

GÉNÉRALISATION DU RÔLE DE L'H₂S SUR LA SÉLECTIVITÉ HDS/HYD

Le chapitre précédent a montré que la sélectivité HDS/HYD était fortement gouvernée par la pression partielle d'hydrogène sulfuré, naturellement libéré lors de la réaction d'HDS. L'étude a également révélé un comportement différent selon que la pression partielle d'H₂S est faible ou forte. Dans ce chapitre, l'effet induit par d'autres types d'inhibiteurs naturellement présents lors de l'hydrotraitement des essences de FCC est décrit. Il s'agit de composés azotés, de composés aromatiques mais aussi du monoxyde de carbone en tant que polluant de l'hydrogène. L'objectif ici est de savoir si d'autres entités que l'H₂S sont susceptibles d'influencer la sélectivité HDS/HYD et de nous apporter ainsi de nouvelles clés de compréhension des mécanismes réactionnels mis en œuvre lors des réactions concurrentes d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation des oléfines.

1. Impact de composés inhibiteurs azotés sur les réactions d'HDS et d'HYD

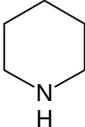
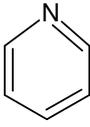
De précédents travaux ont montré l'impact de composés azotés sur la sélectivité HDS/HYD et des résultats contradictoires ont été observés, comme il a été vu dans le chapitre de bibliographie [41, 91, 110]. Ces travaux sont basés sur des expériences généralement réalisées à hautes températures et hautes pressions ce qui permet aux composés azotés d'être décomposés avec formation de NH₃ par réaction de désazotation (HDN) sur le catalyseur. Dans le but d'étudier l'impact des composés azotés en tant que simples inhibiteurs des réactions d'HDS et d'HYD et non pas comme molécules réactives en compétition sur le(s) site(s) d'hydrogénolyse et d'hydrogénation, la température utilisée a été relativement basse afin d'empêcher la réaction d'HDN de se dérouler. Les analyses des effluents en sortie de réacteur ont permis de vérifier qu'en régime stable, autant de composés azotés entraient dans le réacteur qu'ils n'en sortaient et donc que la réaction d'HDN ne se déroulait pas sous les conditions opératoires utilisées.

L'étude concernant l'impact de deux composés azotés (pipéridine et pyridine) a été réalisée sur le même outil pilote, mais avec un chargement du catalyseur un peu différent. En effet en plus des 50 cc de catalyseur situés dans la zone réactionnelle, 5 cc du même catalyseur ont été dilués en amont dans la zone de préchauffe afin de prévenir une éventuelle formation de gommages dans le réacteur. C'est pourquoi, le lecteur pourra constater un léger décalage dans les activités en HDS et HYD entre les expériences présentées dans ce paragraphe et le reste des résultats puis-

que le catalyseur s'est montré actif en HDS et en HYD dans la zone de préchauffage (comprise entre 160 et 185 °C).

Les principales propriétés de la pyridine et de la pipéridine sont présentées dans le Tableau 4-1. La pipéridine est obtenue industriellement par l'hydrogénation de la pyridine sur un catalyseur possédant une phase sulfure de molybdène. La pyridine possède un noyau aromatique, qui lui confère une structure presque plane (la différence de géométrie des liaisons C-N et C-C empêchant à la molécule d'être parfaitement plane), contrairement à la pipéridine qui est stable en conformation "chaise" (comme le cyclohexane). La pyridine est une base faible avec un pKa de 5,23. Le doublet de l'azote n'étant pas délocalisé, confère à la pyridine des propriétés basiques. Cette faible basicité est en contradiction avec le fait que le doublet semble bien disponible pour capter un proton. L'explication vient de l'hybridation de l'azote. Un composé hybridé sp³ a un effet inductif attracteur plus faible que l'azote hybridé sp². Le doublet est donc plus retenu à l'azote sp² de la pyridine ce qui ne facilite pas sa protonation et diminuerait sa basicité. La basicité de l'azote permet les mêmes réactions que pour les amines tertiaires. La pipéridine, quant à elle, est un composé hybridé sp³ qui est donc plus basique que la pyridine avec un pKa égal à 11.

Tableau 4- 1: Principales propriétés physico-chimiques de la pyridine et de la pipéridine

Nom	Pipéridine	Pyridine
Formule semi-développée		
Conformation spatiale	conformation "chaise" -NH en position équatoriale [125]	molécule quasi plane
Teb (°C)	106	115.2
Masse molaire (g/mol)	85.19	79.10
pKa	11.0	5.2

1.1. Étude des réactions d'HDS et d'HYD en présence de pyridine

Par protonation, la pyridine laisse place à l'ion pyridium qui est beaucoup plus réactif vis-à-vis des nucléophiles. Il semblerait donc logique qu'au sein de notre milieu réactionnel riche en proton (par dissociation hétérolytique de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré), la pyridine se transforme en ion pyridium pour s'adsorber sur la phase active du catalyseur.

1.1.1. Étude préliminaire de la transformation de l'hexène-1 et du 3MT (seuls ou en mélange) en présence de pyridine

Afin de contrôler que les quantités d'inhibiteurs utilisées, choisies volontairement faibles afin de ne pas saturer complètement les sites actifs du catalyseurs, avaient un effet suffisamment quantifiable sur les réactions d'HDS et d'HYD, trois charges différentes ont été testées avec la même teneur en pyridine (1.73 ppm poids d'azote). Ces différentes charges ont permis de vérifier si les compétitions observées dans le chapitre précédent entre les oléfines et les composés soufrés étaient toujours observables en présence de composés azotés ou si l'effet de ceux-ci était trop important pour pouvoir distinguer ces compétitions. La première charge ne comporte que de l'hexène-1 (4% mol dans du n-heptane), la seconde uniquement du 3MT (0.03% mol dans du n-heptane) alors que la troisième rassemble les deux types de composés (4% mol d'hexène-1 et 0.03% mol de 3MT dans du n-heptane). Une dernière charge mixte contenant les mêmes proportions que la précédente a été testée dans les mêmes conditions sans pyridine.

En entrée de réacteur les pressions partielles suivantes ont été fixées: $P_{H_2} = 1.07$ MPa, $P_{1\text{-hexene}} = 25$ kPa et/ou $P_{3MT} = 0.15$ kPa, $P_{C_7} = 0.44$ MPa et $P_{TOT} = 2$ MPa, P_{N_2} étant utilisé en complément. Le temps de résidence a été fixé égal à 0.25 h et la température de la zone catalytique égale à 458 K.

Le Tableau 4- 2 rassemble les valeurs des constantes cinétiques apparentes obtenues à partir des trois charges testées. Les compétitions d'adsorption entre les composés oléfiniques et les composés soufrés restent visibles en présence de pyridine puisque les deux constantes diminuent lorsque l'hexène-1 et le 3MT sont mélangés à teneur de pyridine égale. La comparaison des résultats obtenus pour les deux charges mixtes (avec et sans pyridine) montre que la pyridine a un effet sur les deux constantes cinétiques apparentes. La pyridine est donc un inhibiteur réactionnel suffisamment fort pour conduire à une diminution des activités en sa présence mais

permet également d'observer les adsorptions compétitives entre composés oléfiniques et soufrés.

Tableau 4- 2: Constantes cinétiques apparentes k_{HDS} et k_{HYD} pour trois charges différentes en présence de 1.73 ppm poids N de pyridine et une charge mixte sans pyridine à T = 458 K

	Hexène-1	3MT	Hexène-1 + 3MT	Hexène-1 + 3MT
Pyridine (ppm poids N)	1.73	1.73	1.73	0
k_{HDS} (L.g ⁻¹ .h ⁻¹)	-	6.3	4.9	5.7
k_{HYD} (L.g ⁻¹ .h ⁻¹)	8.7	-	2.3	3.9

1.1.2. Impact de la teneur en pyridine sur une charge mixte 3MT-hexène-1

La même charge mixte utilisée dans le chapitre précédent (4 % mol d'hexène-1 et 0.03% mol de 3MT dans du n-heptane) a servi de base à l'étude de l'influence de la teneur en pyridine sur les réactions d'HDS et d'HYD. En entrée de réacteur les pressions partielles suivantes ont été fixées: $P_{\text{H}_2} = 1.07$ MPa, $P_{1\text{-hexene}} = 25$ kPa, $P_{3\text{MT}} = 0.15$ kPa, $P_{\text{C}_7} = 0.44$ MPa et $P_{\text{N}_2} = 0.47$ MPa. Le temps de résidence a été fixé égal à 0.25 h et la température de la zone catalytique égale à 458 K. Le seul paramètre variable au cours de cette étude a été la teneur en pyridine dans la charge (entre 0 et 10 ppm poids d'azote).

Tout comme dans le chapitre précédent, quatre réactions différentes se déroulent au sein du réacteur: la désulfuration du 3MT, qui produit de l'isopentane, des oléfines à 5 atomes de carbone et de l'H₂S, l'isomérisation de l'hexène-1 en hexène-2 et -3, l'hydrogénation des oléfines en hexane et enfin la recombinaison entre les oléfines et l'hydrogène sulfuré conduisant à la formation des hexanethiols-1, -2 et -3.

La Figure 4- 1 présente l'impact de la teneur en pyridine sur les différentes réactions: HYD, RSH et d'HDS. Les réactions d'hydrogénation et de désulfuration sont clairement inhibées par la pyridine. En fin de test, une charge sans pyridine a été injectée afin de voir si, comme dans le cas de l'hydrogène sulfuré, l'activité était régénérée rapidement. Après plus de 100 h, les activités n'étaient pas entièrement restaurées bien que fortement augmentées, ce qui signifie que la pyridine s'adsorbe sur le catalyseur de manière très importante. La désorption de la pyridine est donc un processus très long.

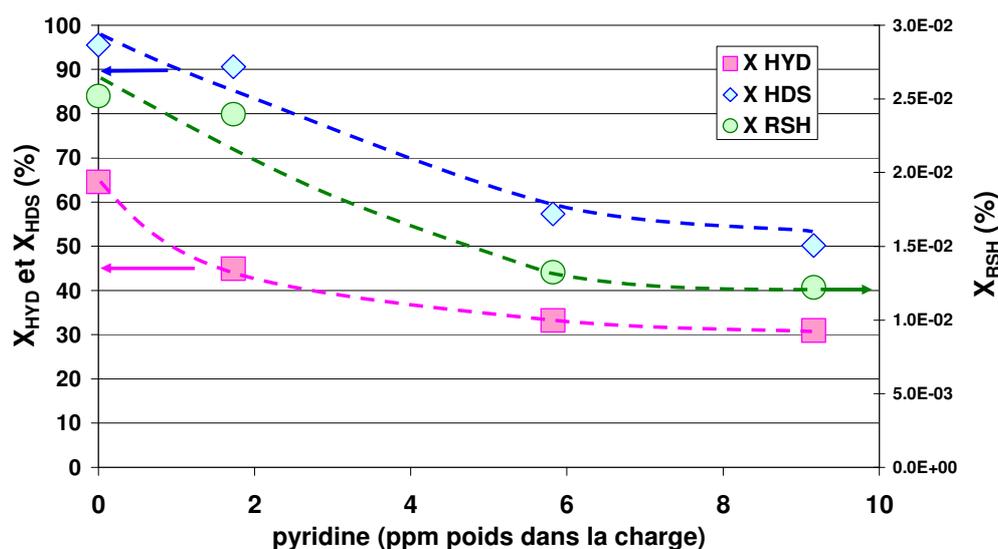


Figure 4- 1: Impact de la pyridine sur les différentes conversions

Le point de la Figure 4- 1 réalisé sans pyridine, ne sera pas intégré dans les calculs cinétiques car le taux de conversion en HDS du 3MT est proche de 100% et le calcul des constantes de vitesses apparentes présente alors une incertitude beaucoup trop élevée pour avoir un sens.

Les résultats obtenus ont permis d'évaluer les ordres cinétiques apparents de la pyridine égaux à -0.29 pour la réaction d'hydrogénation et à -0.37 pour la réaction d'HDS. En sortie de réacteur, les proportions observées des différents isomères de l'hexène-1 correspondent à l'équilibre thermodynamique, tout comme ce qui a pu être observé dans le chapitre précédent, donc la pyridine ne bloque pas complètement les sites d'isomérisation.

La diminution du taux de conversion des oléfines en thiols, s'explique par le fait que la pyridine inhibant fortement la réaction d'HDS, moins de molécules d'hydrogène sulfuré sont disponibles dans le milieu réactionnel. La Figure 4- 2 présente l'évolution de la constante cinétique apparente de recombinaison en fonction de la pression partielle générée en hydrogène sulfuré à la sortie du réacteur pour ces mêmes expériences de variation de la teneur en pyridine. L'évolution linéaire montre bien que le phénomène de recombinaison est lié à la teneur en hydrogène sulfuré par un ordre un et l'expression de la vitesse de recombinaison peut ainsi s'exprimer:

$$r_{RSH} = k_{RSH\ app} \cdot P_{oléfine} = k'_{RSH\ app} \cdot P_{oléfine} \cdot P_{H_2S}$$

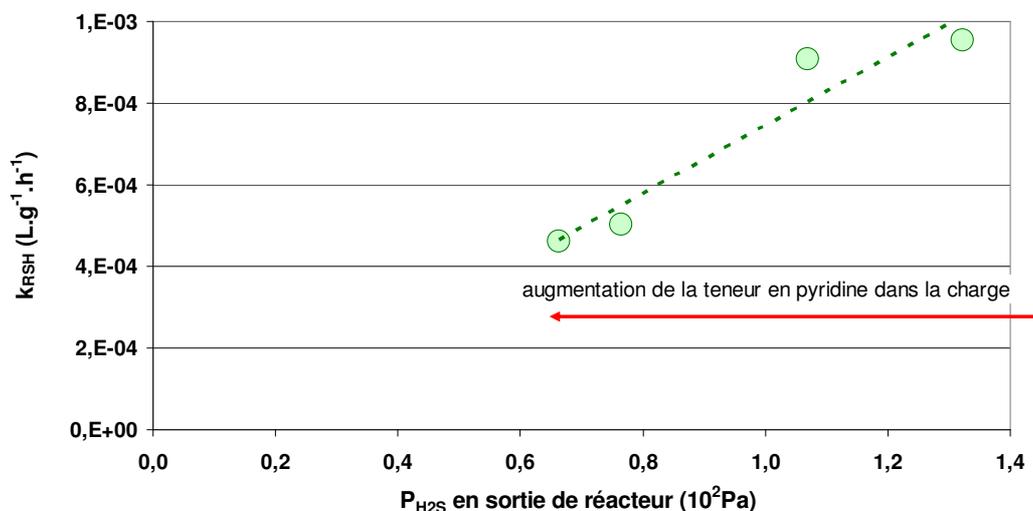


Figure 4- 2: Impact de la pression partielle d'H₂S généré dans le réacteur, selon la teneur en pyridine de la charge, sur la constante cinétique apparente de recombinaison

On peut donc résumer l'effet inhibiteur de la pyridine sur les réactions d'HDS et d'HYD par les expressions cinétiques apparentes suivantes :

$$k_{HYD\ app} = \alpha \cdot P_{pyridine}^{-0.29}$$

$$k_{HDS\ app} = \alpha' \cdot P_{pyridine}^{-0.37}$$

1.2. Étude des réactions d'HDS et d'HYD en présence de pipéridine

La même charge ainsi que les mêmes conditions opératoires ont été utilisées pour cette nouvelle étude. Le seul paramètre variable était la teneur en pipéridine dans la charge d'hydrocarbure (entre 0 et 10 ppm poids d'azote).

La Figure 4- 3 présente les conversions obtenues en HDS, HYD et RSH lors de la variation de la teneur en pipéridine. L'évolution est semblable à celle observée dans le cas de l'étude avec la pyridine.

Les résultats obtenus ont permis d'évaluer les ordres cinétiques apparents de la pipéridine égaux à -0.24 pour la réaction d'hydrogénation et à -0.25 pour la réaction d'HDS. En sortie de réacteur, les proportions observées des différents hexènes se sont avérées correspondre une nouvelle fois à l'équilibre thermodynamique. Les résultats indiquent que malgré des différences de

basicité du composé azoté utilisé (pyridine ou pipéridine), le catalyseur dispose encore d'une acidité suffisante pour dissocier l'hydrogène et permettre à l'équilibre d'isomérisation d'avoir lieu.

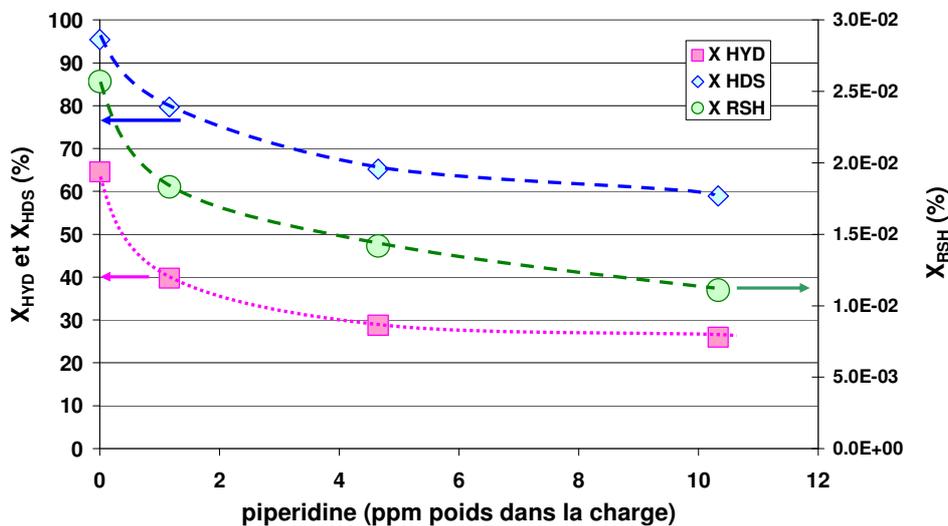


Figure 4- 3: Impact de la pipéridine sur les différentes conversions

La Figure 4- 4 présente l'évolution de la constante cinétique apparente de recombinaison en fonction de la pression partielle générée en hydrogène sulfuré à la sortie du réacteur. L'évolution linéaire montre de nouveau que le phénomène de recombinaison est entièrement gouverné par la teneur en hydrogène sulfuré.

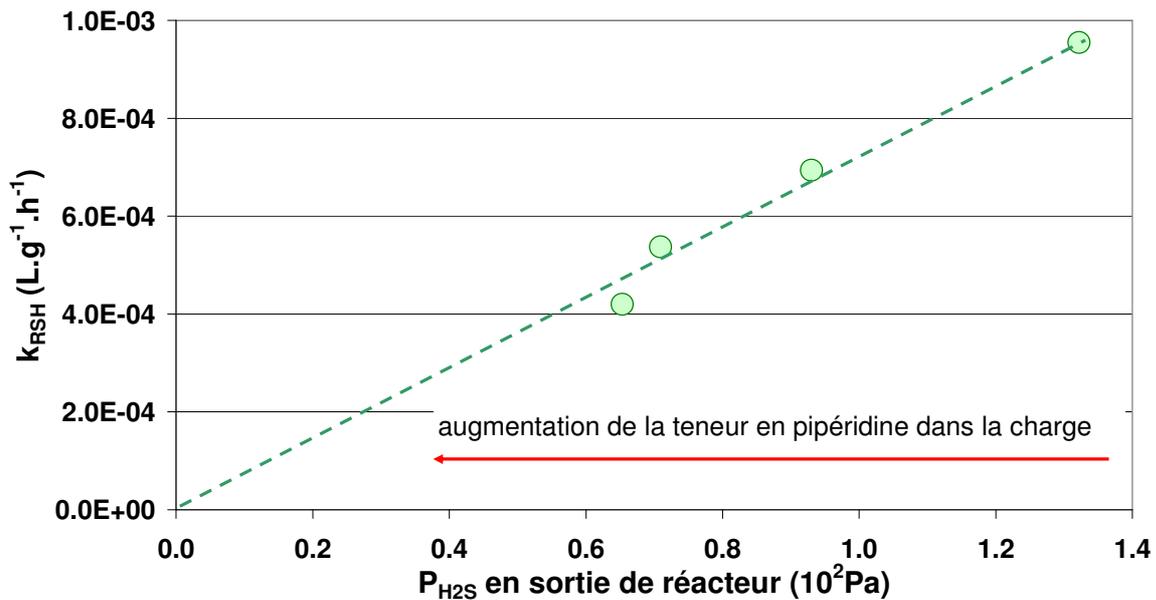


Figure 4- 4: Impact de la pression partielle d'H₂S généré dans le réacteur, selon la teneur en pipéridine de la charge, sur la constante cinétique apparente de recombinaison

L'impact de la pipéridine peut se résumer par les expressions suivantes :

$$k_{HYD\ app} = \alpha \cdot P_{pipéridine}^{-0.24}$$

$$k_{HDS\ app} = \alpha' \cdot P_{pipéridine}^{-0.25}$$

1.3. Impact des composés azotés sur la sélectivité HDS/HYD

La Figure 4- 5 résume l'impact des composés azotés, pyridine et pipéridine, sur les constantes cinétiques apparentes d'HDS et d'HYD. Les deux réactions sont inhibées, mais la constante cinétique apparente d'HDS reste dans les deux cas supérieure à la constante cinétique apparente d'HYD, bien que du même ordre de grandeur. Les vitesses de réaction d'HDS et d'HYD peuvent s'exprimer par les expressions suivantes:

$$v_{HDS} = k_{app\ HDS} \cdot P_{3MT}$$

$$v_{HYD} = k_{app\ HYD} \cdot P_{hexene}$$

En utilisant ces expressions, et en considérant qu'en entrée de réacteur $P_{3MT} \approx 170 P_{hexene}$, on prouve que dans nos conditions expérimentales la réaction d'hydrogénation est plus rapide que la réaction de désulfuration. Comme précédemment expliqué, les points réalisés à teneur nulle

en composés azotés ne peuvent pas donner lieu à des valeurs de k_{HDS} fiables car les taux de conversion en HDS sont très proches de 100%.

La pipéridine est plus basique que la pyridine ($\text{pKa}(\text{pipéridine}) = 11.0$, $\text{pKa}(\text{pyridine}) = 5.23$) et donc présente une affinité plus grande pour les sites acides de Brønsted, alors qu'inversement la pyridine grâce à son doublet non liant sur l'atome d'azote est plus nucléophile que la pipéridine et présente des affinités plus grandes pour les sites acides de Lewis.

La Figure 4- 5 présente, sous la forme de carrés, l'évolution de k_{HYD} (verts pour la pyridine, bleus pour la pipéridine) et sous la forme de losanges, l'évolution de k_{HDS} (même code de couleur). La pipéridine affecte plus la réaction d'hydrogénation que la pyridine, alors que c'est l'inverse qui se produit dans le cas de l'hydrodésulfuration: la pyridine affecte plus la réaction d'HDS que la pipéridine. L'ensemble de ces résultats conduit aux conclusions suivantes: la réaction d'hydrogénation est plus fortement affectée par une base de Brønsted, ce qui impliquerait que les protons H^+ jouent un rôle clé dans le déroulement de cette réaction. La réaction d'HDS est inhibée plus fortement par un bon nucléophile, ce qui semblerait argumenter en faveur de l'implication forte de lacunes électroniques dans le mécanisme de rupture de la liaison C-S. Cependant ces conclusions sont à considérer avec prudence car les écarts entre les activités des différents composés sont relativement faibles.

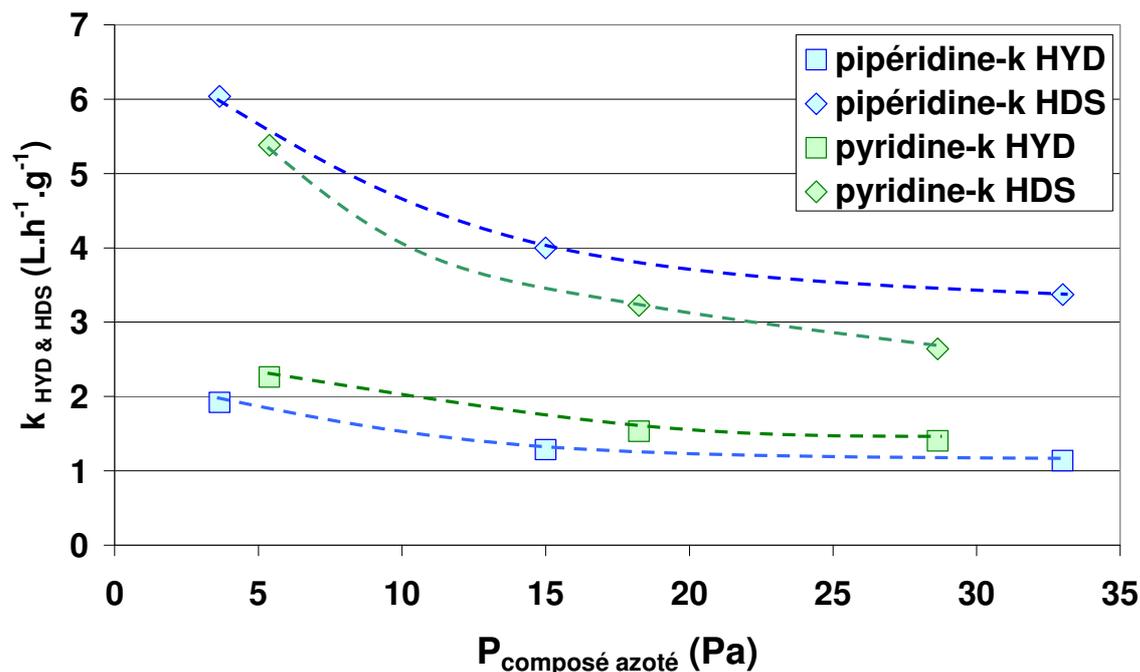


Figure 4- 5: Impact des composés azotés sur les constantes cinétiques apparentes d'HDS et d'HYD

L'effet des composés azotés sur la sélectivité $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HYD}}$ est reporté Figure 4- 6. Pour un composé donné, la sélectivité est constante quelle que soit la pression partielle de composé azoté en entrée de réacteur, contrairement aux travaux de Rabarihoela-Rakotovo et col. [85], cependant ces auteurs travaillaient dans des conditions opératoires très différentes des nôtres qui permettaient aux composés azotés de réagir sur le catalyseur par hydrogénation ce qui n'est pas le cas dans ce présent travail. La constance de la sélectivité pourrait suggérer en première analyse que les deux réactions se déroulent sur le même centre actif ou que leur étape cinétiquement déterminante soit la même pour les deux réactions, c'est-à-dire l'hydrogénation. Cependant le changement de sélectivité observé lors du changement de composé montre que l'inhibition des composés azotés sur les réactions d'HDS et d'HYD est plus complexe qu'il n'y paraît. Ce résultat est en contradiction avec les précédents travaux de Vrinat et col. [41], qui montraient lors de la désulfuration du 4,6DMDBT que, quelle que soit la nature de l'inhibiteur utilisé, la sélectivité DDS/HYD restait inchangée. Cependant, il s'agit ici de comparer la réactivité de deux molécules distinctes (3MT et hexène) et non les voies réactionnelles d'une molécule unique (4,6DMDBT). Il est donc délicat de comparer les deux travaux.

Dans l'hypothèse de l'existence d'un seul et unique site actif où se produirait à la fois les réactions de désulfuration et d'hydrogénation, l'action d'un inhibiteur devrait seulement avoir un impact sur les activités d'HDS et d'HYD mais cette action devrait être semblable, la sélectivité devant rester inchangée, ce qui n'est pas le cas ici puisque dans le cas de l'utilisation de la pipéridine, la sélectivité $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HYD}}$ est égale à 3 alors pour la pyridine cette valeur n'est que de 2.

L'hypothèse de l'existence de deux sites distincts, bien qu'elle puisse expliquer la différence de sélectivité entre les deux composés azotés, ne peut pas en revanche expliquer la constance de la sélectivité lorsque la teneur des composés azotés varie. En effet, il a été choisi de faire varier la teneur en composés azotés entre des valeurs très faibles (de 0 à 10 ppm poids N) afin d'être sûr de ne pas saturer immédiatement l'ensemble des sites actifs et d'observer des variations des constantes de vitesses apparentes k_{HDS} et k_{HYD} en fonction de la teneur en inhibiteur. C'est pourquoi, il aurait été logique d'observer une variation de la sélectivité puisque dans l'hypothèse de deux sites distincts géographiquement, il n'y a aucune raison pour que les inhibiteurs s'attaquent de manière rigoureusement identique aux deux types de sites. Un modèle à deux sites distincts aurait donc bien du mal à expliquer les résultats expérimentaux obtenus.

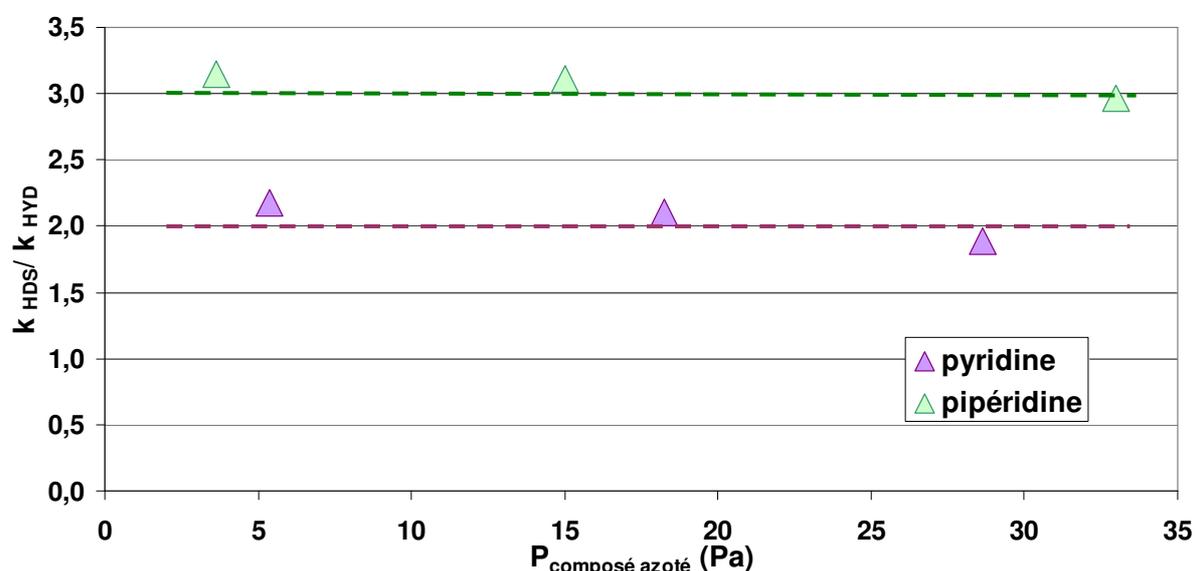


Figure 4- 6: Impact des composés azotés sur la sélectivité HDS/HYD

La pyridine et la pipéridine sont de puissants inhibiteurs de la réaction d'HDS puisque quelques ppm poids N suffisent à faire chuter la conversion molaire en HDS autour de 40-50%, comme

il a été vu dans les paragraphes précédents. La faible conversion du 3MT implique une diminution de la pression partielle en hydrogène sulfuré en sortie de réacteur. La sélectivité observée pour la pyridine et la pipéridine est comprise entre 2 et 3. Cet ordre de grandeur correspond à une zone de faible pression partielle en hydrogène sulfuré lors de l'étude de l'impact de l'H₂S dans le chapitre précédent. Il a donc semblé judicieux de vérifier si la sélectivité observée lors des expériences sur l'action inhibitrice des composés azotés ne pouvait pas être reliée à la pression partielle en hydrogène sulfuré dans le réacteur.

La Figure 4- 7 présente sur un même plan la sélectivité HDS/HYD en fonction de la pression partielle d'hydrogène sulfuré, pour les expériences réalisées sans azotés avec variation de la pression partielle d'H₂S et pour les expériences réalisées sans hydrogène sulfuré avec les composés azotés. Pour ces dernières, on se retrouve effectivement dans la zone de faible pression partielle d'hydrogène sulfuré, en comparaison avec les points réalisés dans le chapitre précédent en faisant varier la pression partielle d'H₂S.

Dans cette zone à faible teneur en H₂S, les étapes cinétiquement limitantes sont différentes pour les deux réactions, d'après ce qui a été montré dans le chapitre précédent : hydrogénolyse pour la réaction d'HDS et hydrogénation pour la réaction d'HYD. Une très faible variation de la pression partielle d'H₂S implique une grande variation de la sélectivité. En se plaçant à des valeurs de plus en plus faible d'hydrogène sulfuré, la sélectivité prend une allure d'exponentielle, ce qui explique pourquoi entre la pyridine et la pipéridine une si grande différence est observée du point de vue de la sélectivité pour un faible écart en pression partielle d'hydrogène sulfuré.

La quantité d'hydrogène sulfuré libéré lors de la réaction d'HDS peut ainsi expliquer la variation de sélectivité observée entre les différents composés azotés.

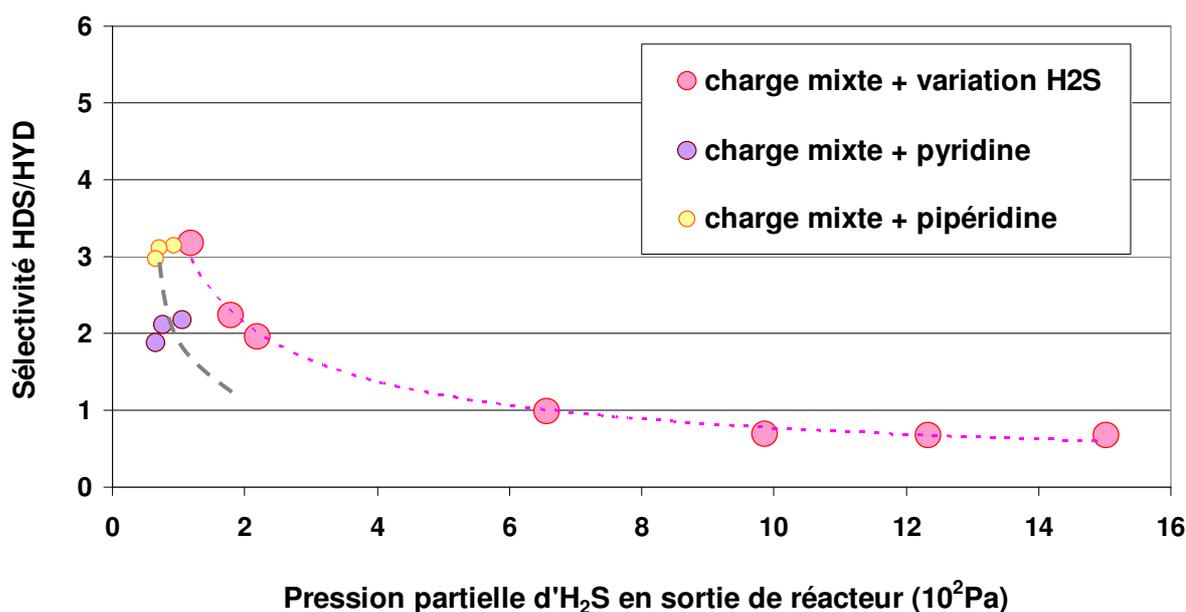


Figure 4- 7: Évolution de la sélectivité en fonction de la pression partielle d'H₂S en sortie de réacteur pour différentes expérimentations

La pipéridine et la pyridine sont des molécules ayant un encombrement stérique différent, alors que la pyridine est une molécule plane, la pipéridine est plus volumineuse avec sa conformation chaise. Cette différence est à ajouter à la différence de basicité et de nucléophilie de ces deux molécules, ce qui rend délicat la prise de position quant à la nature de l'effet inhibiteur des composés azotés. Quelle que soit la nature de l'inhibition, il semblerait que la sélectivité puisse être reliée directement à la pression partielle d'hydrogène sulfuré généré dans le réacteur.

2. Impact de molécules aromatiques (xylènes) sur la sélectivité HDS/HYD

Les composés aromatiques représentent à eux seuls entre 20 et 40 % de la teneur volumique des essences de FCC. Il a donc semblé naturel de s'intéresser à cette catégorie de composés, afin de savoir s'ils avaient un impact sur les réactions d'HDS et d'HYD lors de l'hydrotraitement des essences de FCC. La famille représentative des composés aromatiques choisie pour notre expérimentation est celle des xylènes. Un mélange d'isomères ortho-, méta- et para-xylènes à l'équilibre thermodynamique a été utilisé.

La même charge mixte (4 % mol d'hexène-1 et 0.03% mol de 3MT dans du n-heptane) a servi de base à l'étude de l'influence de la teneur en xylènes (entre 0 et 19 % mol) sur les réactions d'HDS et d'HYD. En entrée de réacteur les pressions suivantes ont été fixées: $P_{H_2} = 1.156$ MPa, $P_{1\text{-hexene}} = 27$ kPa, $P_{3MT} = 0.15$ kPa, $P_{N_2} = 344$ kPa et $P_{TOT} = 2$ MPa. Le temps de résidence a été fixé égal à 0.25 h et la température de la zone catalytique égale à 458 K. Le seul paramètre variable au cours de cette étude a été la teneur en xylènes dans la charge d'hydrocarbures ($P_{xylènes}$ entre 0 et 92 kPa).

Lors des expérimentations réalisées avec des xylènes, les effluents de sortie de réacteur ont été analysés. Le bilan de matière sur les xylènes a montré qu'aucune réaction d'hydrogénation n'affecte la teneur en aromatiques. Ils sont parfaitement réfractaires à l'hydrogénation dans les conditions opératoires utilisées.

La Figure 4- 8 présente l'évolution des constantes cinétiques apparentes d'HDS et d'HYD ainsi que la sélectivité HDS/HYD en fonction de la pression partielle en aromatiques. Aucune variation n'est observable même à fortes teneurs en aromatiques.

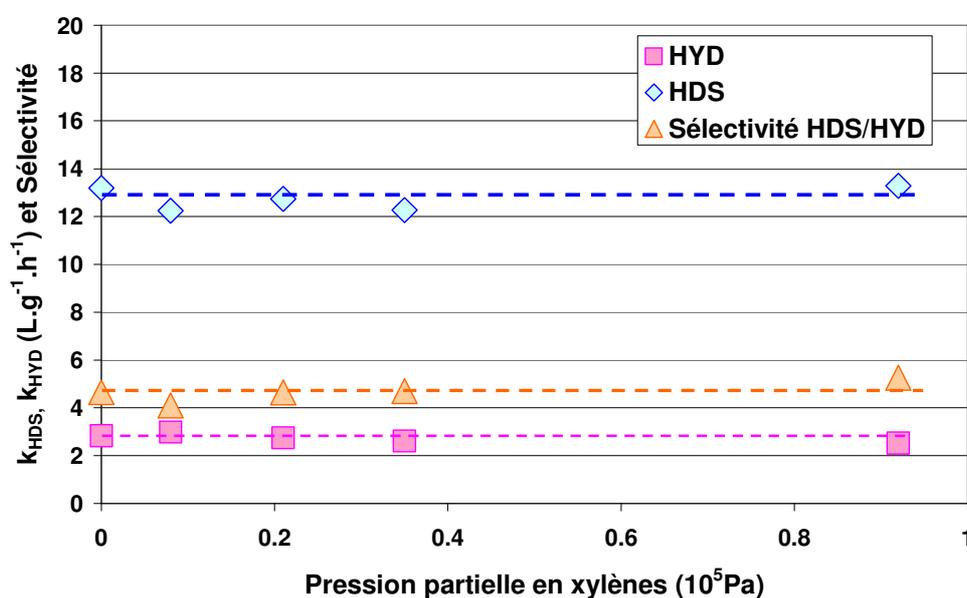


Figure 4- 8: Impact des aromatiques sur les constantes cinétiques apparentes d'HDS et d'HYD ainsi que sur la sélectivité HDS/HYD.

Les xylènes ne sont donc pas inhibiteurs de réaction sous les conditions opératoires utilisées. Non seulement les xylènes ne s'hydrogènent pas sur le catalyseur, mais il semble également

qu'ils ne s'adsorbent pas ou très peu sur les sites catalytiques contrairement aux composés azotés, puisqu'ils ne conduisent pas à un phénomène d'inhibition.

3. Impact de la pression partielle d'hydrogène

L'hydrogène est un composé essentiel dans les procédés d'hydrotraitement. Dans le but de mieux comprendre les mécanismes réactionnels et de modéliser correctement les réactions d'HDS et d'HYD dans le chapitre suivant, une étude de l'impact de l'hydrogène sur les différentes réactions a été réalisée.

La charge mixte (4 % mol d'hexène-1 et 0.03% mol de 3MT dans du n-heptane) a servi de base à l'étude de l'influence de la pression partielle en hydrogène sur les réactions d'HDS et d'HYD. En entrée de réacteur les pressions suivantes ont été fixées : $P_{1\text{-hexene}} = 27$ kPa, $P_{3\text{MT}} = 0.153$ kPa, $P_{C7} = 476$ kPa et $P_{\text{TOT}} = 2$ MPa. Le temps de contact a été fixé égal à 0.25 h et la température de la zone catalytique égale à 458 K. Le seul paramètre variable au cours de cette étude a été la teneur en hydrogène injecté en entrée de réacteur (P_{H_2} entre 0.192 et 1.153 MPa), la pression totale étant fixée à 2 MPa grâce à la pression partielle d'azote.

La Figure 4- 9 présente les constantes cinétiques apparentes k_{HDS} et k_{HYD} ainsi que la sélectivité HDS/HYD en fonction de la pression partielle d'hydrogène en entrée de réacteur. Contrairement aux composés étudiés précédemment, l'hydrogène n'est pas un inhibiteur de réacteur dans le domaine de pression partielle étudiée (P_{H_2} entre 0.2 et 1.16 MPa) même si la sélectivité HDS/HYD diminue avec l'augmentation de la teneur en hydrogène. En effet, la constante k_{HYD} croît linéairement en fonction de la pression partielle d'hydrogène, alors que la constante k_{HDS} croît de manière affine dans le domaine étudié avec une pente moins importante c'est pourquoi la sélectivité diminue. Pour des raisons de fonctionnement de l'unité pilote, il n'a pas été possible de descendre en dessous de 0.2 MPa de pression partielle d'hydrogène, c'est pourquoi il est difficile de se prononcer sur l'allure globale de l'évolution de k_{HDS} .

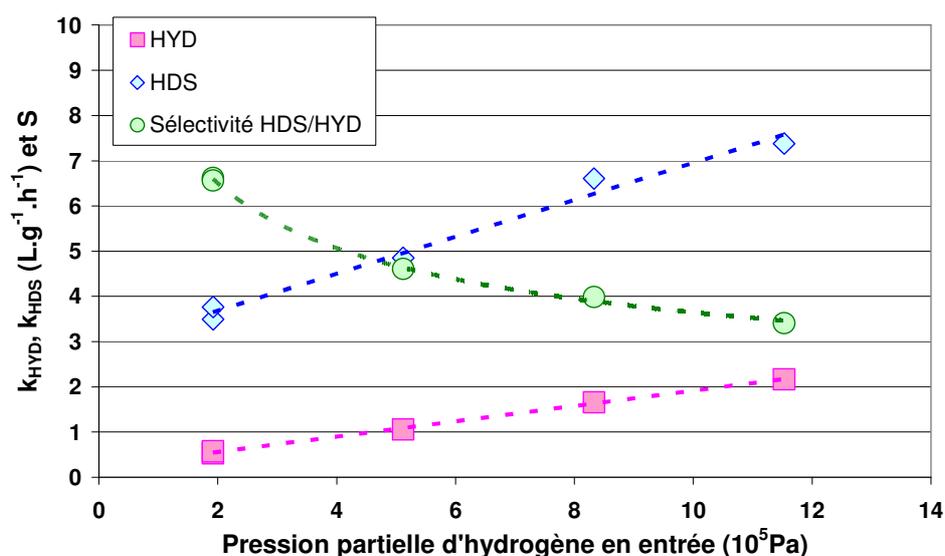


Figure 4- 9: Impact de l'hydrogène sur les constantes cinétiques apparentes de l'HDS et de l'HYD ainsi que sur la sélectivité HDS/HYD

Afin de vérifier l'origine de la décroissance de la sélectivité, celle-ci a été tracée en fonction de la pression partielle d'hydrogène sulfuré en sortie de réacteur (Figure 4- 10). Les points réalisés avec une variation de pression partielle d'hydrogène s'assemblent parfaitement avec les points réalisés avec une variation de pression partielle d'hydrogène sulfuré. Ceci montre que, dans le cas de la variation de la pression partielle d'hydrogène en entrée de réacteur, l'hydrogène sulfuré libéré lors de la réaction d'HDS explique à lui seul la variation de sélectivité observée.

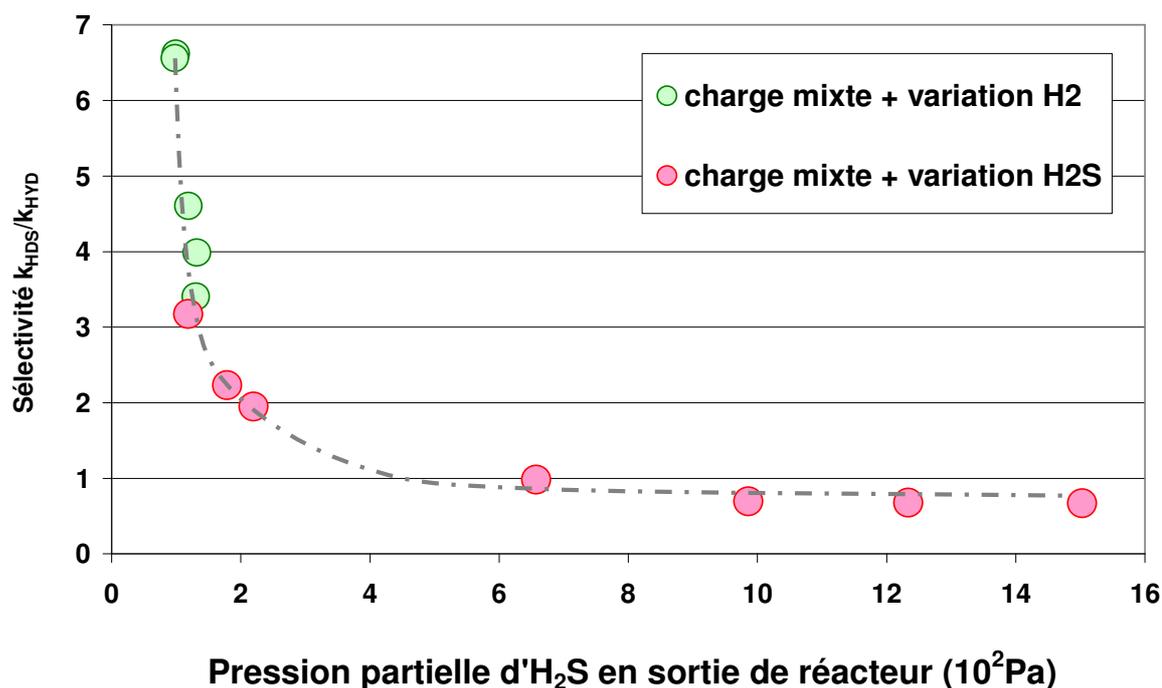


Figure 4- 10: Sélectivité HDS/HYD en fonction de la pression partielle d'H₂S générée en sortie de réacteur

4. Impact du CO sur la sélectivité HDS/HYD

Les composés de type oxygénés ne sont pas naturellement présents dans les essences de FCC. Cependant lors de l'hydrotraitement de cette coupe, l'hydrogène nécessaire provient de différents autres procédés de la raffinerie producteurs d'H₂ et peut présenter des traces de monoxyde de carbone dues à une mauvaise séparation des gaz. C'est pourquoi, nous avons choisi d'étudier l'impact de cette molécule sur les réactions d'HDS et d'HYD.

La charge mixte (4 % mol d'hexène-1 et 0.03% mol de 3MT dans du n-heptane) a servi de base à l'étude de l'influence de la teneur en monoxyde de carbone sur les réactions d'HDS et d'HYD. En entrée de réacteur les pressions suivantes ont été fixées: P_{H₂} = 1.153 MPa, P_{1-hexene} = 27 kPa, P_{3MT} = 0.153 kPa, P_{C₇} = 476 kPa et P_{TOT} = 2 MPa. Le temps de contact a été fixé égal à 0.25 h et la température de la zone catalytique égale à 458 K. Le seul paramètre variable au cours de cette étude a été la teneur en CO injecté en entrée de réacteur (P_{CO} entre 0 et 386 Pa), la pression totale étant fixée à 2 MPa grâce à la pression partielle d'azote. Le mo-

noxyde de carbone a été injecté grâce à une bouteille contenant un mélange CO/H₂ via la ligne de gaz ayant précédemment servi à injecter l'hydrogène sulfuré en mélange avec l'azote.

La Figure 4- 11 présente l'évolution des constantes cinétiques apparentes d'HDS, d'HYD et de RSH en fonction de la pression partielle en monoxyde de carbone utilisée. Le monoxyde de carbone inhibe très fortement la réaction d'HDS. En revanche l'inhibition de la réaction d'hydrogénation, bien que visiblement présente est beaucoup moins marquée.

Un point retour effectué en fin de test sans monoxyde de carbone a permis d'observer une restauration complète des activités en quelques heures seulement, tout comme dans le cas de l'hydrogène sulfuré.

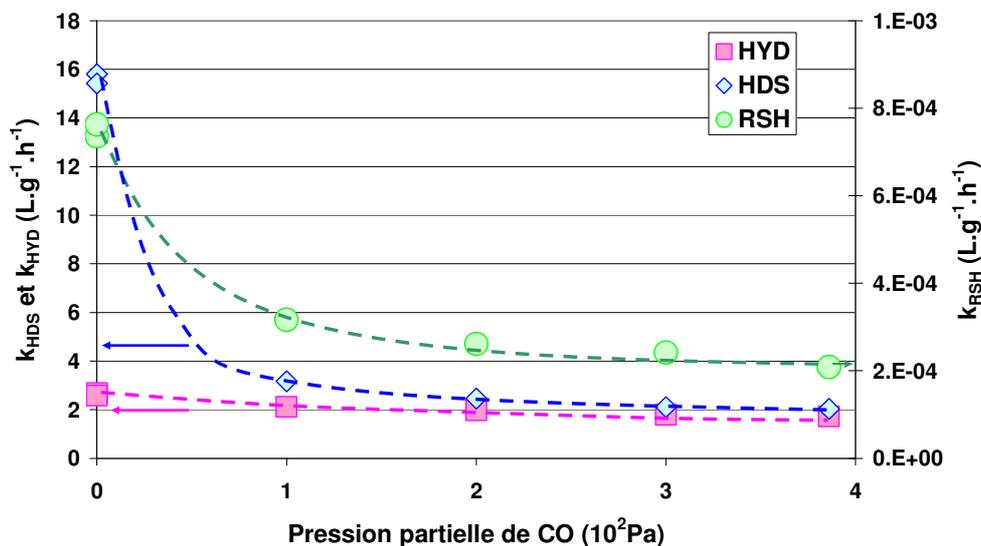


Figure 4- 11: Impact du monoxyde de carbone sur les constantes cinétiques apparentes d'HDS, d'HYD et de RSH.

En traçant $\ln(k) = f(\ln P_{CO})$, il a été possible de déterminer l'ordre cinétique apparent du monoxyde de carbone sur les différentes réactions HDS, HYD et RSH (Figure 4- 12). Ces ordres sont résumés dans le Tableau 4- 3.

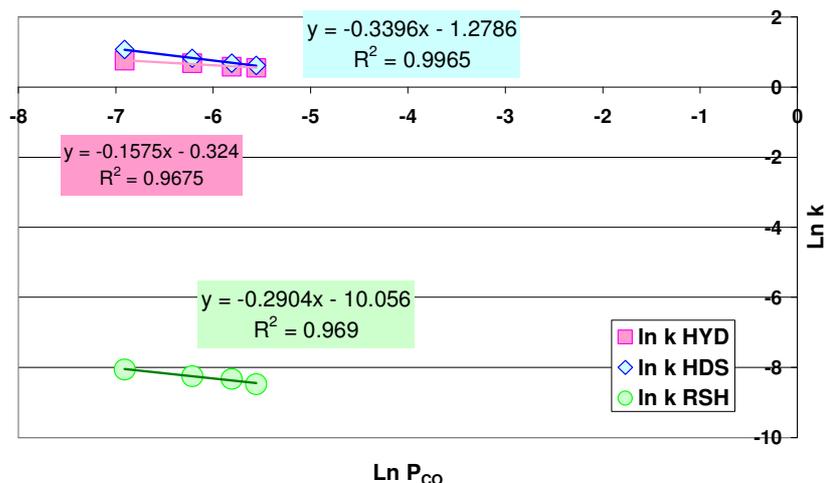


Figure 4- 12: Détermination des ordres cinétiques apparents du CO sur les différentes réactions

Tableau 4- 3: Ordres cinétiques apparents du CO sur les réactions d'HDS, d'HYD et de RSH

	HDS	HYD	RSH
n_{CO}	-0.34	-0.16	-0.29

L'évolution de la sélectivité en fonction de la pression partielle en monoxyde de carbone est présentée Figure 4- 13. La courbe se divise en deux zones, tout comme pour l'hydrogène sulfuré : à faible pression partielle de monoxyde de carbone, la sélectivité décroît rapidement, deux étapes limitantes différentes semblent être en compétition (hydrogénolyse pour les composés soufrés et hydrogénation pour les composés oléfiniques), alors qu'à plus forte pression partielle de monoxyde de carbone, la sélectivité n'est pas affectée, l'étape cinétiquement limitante des deux réactions semblant être l'hydrogénation des doubles liaisons.

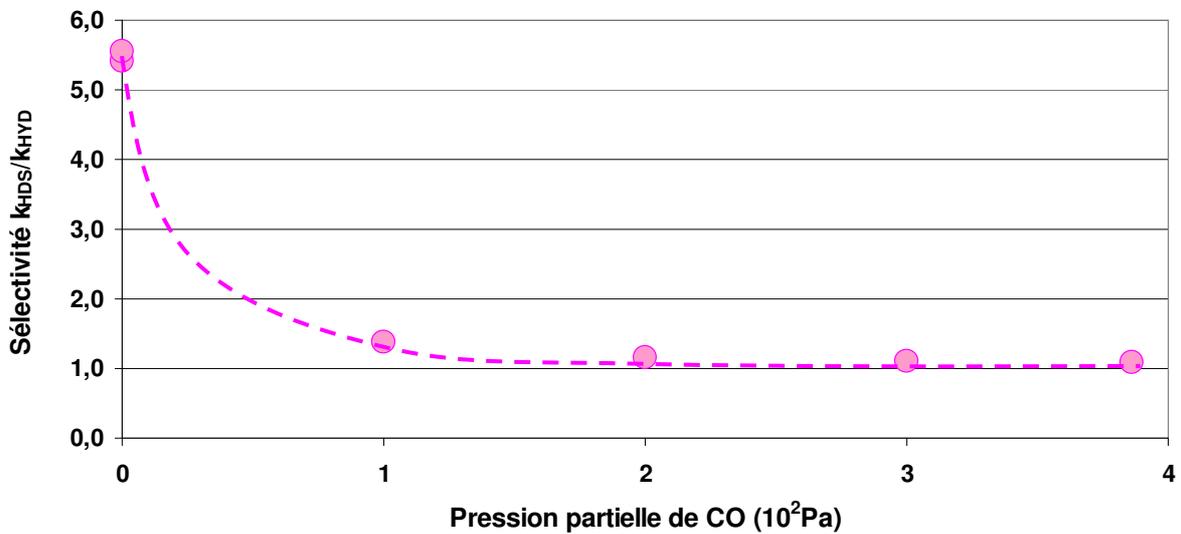


Figure 4- 13: Impact du monoxyde de carbone sur la sélectivité HDS/HYD

Rappelons que les expressions des constantes cinétiques apparentes et leur ratio s'expriment comme suit (avec l'hypothèse d'un site unique):

$$v_{HDS} = k_{HDS\ app} \cdot P_{3MT} \quad \text{avec} \quad k_{HDS\ app} = k_{HDS}^o \cdot \frac{b_{3MT} \cdot b_{H_2} \cdot P_{H_2}}{1 + \sum b_i \cdot P_i^{x_i}}$$

$$v_{HYD} = k_{HYD\ app} \cdot P_o \quad \text{avec} \quad k_{HYD\ app} = k_{HYD}^o \cdot \frac{b_o \cdot b_{H_2} \cdot P_{H_2}}{1 + \sum b_i \cdot P_i^{x_i}}$$

$$\frac{k_{HDS\ app}}{k_{HYD\ app}} = \frac{k_{HDS}^o \cdot b_{3MT} \cdot (1 + \sum b_i \cdot P_i^{x_i})}{k_{HYD}^o \cdot b_o \cdot (1 + \sum b_i \cdot P_i^{x_i})}$$

Lorsque la pression en monoxyde de carbone devient plus élevée, la sélectivité $k_{HDS\ app}/k_{HYD\ app}$ devient constante et prend la valeur de 1. On obtient alors le résultat suivant $\frac{k_{HYD}^o}{k_{HDS}^o} = \frac{b_{3MT}}{b_o}$.

L'impact du monoxyde de carbone reste difficilement explicable. Molécule base de Lewis avec ses quatre doublets non liants, elle ne semble affecter que très peu la réaction d'hydrogénation se déroulant pourtant en milieu acide. On pourrait se demander si la réaction d'hydrogénation est plus sensible aux bases de Brønsted qu'à celles de Lewis alors que la réaction

d'hydrodésulfuration serait beaucoup plus sensible aux bases de Lewis qu'à celles de Brønsted. Ce résultat rejoindrait alors la théorie développée dans le paragraphe 0.

L'évolution de la sélectivité a été tracée en fonction de la pression partielle d'H₂S libéré dans le milieu réactionnel (Figure 4- 14), afin de savoir si l'effet du monoxyde de carbone sur la sélectivité pouvait être relié à la pression partielle en hydrogène sulfuré comme dans le cas des composés azotés. Cependant dans le cas de l'utilisation du monoxyde de carbone, la sélectivité HDS/HYD croît avec la pression partielle d'hydrogène sulfuré contrairement à l'évolution de la sélectivité dans le cas de la variation d'H₂S en entrée de réacteur.

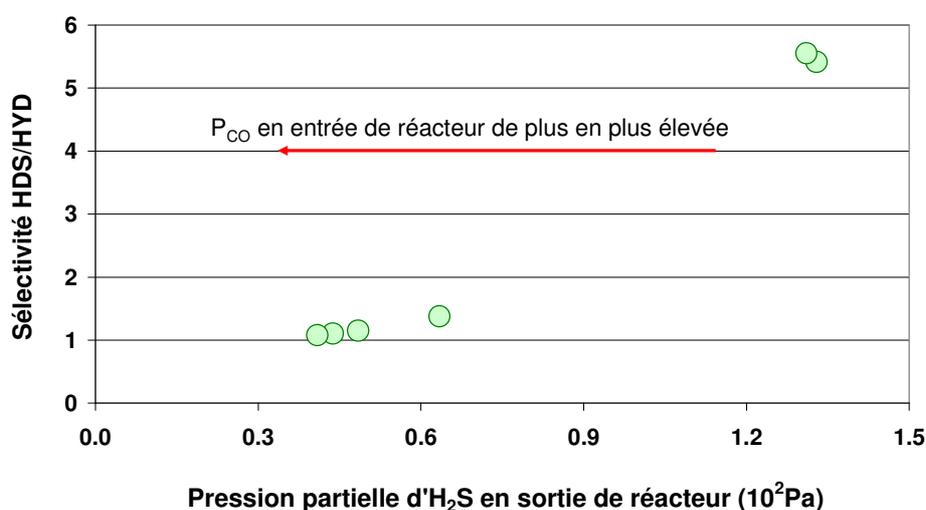


Figure 4- 14: Evolution de la sélectivité HDS/HYD en fonction de la pression partielle d'H₂S en sortie de réacteur.

Le monoxyde de carbone est un inhibiteur très complexe des réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation. Son effet est encore mal connu, dans cette étude, nous avons pu constater que les activités désulfurante et hydrogénante ont été complètement restaurées après l'arrêt d'injection de cet inhibiteur. L'impact du CO ne peut donc pas être attribué à un effet de cokage du catalyseur. Dans les procédés industriels, il est donc très important de purifier l'hydrogène qui alimente les circuits afin de retirer au maximum les traces de CO.

5. Tentative de généralisation sur la sélectivité HDS/HYD

Dans les paragraphes précédents de ce chapitre, l'impact de l'hydrogène sulfuré semble être primordial pour les réactions d'hydrogénation et d'hydrodésulfuration quelles que soient les conditions expérimentales ou les inhibiteurs utilisés, si on fait abstraction du cas du monoxyde de carbone. C'est pourquoi, l'ensemble des expérimentations réalisées à température et temps de contact identiques a été rassemblé sur un même plan (Figure 4- 15 à Figure 4- 17).

Les Figure 4- 15 et Figure 4- 16 présentent respectivement l'évolution des constantes cinétiques apparentes d'hydrogénation et de désulfuration en fonction de la pression partielle en hydrogène sulfuré en sortie de réacteur. Dans les deux cas, l'hydrogène sulfuré ne peut expliquer à lui seul l'inhibition observée puisque les points expérimentaux sont relativement dispersés.

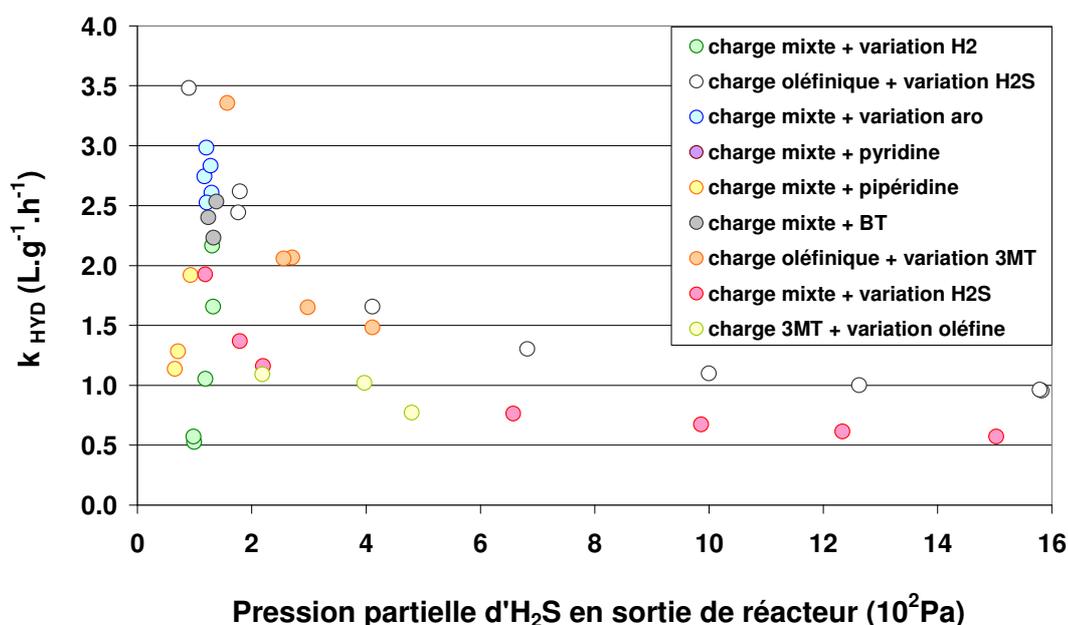


Figure 4- 15: Synthèse de l'impact de la pression partielle d'hydrogène sulfuré sur la constante cinétique apparente d'hydrogénation pour différentes expérimentations réalisées à T = 458 K et t = 0.25h. (charge mixte = 4% mol d'hexène-1 + 0.03% mol de 3MT dans n-heptane)

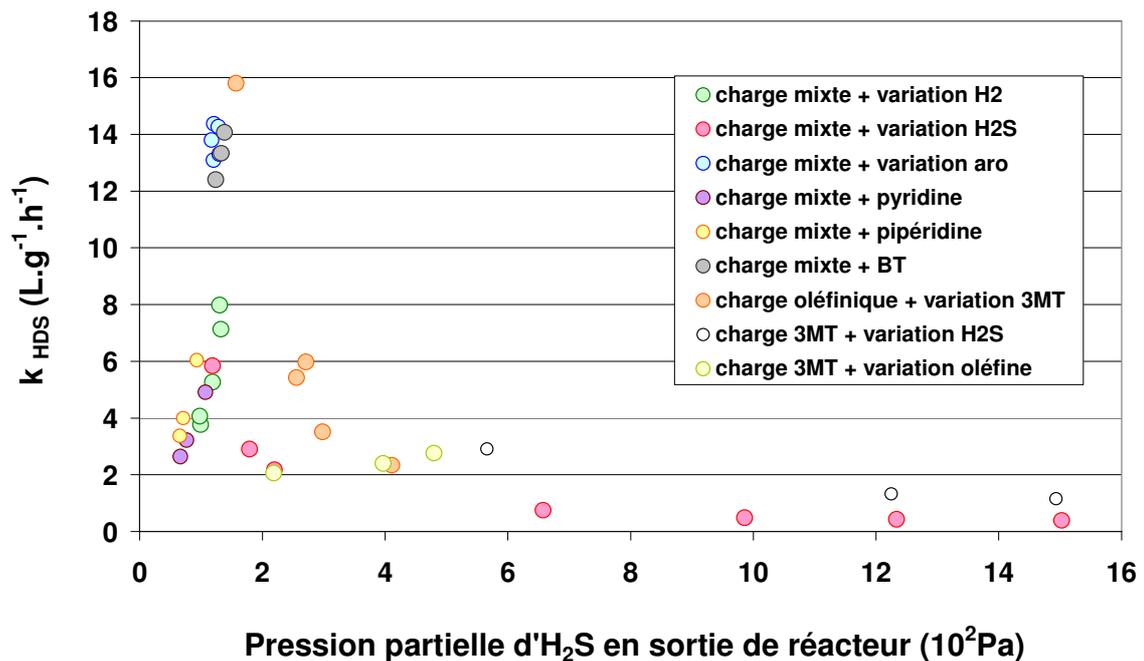


Figure 4- 16: Synthèse de l'impact de la pression partielle d'hydrogène sulfuré sur la constante cinétique apparente de désulfuration pour différentes expérimentation réalisées à T = 458 K et t = 0.25h. (charge mixte = 4% mol d'hexène-1 + 0.03% mol de 3MT dans n-heptane)

En revanche, lorsque la sélectivité k_{HDS}/k_{HYD} est représentée en fonction de la pression partielle en hydrogène sulfuré en sortie de réacteur pour l'ensemble des points précédents (Figure 4- 17) une tendance se dégage nettement. L'hydrogène sulfuré semble gouverner la sélectivité.

La sélectivité semble pouvoir s'exprimer de la forme $\frac{k_{HDS\ app}}{k_{HYD\ app}} = \alpha \cdot P_{H_2S}^{-n}$ pour des pressions partielles en hydrogène sulfuré inférieure à 1.2 kPa. La Figure 4- 18 présente le calcul de l'ordre de l'hydrogène sulfuré sur la sélectivité pour des pressions partielles en sortie inférieures à 1.2 kPa, la valeur de n est égale à -0.9.

Pour des pressions partielles supérieures, la sélectivité devient constante et s'exprime sous la

forme $\frac{k_{HDS\ app}}{k_{HYD\ app}} = \beta$, avec $\beta = 0.55$

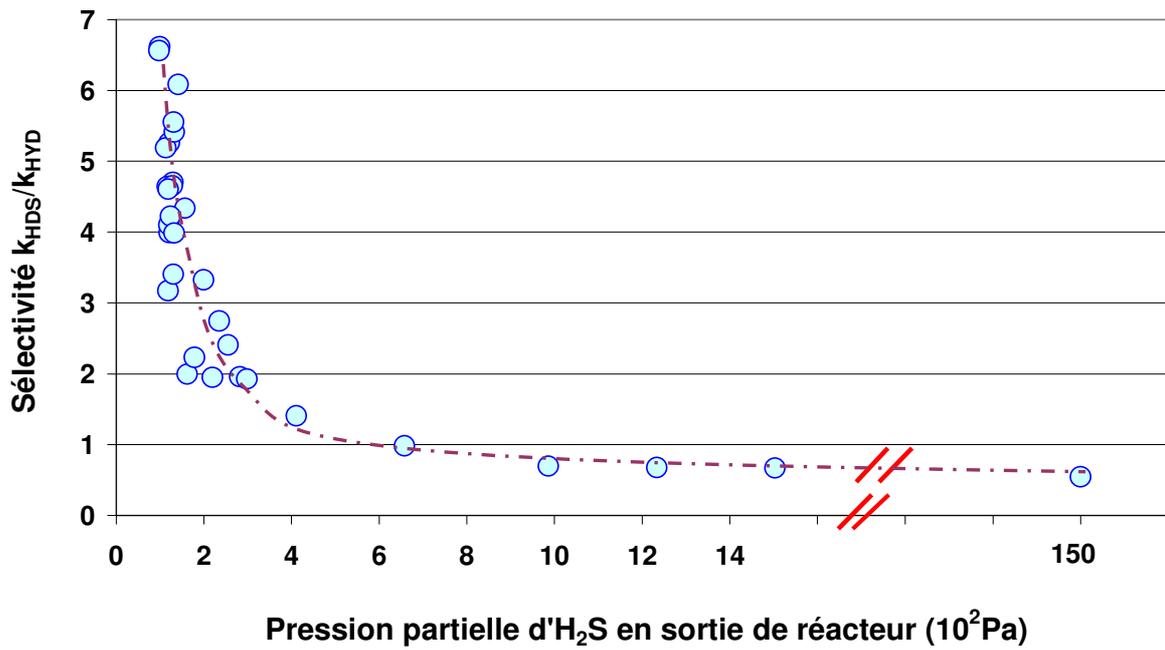


Figure 4- 17: Synthèse de l'impact de la pression partielle d'hydrogène sulfuré sur la sélectivité HDS/HYD pour différentes charges à T = 458 K.

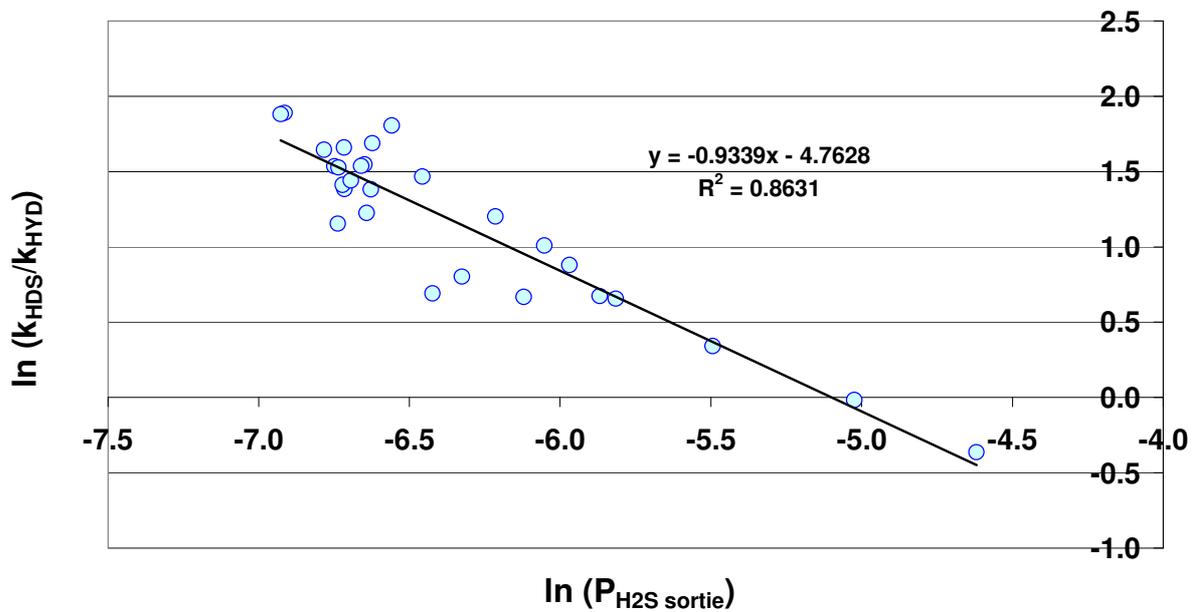


Figure 4- 18: Calcul de l'ordre de l'hydrogène sulfuré par rapport à la sélectivité k_{HDS}/k_{HYD}

6. Approche mécanistique basée sur l'adsorption du 3MT

En considérant que l'hydrogène sulfuré se dissocie sur le catalyseur et qu'un équilibre existe entre la phase sulfure et l'hydrogène sulfuré du milieu, on peut donc dire qu'à faible pression partielle d'H₂S le catalyseur possède moins d'atome de soufre à sa surface qu'à forte pression partielle. Il y aurait donc plus de vacances au niveau des feuillets de MoS₂ à faible pression partielle d'hydrogène sulfuré, c'est-à-dire plus de sites de coordination métalliques insaturés ("coordinatively unsaturated sites" CUS). A plus forte pression partielle, l'environnement proche des atomes de molybdène est plus riche en soufre (anions S²⁻, groupes -SH). Cette différence dans l'environnement des atomes de molybdène pourrait impliquer un changement dans le mode d'adsorption des composés soufrés. A faible pression partielle d'hydrogène sulfuré, le 3MT peut s'adsorber via son atome de soufre (adsorption σ) sur les lacunes Mo□, alors qu'à plus forte pression partielle, les lacunes devenant de plus en plus rares, le 3MT s'adsorberait préférentiellement de la même façon que les hexènes sur le catalyseur, c'est-à-dire via une de ses doubles liaisons C=C (adsorption π) (Figure 4- 19). Ceci pourrait expliquer la décroissance de la sélectivité dans un premier temps, puis sa constance. Cette théorie rejoindrait la notion des sites "Mo edge/ S edge" développée récemment [39, 47, 48] avec une distribution de ces sites dépendante de la pression partielle d'hydrogène sulfuré.

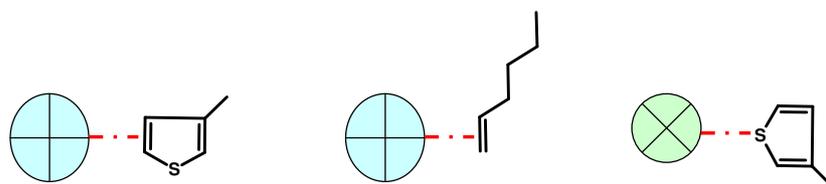


Figure 4- 19: Modes d'adsorptions possibles du 3 MT et de l'hexène

Conclusion

Après avoir vu dans le chapitre précédent l'impact de l'hydrogène sulfuré sur les réactions mises en œuvre au cours d'un hydrotraitement sélectif, l'étude des réactions d'hydrogénation des oléfines et d'hydrodésulfuration a été poursuivie en étudiant cette fois, l'impact de différents composés naturellement présents dans le milieu réactionnel, tels que les composés azotés, les composés aromatiques, l'hydrogène et enfin le monoxyde de carbone. Les ordres réactionnels

apparents des différents inhibiteurs étudiés dans les chapitres III et IV sur les deux réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation sont résumés dans le tableau ci-dessous :

	n_{HDS}	n_{HYD}
H ₂ S	-0.9	-0.5
3MT	1	-0.5
hexène-1	-0.26	1
pyridine	-0.29	-0.37
pipéridine	-0.24	-0.25
aromatiques	0	0
CO	-0.34	-0.16
hydrogène	1	1

Dans la quasi-totalité des cas, les variations de sélectivité HDS/HYD peuvent s'expliquer simplement par la pression partielle d'hydrogène sulfuré libéré lors de la réaction d'HDS, sauf pour le cas du monoxyde de carbone qui présente un comportement très complexe par rapport à la sélectivité HDS/HYD. L'emploi de cet inhibiteur ainsi que celui des composés azotés, pyridine et pipéridine, semblent prouver que la réaction d'HDS nécessiterait la présence d'un acide de type de Lewis alors que la réaction d'HYD nécessiterait, quant à elle, un acide de type de Brönsted.

L'explication de l'évolution de la sélectivité avec l'augmentation de la pression partielle pourrait se trouver dans le changement de l'étape cinétiquement limitante de l'HDS (à faible pression partielle: rupture de la liaison C-S, à forte pression partielle: hydrogénation des liaisons doubles liaison C=C) et serait alors tout à fait compatible avec l'existence d'un seul type de site actif.

Une autre explication pourrait être donnée en considérant un mode d'adsorption du 3MT différent en fonction de la population de lacunes et d'anions S²⁻ sur le catalyseur. Il devient alors également possible d'expliquer l'allure de la courbe de sélectivité en fonction de la pression partielle d'hydrogène sulfuré : à faible pression partielle l'adsorption des composés soufrés via une liaison σ se déroulerait majoritairement alors qu'à plus forte pression partielle une adsorption π s'effectuerait de manière préférentielle. Ceci rejoindrait alors la théorie des sites Mo-edge/S-edge.

Dans la suite de ce travail, un modèle cinétique sera développé afin de confirmer ou d'infirmer les hypothèses effectuées et les conclusions tirées tout au long des résultats expérimentaux obtenus par des simulations numériques. Le modèle cinétique s'attachera notamment à discriminer le nombre de types de sites actifs différents du catalyseur, à évaluer les constantes d'adsorp-

tion des différents composés présents dans le milieu réactionnel ainsi que les constantes cinétiques vraies des différentes réactions mis en jeu et à déterminer l'étape cinétiquement limitante de la réaction d'hydrodésulfuration.