pas de limitations diffusionnelles entre la phase gaz et la phase liquide. L'hydrogène est donc intégré dans les constantes cinétiques k_{app} .

Les équations des vitesses des réactions d'HDS et d'HDN sont donc les suivantes :

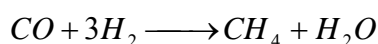
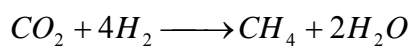
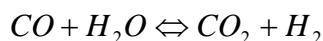
$$r_{HDS} = -k_{app S} C_S^{n_S}$$

$$r_{HDN} = -k_{app N} C_N^{n_N}$$

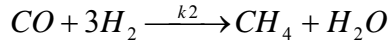
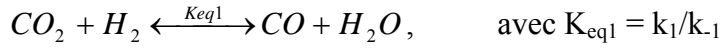
$$k_{app_i} = \frac{k_i'}{1 + \sum b_j C_j + b_{CO} C_{CO} + b_{CO_2} C_{CO_2} + b_{H_2O} C_{H_2O}} \cong \frac{k_i'}{A + b_{CO} C_{CO} + b_{CO_2} C_{CO_2}}$$

Le terme $\sum b_j C_j$, qui correspond à l'adsorption des composés du gazole, de l'H₂S, de l'NH₃ et de l'H₂, a été considéré comme constant, de façon à permettre le calcul des paramètres de l'équation avec les résultats disponibles. N'ayant pas observé d'effet inhibiteur de l'H₂O dans les expériences sur des molécules modèles, le terme $b_{H_2O} C_{H_2O}$ a été considéré comme négligeable.

Les trois réactions de *water gas shift* et de méthanation ne sont pas indépendantes et peuvent donc être réduites à deux par combinaison linéaire :



Le système de conversion CO-CO₂-CH₄-H₂O peut donc être décrit par les équations suivantes :



Les équations des vitesses des réactions de formation et de consommation du CO, CO₂, CH₄ et H₂O sont alors les suivantes :

$$r_{CO} = -k_2 C_{H_2}^3 C_{CO} - k_{-1} C_{CO} C_{H_2O} + k_1 C_{H_2} C_{CO_2} \cong -k_2' C_{CO} - k_{-1} C_{CO} C_{H_2O} + k_1' C_{CO_2}$$

$$r_{CH_4} = k_2 C_{H_2} C_{CO} \cong k_2' C_{CO}$$

$$r_{CO_2} = k_{-1} C_{CO} C_{H_2O} - k_1 C_{H_2} C_{CO_2} \cong k_{-1} C_{CO} C_{H_2O} - k_1' C_{CO_2}$$

$$r_{H_2O} = k_2 C_{H_2}^3 C_{CO} - k_{-1} C_{CO} C_{H_2O} + k_1 C_{H_2} C_{CO_2} \cong k_2' C_{CO} - k_{-1} C_{CO} C_{H_2O} + k_1' C_{CO_2}$$

La concentration d'hydrogène C_{H₂} est considérée comme constante pour les raisons mentionnées précédemment. L'hydrogène est donc intégré dans les constantes cinétiques k₁' et k₂'.

L'équation suivante traduit l'évolution des concentrations dans la phase liquide, le long d'un réacteur à écoulement piston isotherme, isobare et sans dispersion axiale. La phase liquide ne subit ni contraction ni dilatation, et le *hold-up* liquide est considéré constant le long du réacteur. De fait, le débit volumique liquide Q est considéré constant.

$$r_i = \alpha Q \frac{dC_i}{dV} = \alpha u \frac{dC_i}{dz}, \quad \text{avec } u = \frac{Q}{S_{\text{réacteur}}}$$

où r_i est la vitesse de la réaction (mol.h⁻¹.m³_{zone catalytique}), Q est le débit volumique (m³/h), V le volume de la zone catalytique (m³), α est une constante adimensionnelle qui prend en compte le *hold-up* liquide dans le réacteur, S_{réacteur} la section du réacteur (m²), u la vitesse linéaire en fut vide (m.h⁻¹) et z la longueur de la zone catalytique (m).

Dans les simulations effectuées, la résolution de l'équation différentielle a été réalisée à l'aide de la méthode d'Euler, en considérant l'équation suivante :

$$C(z + \Delta z) = C(z) + \frac{dC_A}{dz} \Delta z$$

Une analyse de sensibilité a été effectuée pour déterminer le nombre de tranches à utiliser pour faire l'intégration le long du réacteur. Après calcul, le nombre de tranches finalement utilisé a été de 520.

III.3.2 Résultats de la modélisation

L'estimation des paramètres a été effectuée par minimisation de la somme des carrés des écarts relatifs entre les concentrations expérimentales (y_i) et les concentrations calculées (\hat{y}_i) pour le soufre, l'azote, le CO et le CO₂ :

$$S = \sum_1^n \left(\frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right)^2$$

Le nombre d'observables (n) utilisé pour l'estimation des paramètres a été de 28.

Une analyse statistique du modèle a été effectuée et est présentée en annexe J. L'analyse des matrices de corrélation [Himmelblau 1970] entre les paramètres a mené à l'identification de 5 paramètres d'optimisation indépendants entre eux : les constantes cinétiques apparentes d'HDS (k_S), d'HDN (k_N), de méthanation (k_2), la constante l'équilibre de *water gas shift* (K_{eq1}) et la constante d'adsorption du CO (b_{CO}). Avec 5 paramètres (p), le nombre de degrés de liberté (n-p) est donc de 23.

Les ordres de réaction par rapport au soufre (n_S) et à l'azote (n_N) ont été fixés à 1.2 et 0.9 respectivement, qui sont les ordres apparents trouvés habituellement sur ce type de gazoles. Le terme $b_{CO_2}C_{CO_2}$ a été finalement négligé, après l'analyse statistique du modèle qui est décrite en annexe J et qui a montré une forte corrélation entre b_{CO_2} et b_{CO} . Le terme $b_{CO_2}C_{CO_2}$ a donc été considéré comme négligeable, à cause de la très faible concentration de CO₂ et du très faible rapport b_{CO_2}/b_{CO} .

Le tableau suivant montre les paramètres obtenus après optimisation, ainsi que les valeurs t et l'intervalle de confiance (calculs présentés en annexe J) :

Tableau III.15 – Paramètres du modèle cinétique optimisés, valeurs t et intervalles de confiance

Paramètre	Unités	Optimum	Valeur t	Intervalle de confiance	
				Minimum	Maximum
k_S	h^{-1}	25.9	29.0	24.1	27.74
k_N	h^{-1}	0.62	4.4	0.33	0.91
K_{eq1}	h^{-1}	5.3×10^{-4}	3.8	2.4×10^{-4}	8.2×10^{-4}
k_2	h^{-1}	1.49	25.6	1.37	1.61
b_{CO}	cm^3/mol	5973	8.4	4506	7439

La figure suivante montre les 4 diagrammes de parité pour les concentrations en soufre, azote, CO et CO₂.

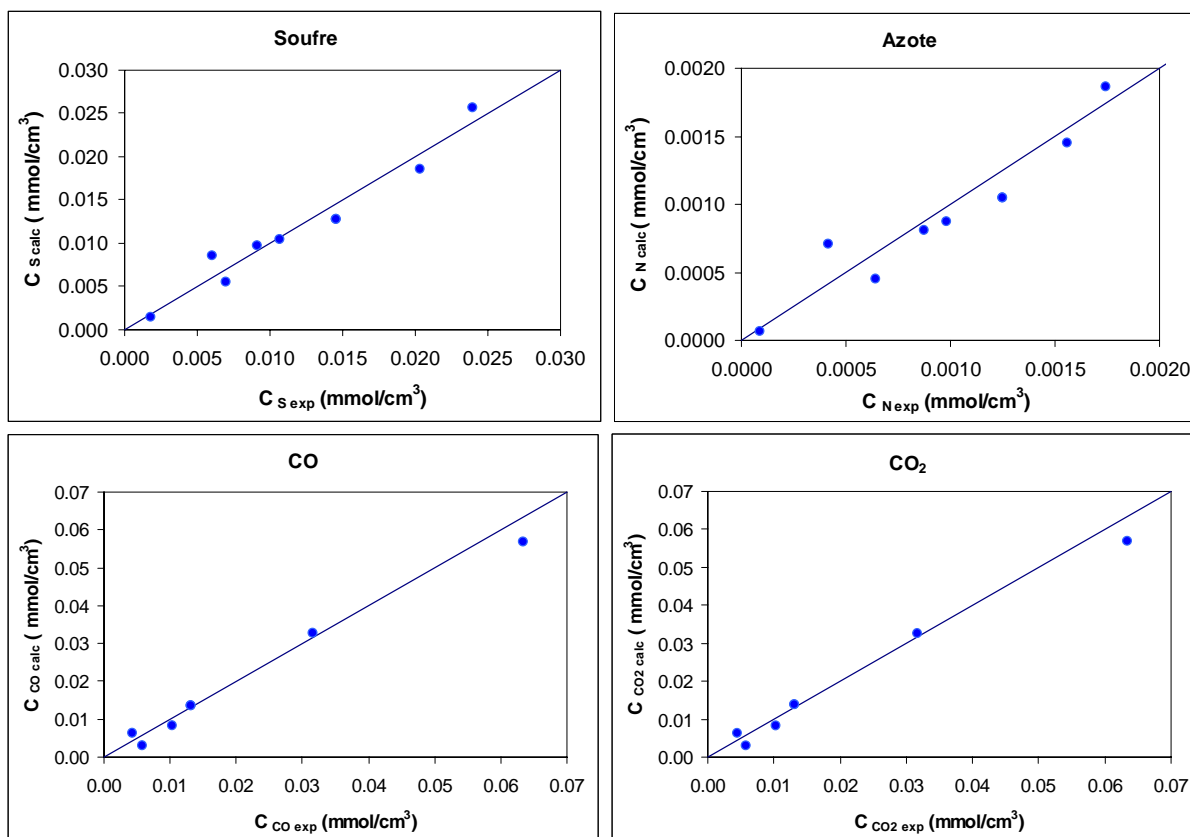


Figure III.11 – Diagrammes de parité pour le soufre, l'azote, le CO le CO₂

Un bon accord est trouvé entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par le modèle sur les diagrammes de parité.

La Figure III.12 présente les profils en CO, CO₂, CH₄ et H₂O en fonction du temps de contact (t_c) qui est défini comme l'inverse de la vitesse volumique horaire (VVH):

$$t_c = \frac{1}{VVH}$$

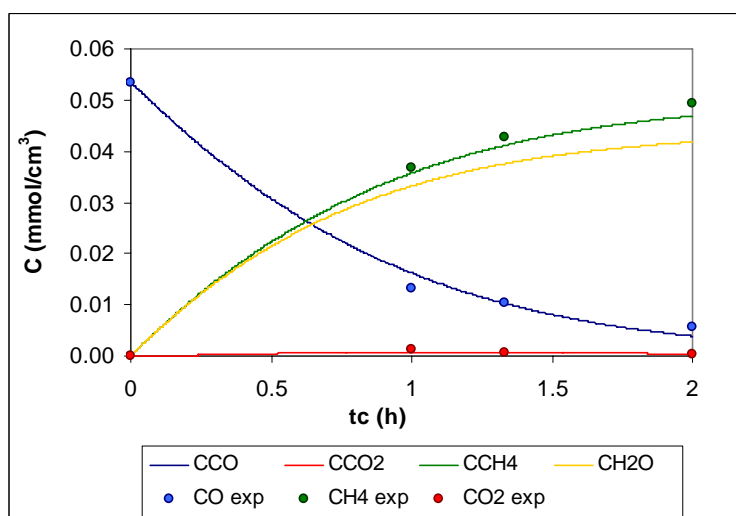


Figure III.12 – Profil de CO, CO₂, CH₄ et H₂O au long du réacteur (T=330°C, P=5MPa)

Les prévisions du modèle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. L'évolution des espèces impliquées dans les réactions de *shift* et de méthanation est bien représentée.

Les deux figures suivantes présentent la comparaison entre les concentrations en monoxyde et dioxyde de carbone expérimentales à T= 330°C, P=5 MPa et VVH= 1h⁻¹ et les concentrations calculées par le modèle.

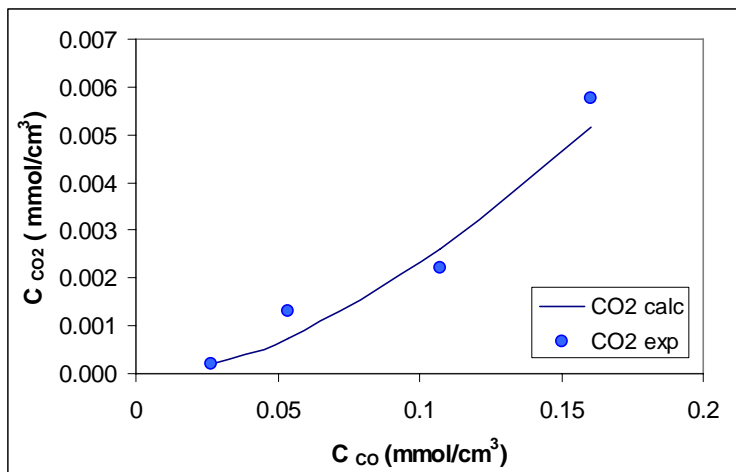


Figure III.13 – Concentration en CO₂ obtenue en sortie du réacteur en fonction de la concentration de CO additivée (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

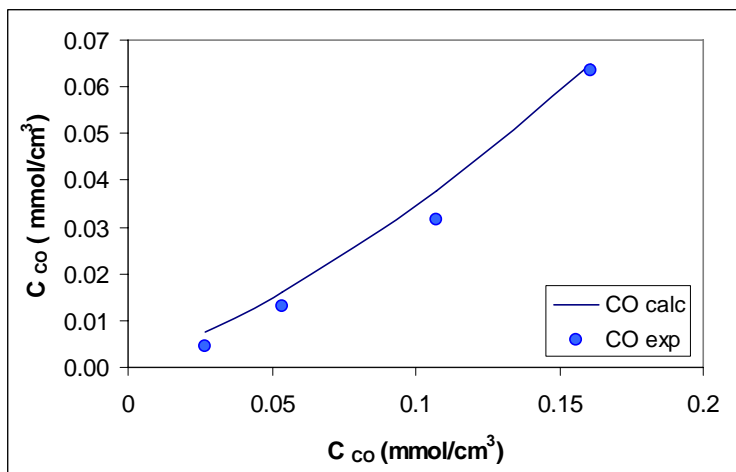


Figure III.14 – Concentration en CO obtenue en sortie du réacteur en fonction de la concentration de CO additivée (T=330°C, P=5 MPa, VVH=1h⁻¹)

On peut observer sur ces trois figures qu'il existe une bonne concordance entre les données expérimentales et les valeurs calculées, par rapport aux réactions de *water gas shift* et méthanation.

En ce qui concerne les réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrodézotation, une bonne concordance est aussi retrouvée. Les deux figures suivantes présentent l'évolution des teneurs en soufre et en azote en fonction du temps de contact.

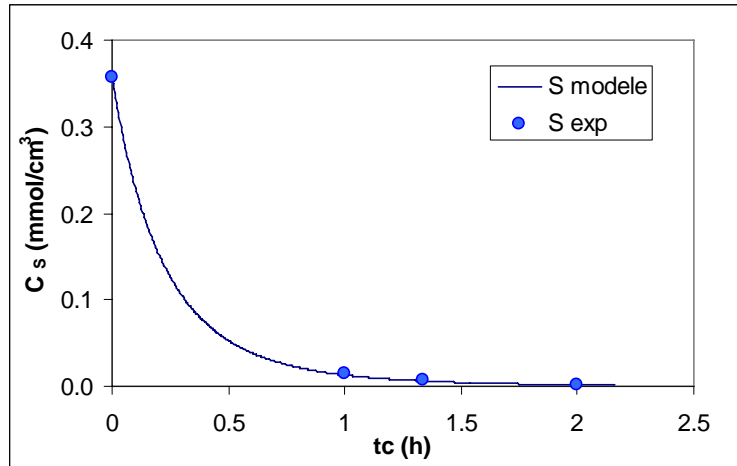


Figure III.15 – Profil de soufre au long du réacteur (T=330°C, P=5 MPa, S₀=13500 ppm)

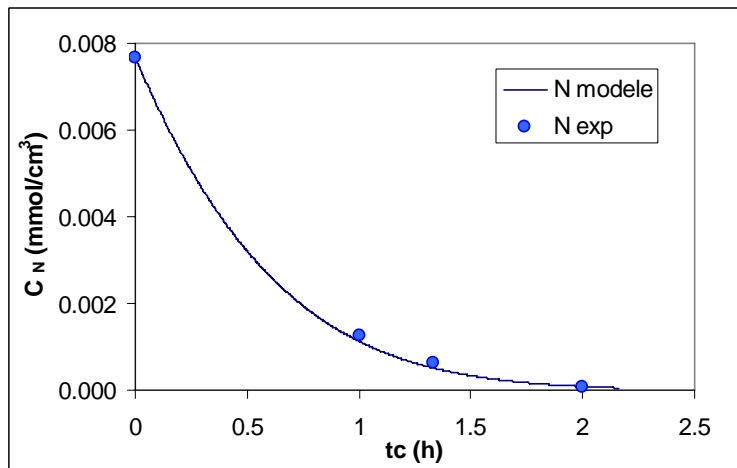


Figure III.16 – Profil d'azote au long du réacteur (T=330°C, P=5 MPa, N₀=127 ppm)

Les figures suivantes présentent la comparaison entre les concentrations en soufre et en azote expérimentales et les concentrations calculées par le modèle cinétique développée, à T=330°C, P=5 MPa et VVH=1h⁻¹, en fonction de la concentration en CO additivée.

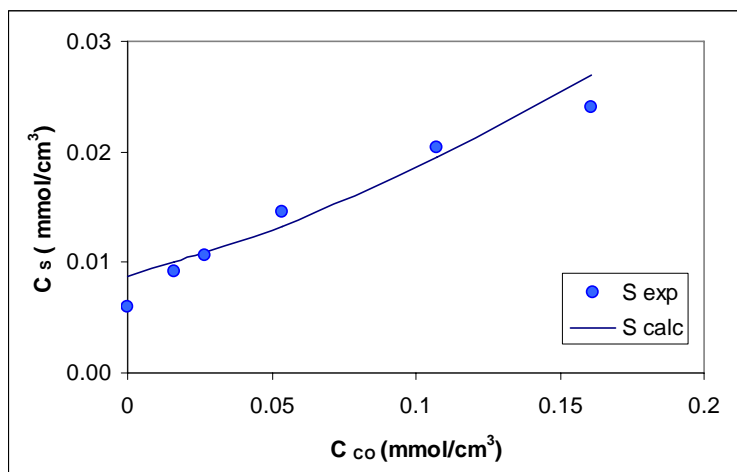


Figure III.17 – Concentrations en soufre obtenues en sortie du réacteur en fonction de la concentration de CO additivée (T=330°C, P=5 MPa, S₀=13500 ppm)

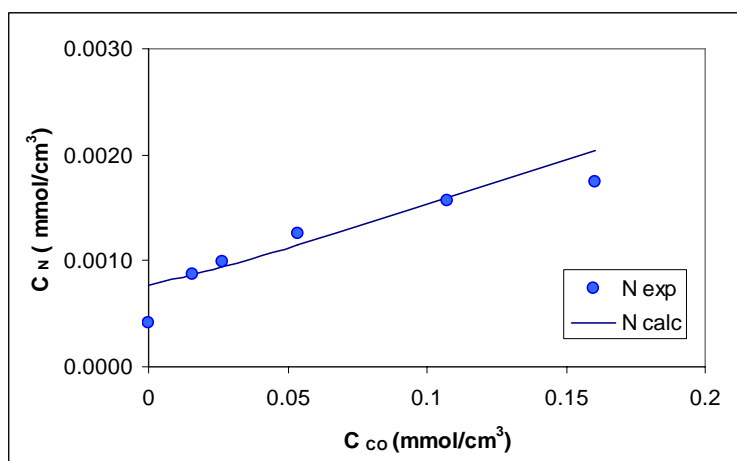


Figure III.18 – Concentrations en azote obtenues en sortie du réacteur en fonction de la concentration de CO additivée (T=330°C, P=5 MPa, N₀=127 ppm)

On remarque que le modèle ne suit pas exactement la même tendance que celle des résultats expérimentaux. Cependant, on peut observer une bonne concordance entre les données expérimentales et les valeurs calculées. Ceci est confirmé par l'indice de régression multiple calculé (calculs en annexe J) : IRM = 0.90, qui représente une bonne accord entre le modèle et les résultats expérimentaux.

III.3.3 Conclusions

Un modèle de prédiction de la teneur en soufre et en azote en fonction de la quantité de CO et CO₂ dans le milieu réactionnel a été développé. Dans une première approximation, le modèle proposé permet d'obtenir des résultats satisfaisants qui sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Ce modèle utilisé une approche très simplifiée, avec des teneurs globales en soufre et azote. Un modèle plus complexe pourra être envisagée, avec l'utilisation de lumps de familles de soufrées, azotées et aromatiques pour représentation de la matrice gazole [Magné-Drisch 1995; Bonnardot 1998; Lopez-Garcia 2000].

Ce modèle permet de prédire les concentrations en soufre et azote à l'issue de l'hydrotraitement du gazole de référence en fonction de la quantité d'huile de pyrolyse introduite, ainsi que de décrire l'évolution des réactions de *shift* et méthanation, dans les limites des conditions opératoires de cette étude. Les quantités de CO et CO₂ produites pendant l'hydrotraitement d'un liquéfiat de biomasse peuvent être déduites en connaissant la concentration d'acides et esters présents dans le liquéfiat et en considérant les mêmes sélectivités de décarboxylation trouvées dans ce travail (30% pour l'ester et 40% pour l'acide carboxylique).

III.4 Conclusions

Les expériences d'hydrotraitement d'un gazole *straight-run* avec addition de CO et CO₂ ont permis de vérifier l'existence des réactions de *water gas shift* et de méthanation dans le système réactionnel. De plus, l'effet inhibiteur de ces composés sur les réactions d'HDT a été démontré.

L'hypothèse que les inhibitions observées en présence de l'acide et de l'ester étaient dues aux produits de réaction est confortée par les résultats présentés dans ce chapitre.

Les réactions impliquées et les phénomènes de compétition ont été traduits sous forme de modèle cinétique. Les paramètres des équations ont été estimés et le modèle développé permet d'extrapoler l'impact d'une huile de pyrolyse (dont la composition en acides et esters est connue) sur l'hydrotraitement d'un gazole *straight-run*, dans les conditions opératoires de cette étude.