

THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac (La Rochelle)
Secteur de recherche : Chimie organique, minérale, industrielle

Présentée par :
Alan Silva dos Santos

Transformation de composés modèles soufrés et oléfiniques représentatifs d'une essence de FCC. Approche expérimentale et théorique

Directeur(s) de Thèse :
Sylvette Brunet

Soutenue le 19 septembre 2017 devant le jury

Jury :

Président	Daniel Duprez	Directeur de recherche CNRS, Université de Poitiers
Rapporteur	Arnaud Travert	Maître de conférences, Université de Caen
Rapporteur	Joris Thybaut	Professeur, Université de Gent, Belgique
Membre	Sylvette Brunet	Directrice de recherche CNRS, Université de Poitiers
Membre	Etienne Girard	Ingénieur de recherche, IFP Energies nouvelles, Solaize
Membre	Philibert Leflaive	Ingénieur de recherche, IFP Energies nouvelles, Solaize

Pour citer cette thèse :

Alan Silva dos Santos. *Transformation de composés modèles soufrés et oléfiniques représentatifs d'une essence de FCC. Approche expérimentale et théorique* [En ligne]. Thèse Chimie organique, minérale, industrielle. Poitiers : Université de Poitiers, 2017. Disponible sur Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>

THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale : Sciences pour l'Environnement Gay Lussac N°523

Secteur de Recherche : Chimie Organique, minérale, industrielle

Présentée par :

Alan SILVA DOS SANTOS

Ingénieur chimiste UNIFACS

TRANSFORMATION DE COMPOSES MODELES SOUFRES ET OLEFINIQUES REPRESENTATIFS D'UNE ESSENCE DE FCC – APPROCHE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE

Directeur de Thèse : Sylvette BRUNET, Directrice de Recherche CNRS, Université de
Poitiers

Soutenue le 19 septembre 2017

devant la Commission d'Examen

JURY

Président : Daniel DUPREZ, Directeur de Recherches CNRS, Université de Poitiers

Rapporteurs : Joris THYBAUT, Professeur, Université de Gent
Arnaud TRAVERT, Professeur, Université de Caen

Examineurs : Sylvette BRUNET, Directrice de Recherches CNRS, Université de Poitiers
Etienne GIRARD, Ingénieur de Recherche, IFP Energies nouvelles Solaize
Philibert LEFLAIVE, Ingénieur de Recherche, IFP Energies nouvelles Solaize

Ce travail a été réalisé au sein de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP) en collaboration avec l'IFP Energies nouvelles.

Je souhaiterais remercier les personnes ou organismes qui ont participé à son accomplissement :

Madame Sabine Petit, Directrice de l'IC2MP, pour m'avoir accueilli au sein de l'Institut.

Le « Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico » (CNPq – Brésil) pour avoir financé mes études en France pendant toute la période de la thèse, dans le cadre du programme de développement scientifique « Ciência sem Fronteiras ».

Ma directrice de thèse, Madame Sylvette Brunet, pour toutes les discussions scientifiques ainsi que le suivi de ce travail au quotidien. Ses conseils, sa méthodologie, sa rigueur et ses opinions sur le travail m'ont permis de donner le meilleur de moi-même pendant ces trois années de thèse.

L'IFP Energies nouvelles, pour l'accompagnement de ses doctorants, en particulier Messieurs Etienne Girard et Philibert Leflaive, ingénieurs de recherches, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, pour leurs compétences scientifiques, et les discussions fructueuses ainsi que pour leur soutien durant ces 3 années.

Monsieur Michel Chauveau, technicien, qui m'a permis de résoudre les problèmes techniques au quotidien.

Tous mes amis du « B30 – Hall des réacteurs sous pression », du bâtiment B27 et de l'ENSIP pour ces trois années passées dans une très agréable ambiance de travail.

Enfin, je termine par remercier toute ma famille, malgré la distance, et tout spécialement mes parents, à qui je dédie cette thèse, et Roberta pour son soutien pendant tous ces années.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I - HYDRODESULFURIZATION PROCESS.....	7
I. 1 - Industrial hydrotreatment process	7
I. 2 - Fluid Catalytic Cracking: origin and composition	8
I. 3 - Regulation.....	12
I. 4 - Industrial hydrodesulfurization process of FCC gasoline	13
II - HYDROTREATMENT CATALYSTS.....	17
II. 1 - Generalities.....	17
II. 2 - Catalyst Structure	17
III - HYDRODESULFURIZATION AND HYDROGENATION OF MODEL FEED OF FCC GASOLINE	22
III. 1 - Hydrodesulfurization of sulfur compounds	22
III. 2 - Hydrogenation of olefins	28
III. 3 - Optimization of HDS/HYD selectivity in the hydrodesulfurization process.....	34
III. 3. 1 - Modification of active phase.....	34
III. 3. 2 - Influence of the catalyst support	36
IV - KINETIC APPROACH	38
V - CONCLUSION.....	43
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE.....	45
I - CATALYSEUR	47
II - MESURE DES ACTIVITES CATALYTIQUES.....	47
II. 1 - Appareillage	47
II. 2 - Chargement du réacteur	49
II. 3 - Sulfuration et conditions opératoires.....	49
II. 4 - Conditions d'analyses	53
II. 4. 1 - Transformation des composés soufrés	54
II. 4. 2 - Transformation des composés oléfiniques	56

II. 5 - Exploitations des résultats	66
III - MODELISATION CINETIQUE	68
III. 1 - Phénomènes en présence et simplifications	68
III. 2 - Phénomènes de diffusion	70
III. 2. 1 - Diffusion interne et module de Thiele généralisé	70
III. 2. 2 - Diffusion externe	73
III. 3 - Mise en œuvre dans le logiciel ReactOp Cascade 3.20	73
IV - PRODUITS CHIMIQUES.....	75
CHAPITRE III : TRANSFORMATION DES COMPOSES SOUFRES SEULS ET EN	
MELANGE	77
I - TRANSFORMATION DES COMPOSES SOUFRES SEULS.....	79
I. 1 - Thermodynamique des réactions	79
I. 1. 1 - Transformation du 2-méthylthiophène	80
I. 1. 2 - Transformation du 3-méthylthiophène	82
I. 1. 3 - Étude thermodynamique pour la transformation du benzothiophène.....	84
I. 2 - Effet du temps de contact	85
I. 3 - Effet de la température	88
I. 4 - Effet de la pression partielle d'H ₂ S et d'H ₂	89
II - TRANSFORMATION DES COMPOSES SOUFRES EN MELANGE.....	92
II. 1 - Impact du BT et/ou 2MT sur la transformation du 2MT et/ou BT	92
II. 2 - Identification du réel inhibiteur.....	94
III - MODELISATION CINETIQUE	96
III. 1 - Détermination des paramètres d'adsorption d'H ₂ S et d'H ₂	102
III. 2 - Transformation des composés soufrés seuls	103
III. 3 - Analyse de sensibilité des paramètres.....	105
III. 4 - Modélisation cinétique des composés soufrés en mélange.....	107
IV - DISCUSSION.....	108
V - CONCLUSION.....	111
CHAPITRE IV : TRANSFORMATION DES COMPOSES OLEFINIQUES SEULS ET	
EN MELANGE AVEC LES COMPOSES SOUFRES.....	113
I - TRANSFORMATION DES COMPOSES OLEFINIQUES SEULS	115

I. 1 - Thermodynamique.....	115
I. 1. 1 - Transformation du 4-méthylpent-1-ène.....	115
I. 1. 2 - Transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène	121
I. 1. 3 - Transformation du hex-1-ène	122
I. 2 - Étude paramétrique.....	125
I. 2. 1 - Effet du temps de contact	125
I. 2. 2 - Effet de la température	130
II - TRANSFORMATION DES COMPOSES OLEFINIQUES EN MELANGE AVEC LES COMPOSES SOUFRES	132
II. 1 - Impact des composés soufrés sur la transformation des oléfines.....	133
II. 2 - Impact des oléfines sur la transformation des composés soufrés.....	140
III - MODELISATION CINETIQUE	142
III. 1 - Modélisation cinétique des composés oléfiniques seules	144
III. 2 - Modélisation cinétique des oléfines en mélange avec les composés soufrés	150
IV - DISCUSSION.....	153
V - CONCLUSION.....	161
CONCLUSION GENERALE	163
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	167
ANNEXES.....	175

INTRODUCTION GENERALE

La croissance de la mobilité des personnes et des marchandises ainsi que celle de l'activité industrielle à l'échelle mondiale ont entraîné une forte augmentation de la pollution atmosphérique ces dernières décennies. Les gaz d'échappements automobiles y contribuent (sous forme de dioxyde de soufre) pour une part par la présence de soufre dans les carburants. Par ailleurs, le soufre présent dans les carburants est un poison pour les catalyseurs de dépollution automobile [1-3]. Ainsi, la production de carburants plus propres a été imposée aux raffineurs et a stimulé la recherche et les innovations dans les procédés d'hydrotraitement et les catalyseurs associés. La diminution de la teneur en soufre des coupes essence par hydrodésulfuration (HDS) est devenue essentielle pour répondre aux réglementations actuelles à travers le monde (10 ppmS en Europe depuis 2009) et à venir (par exemple en Chine V et US Tier : 10 ppmS en 2017).

Les efforts sur les carburants essences portent essentiellement sur les fractions essences issues du craquage catalytique (FCC) qui représentent seulement entre 30 et 40% en volume mais contribuent pour plus de 90% du soufre présent dans le mélange final [4]. Sachant que les essences contiennent une teneur en oléfines élevée (de 20 à 40% en volume), indispensable au maintien d'un bon indice d'octane [5] et que l'hydrodésulfuration (HDS) poussée des essences est réalisée sous pression d'hydrogène, il est par conséquent important de prévenir l'hydrogénation (HYD) des oléfines.

L'essence de FCC est un mélange complexe de plus 400 composés parmi lesquels les composés soufrés sont présents à travers diverses familles où les alkylthiophènes et les benzothiophènes correspondent à plus de 50% des composés soufrés totaux. Les oléfines sont principalement des C₅ oléfines et C₆ oléfines ramifiées ou linéaires.

La littérature rapporte des travaux sur la transformation de molécules modèles soufrées et oléfiniques seules. En revanche, peu relatent la transformation de composés soufrés en mélange et/ou en présence d'oléfines selon leur structure.

Par conséquent, il est important, de manière à optimiser le procédé d'HDS profond via l'utilisation de molécules modèles (soufrées et oléfiniques), d'identifier tous les phénomènes impliqués (compétition à l'adsorption à la surface du catalyseur, effet de la structure des molécules,...) de façon à acquérir les connaissances scientifiques indispensables à la compréhension des systèmes constitués par les charges réelles pour atteindre les normes fixées par les législateurs.

Dans ce contexte, les travaux effectués dans le cadre de cette thèse ont pour objectifs d'étudier par une approche à la fois expérimentale et théorique (modélisation cinétique) :

1/ La transformation de composés modèles soufrés représentatifs des familles contenues dans les essences de FCC. Les molécules modèles choisies sont le 2-méthylthiophène (2MT), le 3-méthylthiophène (3MT) et le benzothiophène (BT).

Les composés soufrés ont tout d'abord été étudiés seuls puis en mélange (BT et 2MT) de manière à comparer leur réactivité et mettre en évidence les effets de compétition à l'adsorption entre eux à la surface du catalyseur. Ceci a permis d'identifier les molécules les plus réfractaires et/ou les plus inhibitrices. La modélisation cinétique a permis de valider les schémas réactionnels et chiffrer les phénomènes de compétition à l'adsorption.

2/ La transformation d'une charge modèle représentative d'une essence de FCC, c'est-à-dire constituée de molécules soufrées (BT ou 3MT) et de C₆ oléfines dans des proportions représentatives des essences.

Les oléfines étudiées sont des C₆ oléfines (majoritaires dans les essences), c'est-à-dire, l'hex-1-ène, le 4-méthylpent-1-ène (4MP1N), le 3,3-diméthylbut-1-ène (33DMB1N) et le 2,3-diméthylbut-2-ène (23DMB2N). Celles-ci ont été choisies afin de mettre en évidence l'effet de la structure (position de la double liaison et ramification).

Tout d'abord, leur réactivité a été mesurée seule pour permettre d'établir une échelle de réactivité (en terme d'isomérisation et d'hydrogénation) selon leur structure. Leur réactivité a ensuite été mesurée en présence de molécules soufrées (3MT et le BT) de manière à comparer leur comportement dans des conditions proches d'HDS d'une essence de FCC. L'ensemble de ces résultats a été chiffré et validé à travers un modèle cinétique unique.

Ce mémoire est divisé en quatre parties. Après avoir présenté les différents travaux de la littérature sur l'hydrodésulfuration d'essences de FCC (Chapitre I), nous avons rappelé les techniques expérimentales et analytiques (Chapitre II). Dans le Chapitre III, la transformation de molécules modèles soufrées (seules et en mélange) en présence du catalyseur CoMo/Al₂O₃ est présentée. Enfin, dans le dernier chapitre, la transformation d'une charge modèle représentative d'une essence de FCC c'est-à-dire constituée de 3MT ou de BT et de C₆ oléfines de structures différentes a été étudiée.

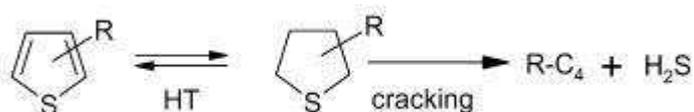
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

In this chapter, we successively describe the ultra-deep HDS process to remove sulfur from FCC gasoline. Typical catalyst that allows an ultra-deep HDS of fuels is present as well as the techniques to improve its efficiency. Furthermore, the different model molecules, representative of sulfur compounds and olefins present mostly in the FCC gasoline are presented as well as their intrinsic reactivity and competitive reaction on the catalyst surface. This study is important to understand the interactions between those molecules on the catalyst surface and to determine the most refractory compounds. In addition, a kinetic modeling is reported in order to show theoretical approach for the transformation of those molecules as well as to compare the different models.

I - HYDRODESULFURIZATION PROCESS

I. 1 - Industrial hydrotreatment process

The industrial hydrotreatment processes has a key role in the oil industry with the aim to improve the fuels quality while conserving the limits imposed by different regulations worldwide [6]. Thus, these processes allows to eliminate heteroatoms such as sulfur (process known as hydrodesulfurization: HDS), oxygen (hydrodeoxygenation: HDO) or nitrogen (hydrodenitrogenation: HDN) through a catalytic treatment in presence of hydrogen. A typical industrial hydrotreatment process works in a fixed bed reactor operating in temperatures between 150°C and 400°C under hydrogen pressures varying between 1 to 10 MPa. However, these conditions could be adapted as function of the feed and the nature of the gasoline desired as final product. Thereby, the hydrodesulfurization of a gasoline, for example, leads to the cleavage of a C-S bond of an organ sulfur molecules to form hydrocarbons and hydrogen sulfide (Scheme I-1).



Scheme I-1. HDS of a methylthiophene molecule representative of a FCC gasoline [7].

The commercial gasoline comes from the treatment of crude oil by distillation, reforming, isomerisation or Fluid Catalytic Cracking (FCC) units (Scheme I-2). The FCC gasoline is produced by the refine of crude oil through the cracking of heavy into light molecules. The fraction of the crude oil is separated in various compounds based on physical properties, especially the boiling point, through a distillation column.

of gasoline in Europe. However it contributes to over than 90% of all sulfur contents present in the gasoline pool [11,12] (Table I-1).

Gasoline blend stocks	Percentage of gasoline pool in the US (% vol)	Origin of Sulfur (%)	Percentage of gasoline pool in western Europe (% vol)
FCC gasoline	36	98	27
Naphtha reformat	34	-	40
Alkylate	12	-	9
Light straight-run naphtha	3	1	7.5
Coker naphtha	1	1	~0
Hydrocracked naphtha	2	-	~0
Isomerate	5	-	10
Butanes	5	-	5.5
MTBE ¹	2	-	1

1:MTBE: Methyl tert-butyl ether

Table I-1. Composition of gasoline cut in the USA and Western Europe. [2,13-15].

This gasoline is produced by blending straight run naphtha, FCC naphtha and coke naphtha (Table I-1). The composition of a FCC gasoline varies depending on the feedstock and could be composed basically of paraffins and isoparaffins (~30 wt%), olefins (~30 wt%), aromatic compounds (~30 wt%) and impurities such as sulfur compounds, in form of mercaptans, thiophenes, derivate alkyl and nitrogen compounds (Table I-2) [15-17].

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
Paraffins	3.99	3.85	3.84	4.14
Isoparaffins	25.67	24.18	22.37	24.56
C ₄₌ olefins	1.81	1.56	1.74	1.57
C ₅₌ olefins	12.71	11.79	10.45	11.69
C ₆₌ olefins	6.3	7.04	5.86	7.28
C ₇₌ olefins	6.19	5.08	4.6	4.96
C ₈₌ olefins	0.46	0.72	0.29	0.76
C ₉₌ olefins	0.65	0.22	0.15	0.15
Naphthenes	6.59	7.86	7.95	8.35
Aromatics	29.29	29.3	32.27	29.1
Unknown	6.34	8.22	10.42	7.29
Sulfur HC, ppm	77	165	1720	173

Table I-2. Composition of FCC gasoline from different feedstocks [16].

Furthermore, Magyar et. al [18] has shown that the amount of olefins present in a feedstock consist in majority by pentenes (such as 2-methylbut-2-ene and pent-2-ene) and hexenes (such as hex-2-ene, 2-methylpent-1-ene) (Table I-3).

Olefins	Conc. wt%	Olefins	Conc. wt%
t-but-2-ene	0.24	c-hex-2-ene	0.42
c-but-2-ene	0.32	t-hex-2-ene	0.75
Pentenenes	-	c-hex-3-ene	0.37
Pent-1-ene	0.85	t-hex-3-ene	0.12
c-pent-2-ene	1.22	2-methylpent-1-ene	0.89
t-pent-2-ene	2.16	2-methylpent-2-ene	0.94
2-methylbut-1-ene	2.04	3-methylpent-1-ene	0.21
2-methylbut-2-ene	3.68	c-3-methylpent-2-ene	0.95
3-methylbut-1-ene	0.38	t-3-methylpent-2-ene	0.68
Hexenes	-	4-methylpent-1-ene	0.13

Table I-3. Concentration of several olefins present in the FCC gasoline [18]

It is remarkable that in different feedstocks the amount of internal olefins present in the gasoline is higher than terminal olefins (Table I-4), which represents about 80% of C6 olefins present in the FCC gasoline.

Olefins	Composition (% in total acyclic C6 olefins)			
	Terminal Olefins	Full Range	Heavy A	Heavy B
$RCH=CH_2$		9.9	6.3	7.6
Hex-1ene		5.0	4.3	5.2
3-methylpent-1-ene		2.7	1.2	1.5
4-methylpent-1-ene		1.8	0.8	0.9
3,3-dimethylbut-1-ene		0.3	0	0
$R^1R^2C=CH_2$		11.3	8.1	8.5
2-methylpent-1-ene		8.7	6.8	7.1
2,3-dimethylbut-1-ene		2.7	1.3	1.4
Internal Olefins				
$R^1CH=CHR^2$		40.0	40.9	41.8
trans-hex-2-ene		14.6	16.3	16.6
cis-hex-2-ene		8.4	9.9	10.0
trans-hex-3-ene		7.4	8.0	8.0
cis-hex-3-ene		2.6	2.6	2.9
trans-4-methylpent-2-ene		5.3	3.3	3.3
cis-4-methylpent-2-ene		1.7	0.9	1.0
$R^1R^2C=CHR^3$		38.8	44.7	42.1
2-methylpent-2-ene		16.1	17.2	17.5
trans-3-methylpent-2-ene		13.9	17.7	15.5
cis-3-methylpent-2-ene		8.8	9.8	9.1

Table I-4. C6 olefins contained in three kinds of FCC gasoline [19]

The octane number is a parameter linked with the capacity of fuel self-ignition in contact with air. The earlier self-ignition of the fuel in the piston of the motor vehicles – caused by a low octane number in the mixture - means a loss of peak power of the fuel and consequently a loss of efficiency. In the FCC gasoline, the main point of a successful hydrotreatment is to achieve a high HDS activity to remove the sulfur compounds from fuel and a low HYD activity, to avoid the hydrogenation of olefins and, consequently, decrease the octane loss in the final product.

To account for differences in the performance quality of a fuel, two parameters of octane number is used. The Research Octane Number (RON), which simulates the fuel performance under low severity engine operation and the Motor Octane Number (MON), which simulates the performance under more severe conditions. The octane number of the hydrocarbons pure and blending, reported in Table I-5, shows that the olefins has always a higher octane number (either MON or RON) than its hydrogenation products, pure and in bleeding.

Parafins	Pure Compounds		Blending	
	RON	MON	RON	MON
n-butane	93	-	113	114
n-pentane	91	77	152	135
n-hexane	25	26	19	22
2,2-dimethylbutane	92	93	89	97
2,2,3-trimethylpentane	100	100	105	112
2,2,4-trimethylpentane	100	100	100	100
2-methylbutane	92	90	99	104
Olefins				
Pent-1-ene	91	77	152	135
2-methylbut-2-ene	97	85	176	141
3-methylpent-2-ene	97	81	130	118
2,2,4-trimethyl-1-pentene	100	86	164	153
2,2,4-trimethyl-2-pentene	100	86	148	139

Table I-5. Octane number of the olefins pure and blending (blending of 20% of the hydrocarbon in 80% vol of 60/40 iso-octane/n-heptane mixture) [20,21].

In the same way, the amount of sulfur compounds in the gasoline varies according with the feedstock. However it is well known that benzothiophene, C1-thiophenes and C2-thiophenes corresponds to more than 60% of the sulfur compounds present in a FCC gasoline (Table I-6) [22]. Despite the lower amount of mercaptans, thiophenes and tetrahydrothiophene in the mixture, those molecules have important impact on the formation of SO_x gases formed by ignition of the fuel in the motor vehicles.

Sulfur Compounds	Composition	
	ppm	%
Mercaptans	34	4.5
Thiophene	37	4.9
C1-thiophenes	106	14.1
Tetrahydrothiophene	24	3.2
C2-thiophenes	118	15.6
C3-thiophenes/thiophenol	76	10.1
C4-thiophenes/C1-thiophenol	83	11.0
Benzothiophene	276	36.6
Total Sulphur	754	100

Table I-6. Composition of sulfur compounds present in a FCC gasoline for a feed containing 1.05 wt% sulfur [22].

I. 3 - Regulation

The hydrodesulfurization (HDS) process is an important step in the refining industry. This process consists in the removal of sulfur to achieve the regulations imposed by European Union since 2009 and reinforced in the forthcoming China V and US Tier 3 regulations. This regulation imposes a 10 ppm maximum of sulfur compounds in 2017 [6]. Table I-7 report the evolution of the rules concerning the limit of different type of compounds in the fuels.

		1998	2000	2005	2009
Sulfur	ppm	500	150	50 -10	10
Benzene	% vol max.	5	1	1	-
Aromatics	% vol max.	-	42	35	-
Olefins	% vol max.	-	18	18	-
Oxygen	%pds max.	2.80	2.70	2.70	-

Table I-7. Evolution of the rules imposed in EU for different types of compounds in the fuel [23,24].

The content of sulfur compounds could vary greatly according to the origin of the crude oil (Table I-8). Therefore, the HDS process could vary depending on the sulfur specification of each region as well as the overall refinery configuration and the origin of crude oil, resulting in different amounts of sulfur compounds in the fuel after the hydrotreatment process [25].

Typical	Feed Sulfur (wppm)	Product Sulfur (wppm)
Western Europe	200 – 1000	10 - 20
North America	500 – 2000	30 – 50
South America	500 – 2000	30 – 100
Japan / Korea	50 - 200	10

Table I-8. Different sulfur contents in the feed of fuel depending on the region and the specification of sulfur amount on the final product [25].

I. 4 - Industrial hydrodesulfurization process of FCC gasoline

Currently, numerous works deals with the industrial processes for a deep desulfurization of FCC gasoline [12-15, 26-29]. Therefore, different strategies are adopted concerning the HDS of organic sulfur compounds to achieve the sulfur limit determined by the regulations by use a catalytic process:

- Selective HDS preserving the octane number: Prime G⁺ Axens/IFPEN [12,30-32], SCANfinning ExxonMobil [33-35], CD hydro + CDHDS from CD Tech [12,15].
- HDS of organic sulfur with recovery of octane number by conversion of paraffins: OCTGain ExxonMobil, UOP-INTERVEP's ISAL [15].
- Polar adsorption by using solid adsorbent based on alumina (Black and Veatch Prichard IRVAD) [15].
- Non-HDS process by capture of sulfur using reactive adsorption by solid adsorbent at elevated temperatures and low H₂ pressure (Philips Petroleum S-Zorb Gasoline) [15].

Table I-9 reports a resume of different technologies and their respective representatives for the hydrodesulfurization processes. However, the most common method to sulfur removal is the post-treatment process of selective HDS maintaining the octane number, particularly the Prime G⁺ and SCANfinning ExxonMobil processes.

Technology	Principle of Desulfurization	Representative
Selective HDS	Improve the selective of desulfurization, or passivate olefin hydrogenation	IFP's Prime G+ [31] Exxon Mobil's SCANfining [33] RIPP's RSDS [36] FRIPP's OCT-M and FRS [37]
HDS processes with octane recovery or compensation	Deep HDS, saturate olefins, convert low-octane components to high-octane components	Exxon Mobil's OCT-Gain UOP-INTEVEP's ISAL [13] RIPP's RDOS [38] FRIPP's OTA [39]
Catalytic distillation	Distillation column; separately treated fractions	CDTech [15]
Others	Polar Adsorption Extrative Distillation Polymer membrane	Black and Veatch Pritchard's IRVAD [15] GT-Desulf (GTC) [40] Grace's Brane [15]

Table I-9. Resume of technologies using different principles for the HDS of sulfur compounds in the fuels [41].

- Prime G⁺ Axens/IFPEN

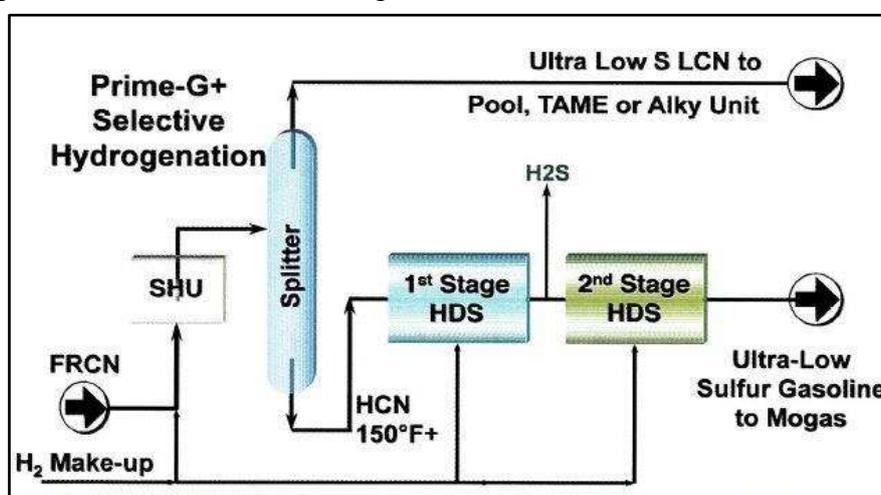
The Prime G⁺ selective HDS process is the leading technology to achieve FCC gasoline post-treatment [25]. The Prime G⁺ Axens/IFPEN process has three main steps (Scheme I-3): the selective hydrogenation unit (SHU), a splitter (which separates the light from the medium and heavy naphtha) and a selective HDS unit in two stages for the treatment of the medium and heavy cracked naphtha [12].

Three main reactions occurs in the SHU unit:

- Selective hydrogenation of diolefins (represent 0.5 to 2% of FCC gasoline),
- Isomerization of the olefins double bond,
- Conversion of light mercaptans into heavy boiling sulfur compounds.

The SHU unit, through the elimination of diolefins, avoid the HDS catalyst deactivation since these kind of compounds could coke on the catalyst surface resulting in catalytic deactivation [42]. Moreover, the olefin double bond isomerization reduces the amount of terminal olefins. Transforming those olefins into thermodynamics equilibrium products in the mixture, producing higher octane olefins once internal olefins have a better RON than terminal olefins [43]. Finally, the conversion of light mercaptans into heavy boiling sulfur compounds in the SHU unit allows to reduce the amount of sulfur compounds in the low boiling range.

The combination of the splitter and the SHU unit before the selective HDS unit will produce a low sulfur Light Cut Naphtha (LCN) stream that is rich in C5 olefins and a Heavy Cut Naphtha (HCN) containing heavier sulfur compounds. This allows to preserve the valuable and reactive olefins (C5) from hydrogenation and recombination reactions. The HCN cut will be hydrotreated in two HDS stages to remove sulfur at the limit specified while preserving a minimal octane loss. Moreover, these units minimize the recombination of mercaptans and avoid the cracking reactions which means nearly 100% liquid yield [12]. Two catalytic bed are necessary to achieve these aims (catalysts based on cobalt-molybdenum and nickel). In the first HDS stage, the CoMoS catalyst acts in the heavy desulfurization with a minimum hydrogenation activity while in the second stage, the Ni catalyst was designed to exhibit virtually no hydrogenation activity and to displace the thermodynamic equilibrium of mercaptans produced in the first HDS stage.

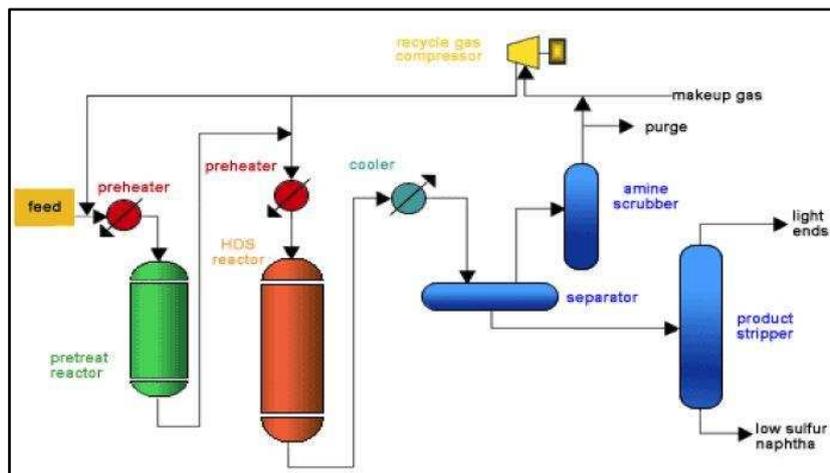


Scheme I-3. General representation of the Prime G+ Axens/IFPEN process [25].

- SCANfining ExxonMobil Process

The SCANfining ExxonMobil Process [12,15,34,35,44] was invented by Exxon Research and Engineering and Akzo Nobel who jointly developed a selective HDS catalyst (RT-225) for this purpose [26].

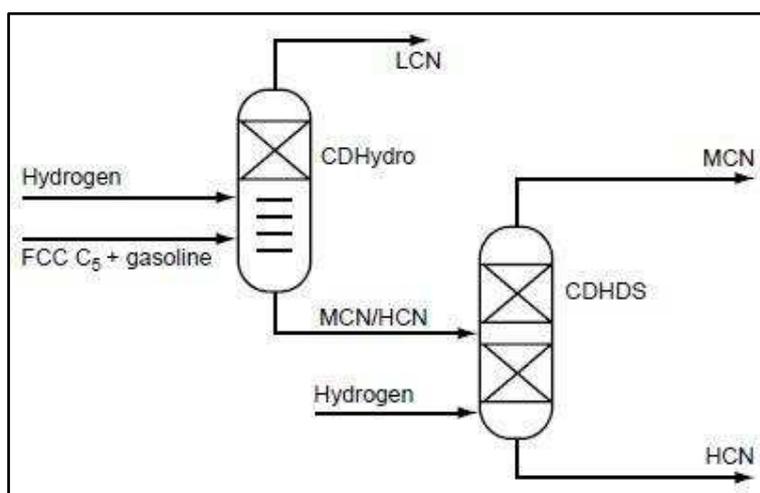
The SCANfining process (Scheme I-4) is composed of three main steps: the pre-treatment unit, the HDS unit and the separator unit. The naphtha feed is introduced in the pre-treatment reactor in presence of H₂ to saturate the diolefins. Otherwise, the diolefins could cause fouling in the heat exchange as well as in the HDS unit. The mixture hydrocarbon/hydrogen is then heated again and forwarded to the HDS unit containing the RT-225 catalyst, where the sulfur removal occurs while preserving the octane number. The desulfurized naphtha is then cooled and fractionated by a separator unit which can produce the light cuts and low sulfur naphtha as final products.



Scheme I-4. General representation of the SCANfining ExxonMobil process [35]

- CD hydro + CDHDS Process (CD Tech)

This process combines separation of FCC gasoline in several fractions through distillation and catalytic HDS (Scheme I-5). In this process, developed by CDTech, two distillation columns are loaded with desulfurization catalysts. The feed containing the FCC C₅ + gasoline and hydrogen is introduced in the first distillation column (CDHydro) to remove sulfur from the LCN (lighter compounds of FCC gasoline) cut. In the CDHydro column, mercaptan reacts with diolefins to produce heavier sulfur compounds, which are the feed of the CDHDS column [15]. In this process, the operating conditions are optimized to maintain the olefins at the top of the column, at a relatively low temperature, and thus minimize the yield and consequently the octane loss. On the other hand, the sulfur compounds are stocked in the bottom part of the column under severe HDS conditions. Therefore, this setup achieves to produce an ultra-low sulfur amount in the fuels with a minimal olefins saturation.



Scheme I-5. General representation of CDHydro + CDHDS from CDTech for HDS of a FCC gasoline [15].

II - HYDROTREATMENT CATALYSTS

II. 1 - Generalities

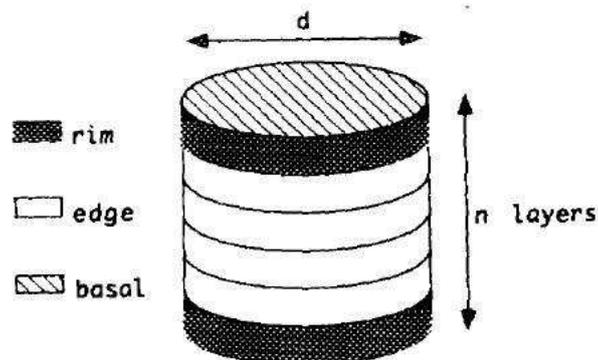
Due to the presence of sulfur compounds, hydrotreatment process needs specific catalysts that combines high thioresistance and catalytic activity. In this regard, hydrotreating catalysts are usually in form of transition metal sulfides (TMS) such as molybdenum and tungsten (VIB group) promoted by elements of VIIB group such as nickel or cobalt and supported on alumina, silica or aluminodilicates [45]. Thus, usual industrial catalyst for the hydrodesulfurization processes are the molybdenum sulfide catalysts promoted by nickel or cobalt, depending on the feed to be hydrotreated, with a Co(Ni)/[Co(Ni)+Mo] molar ratio of 0.3-0.6 [46]. An initial step is necessary to activate these type of catalysts. Thus, the sulfidation process could be made in the presence of H₂S [47] or sulfur compounds such as thiophene and dimethyldisulfure [48]. This is a determining step to the formation of a stable active phase for hydrotreatment, conditioning a high catalyst life [49].

II. 2 - Catalyst Structure

The model catalyst structures evolved greatly along the years. The first structure model proposed a non-promoted catalyst based on the molybdenum sulfide. This stoichiometry is close to two atoms of sulfur for one atom of molybdenum (MoS₂) [8]. The molybdenum sulfide crystallizes in a hexagonal system with Mo²⁺ cations at the center of a trigonal prism formed by 6 sulfur atoms S²⁻. This geometrical unit suggests the slab structure type “SMoSSMoS”. Then, the MoS₂ slabs interact between them by Van der Waals forces. In general, the active sites are composed of molybdenum atoms containing coordination unsaturations (called CUS: Coordinately Unsaturated Site), which are placed in the edges of the MoS₂ slabs [50]. This theory was based on a fundamental approach suggested by Siegel [51] for the oxides catalysts. The importance of the anionic gaps was highlighted by Kasztelan et. al. [52] for the works with cis-penta-1,3-diene.

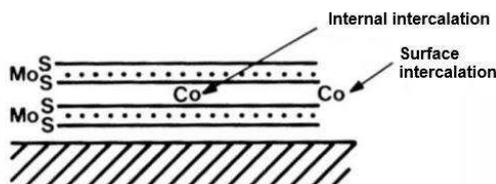
The hydrotreatment catalysts has evolved from the 90s up to nowadays and different models are proposed by the literature. Daage et. al. [53] proposed a bulk catalyst known as rim/edge model of a non-promoted MoS₂ catalyst (Scheme I-6). This model was studied with dibenzothiophene (DBT) as model molecule and the authors have shown the relation between the catalytic activity and the coexistence of two different sites (the rim sites, located at the edge of exterior layer and the edge sites, located on the interior layers). Moreover, they observed that the hydrogenation (HYD) reactions of DBT took place on the rim sites, while the hydrodesulfurization (HDS) occurred on the edge sites. According to this model, the HDS and HYD selectivity could be optimized by modifying the catalyst structure. Berhault et. al. [54] and De La Rosa et. al. [55] studied the importance of support interaction with the active phase of a rim/edge MoS₂ catalyst model. Whatever the strong or weak interaction with the support,

the proportion of stacked particles remained low. This suggested that the single layered morphology of commercial supported HDS catalyst was largely predominant on a MoS_2 catalyst.



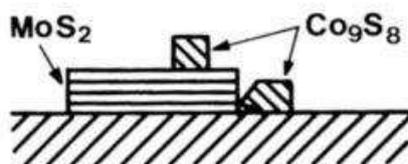
Scheme I-6. Rim/edge model of a MoS_2 catalyst [53].

To increase the catalytic activity, the MoS_2 catalyst is promoted by a metal, usually cobalt or nickel for the hydrotreatment catalytic processes. Different authors proposed models to describe the promotion effect of those metals. Schuit et. al. [56] proposed a model for a molybdenum sulfide catalyst promoted by cobalt which consist in a presence of a layer MoS_2 on the surface of a cobalt support. Later, Farragher et. al. [57] proposed a pseudo-intercalation model (or surface intercalation) where the promoter such as cobalt is present only in the edge of the layer of MoS_2 , as reported in the Scheme I-7.



Scheme I-7. Intercalation model for a CoMoS catalyst [57].

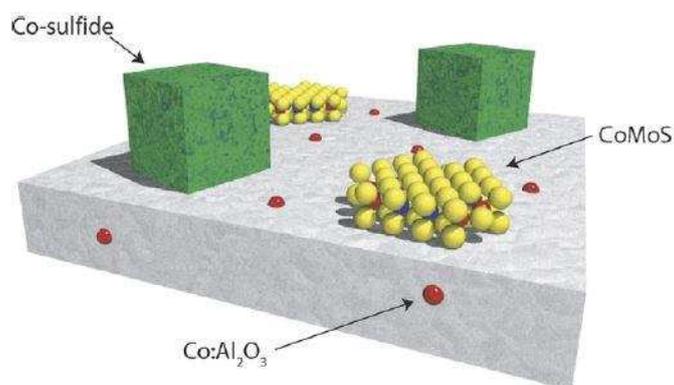
A synergic model was proposed to describe the catalyst support of a MoS_2 catalyst promoted by cobalt [58]. This model proposes the coexistence of MoS_2 and Co_9S_8 crystallites on the support (Scheme I-8). Through a spill-over phenomena, the hydrogen activated on Co_9S_8 could be transferred for MoS_2 sites.



Scheme I-8. Synergic model of a supported CoMo catalyst [58].

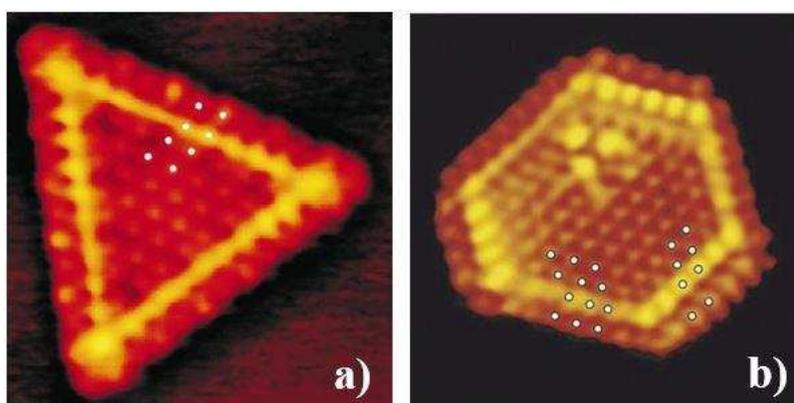
Posteriorly, Topsøe et. al. [8] proposed the model of a mixed Co-Mo-S phase, which consist in an active site constituted by MoS_2 sheets promoted by cobalt at the edges of the slabs.

According with Scheme I-9, the sulfide phases of MoS_2 and Co_9S_8 are well dispersed over the alumina (Al_2O_3) support with a strong interaction between the alumina support and cobalt due to tetrahedral and octahedral sites on the catalytic support. Moreover, Kasztelan et. al. [59] proposed that the cobalt was located at the edge of the MoS_2 single slabs which leads to a bulk promotor sulfide after saturation.

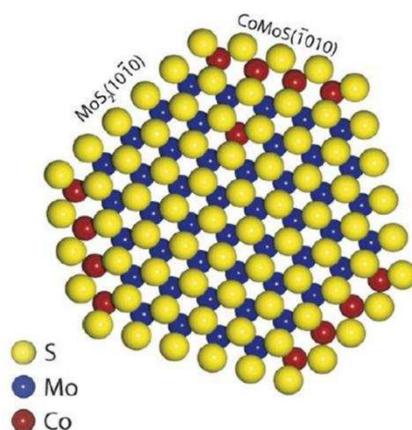


Scheme I-9. Phase mixed model of CoMoS catalyst [60].

The morphology of an unsupported catalyst promoted by nickel and cobalt was studied by Raybaud [61] and Lauritsen et. al. [60] through the Density Function Theory (DFT) and Scanning Tunneling Microscopy (STM) techniques. From this technique, it is possible to highlight the existence of different MoS_2 and CoMoS phases (Scheme I-10). A near-hexagonal shape for Co-Mo-S was observed which implies two types of low-indexed edge terminations exposed in the clusters. The shape of the slabs, following the Wulff-theorem, is determined by the competition between two low index MoS_2 edge, referred as the $(\bar{1}010)$ edge known as S-edge and the $(10\bar{1}0)$ edge known as M-edge (Scheme I-11).



Scheme I-10. STM images for a) MoS_2 and b) CoMoS [60,62]



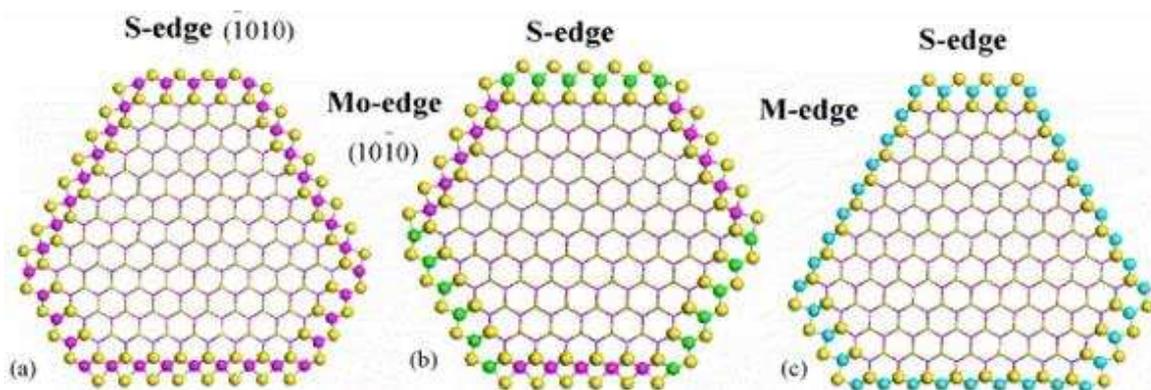
Scheme I-11. Hypothetical hexagonal MoS_2 nanocluster model representation for a CoMoS catalyst [60].

Furthermore, Moses et. al. [63] proposed that the HDS activity takes place on the Coordinately Unsaturated Sites (CUS). These sites, which are deficient in electrons (acid sites of Lewis) interact with electron donating compounds removing the sulfur. This theory could be confirmed by Prins et. al. [64] who indicates that the metal-sulfur bond between the molybdenum and sulfur atom implies an electronic interaction. Thus, this interaction of the metal with the thiophene orbital weakens the C-S bond and consequently cause its rupture. The contribution of the promoter electronic density through the promoted metal allows to explain the promotion electronic origin. Furthermore, modeling approaches realized by Raybaud et.al. [65-67] and Paul et. al. [68-70] have shown that the morphology of the MoS_2 slabs and stability of the sites in the catalytic edges are sensitivities to the sulfidation conditions, especially the ratio $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$. These conclusions could be confirmed by Lauritsen et. al. [60] concerning the impact of partial pressure on the slabs nature.

Moreover, Raybaud et. al. [65-67] realized a modeling ab initio and, in combination with thermodynamic and micro-kinetic models, established the morphology for an active phase of a non-promoted catalyst (MoS_2) as well as a promoted catalyst such as CoMoS (where the promoter is present only on S edge) and NiMoS (where the promoter is present on the S and M-edges). The morphology of these active sites could be confirmed by Sun et. al. [71] who realized a theoretical investigation of the MoS_2 catalysts as well as the effect of Ni and Co as promoter (Table I-10).

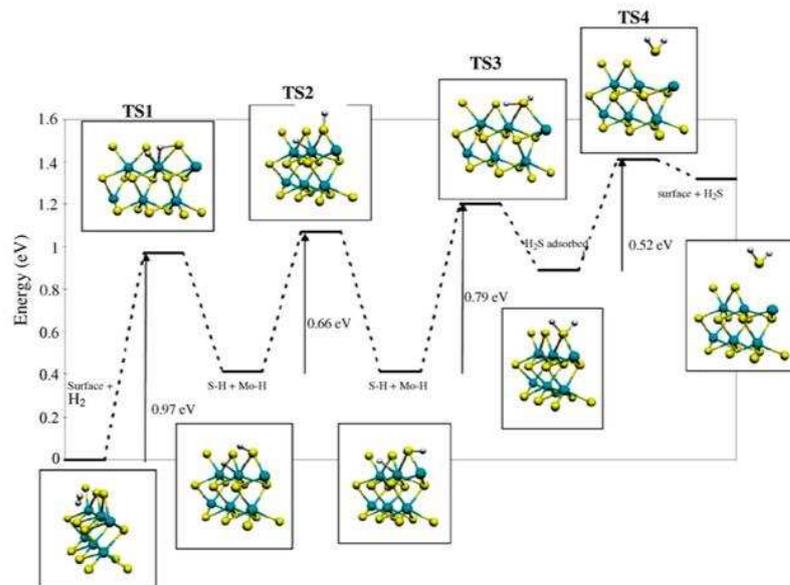
Phase	MoS_2	Co-Mo-S	Ni-Mo-S
Shape	93	-	113
Promoter location	91	77	152
S of M-edge coverage (%)	25	26	19
S of S-edge coverage (%)	92	93	89

Table I-10. Characteristics of sulfides phase by DFT calculations [61,71].



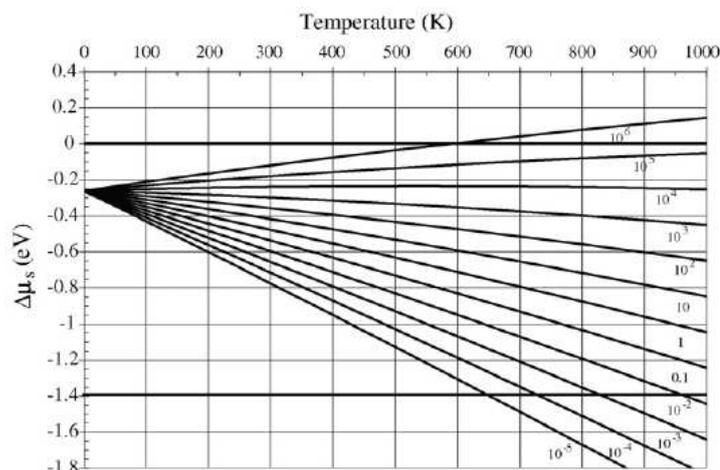
Scheme I-12. Phases morphologies from DFT calculations for different catalysts a) MoS₂ non promoted, b) CoMoS and c) NiMoS [66,67].

Furthermore, the detailed analysis of full reaction pathway of the first sulfur vacancy creation is kinetically more favorable on the M-edge than on the S-edge (Scheme I-13) [61]. Moreover, this sulfur content on the M-edge proves that the hydrogen dissociation is the limiting step for the transformation of the sulfur compound with an activation energy about 1.0 eV.



Scheme I-13. Reaction pathway for the formation of the first sulfur vacancy on the Mo-edge [61].

These results were completed by Krebs et. al. [72,73] through a DFT calculation to analyze the origin of hydrodesulfurization/hydrogenation selectivity of 2-methylthiophene and 2,3-dimethylbut-1-ene over Co(Ni)MoS active phase. Indeed, they agreed that the morphology and the active phases diagrams (Scheme I-14) are as function of sulfur-reducing properties and the nature of promoter. From these calculations, Raybaud [61] could determine a chemical potential $\Delta\mu_s$ equal to 0.9 eV under 400 °C and $P_{H_2S}/P_{H_2} = 0.05$. This means that in typical HDS conditions, the lower edge energy is when Mo and S-edges are 50% sulfur covered.



Scheme I-14. Chemical potential as function of temperature and P_{H_2S}/P_{H_2} ratio [61].

III - HYDRODESULFURIZATION AND HYDROGENATION OF MODEL FEED OF FCC GASOLINE

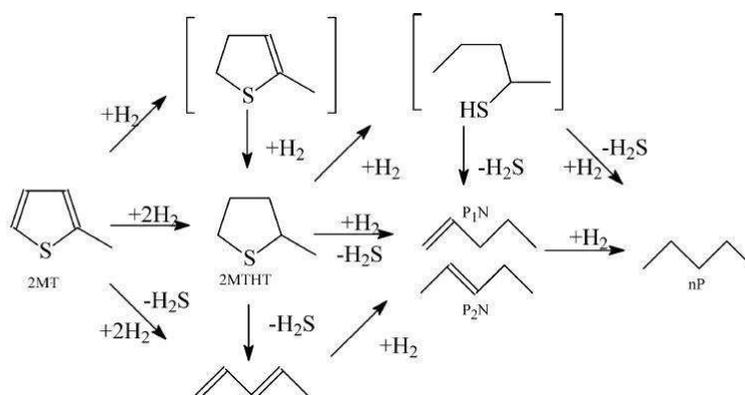
The key point to produce a gasoline with high octane number and low amount of sulfur compounds in its composition is to understand the reaction mechanism involved in the hydrodesulfurization (HDS) and hydrogenation (HYD) reactions. Another important point is to understand the factors that influence the HDS/HYD selectivity (an important ratio that correlates the HDS of sulfur compounds and the HYD of olefins) such as modification of active phase and catalyst support. Numerous works approach the reactivity of real feed [74] and model molecules [18,75-80] to understand and optimize the hydrotreatment process.

In order to be representative of a real process - taking account the complex mixture present in a real FCC gasoline - it is necessary to study the mechanisms and reactivity of model molecules representative of a real feed. Thus, the model molecules representative for the sulfur compounds present in the FCC gasoline are alkyl thiophenes (2-methylthiophene: 2MT and 3-methylthiophene: 3MT) and benzothiophene. On the other hand, the olefins representative of a real feed are often represented by C6 olefins such as 2,3-dimethylbut-2-ene (23DMB2N), 3,3-dimethylbut-1-ene (33DMB1N), hex-1-ene, 4-methylpent-1-ene (4MP1N).

III. 1 - Hydrodesulfurization of sulfur compounds

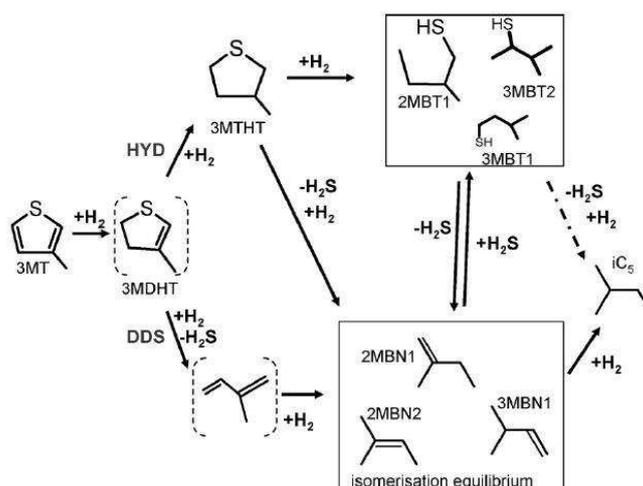
Mey et. al. [81] proposed a reaction scheme (Scheme I-15) for the transformation of 2MT as model molecules ($T = 200^\circ\text{C}$, $P = 20$ bar, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$). This study involves a series of consecutive reactions through two main pathways: Direct Desulfurization (DDS) of 2MT for the formation of pent-1,3-diene as intermediate, which then produce pentenes (pent-1-ene and pent-2-ene) through hydrogenation reaction. The hydrogenation of these pentenes leads then to the formation of pentane as final product. Another pathway involves the hydrogenation of 2MT into 2-methyltetrahydrothiophene (2MTHT) followed by a C-S cleavage and opening of cycle

into the intermediates pent-1,3-diene and pentenes and then through hydrogenation reaction to form the n-pentane. This reaction scheme could be confirmed by Zhao et. al. [82] and Pelardy et. al. [83] under similar operating conditions.



Scheme I-15. Transformation of 2MT (T = 200°C, P = 20bar, CoMo/Al₂O₃) [81].

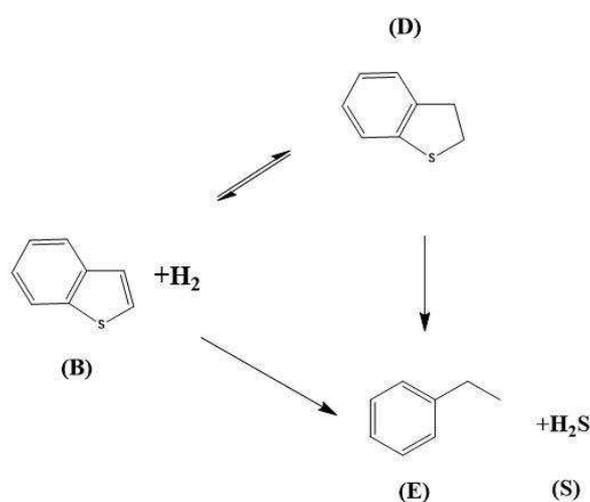
Such as 2MT, two main pathways may explain the transformation of 3-methylthiophene [78]: the direct desulfurization (DDS) and the partial hydrogenation (HYD) routes, which makes the first C-S bond cleavage possible through a β -elimination (Scheme I-16). According to this scheme, 3MT would be first hydrogenated to 3-methyl-dihydrothiophene (3MDHT), which would subsequently leads to the formation of 3-methyltetrahydrothiophene (3MTHT) and then the opening of the ring with the rupture of C-S bond. The result of this HYD route is the formation of 2-methyl-1-butanethiol (2M1BT), 3-methyl-1-butanethiol (3M1BT) and 3-methyl-2-butanethiol (3M2BT). Furthermore, the HDS reaction of these molecules leads to the formation of pentenes such as 2-methylbut-1-ene (2MB1N), 2-methylbut-2-ene (2MB2N) and 3-methylbut-1-ene (3MB1N). The DDS route could not be prove since there was no traces of isoprene in their experiments.



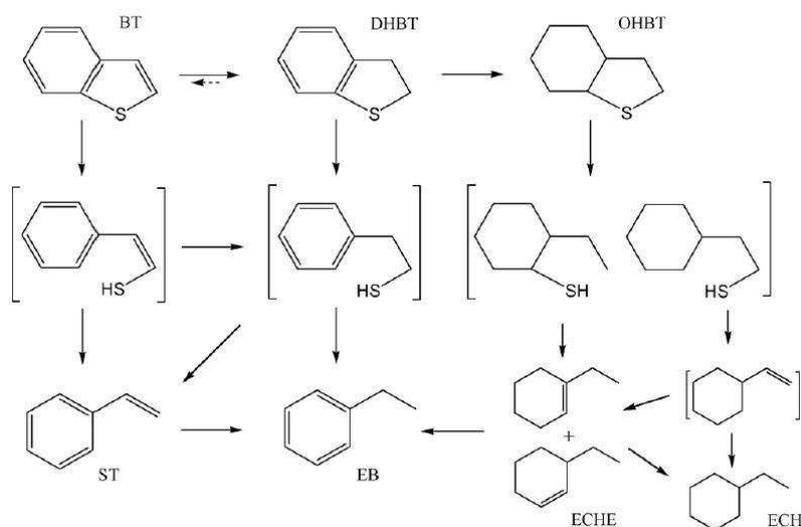
Scheme I-16. Transformation of 3MT (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃) [78].

Van Parijs et. al. [84] and Devanneaux et at. [85] suggested a reaction scheme (Scheme I-17) for the HDS of benzothiophene (BT) based on their experiments at P = 30 bar and T = 513-573 K over a CoMo/Al₂O₃ catalyst. Two main pathways were proposed: the hydrogenation

of BT into its intermediate dihydrobenzothiophene (DHBT) and then the HDS reaction for the formation of ethylbenzene (EB) as final product. The EB could also be formed from the DDS of BT, which represents the second pathway proposed. Wang et. al. [86] suggested a parallel desulfurization of BT and DHBT to form EB through the intermediate styrene (ST) as reported in Scheme I-18 ($P = 50$ bar and $T = 300^{\circ}\text{C}$, $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst). Thus, as the BT possesses an aryl C-S bond and a vinyl C-S bond, the cleavage of the double bond occurs by hydrogenolysis reaction to form ST. In addition, starting from DHBT, Wang observed the formation in small amount of octahydrobenzothiophene (OHBT), 1-ethylcyclohexene (ECH) and 3-ethylcyclohexene. However, at their operating conditions, the hydrogenation of DHBT is much less favored than the hydrogenation of BT. This factor could confirm the main transformation route was the HYD of BT into DHBT and then the HDS of DHBT to form EB.



Scheme I-17. Transformation of BT ($T = 260^{\circ}\text{C}$, $P = 4.8\text{-}30$ bar, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [84].



Scheme I-18. Transformation of BT ($T = 280^{\circ}\text{C}$, $P = 50$ bar, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [86].

Numerous papers report the relative reactivity of sulfur compounds under FCC conditions and there is no paper in the literature concerning the competitive reactions between the sulfur compounds on the $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst surface, which could represent the real feed.

Regarding the relative reactivities of the sulfur compounds (2MT, 3MT and BT), Hatanaka et. al. [4,87] has shown that benzothiophene was more reactive than methylthiophenes under their operating conditions ($T = 130\text{-}230^\circ\text{C}$, $P = 13$ bar, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) (Figure I-1a). Furthermore, Desikan et. al. [88] reported that 3MT is considerably more reactive than 2MT and thiophenes at 305 and 414°C and 1 atm over $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figure I-1b). Otherwise, Song et. al. [15] proposed, qualitatively, a contrary order of reactivity for these compounds with thiophenes as the highest reactivity in comparison with benzothiophenes and dibenzothiophenes (Scheme I-19).

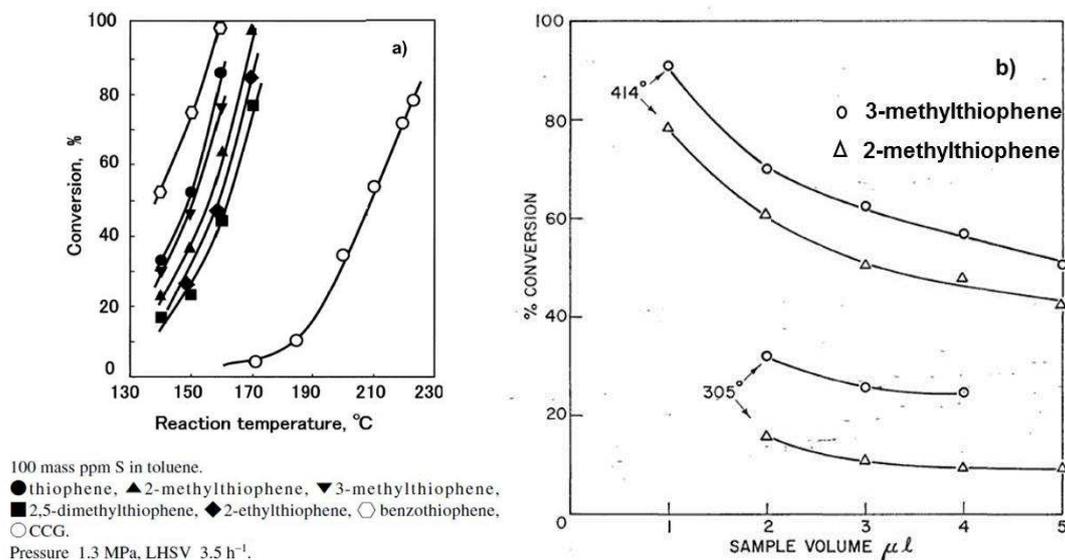
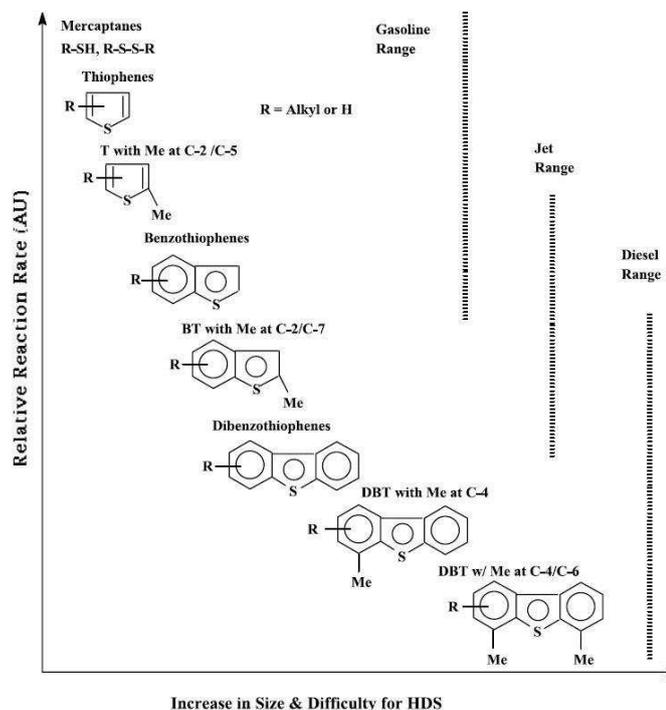


Figure I-1. Reactivity comparison of individual sulfur compounds a) Hatanaka et. al. [87] ($P = 13$ bar, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) and b) Desikan et. al. [88] ($T = 305$ and 414°C , $P = 1$ atm, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$).



Scheme I-19. Reactivity scale proposed for different families of sulfur compounds [15].

On the other hand, many papers described the effect of H_2S on the transformation of sulfur compounds. This product could compete on the active sites of the catalyst with the sulfur model molecules and inhibit its transformation since it is a co-product of the HDS reaction. Therefore, it is important to study the impact of H_2S on the transformation of model molecules under FCC operating conditions. Thus, Fontaine et. al. [75] has shown an inhibiting impact due to the presence of different amount of H_2S (from 200 up to 1100 ppm) on the transformation of 2MT at $250^\circ C$, $P = 20$ bar (Figure I-2). This effect was observed since as higher is the amount of H_2S introduced lower is the synergy coefficient for the CoMo and NiMo catalyst. On the other hand, for the MoS_2 catalyst, no effect of H_2S on the transformation of 2MT was noticed.

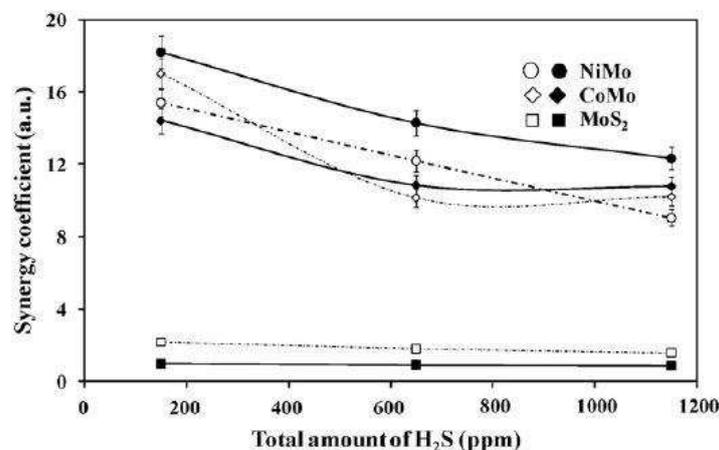


Figure I-2. Effect of H_2S on the transformation of 2MT over different catalysts ($T = 250^\circ C$, $P = 20$ bar, $H_2/$ feed = 360 NL/L) [75].

The same effect was observed by Dos Santos et. al. [78] for the transformation of 3MT over CoMo/ Al_2O_3 catalyst at $185^\circ C$ and 20 bar (Figure I-3). This effect could be noticed through the decrease in the kinetic apparent constants as function of the amount of H_2S introduced in the reactor. This effect could be explained by a competitive adsorption between 3MT and H_2S on the active sites. On the other hand, the amount of 3-methyltetrahydrothiophene (3MTHT) increased with the amount of H_2S introduced. This could be due to an inhibiting effect of H_2S for the C-S bond cleavage. Regarding the hydrocarbons products, the formation of the pentane or pentenes was inhibited by H_2S , since their apparent kinetic constant decreased with the increase in H_2S partial pressure.

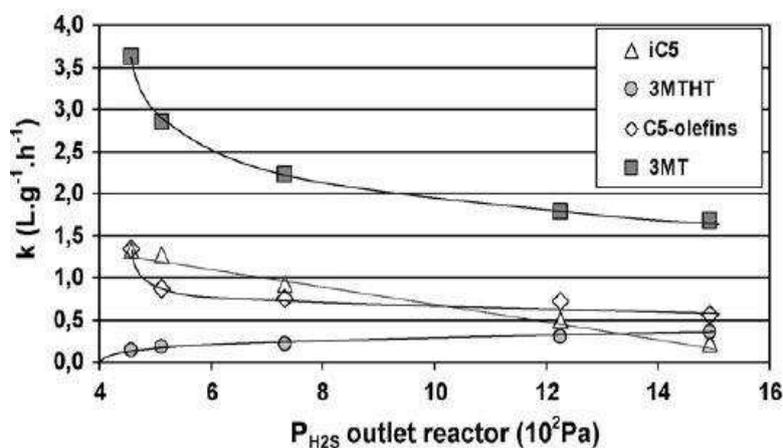


Figure I-3. Effect of H_2S on the transformation of 3MT ($T = 180^\circ C$, $P = 20$ bar, $CoMo/Al_2O_3$) [78].

These results are in agreement with Olguin Orozco et. al. [89], who studied the effect of the H_2S partial pressure on the transformation of dibenzothiophene over MoS_2 catalyst at $250^\circ C$ and 45 bar. Prins et. al. [] also analyzed the inhibition of H_2S on the HDS of 4,6-dimethylbenzothiophene over a $NiMoS/\gamma-Al_2O_3$ and $Pd/\gamma-Al_2O_3$ ($T = 300^\circ C$, $P = 50$ bar) and observed an inhibiting effect of H_2S due to competitive reactions between the reactants on the catalytic surface.

In addition, Morales-Valencia et. al. [91] studied the influence of different olefins (Table I-11) on the HDS of 2MT over $CoMo/Al_2O_3$ catalyst at $270^\circ C$ and 50 bar and observed an inhibiting effect of all types of olefins on the HDS of 2MT (Table I-12). In presence of 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene, the conversion of 2MT dropped from 60% to 44% with 1.2wt% of olefin and 22% with 3wt% of the same olefin. On the other hand, the selectivity of HDS products was not significantly affected by the presence of olefins (Table I-12). Furthermore, it was observed that, in spite of a higher concentration of 2,2,4-trimethyl-1-pentene and 2,4,4-trimethyl-2-pentene (TMPs) olefins (11.5wt%), the inhibiting effect of these olefins were slightly higher than oct-1-ene (5wt%). Thus, the oct-1-ene has a stronger inhibiting effect on the transformation of 2MT than TMPs olefins. This effect could be explained by the higher adsorption of oct-1-ene on the active sites. In conclusion, a branched olefin had a weaker inhibiting effect on the HDS of 2MT than a non-branched olefin such as cyclohexene and oct-1-ene. Thus, the order of inhibition effect achieved increased as follows: cyclohexene \approx 2,4C6diene > oct-1-ene > TMPs.

	Feed no. (wt.%)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2-MT (sulfur compound)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
2,5-dimethyl-2,4-hexadiene (2,4C ₆ diene)	-	1,2	3	-	-	1,2	2	3,2	-	-
Cyclohexene (cycloolefin)	-	-	-	3,2	8	3	5	8	-	-
1-octene (linear olefin)	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-
TMPs (non-planar branched olefins)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,5

Table I-11. Different model feed used by Morales-Valencia [91].

Feed	%C-2MT	Selectivity of 2-MT products				
		2MTHT	1,3-Penta	2Pentene	1Pentene	Pentane
1	60	7	19	34	13	27
2	44	5	20	40	9	26
3	22	6	21	41	11	21
4	20	15	23	36	15	11
5	15	19	23	33	17	8
9	37	11	22	34	15	18
10	39	6	22	37	14	21

Table I-12. Effect of different feeds on the 2MT conversion and selectivity [91].

Furthermore, Dos Santos et. al. [78] observed that the hydrodesulfurization of 3MT was greatly inhibited by the presence of hex-1-ene, since the apparent rate constant of HDS reaction decreased from 4.4 to 2 L.h⁻¹.g⁻¹ when the hex-1-ene partial pressure increased in the mixture (Figure I-4).

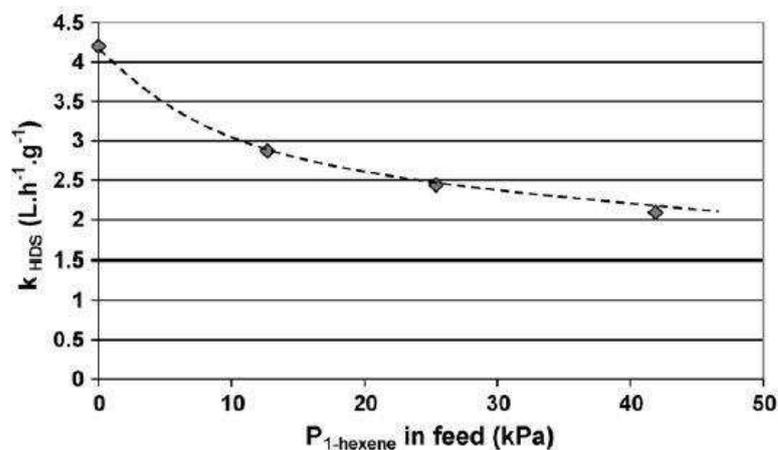


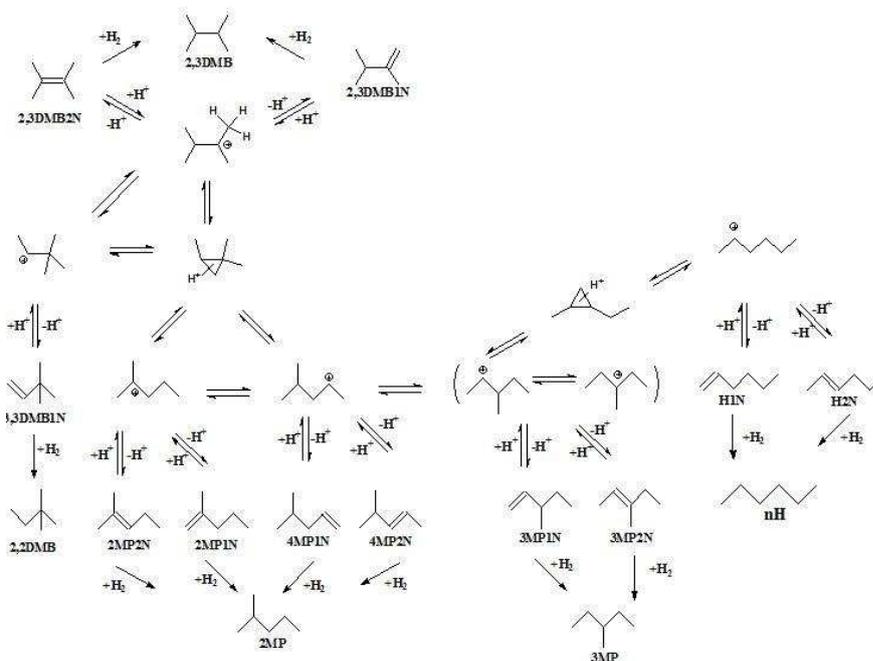
Figure I-4. Apparent rate kinetic constant for HDS of 3MT as function of hex-1-ene. (T = 180°C, P = 20bar, CoMo/Al₂O₃). [78].

III. 2 - Hydrogenation of olefins

Numerous studies deals with the hydrogenation reaction of the olefins alone [18,19,77,79] or in a mixture with sulfur compounds [17,75,78,92,93] under industrial operating conditions in order to understand the reactivity as well as to identify the reaction scheme of model olefins representatives of a FCC gasoline.

Mey et. al. [81] and Daudin et. al. [77] studied the transformation of 23DMB2N in presence of 2MT at 250°C and under 20 bar and could propose a reaction scheme for the transformation of 23DMB2N (Scheme I-20). The main products is the 2,3-dimethylbut-1-ene (23DMB1N) as isomerisation product and 2,3-dimethylbutane (23DMB) as hydrogenation product. Furthermore, a fast thermodynamic equilibrium between 23DMB2N and 23DMB1N is established with a proportion of 70% of 23DMB2N and 30% of 23DMB1N. Moreover, it

was demonstrated through the modeling calculations, that the hydrogenation product (23DMB) is formed mainly from 23DMB1N, which has a final double bond instead of 23DMB2N with an internal double bond [81]. Finally, the minorities products produced is the results of skeletal isomerisation and represents less than 2% of all products formed on the transformation of 23DMB2N. Furthermore, Pelardy et. al. [76] has noticed a mutual inhibiting effect between 2MT (0.3 wt%) and 23DMB2N (20 wt%) (CoMo/Al₂O₃, T = 250°C, P = 20 bar) due to competitive adsorption. However, taking account the different amount of each molecule, the inhibiting effect of 2MT on the transformation of 23DMB2N seems to be more important than the opposite. This conclusion could be made since the apparent rate constant alone (k_0)/apparent constant ratio in mixture (k_{mix}) of 2MT is about 2 times higher than for olefin ($k_{02MT}/k_{mix2MT} = 2.9$; $k_{0ole}/k_{mixole} = 1.5$). This effect could be explained by Krebs et. al. [94] through DFT calculations, where 2MT is more adsorbed by about 0.9 eV on the catalytic edge than 23DMB1N. Furthermore, at M-edge, the strongly adsorption of 2MT is due to the presence of S-atom (interaction of electronic pair with Lewis M-sites), whereas the electrons from 23DMB1N could not interact easily with the Co sites.



Scheme I-20. Transformation of 23DMB2N (T = 250°C, P = 20 bar) [77].

In the same way, it is important to quantify the effect of H₂S on the transformation of the olefins since H₂S is a co-product of a HDS reaction. Thus, could affect positively or negatively the HYD of olefins when is analyzed in mixture with the sulfur compounds. Therefore, Lamic et. al. [95] observed a decrease on the catalytic activity for the transformation of 23DMB2N (T = 250°C, P = 20 bar) due to the presence of H₂S over an unsupported CoMoS and NiMoS (Figure I-5). This loss of hydrogenation activity was more pronounced for unsupported NiMoS than CoMoS and MoS₂ catalyst (which there is no effect due to the amount of H₂S introduced), especially at low concentration of H₂S. This effect shows that the

unsupported NiMoS catalyst is more sensitive to the partial pressure of H₂S than CoMoS catalyst. In spite of CoMoS catalyst is more selective than NiMoS, the highest sensitivity of NiMoS catalyst with H₂S could improve the HDS/HYD selectivity closer than CoMoS catalyst for a high sulfur amount feeds.

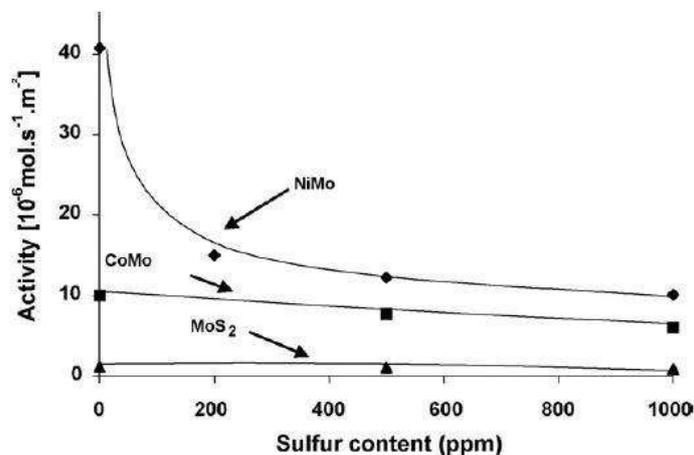
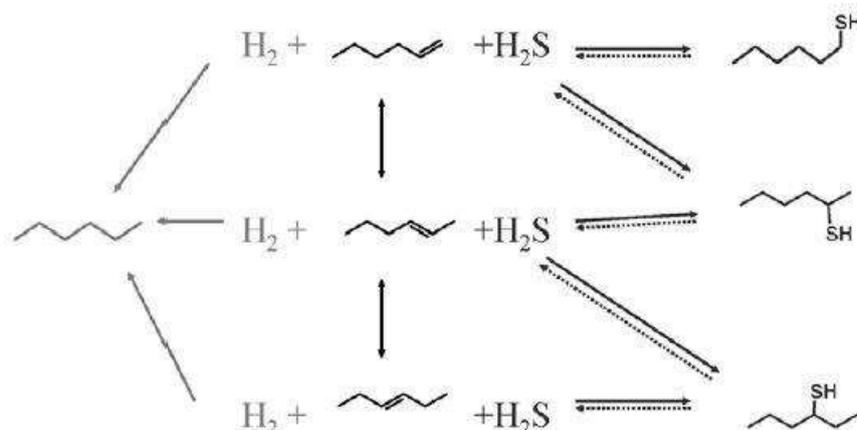


Figure I-5. Impact of H₂S on the catalytic activity of CoMoS, NiMoS and MoS₂ (T = 250°C, P = 20 bar) [95].

Several works deals with the transformation of hex-1-ene as model molecule to study its transformation alone [96] and in presence of a sulfur compounds [78,92,97-99]. Tu et. al. [92] established a reaction scheme for the transformation of hex-1-ene over a CoMo/Al₂O₃ catalyst at 195-285°C and 16 bar in presence of H₂S, 2MT and 3MT. Therefore, the transformation of hex-1-ene leads to the formation of n-hexane, 2 and 3-hexenes and thiols as described in Scheme I-21 through two main pathways: the isomerization of hex-1-ene into 2 and 3-hexenes and then by hydrogenation reaction to form n-hexane or through the direct hydrogenation of hex-1-ene into n-hexane. Furthermore, the isomerization reaction is the fastest transformation of hex-1-ene, thus the hydrogenation and recombination reactions occurs once the thermodynamic equilibrium between the isomers was achieved.

Moreover, it was noticed an inhibiting effect on the hydrogenation of hex-1-ene caused by the presence of the sulfur compounds studied (Figure I-6a). According with these results, the HYD activity is retarded following the order: H₂S > thiophene > 3-methylthiophene > 2-methylthiophene. This order could be confirmed by the apparent kinetic rate as reported Figure I-6b.



Scheme I-21. Transformation of hex-1-ene ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{bar}$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [78].

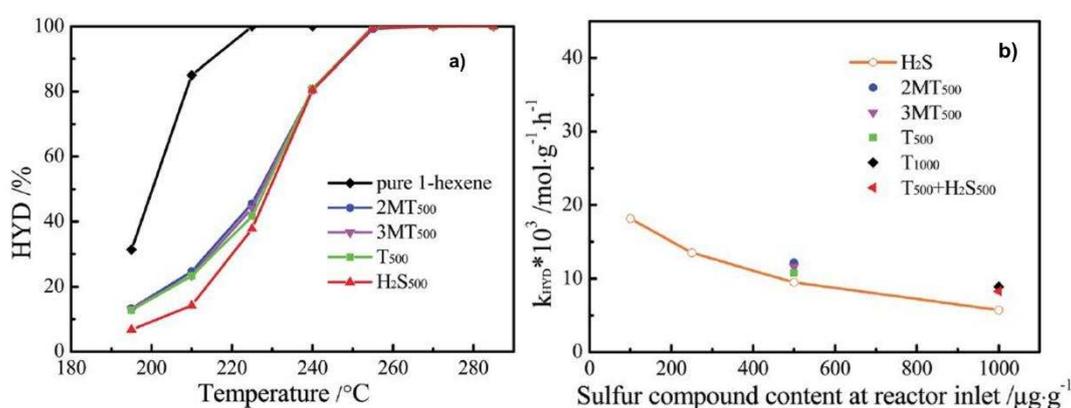


Figure I-6. Effect of sulfur compounds on the hydrogenation of hex-1-ene. a) as function of temperature and b) apparent kinetic constant as function of sulfur content. ($T = 195\text{--}285^{\circ}\text{C}$, $P = 16\text{ bar}$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [92].

These results could be confirmed by Dos Santos et. al. [78] which notice a considerably effect of 3MT on the transformation of hex-1-ene through the decrease of apparent kinetic constant as function of 3MT concentration (Figure I-7). However, it was concluded that the effect of 3MT on the HYD reaction is due to the H_2S produced by the HDS of 3MT and not due to 3MT itself. This theory is supported by Tu et. al. [92] and explained by the fact that H_2S could easily be adsorbed on Mo CUS (Coordinately Unsaturated Sites) of the sulfide hydrotreatment catalyst due to its high adsorption on the catalytic surface.

Additionally, Si et. al. [100,101] studied the effect of H_2S on the transformation of hex-1-ene over a $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst at 200°C and 2 MPa of pressure by varying the amount of H_2S and observed an inhibition effect of H_2S on the hydrogenation and isomerisation of hex-1-ene. Furthermore, a recombination reaction of hex-1-ene and H_2S was observed to produce 1-hexanethiol and 2-hexanethiol, which increase with the content of H_2S injected. Indeed, the concentration of hydrogenation (Figure I-8a) and isomerisation (Figure I-8b) products decrease, meanwhile the concentration of hex-1-ene increases considerably as a function of the amount of H_2S introduced.

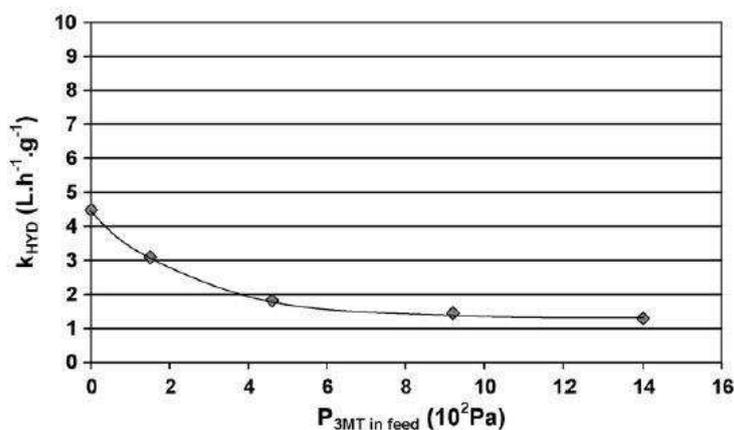


Figure I-7. HYD apparent kinetic constant as function of 3MT partial pressure ($T = 180^\circ\text{C}$, $P = 20\text{bar}$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [78].

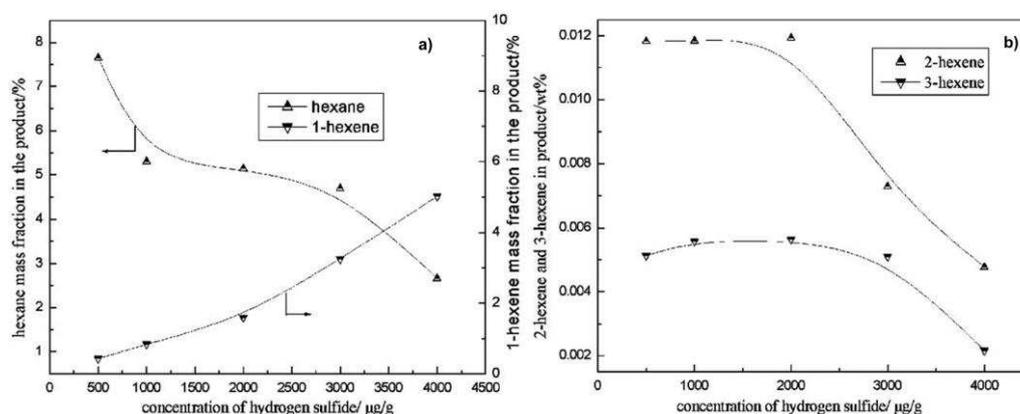
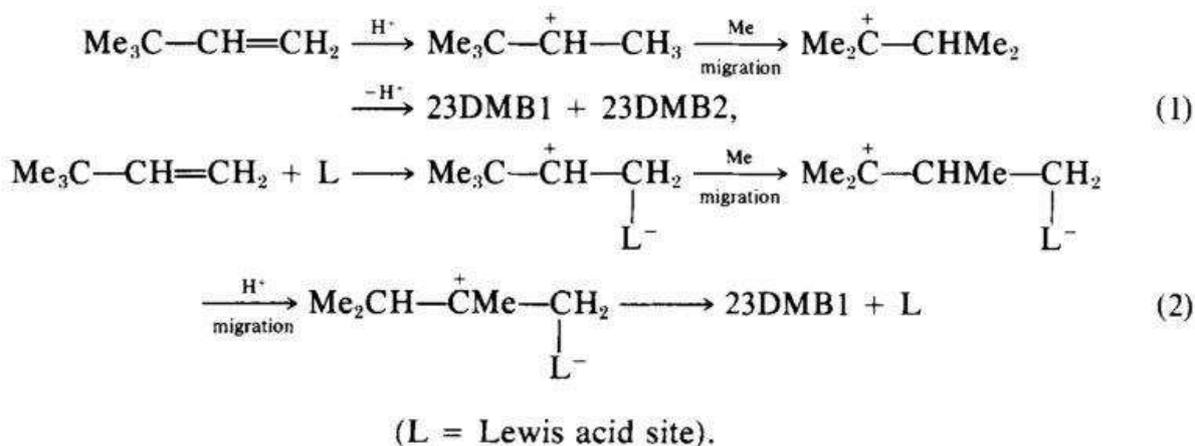


Figure I-8. Impact of H_2S on the transformation of hex-1-ene a) HYD reaction and b) isomerisation reaction ($T = 200^\circ\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [100].

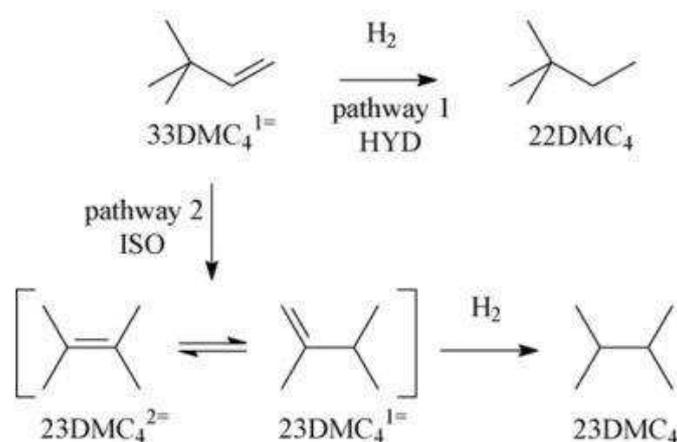
Irvine et. al. [102] studied the transformation of 3,3-dimethylbut-1-ene (33DMB1N) over a standard γ -alumina catalyst at $T = 150^\circ\text{C}$. They observed the formation of 23DMB2N and 23DMB1N as isomerization products from the transformation of 33DMB1N. In all cases a fixed product ratio between them was observed, which confirms a thermodynamic equilibrium between the isomers. The skeletal isomerization of 33DMB1N could through two possible mechanisms (Scheme I-22).



Scheme I-22. Possible mechanisms for the isomerization of 33DMB1N [102].

In the first possible mechanism (1), the alkene is protonated on the catalytic surface and then, the proton, either from Brønsted acid sites or from adsorbed alkene, pass through a methyl migration, losing the proton to form either 23DMB2N or 23DMB1N. The second mechanism involves the adsorption of 33DMB1N in the Lewis acid site and then, through a rearrangement of groups release the isomerization product (23DMB1N). Furthermore, Karmal et. al. [103] observed that over an unsupported CoMo catalyst, the isomerization activity of 33DMB1N is significantly lower than over a supported catalyst. This proves that the isomerization of 33DMB1N is likely achieved through the pathway 1 (Scheme I-22), since the protons necessary for the isomerization of 33DMB1N are mainly found on the catalyst support. Nevertheless, the main isomerization pathway does not exclude the reaction on the sulfides, since the heterolytical dissociation of H₂S on the Mo vacancies is the cause of the protons production. The acid sites would be much more fragile than those obtained by the catalyst support.

Furthermore, Badawi et. al. [104] studied the transformation of 33DMB1N over CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ catalysts at 150°C and atmospheric pressure with a H₂/olefin ratio equal to 36. In these conditions, the transformation of 33DMB1N occurs through two main pathways (Scheme I-23): the HYD pathway and the ISO pathway. In the first pathway, a direct hydrogenation leads to the formation of the main HYD product: 2,2-dimethylbutane (22DMB), meanwhile the ISO pathway leads to the formation of 23DMB2N and 23DMB1N through a skeletal isomerization of 33DMB1N and then through the HYD of 2,3-dimethylbutenes isomers, the formation of 2,3-dimethylbutane (23DMB).



Scheme I-23. Transformation of 33DMB1N (T = 150°C, P = 1 atm, CoMo/Al₂O₃) [104].

There is no data in the literature concerning the transformation of 4-methylpent-1-ene over CoMo/Al₂O₃ catalyst under FCC operating conditions. However, Toba et. al. [19] compared the reactivity of different olefins over a CoMoP/Al₂O₃ catalyst, T = 319 °C and P = 1 MPa in order to show the effect of the olefin structure. Therefore, the conversion of olefins decreased following the order: RCH=CH₂ > R¹R²C=CH₂ > R¹CH=CHR² > R¹R²C=CHR³, which means for example: 4-methylpent-1-ene > 23DMB1N > trans-hex-2-ene > 2-methylpent-2-ene. These results are in agreement with Mey et. al. [81], which concluded that terminal olefins are more reactive than internal olefins.

Pérot et. al. [105] has shown that the hydrogenation activity of propene and cyclopentene over MoS_2 catalyst promoted by cobalt or nickel is about five times higher for nickel as a promoter than cobalt with a Co/Co+Mo atomic ratio of 0.3. These results could be explained by Travert et. al. [106] by a difference in the rate-limiting step of the process. Therefore, this result suggests a different adsorption mechanism of hydrogen according with the catalyst promoter. Indeed, the hydrogenation of olefins increases as sulfur levels decreases in the charge, which suggests that the HYD reaction is inhibited by selective adsorption of sulfur compounds at the active sites [74].

III. 3 - Optimization of HDS/HYD selectivity in the hydrodesulfurization process

III. 3. 1 - Modification of active phase

In order to optimize the HDS/HYD selectivity of a HDS process of FCC gasoline and increase the efficiency of the process, different techniques such as poisoning of HYD sites through addition of basic compounds [107,108] or by coke deposition [109,110] is used to modify the active phase of a catalyst in order to decrease the hydrogenation activity of the catalyst.

Mey et. al. [81] has shown the impact of the addition of potassium (K) in the CoMo/ Al_2O_3 catalyst (R) on the transformation of model feed containing 2-methylthiophene (1000 ppmS) and 2,3-dimethylbut-2-ene (20wt%) as model molecule ($T = 250^\circ\text{C}$ and $P = 20$ bar). Indeed, the hydrogenation (HYD) activity decreased by the presence of potassium (K) (Figure I-9a). This effect could be attributed to the decreasing on the isomerization of 23DMB2N into 23DMB1N (Figure I-9b) due to the reduction of catalytic acidity caused by the presence of a basic compounds (K).

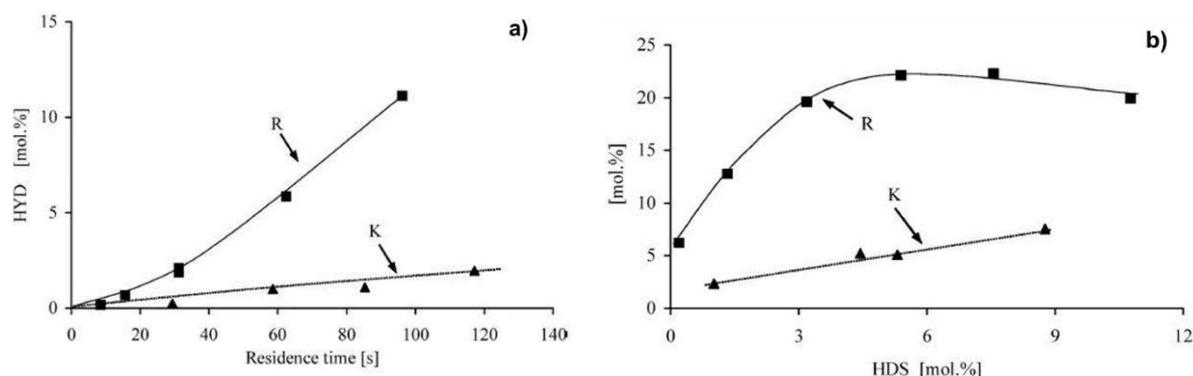


Figure I-9. Influence of the introduction of potassium on the a) hydrogenation products from 23DMB1N and b) formation of 23DMB1N (isomerization product) from 23DMB2N ($T = 200^\circ\text{C}$, $P = 20$ bar, CoMoK/ Al_2O_3) [81].

Furthermore, Pérez-Martínez et. al. [107], who studied the transformation of 2-methylthiophene and 2,4,4-trimethylpent-1-ene as model molecules at 250°C and 17 MPa, has shown that the HDS/HYD selectivity was optimized with the presence of a basic compounds such as potassium or sodium on the support (Figure I-10). This fact was related to the promotion

of the double-bond isomerization reaction from external to internal positions since this reaction produces olefins more difficult to hydrogenate.

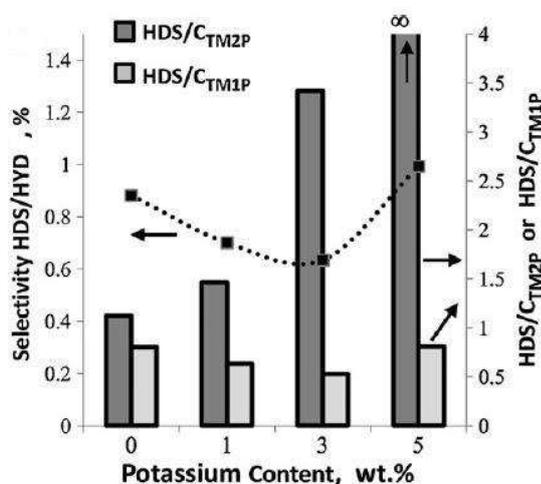
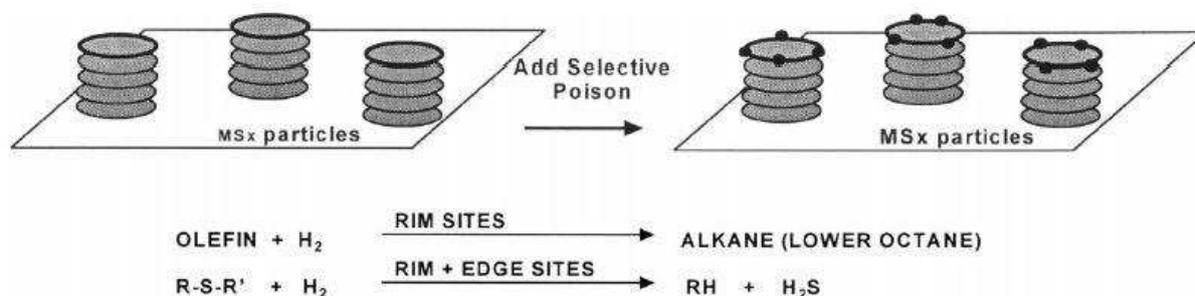


Figure I-10. Influence of K content on the performance of CoMoK(x)/Al₂O₃ catalyst for branched olefin [107].

Another method to improve the HDS/HYD ratio is the selective poisoning of hydrogenation sites through the coke deposition (Scheme I-24). In this technique, the catalyst is submitted to a selective deactivation pre-treatment with a feed composed of linear or branched dienes, aromatics that are the deactivation compounds and CO, responsible to protect the activity of HDS sites. Thus, an important increase of the HDS/HYD selectivity due to poisoning of a CoMo/Al₂O₃ catalyst by coke deposition was noticed for the transformation of 3-methylthiophene and 2,3-dimethylbut-2-ene as model molecules under FCC conditions (T = 240°C, P = 20 bar) [110]. These results are in agreement with Hatanaka et. al. [17] who studied the effect of coke deposition on the HDS of toluene under 173°C and 13 bar, and observed a deactivation of isoolefins hydrogenation activity. These results suggested that the hydrogenation active site is selectively deactivated due to the coke pre-treatment, leading to an improvement of HDS activity.



Scheme I-24. Selective poisoning of hydrogenation sites of a Rim-Edge model [26].

Moreover, Choi et. al. [111] has studied the impact of tin (Sn) deposition on the CoMo/Al₂O₃ by SOMC (Surface Organometallic Chemistry) method. This method was studied for the transformation of a feed containing 3-methylthiophene (1000 ppmS) and 2,3-dimethylbut-2-ene or hex-1-ene (10wt%) as model molecules (T = 200°C, P = 25 bar). The

main goal is to poison selectively the HYD site. However, with this method it was observed an inhibition of HDS activity more pronounced than the HYD activity (Figure I-11). Therefore, these results have shown that this method is unsuccessful to increase the HDS/HYD selectivity.

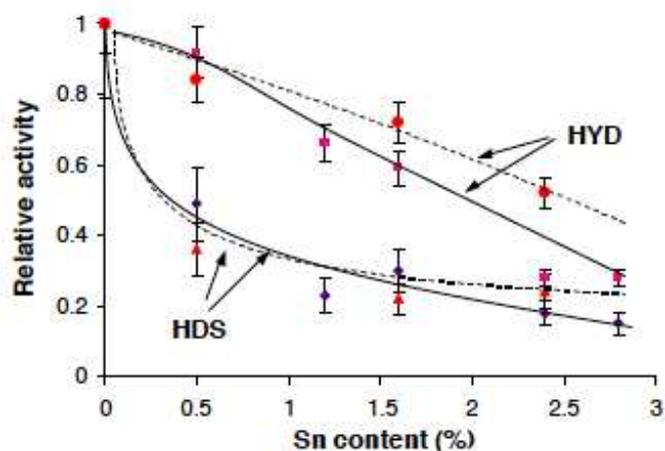


Figure I-11. HDS and HYD activities of 3MT and olefins (23DMB2N and hex-1-ene) as function of Sn loadings. Dashed lines corresponds to the mixture of 3MT and 23DMB2N and solid lines with 3MT and hex-1-ene [111].

Several authors studied the HDS and HYD reactions by use poisons such as SO_x , organic bases, metals or inhibitors such as nitrogen compounds in order to reveal the nature of active sites. Vrinat [112] and Olguin et. al. [89] proposed only a single type of active sites since they observed the same impact on the HDS and HYD reactions for the transformation of dihydrobenzothiophene ($T = 250^\circ\text{C}$, $P = 45$ bar, Mo/TiO_2 , Mo/ZrO_2 , $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Most of the authors [90,113-116] agreed with the presence of two active sites (HDS and HYD sites) since they had not the same impact of poisons or coreactants on the reactions. On the other hand, Hatanaka et. al. [4,17,117,] suggested the existence of three types of active sites based on the transformation of different sulfur compounds (2-methylthiophene, 3-methylthiophene, 2-ethylthiophene) and olefinic compounds (2,4,4-trimethylpent-2-ene, oct-1-ene, hex-1-ene and cyclohexene). Those sites are for HDS, for isoolefins hydrogenation and a third one for n-olefins hydrogenation based on the impact of H_2S and cobalt on the HDS and HYD activities ($T = 200^\circ\text{C}$, $P = 13$ bar, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Moreover, Choi et. al. [111] proposed three types of active sites for HDS, HYD and isomerization (ISOM) reactions, based on the transformation of 3-methylthiophene and the olefins 2,3-dimethylbut-2-ene and hex-1-ene ($T = 200^\circ\text{C}$, $P = 25$ bar, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

III. 3. 2 - Influence of the catalyst support

Numerous authors studies the effect of the catalytic support on the transformation of sulfur compounds and olefins to improve the HDS/HYD selectivity of the catalyst [118-122].

Okamoto et. al. [120] studied the effect of support on the sulfide catalyst for the HDS of thiophene and HYD of butadiene. Four different types of support was chosen following the ascending basicity order: Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 . Two types of sites was considered for

different activities: COMOS-I and COMOS-II, in line with the previous work of Topsøe et. al. [8]. In these results, it was not observed real support effect on the HDS of thiophene, since the HDS activity is proportional to the amount of the CoMoS phase irrespective of the support for CoS_x-MoS₂/Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂. On the other hand, the HDS activity of the CoMoS phase with SiO₂ as a support is 1.7 times higher than alumina, titanium and zirconium supports. These results are in agreement with Mochizuki et. al. [123] who observed a higher HDS/HYD selectivity for the CoMo/SiO₂ than CoMo/Al₂O₃ catalyst. However, the results obtained by Roukoss et. al. [124] have shown that the HDS activity of thiophene is more pronounced with CoMoS catalyst supported by γ -Al₂O₃ than TiO₂ and SiO₂. In addition, Kaluža [119] concluded that the bimetallic cobalt (or nickel) supported by alumina exhibited high HDS activity and low HYD activity, which suggests a Co(Ni)Mo/ γ -Al₂O₃ as the best option for hydrotreatment process. Furthermore, Zhao et. al [121] compared the HDS/HYD selectivity of a model FCC gasoline under 280°C and 21 bar for different types of supports (alumina and hydrotalcite) and observed a higher HDS and HYD activities for the CoMo/Al₂O₃ catalyst than those modified by hydrotalcite.

Miller et. al. [74] studied the transformation of 2-methylthiophene and 2,3-dimethylbut-2-ene under 200°C and 20 bar. In these conditions, it was concluded that the HDS/HYD selectivity is more influenced by the addition of cobalt on the catalyst than the modification of support basicity. Therefore, the selectivity of a CoMo/Al₂O₃ is correlate with the formation of CoMoS phase.

Zdražil [122] and Klicpera et. al. [125] investigated the influence of the MgO support on the CoMo and NiMo catalyst for the hydrodesulfurization of benzothiophene at 300-360°C and under 16 bar. There are numerous advantages for the use of MgO as a support such as maintain the dispersion and the stability of metal sulphides, inhibit the coke deposition due to the basicity of the support and enhance the promoter effect of cobalt and nickel. Furthermore, the catalyst supported by MgO was compared with the CoMo supported by alumina and it was noticed an improvement of 2 times on the HDS activity of benzothiophene for the CoMo/MgO compared with the commercial CoMo/Al₂O₃. However, the authors noticed that the conventional aqueous impregnation and elevated calcination operating conditions (T = 400-500°C) are not suitable for the CoMo/MgO catalyst since there is an instability of this support in the aqueous solutions. Indeed, Klicpera et. al. [125] proposed the impregnation by use the non-aqueous phase in order to avoid the contact of MgO with the aqueous phase once the magnesium oxide is extremely sensitive to water. Besides that, the diffusion phenomena of cobalt or nickel on the catalyst support was observed at the conventional calcination temperature conditions (T = 400-500°C). Thus, the stabilization of the support on the impregnation step is essential to produce a catalyst with high HDS activity. Therefore, Breyse et. al. [126] reported that the incorporation of alumina on the MgO support would stabilize the magnesium oxide even at high operation conditions.

Tapia et. al. [127] has shown that the acidity of the catalyst type CoMo could be decreased by the introduction of alkaline metals such as potassium and lanthanum. These type of catalyst have an HDS activity comparable with the CoMo/Al₂O₃ catalyst, however a lower HYD activity on the transformation of a real feed of a FCC gasoline, which means an improvement on the octane loss on final product (gain between 4 to 8 points on the octane number).

Moreover, Pawelec et. al. [128] has evidenced possibility of a sulfides catalyst promoted by nickel and supported by zeolite such as NaY, USY and ZSM-5 through the experiments with feed containing thiophene and pent-1-ene as model molecules at T = 250°C and P = 10 bar. The results shown a decrease of 2 to 9 times on the HDS activity compared with the CoMo/Al₂O₃ commercial catalyst. On the other hand, the Ni(6.6)USY catalyst appears to be the most appropriate for the HDS of thiophene since the HDS/HYD selectivity was 3 times higher than the commercial CoMo/Al₂O₃ catalyst. Indeed, Zanibelli et. al. [129] has shown the possibility to obtain a CoMo/Al₂O₃ catalyst modified by zeolites to achieve the hydrodesulfurization of a FCC gasoline. For example, for a real feed of a gasoline containing 2390 ppmS of sulfur compounds and RON equal to 91.4 it was possible to achieve the amount of sulfur on the final product between 60 and 300 ppmS. However, this catalyst had a high HYD activity, thus a considerable drop of octane was observed (RON between 81 and 89 on the final product), depending on the preparation catalyst method (the introduction of phosphorus through the phosphoric acid on the impregnation step of the active phase on the catalytic support). The advantage of the zeolitic catalyst is to allow a high isomerisation activity of olefins present in the feed, which affect directly the hydrogenation activity and thus decrease the octane loss of the FCC final product.

IV - KINETIC APPROACH

Kinetic modeling aims at quantifying key parameters such as rate constant of the reactions and adsorption constant of the molecules in order to better understand the reaction mechanisms and adsorption phenomena on the catalytic surface. Only few studies deals with the kinetic approach for the HDS and HYD reactions on the transformation of sulfur compounds and olefins under FCC conditions [77,130-132]. The Langmuir-Hinshelwood mechanism is largely used to describe the kinetic studies of reactions on the catalytic surface. This formalism considers the adsorption of both reactants on the catalytic surface, which can occur on only one type or two types of sites [133]. Few works do not distinguish different catalytic sites in the kinetic modeling, considering only one type of site for HYD and HDS reactions [77,115,131] since MoS₂ edge undergoes constant transformation during a catalytic cycle. Furthermore, not distinguishing different sites means that the adsorption on both sites is assumed the same [134]. On the other hand, some authors considered 2 types of catalytic sites, one for HYD and another one for HDS reactions on their modeling [84, 135]. Table I-13 resume the main results of the

kinetic modeling for the transformation of sulfur and olefinic compounds with the model molecule used for represent those molecules of a FCC gasoline.

Author	Model molecule	Operating conditions	Rate constant	Adsorption constant (bar ⁻¹)
Kilanowski ¹ [130]	Benzothiophene	P = 1 bar T = 252.5 – 332.5 °C CoMo/Al ₂ O ₃	1.27	6.58
		Olafadehan ² [136]	Benzothiophene	P = 30 bar T = 260°C CoMo/Al ₂ O ₃
Badawi ³ [79]	Cyclopentene	P = 1 atm T = 150°C CoMo and	1.9	11.0
	1-methylcyclopentene	CoMo and	0.46	5.4
	3,3-dimethylbut-1-ene	NiMo/Al ₂ O ₃	3.3	18.0

Table I-13. Resume of kinetic results for different model molecules.

1 : rate constant in $\times 10^7$ gmol/gcat

2 : rate constant in kmol/kg cat.h ; 3 : rate constant in ($\times 10^{-9}$ mol.h⁻¹g⁻¹Pa⁻¹).

Olafadehan et. al. [135] studied the transformation of thiophene over CoMo/Al₂O₃ at 260-352°C and pressure from 2 up to 30 bar in order to better understand the hydrotreatment process by use of a model molecule. The Langmuir-Hinshelwood formalism was used to describe the reactions involved in the transformation of thiophene. Two different reactions were considered: the HDS of thiophene to butene and H₂S and then HYD of butenes into butane on two different sites, whereas the concentration of each type of site was not constant. The activation energy of HDS and HYD reactions computed were 127.8 and 281.6 kJ/mol, respectively. Thus, the limiting reaction for the transformation of thiophene was the HYD reaction by virtue of a higher activation energy. Furthermore, the adsorption energy for the transformation of thiophene and hydrogenation of butenes on the sites was -95.8 kJ/mol and -94.36 kJ/mol, respectively. This meant that the adsorption of both compounds on the active sites was similar. Therefore, from the results obtained a good agreement of the model used and the experimental data was achieved. This proved that the Langmuir-Hinshelwood formalism was a good theoretical approach to model the HDS of thiophene.

Besides that, the transformation of benzothiophene was first studied by Kilanowski et. al. [130] and the overall rate constant was calculated following the ÉquationI-1, which consider only one type of site and order of reaction equal to 1. In this work, they did not observe any intermediate products (such as styrene or dihydrobenzothiophene) under their experimental conditions (P_t = 1 bar and T = 252.5°C, 302°C and 332.5°C).

$$r_B = \frac{k_B K_B P_B P_S}{(1 + K_B P_B + K_S P_S)^2} \quad \text{Équation I-1}$$

This equation allowed to well model the transformation of BT for different temperatures (Figure I-7). Therefore, the rate and adsorption constant of BT calculated by this model was 1.27×10^7 gmol/gcat and 6.58 bar^{-1} (Table I-13).

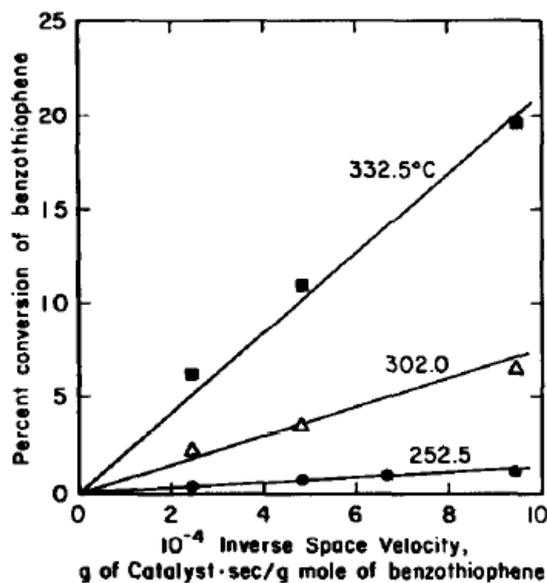


Figure I-12. Comparison of modeling and experimental results for the transformation of benzothiophene for different temperatures. ($P = 1 \text{ bar}$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [130].

Moreover, Van Parijs et. al. [84] studied the kinetic for the HDS of benzothiophene under $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst and proposed the transformation of BT through two pathways to analyze the kinetic parameters of each reaction: the direct desulfurization of BT into ethylbenzene and the formation of EB through an intermediate dihydrobenzothiophene (DHBT). Two different sites were considered for this model, one for the hydrogenation of benzothiophene and another one for the HDS of styrene and DHBT. Therefore, three different equations were proposed to achieve the rate constant of this transformation:

Hydrogenation of BT into DHBT:

$$r_{B,\tau} = \frac{k_{B,\tau}^* K_{B,\tau} (p_B p_H - p_D / K_1)}{[1 + K_{B,\tau} (p_B + p_D) + K_{E,\tau} p_E]^3} \quad \text{Équation I-2}$$

where: $k_{B,\tau}^* = k_{B,\tau} K_{H,\tau}$.

Hydrodesulfurization of BT into styrene:

$$r_{B,\sigma} = \frac{k_{B,\sigma} K_{B,\sigma} K_{H,\sigma} p_B p_H}{\left[1 + (K_{H,\sigma} p_H)^{1/2} + K_{S,\sigma} \frac{p_S}{p_H} + K_{B,\sigma} (p_B + p_D) \right]^3} \quad \text{Équation I-3}$$

Hydrodesulfurization of DHBT into EB:

$$r_{B,\sigma} = \frac{k_{D,\sigma} K_{B,\sigma} K_{H,\sigma} P_D P_H}{\left[1 + (K_{H,\sigma} P_H)^{1/2} + K_{S,\sigma} \frac{P_S}{P_H} + K_{B,\sigma} (P_B + P_D) \right]^3} \quad \text{Équation I-4}$$

where: $k_{i,\sigma(\tau)}$ is the rate constant of the reaction on the site; K_i is the adsorption constant of the specie i ; p_i is the partial pressure of the specie i .

A good agreement between the model used and the experimental data was achieved (Figure I-13) for different temperatures. From these results, the activation energy calculated for the HYD of BT into DHBT, HDS of BT into styrene and HDS of DHBT into EB was 73.6, 130.9 and 100.6 kJ/mol, respectively. This result shows that the most favourable reaction is the HYD of BT into DHBT since there is the lower activation energy and consequently higher rate constant.

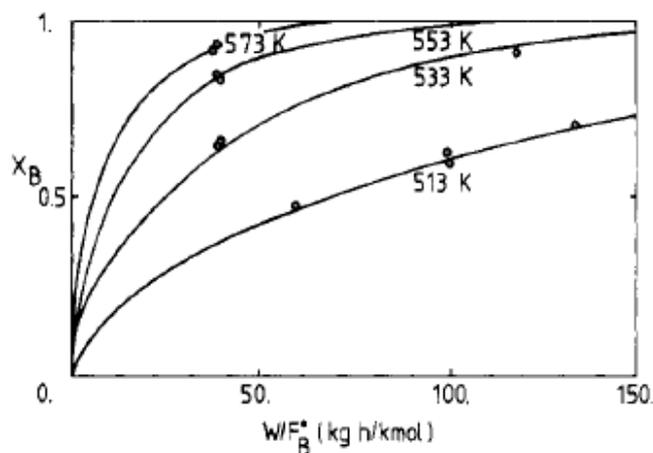


Figure I-13. Comparison between the model and experimental results for the transformation of BT for different temperatures. ($P = 30$ bar, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [84].

The same model was used by Olefadehan et. al. [136] for the transformation of BT over $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst ($P_t = 30$ bar, $T = 240\text{-}300^\circ\text{C}$) and achieved a good agreement between the model proposed and the experimental data (Figure I-14). This study concluded that the rate constant for the formation of EB through the HDS of BT (6.32×10^{-2}) was extremely lower than the hydrogenation of BT into DHBT (1.37). This proves that the most likely transformation way for BT was through the formation of DHBT as an intermediate, which validates the reaction scheme proposed by Van Parijs et. al. [84]. Furthermore, the activation energy for the HYD of BT into DHBT was 80 kJ/mol and the HDS of DHBT into EB was 110.4 kJ/mol. Table I-13 resume the rate and adsorption constant for BT for the kinetic modeling proposed by Olefadehan. Moreover, Valla et. al. [132] concluded that benzothiophene is more reactive than thiophene (rate constant equal to 4689 and 1031 ($\text{g cat}/\text{cm}^3$) $^{-1}\text{h}^{-1}$), respectively) at 560°C , through their kinetic study with a mathematical model for the fixed bed reactor by assuming a uniform cross-sectional area, uniform porosity, plug flow and quasi steady state regime proposed by Lappas et. al. [137].

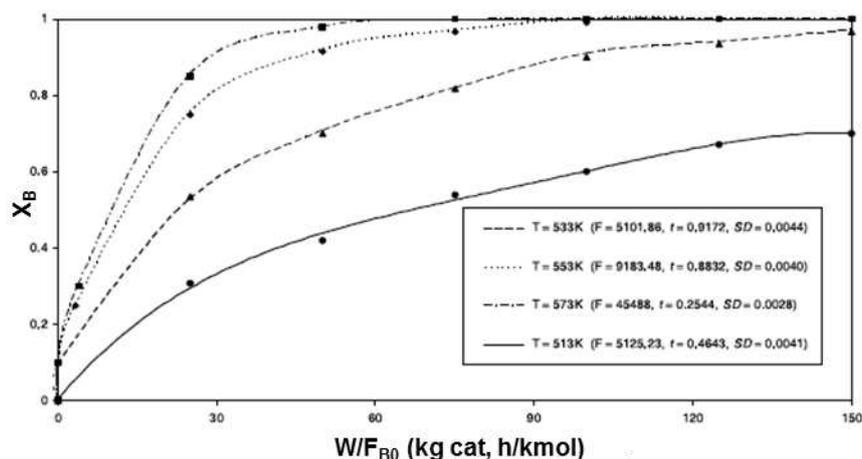


Figure I-14. Comparison of predicted experimental conversion of BT and those obtained by modeling ($P = 30$ bar, $T = 240$ - 300°C) [136].

Liu et al. [138] investigated the inhibiting effect of H_2S on the HDS of thiophenes and HYD of olefins through the Langmuir-Hinshelwood formalism and observed that the inhibition effect due to H_2S on the HDS reaction of thiophenes decrease with the decreasing number of substituents attached to the thiophene ring (Figure I-15a). Therefore, the inhibition effect of H_2S on the transformation of thiophenes decreases following the order: 4-carbons-alkylthiophenes > 3-carbons-alkylthiophenes > dimethylthiophenes > methylthiophenes > thiophene. Moreover, the adsorption constant of the thiophenic group decreased with increasing substitutions, which suggest that substitution sterically hindered the adsorption on the catalyst surface. On the other hand, the inhibition effect on the HYD of olefins decreased with increasing number of substituents attached to the double bond (Figure I-15b). Finally, it was concluded that the inhibiting effect of H_2S is stronger for the HDS reaction than HYD reaction.

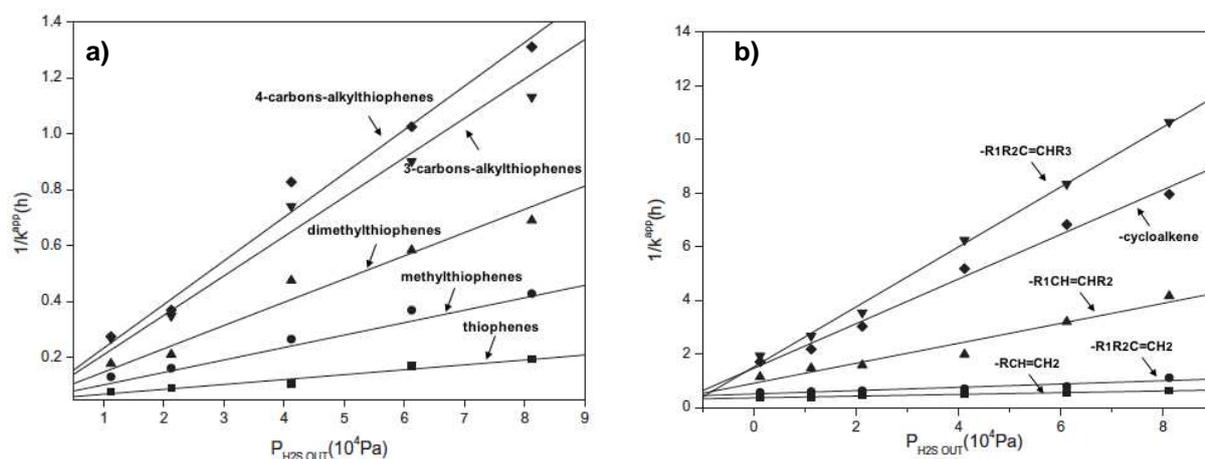


Figure I-15. Apparent rate constant as function of partial pressure of H_2S on the a) HDS of sulfur compounds and b) HYD of olefins [138].

Moreover, Badawi et. al. [79] investigated the transformation of different families of olefins through the kinetic modeling (cyclopentene – $\text{cC}_5^=$, 1-methylcyclopentene – $1\text{McC}_5^=$ and 3,3-dimethylbut-1-ene – $33\text{DM1C}_4^=$) over $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts to determine the rate constant of the reaction. The hydrogenation activity was observed the

following order: $33\text{DM}1\text{C}_4^- > \text{cC}_5 > 1\text{McC}_5$ on the $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, which was confirmed by the rate constant of 3.3, 1.9 and $0.46 \times 10^{-9} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, respectively (Table I-13). Furthermore, the olefin $33\text{DM}1\text{C}_4^-$ was the most adsorbed molecule between those investigated olefins since it has the highest adsorption constant over $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst ($K_{\text{ads}} = 18 \text{ bar}^{-1}$) reported in Table I-13.

Daudin et. al. [77] and Cornejo et. al. [131] studied the kinetic parameters of model molecules present in the FCC gasoline (2,3-dimethylbut-2-ene – 23DMB2N and 2-methylthiophene – 2MT with 2,4,4-trimethylpentene - TMP, respectively) with the same modeling assumptions. The Langmuir-Hinshelwood formalism was chosen with only one-site, assuming H_2S and H_2 dissociatively adsorb at the catalytic surface. Furthermore, the sulfhydryl groups created by H_2S dissociation took part in the elementary step of the reaction. In addition, the addition of the first hydrogen from the sulfhydryl group was considered as the rate-determining step of the mechanism. Therefore, ÉquationI-5 represents the equation to determine the rate constant.

$$r(\text{T}, p_{\text{H}_2\text{S}}, p_{\text{H}_2}) = k_{\text{SH}} \frac{\alpha_{\text{R}} \alpha_{\text{S}}^{1/2} \alpha_{\text{H}_2\text{S}}^{1/2}}{(1 + \alpha_{\text{S}} + \alpha_{\text{R}} + \alpha_{\text{S}}^{1/2} \alpha_{\text{H}_2\text{S}}^{1/2} + \alpha_{\text{H}_2} \alpha_{\text{S}}^{1/2} \alpha_{\text{H}_2\text{S}}^{-1/2})^2} \quad \text{ÉquationI-5}$$

where, k_{SH} is the kinetic constant ; $\alpha_i = K_i \frac{p_i}{p^0}$; $\alpha_{\text{S}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}} p_{\text{H}_2}}$ and K_i the adsorption constant of the species i .

Cornejo et. al. [131] investigated the transformation of 2MT and 2,4,4-trimethylpentene (TMP) over a $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst under 250°C and 17 bar. From this, it was observed that the activation energy for the HDS reaction (91.2 kJ/mol) was higher than the HYD reaction (59.6 kJ/mol) for the transformation of 2MT. Furthermore, the adsorption energy of 2MT was - 20.5 kJ/mol and equal to - 4.1 kJ/mol for the olefin. Therefore, the olefin had a stronger adsorption on the catalytic sites than the sulfur compound.

V - CONCLUSION

Due to increasing environmental concerns, constraints relative to exhaust gas composition are reinforced worldwide and forthcoming China V and US Tier 3 regulation will impose a 10 ppm maximum sulfur in gasoline in 2017. Gasoline produced by the FCC units in refineries represents 40% of the gasoline composition but accounts for 90% for the total sulfur amount prior to hydrodesulfurization. Consequently, there is a strong need for developing HDS catalysts with high activity to achieve ultra-deep HDS of FCC gasoline. Meanwhile, these catalysts should also exhibit high selectivity in order to minimize olefins hydrogenation to preserve high octane values. This requires the development of efficient HDS catalyst and of course a better understanding of the reactivity of real FCC gasoline feedstocks depending on their composition. While most catalysts have been developed from molecule model tests, a large gap from model tests to performances with real feedstocks still has to be bridged. On the other

hand, a strong challenge remains to better understand the HDS mechanisms as well as the adsorption competitions between sulfur compounds and olefins present in FCC gasoline.

Focusing on model tests, numerous model molecules has been selected to represent the complexity of FCC gasoline. The most common sulfur compounds studied are: 2-methylthiophene, 3-methylthiophene and benzothiophene. Those molecules were studied alone in order to determine the mechanism as well as the interaction of those molecules on the active phase of the catalyst. On the other hand, numerous studies have been developed to better understand the competitive adsorption between the sulfur compounds and olefins in mixture. The most common olefins for these studies are: hex-1-ene, 2,3-dimethylbut-2-ene, 4-methylpent-1-ene and 3,3-dimethylbut-1-ene since it is the family of olefins most representative of the olefins present in the FCC gasoline.

Several authors proposed different kinetic models to understand the competitive reactions over a catalyst promoted by cobalt or nickel. Those models take account the Langmuir-Hinshelwood formalism considering one single or several types of active site for different reactions (HYD and/or HDS reaction). Furthermore, recent works have proved through a good co-relation between experimental and theoretical data that considering only one type of site for competitive adsorption of the reactants as well as a dissociative adsorption of H_2 and H_2S at the catalytic surface, lead to a close prediction of the experimental results. Thus, kinetic and adsorption parameters calculated through this model could be used to explain interactions between sulfur and olefinic compounds on the active sites of the catalyst.

Consequently, for a better understanding of the transformation of sulfur compounds, various model compounds for sulfur and olefins families were studied alone and in mixture by theoretical and experimental approaches.

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Dans ce chapitre, les caractéristiques du catalyseur sont présentées ainsi que l'appareillage expérimental utilisé pour les mesures d'activités catalytiques et les conditions opératoires. Les conditions d'analyse pour la transformation des composés soufrés et des oléfines, l'exploitation des résultats et enfin l'outil utilisé pour la modélisation cinétique sont aussi reportés.

I - CATALYSEUR

Le catalyseur CoMo/Al₂O₃ a été fourni par IFPEN et présente la composition suivante : Co-O (3%pds), MoO₃ (10%pds), Co/Mo (0,54), et une surface BET égale à 122 m²/g. Le catalyseur a été broyé puis tamisé dans une gamme de granulométrie entre 250 et 315 µm.

II - MESURE DES ACTIVITES CATALYTIQUES

II. 1 - Appareillage

La sulfuration du catalyseur et les mesures d'activité sont effectuées en réacteur à lit fixe en flux descendant (Schéma II-1).

Le montage expérimental est composé de trois parties : le réacteur et son système de chauffage, le système d'alimentation en hydrogène, H₂S et en charge liquide et enfin le système analytique.

Le réacteur est un tube en acier inoxydable dont les caractéristiques sont :

- longueur : 40 cm
- diamètre extérieur : 1,72 cm
- diamètre intérieur : 1,26 cm
- pression d'essai : 250 bar

L'extrémité inférieure du réacteur est équipée d'un puits thermométrique permettant de placer le thermocouple au centre du lit catalytique afin de mesurer la température exacte au sein du catalyseur. Le chauffage est assuré par trois coquilles SOTELEM. Sur chaque coquille est prévu un système de thermocouples permettant d'obtenir la température à la surface du réacteur. Ces thermocouples sont reliés à des régulateurs électroniques qui gèrent la consigne et permettent de couper l'alimentation du montage en cas d'écarts trop importants. Les coquilles ont une puissance de 500 W (sous 220V) et une température maximale de 600°C.

L'alimentation en hydrogène est effectuée à partir d'une bouteille de 200 bar par un détendeur (réglé 10 bar au-dessus de la pression de travail) et par un débitmètre de type Brooks 5850 TR (étalonné pour fonctionner avec des débits compris entre 0 et 30 L/h). Les charges réactionnelles sont stockées dans les burettes réservoirs maintenues sous une légère pression d'azote (≈ 0,8 bar). La charge est injectée dans le réacteur à l'aide d'une pompe HPLC Gilson (modèle 307, tête de pompe 5cm³) permettant de travailler sous de hautes pression (jusqu'à 600

bar). H₂S (1% dans H₂) est injecté par un autre débitmètre massique Brooks 5850 TR étalonné pour une gamme de débit comprise entre 0 et 5 L/h.

En sortie du réacteur, le mélange réactionnel est analysé en ligne à l'aide d'une vanne 6 voies permettant d'injecter directement l'échantillon dans le chromatographe. Les effluents sont ensuite séparés dans un condenseur gaz/liquide à double enveloppe. Les effluents liquides sont prélevés en sortie de ce condenseur. Les gaz sont détendus à pression atmosphérique et neutralisés par une solution saturée de soude (afin d'éliminer l'hydrogène sulfuré) et évacués.

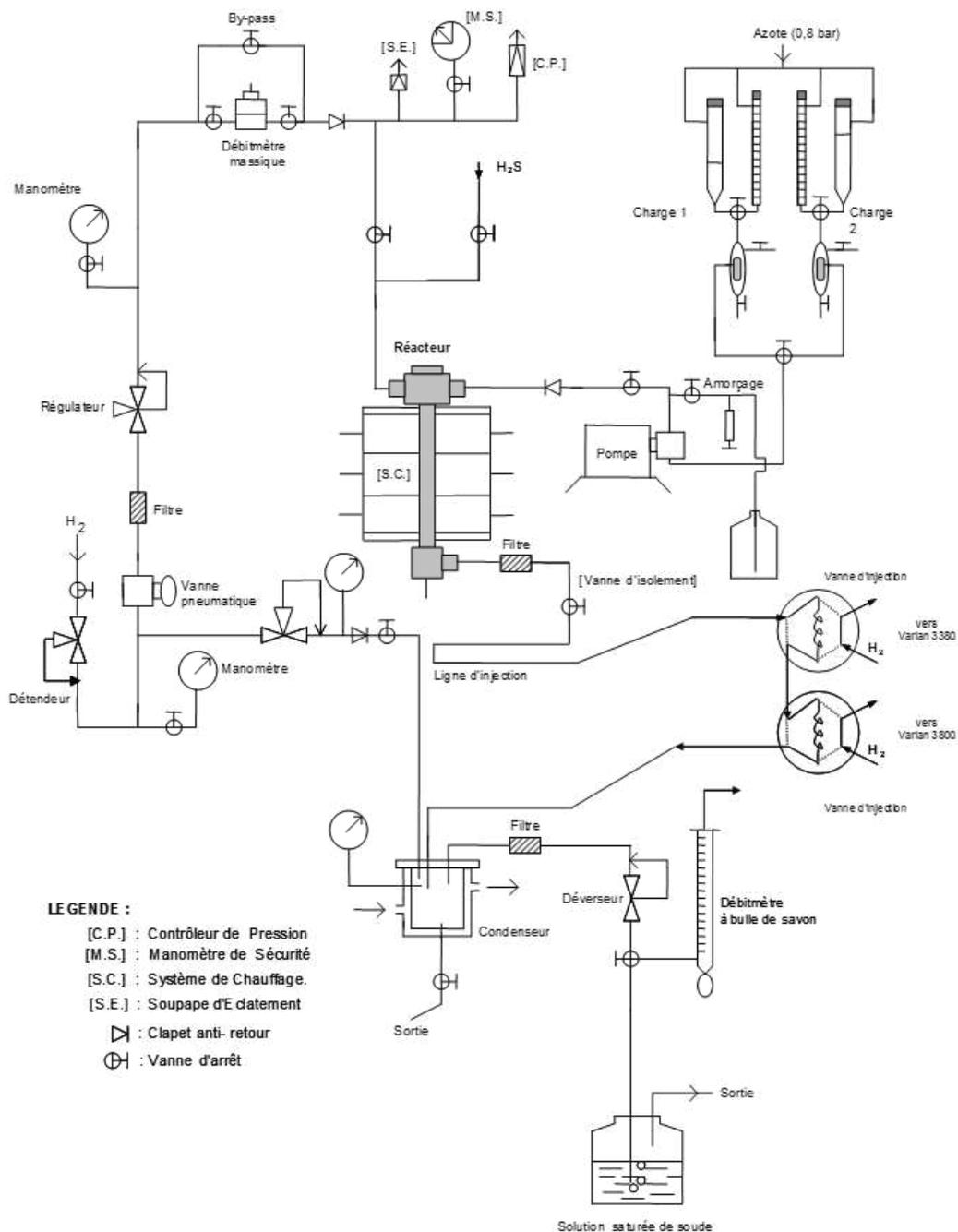


Schéma II-1. Micro-pilote sous pression pour les mesures d'activité catalytique.

II. 2 - Chargement du réacteur

Le catalyseur (de masse comprise entre 50 et 300 mg) est dilué dans du carborundum (inerte) de granulométrie comprise entre 400 et 500 μm pour maintenir un volume de lit catalytique constant (2 cm^3) quelle que soit la masse de catalyseur utilisée. Il a été vérifié que le réacteur était de type piston, c'est-à-dire que les équations suivantes sont vraies : $D/d_p > 10$ et $L/d_p > 50$ où L est la hauteur du lit catalytique ($L = 11\text{mm}$), D le diamètre de réacteur ($D = 12,6\text{mm}$) et d_p le diamètre des particules (compris entre 250 et 315 μm).

Ce lit catalytique repose entre des billes de verre et du carborundum pour éviter la présence de chemins préférentiels pour la charge réactionnelle. Du coton de verre sépare chaque section. (Schéma II-2).

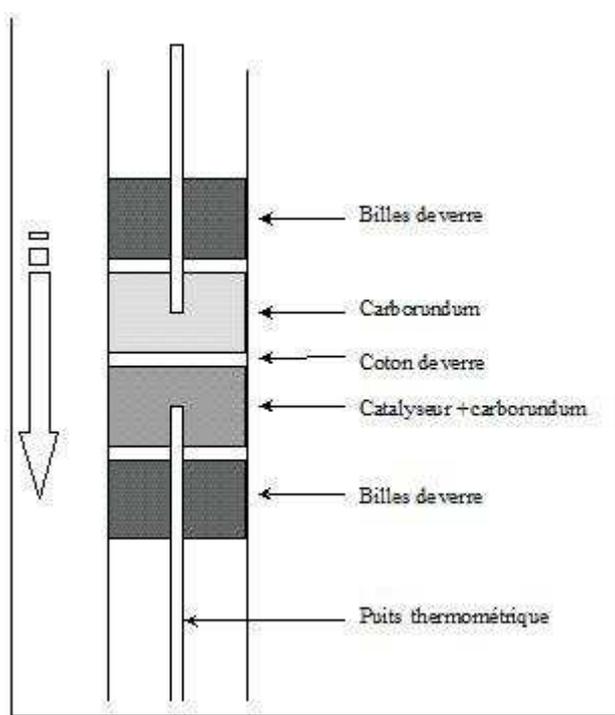


Schéma II-2. Chargement du réacteur.

II. 3 - Sulfuration et conditions opératoires

La sulfuration du catalyseur est réalisée in situ dans le réacteur à lit fixe par un mélange $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10%) à pression atmosphérique avec un débit de gaz de 1,8 L/h de la température ambiante jusqu'à 400°C avec une vitesse de montée en température de $3,3^\circ\text{C}/\text{min}$ et deux paliers intermédiaires d'une heure à 200°C et 300°C . Le catalyseur est maintenu à 400°C pendant 10 heures. Enfin, le catalyseur est refroidi à la température de réaction avec le même débit du mélange $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10%).

Les mesures d'activité catalytique pour la transformation des différentes charges modèles ont été effectués à 250°C , 20 bar avec un rapport H_2/charge égal à 360 NL/L. Différentes charges modèles ont été étudiées :

- 1/ Charge thiophénique contenant 1000 ppmS de 2-méthylthiophène (0,3%pds), 3-méthylthiophène (0,3%pds) ou benzothiophène (0,42%pds) dilué dans n-heptane,
- 2/ Charge oléfinique contenant 10%pds de 3,3-diméthylbut-1-ène (33DMB1N), 4-méthylpent-1-ène (4MP1N), 2,3-diméthylbut-2-ène (23DMB2N) ou hex-1-ène et 1000 ppmS (introduit sous forme d'H₂S) dilué dans le n-heptane,
- 3/ Mélange des composés soufrés et oléfines contenant 10%pds de 33DMB1N, 4MP1N, 23DMB2N ou hex-1-ène et 1000 ppmS de 3-méthylthiophène ou benzothiophène dilué dans n-heptane

Dans ces conditions opératoires, le n-heptane ne se transforme pas [139,140]. Les pressions partielles de l'étape de sulfuration et des charges modèles soufrés sont présentées Tableau II-1.

Pressions (bar)	Sulfuration	Charge thiophénique (1000 ppmS)
P _{Soufrés} (2MT, 3MT et BT)	0	0,020
P _{H₂S}	0,1	0
P _{H₂}	0,9	13,4
P _{nC₇}	0	6,5
P _{tot}	1	20

Tableau II-1. Pressions partielles des différents constituants lors de l'étape de sulfuration et lors de la transformation de la charge modèle soufrée.

Les effets de compétitions entre les composés soufrés en mélange ont été réalisés avec une solution thiophénique de 2MT et de BT de deux manières différentes :

1/ Avec la même quantité de chaque molécule (1000 ppmS) en faisant varier le temps de contact pour obtenir une large gamme de conversions (65%, 48% et 18%) du 2MT et du BT ;

2/ En fixant la quantité de 2MT à 1000 ppmS et en faisant varier la quantité de BT (entre 500 et 1500 ppmS).

Les pressions partielles correspondant aux différentes conditions sont reportées Tableau II-2.

Pressions (bar)	Charge thiophénique (1000 ppmS)	Charge thiophénique en mélange avec le 2MT et le BT
P_{2MT}	0,02	0,02
P_{BT}	0	0,01-0,03
P_{H_2S}	0	0
P_{H_2}	13,6	13,6
P_{nC7}	6,31	6,28-6,30
P_{tot}	20	20

Tableau II-2. Pressions partielles des différentes charges thiophénique en mélange.

Les pressions partielles des charges modèles pour la transformation des oléfines seules (en présence de 1000 ppmS sous forme d' H_2S) et en mélange avec composés soufrés (1000 ppmS provenant du 3MT ou BT) sont reportées Tableau II-3.

Pressions (bar)	Oléfines seules	Oléfines en présence des composés soufrés
$P_{(oléfine)}$	0,75	0,75
P_{H_2}	13,6	13,6
P_{H_2S}	0,02	0
$P_{2MT \text{ ou } BT}$	0	0,02
P_{nC7}	5,63	5,63
P_{tot}	20	20

Tableau II-3. Pressions partielles de la charge modèle oléfiniques seule et en présence des composés soufrés charges oléfiniques (H_2S) et charges modèles (2MT ou BT).

Pour avoir une large gamme de conversions (jusqu'à 100%), les temps de contacts ont été variés entre 0,2 et 32 s, en modifiant soit les débits de charge liquide et d'hydrogène, soit la masse de catalyseur (de 25 à 300 mg), tout en maintenant constant le rapport H_2 /charge égal à 360 NL/L.

Les effets de compétition entre les composés soufrés et/ou en présence des oléfines ont fait l'objet d'expériences en créneaux comme indiqué ci-dessous :

L'effet inhibiteur du BT et/ou 2MT sur la transformation du 2MT et/ou BT a été évalué par l'injection successive de :

- 1/ 2-méthylthiophène seul (conversion du 2MT fixé en 18%, 48% et 65%),
- 2/ Benzothiophène seul (même temps de contact que l'étape 1),
- 3/ Mélange 2MT/BT avec différentes quantités de BT (500, 1000 et 1500 ppmS),
- 4/ 2-méthylthiophène seul avec les mêmes conditions opératoires de l'étape 1 permettant de mettre en évidence la réversibilité de l'inhibition,
- 5/ Benzothiophène seul dans les mêmes conditions opératoires que l'étape 2 pour mettre en évidence la réversibilité de l'inhibition.

En ce qui concerne les effets de compétition entre les oléfines et les composés soufrés, une expérience type consiste à injecter successivement :

- 1/ L'oléfine seule (hex-1-ène, 4MP1N, 33DMB1N ou 23DMB2N) (conversion d'environ 30%),
- 2/ Le composé soufré seul (3MT ou BT) avec le même temps de contact que l'étape 1,
- 3/ Le mélange des deux composés avec 1000 ppmS de composé soufré et l'oléfine,
- 4/ L'oléfine seule dans les mêmes conditions de l'étape 1 pour mettre en évidence la réversibilité de l'inhibition sur la transformation des oléfines,
- 5/ Le composé soufré seul dans les mêmes conditions que l'étape 2 pour mettre en évidence la réversibilité de l'inhibition sur la transformation des composés soufrés.

L'impact d' H_2 et d' H_2S sur la transformation des composés soufrés a été mesuré en injectant différentes teneurs en H_2S (correspondant à des pressions partielles comprises entre 0 et 1,45 kPa) et H_2 (correspondant à des pressions partielles comprises entre 10 et 20 bar) à l'aide d'un débitmètre massique. Une expérience type correspond à l'injection successive de :

- 1/ Molécule soufrée (2MT, 3MT ou BT) seule (conversion de composé soufré fixé à environ 40%),
- 2/ Molécule soufrée (2MT, 3MT ou BT) en présence de différentes pressions partielles d' H_2S (0,2 jusqu'à 1,45 kPa) ou d' H_2 (10 jusqu'à 20 bar),
- 3/ Molécule soufrée (2MT, 3MT ou BT) en faisant varier le temps de contact afin d'étudier les possibles modifications des sélectivités des produits,
- 4/ Molécule soufrée (2MT/3MT ou BT) seule dans les mêmes conditions que l'étape 1.

Les énergies d'activation des composés soufrés et oléfiniques sont calculées à partir des expériences en faisant varier la température de réaction à iso-conversion pour les mesures d'activité catalytiques. Une expérience type correspond à l'injection successive de :

- 1/ Molécule soufrée (2MT, 3MT ou BT) ou oléfinique (4MP1N, 33DMB1N, 23DMB2N ou hex-1-ène) seule à 230°C et une conversion fixée en 30%,
- 2/ Molécule soufrée ou oléfinique seule en modifiant la température de réaction (250, 280 et 300°C),
- 3/ Molécule soufrée ou oléfinique seule dans les mêmes conditions opératoires que l'étape 1 pour mettre en évidence la désactivation catalytique en fonction de la température.

II. 4 - Conditions d'analyses

Les produits de réaction sont analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse type Varian 3380 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) qui permet une analyse quantitative des composés organiques. La colonne utilisée pour obtenir une bonne séparation des produits est de type PONA (HP) de 50 m de longueur, 0,5 µm d'épaisseur de film et de 0,2 mm de diamètre intérieur. Un système de cryogénie a été mis en place, permettant de démarrer l'analyse à 0°C, pour obtenir une bonne séparation des produits de transformation des oléfines. Enfin, la température du détecteur FID et de l'injecteur est de 250°C.

Les conditions analytiques permettant une bonne séparation des produits pour la transformation des composés soufrés (2MT, 3MT et BT) et des oléfines (4MP1N, 23DMB2N, 33DMB1N et hex-2-ène) sont reportées Figure II-1 et Figure II-2, respectivement [139-141].

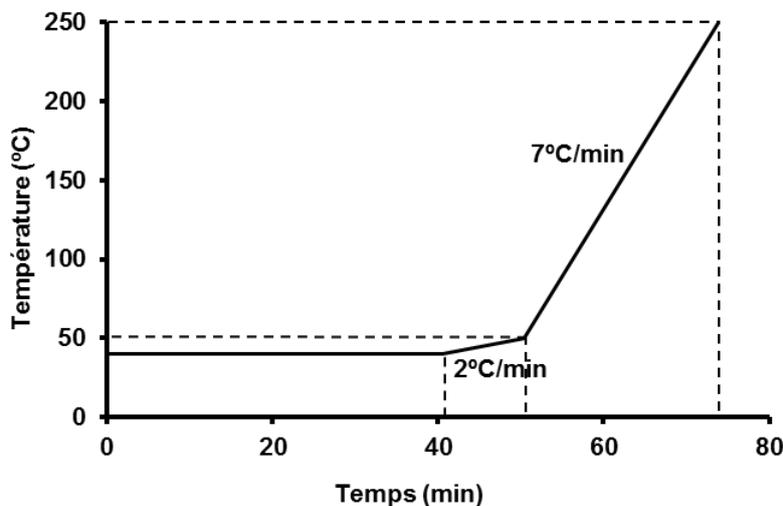


Figure II-1. Transformation des composés soufrés (2MT, 3MT et BT) seuls et en mélange : conditions chromatographiques.

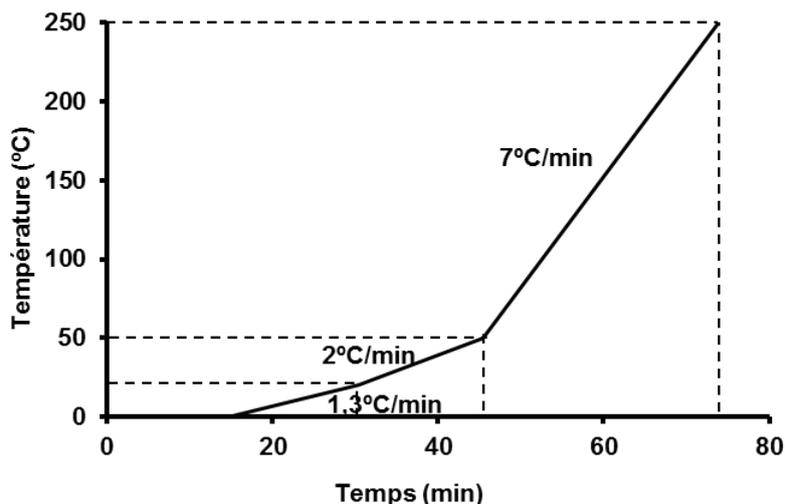


Figure II-2. Transformation des composés oléfiniques seuls et en mélange avec les composés soufrés : conditions chromatographiques.

II. 4. 1 - Transformation des composés soufrés

Les chromatogrammes types pour la transformation du 2MT (Figure II-3), du 3MT (Figure II-4) et du BT (Figure II-5) montrent une bonne séparation des produits. L'indexation des différents pics pour la transformation du 2MT, 3MT et BT est reportée Tableau II-4, Tableau II-5 et Tableau II-6, respectivement.

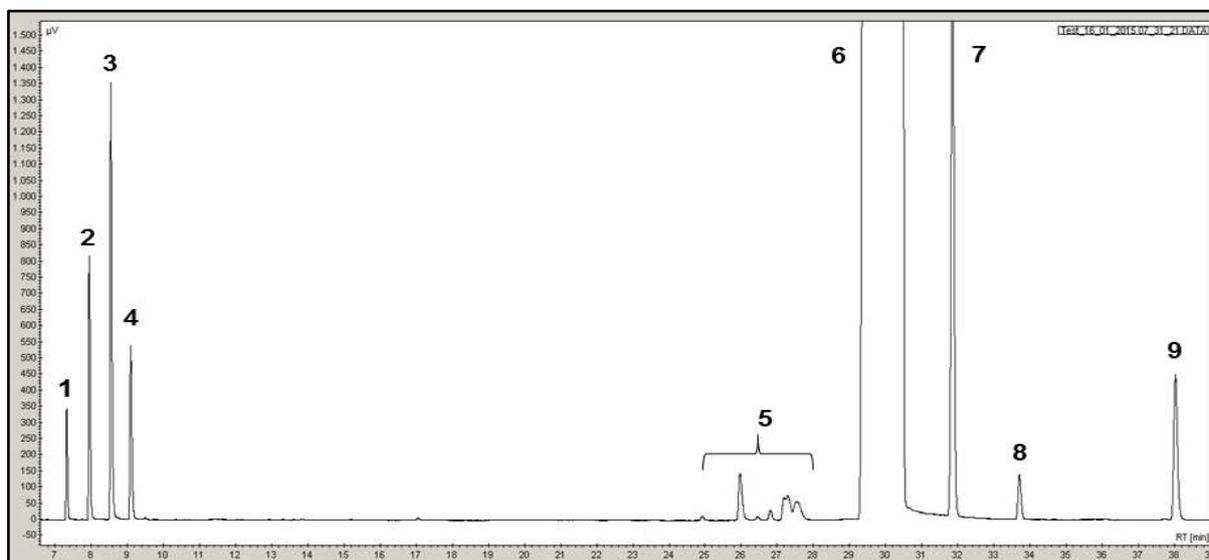


Figure II-3. Chromatogramme type pour la transformation du 2MT. (T = 250°C, P = 20bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Numéro	Produit	$t_{\text{rétention}}$ (min)	Numéro	Produit	$t_{\text{rétention}}$ (min)
1	pent-1-ène	4,3	6	n-heptane	12,4
2	n-pentane	4,4	7	méthylcyclohexane	14,3
3	t-pent-2-ène	4,5	8	éthylcyclopentane	15,5
4	c-pent-2-ène	4,6	9	2-méthylthiophène	18,8
5	impuretés n-heptane	10,5			

Tableau II-4. Identification des pics et temps de rétention des produits de transformation du 2MT dans n-heptane.

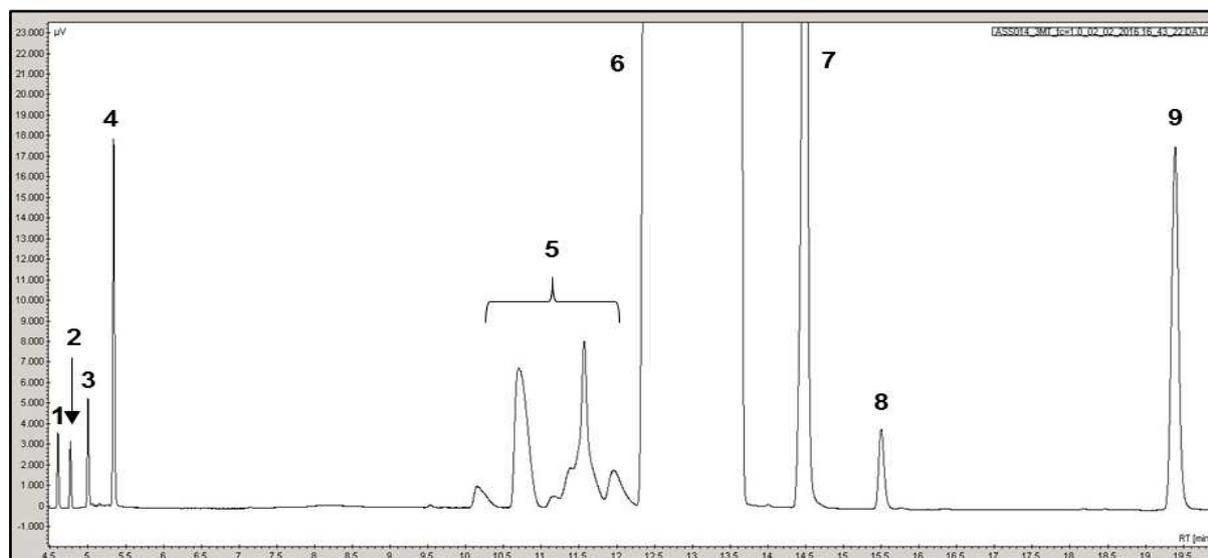


Figure II-4. Chromatogramme type pour la transformation du 3MT. (T = 250°C, P = 20bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Numéro	Produit	$t_{\text{rétention}}$ (min)	Numéro	Produit	$t_{\text{rétention}}$ (min)
1	3-méthylbut-1-ène	3,9	6	n-heptane	12,4
2	isopentane	4,1	7	méthylcyclohexane	14,3
3	2-méthylbut-1-ène	4,3	8	éthylcyclopentane	15,5
4	2-méthylbut-2-ène	4,7	9	3-méthylthiophène	20,8
5	impuretés n-heptane	10,5			

Tableau II-5. Identification des pics et temps de rétention des produits de transformation du 3MT dans n-heptane.

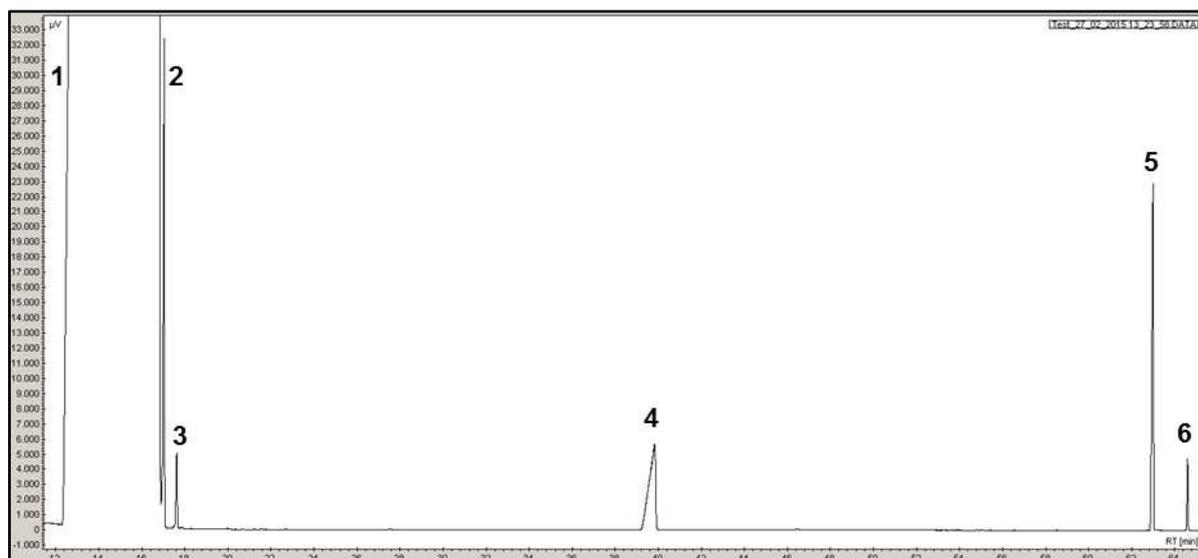


Figure II-5. Chromatogramme type pour la transformation du BT. (T = 250°C, P = 20bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Numéro	Produit	t _{ré} tention (min)	Numéro	Produit	t _{ré} tention (min)
1	n-heptane	12,4	4	éthylbenzène	39,2
2	méthylcyclohexane	14,3	5	benzothiophène	63,4
3	éthylcyclopentane	15,5	6	dihydrobenzothiophène	64,1

Tableau II-6. Identification des pics et temps de rétention des produits de transformation du BT dans n-heptane.

II. 4. 2 - Transformation des composés oléfiniques

Les conditions analytiques permettant une bonne séparation de l'ensemble des produits pour la transformation des oléfines sont présentées Figure II-2 des oléfines seules (33DMB1N, 4MP1N, hex-1-ène et 23DMB2N) ainsi qu'en mélange avec les composés soufrés (3MT et BT).

II. 4. 2. a - Transformation du 33DMB1N seul et en mélange avec les composés soufrés (3MT et BT)

Le chromatogramme type pour la transformation de l'oléfine seule est reporté Figure II-6 et en mélange avec le 3MT et le BT Figure II-7 et Figure II-8, respectivement. L'indexation des pics pour l'oléfine seule est reportée Tableau II-7 et en mélange avec le 3MT et le BT Tableau II-8 et Tableau II-9, respectivement.

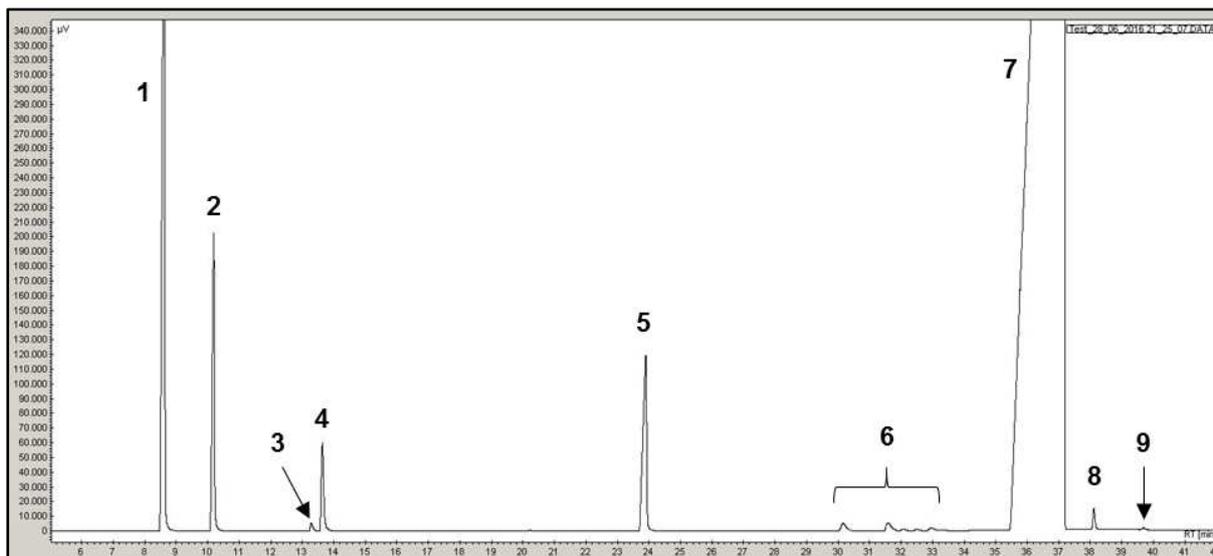


Figure II-6. Chromatogramme type pour la transformation du 33DMB1N en présence d'H₂S. (T = 250°C, P = 20bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Numéro	Produit	t _r (min)	Numéro	Produit	t _r (min)
1	3,3-diméthylbut-1-ène	8,6	6	impuretés du n-heptane	30,1
2	2,2-diméthylbutane	10,1	7	n-heptane	36,9
3	2,3-diméthylbutane	13,3	8	méthylcyclohexane	37,9
4	2,3-diméthylbut-1-ène	13,6	9	éthylcyclopentane	39,6
5	2,3-diméthylbut-2-ène	23,7			

Tableau II-7. Identification des pics et temps de rétention des produits de transformation du 33DMB1N

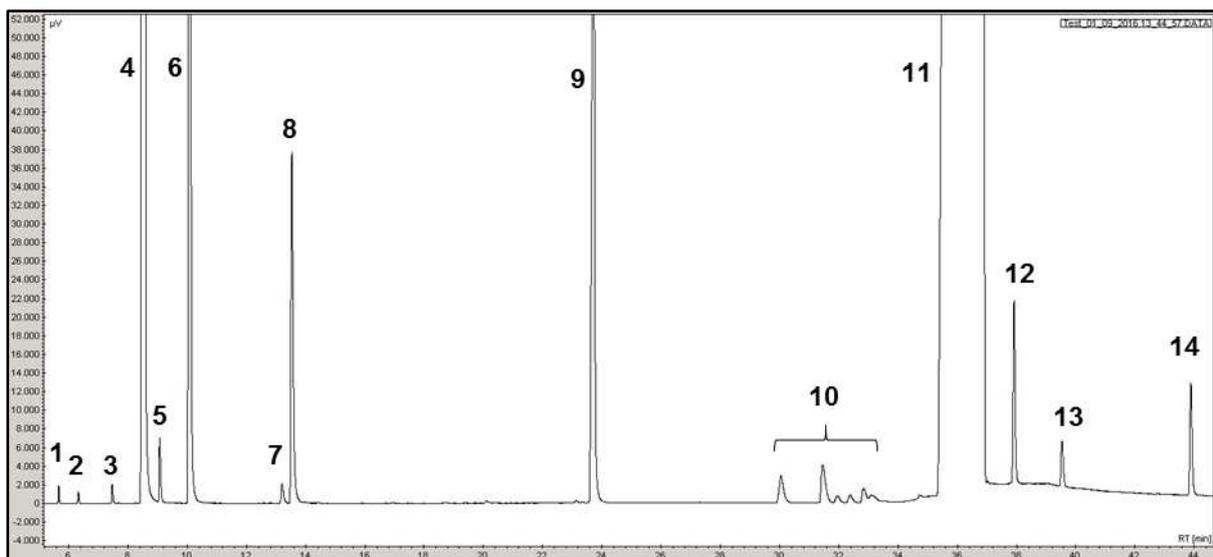


Figure II-7. Chromatogramme type pour la transformation du 33DMB1N en présence du 3MT. (T = 250°C, P = 20bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Numéro	Produit	t _{ré} ntion (min)	Numéro	Produit	t _{ré} ntion (min)
1	3-méthylbut-1-ène	5,6	8	2,3-diméthylbut-1-ène	13,5
2	isopentane	6,3	9	2,3-diméthylbut-2-ène	23,7
3	2-méthylbut-1-ène	7,5	10	impurétés n-heptane	30,1
4	3,3-diméthylbut-1-ène	8,6	11	n-heptane	36,9
5	2-méthylbut-2-ène	9,1	12	méthylcyclohexane	37,9
6	2,2-diméthylbutane	10,1	13	éthylcyclopentane	39,9
7	2,3-diméthylbutane	13,2	14	3-méthylthiophène	43,8

Tableau II-8. Identification des pics et temps de rétention des produits de transformation du 33DMB1N et du 3MT.

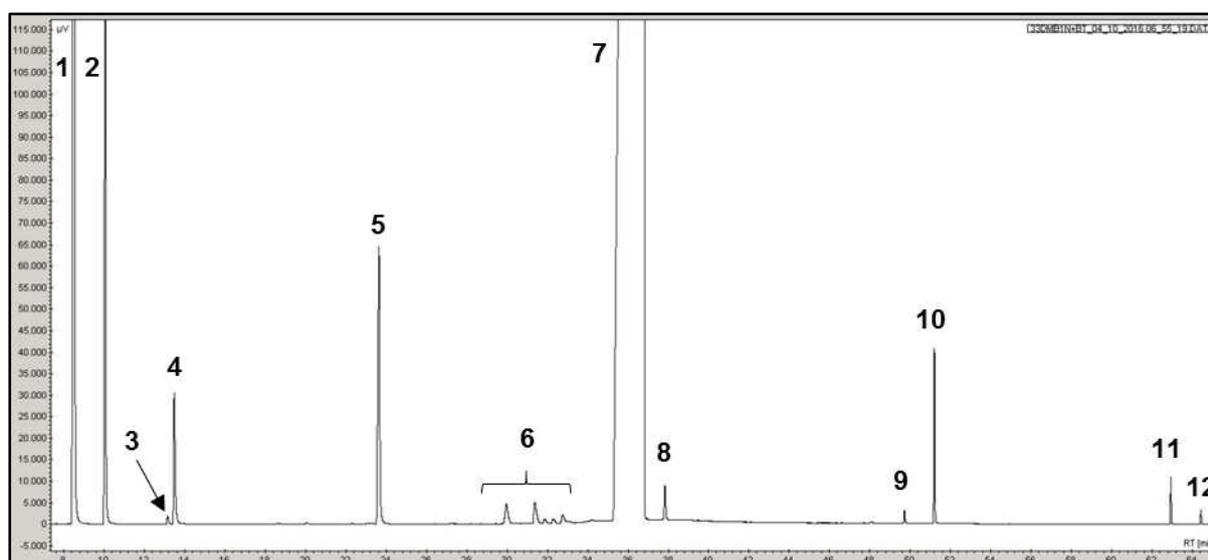


Figure II-8. Chromatogramme type pour la transformation du 33DMB1N en présence du BT. (T = 250°C, P = 20bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Numéro	Produit	t _{ré} ntion (min)	Numéro	Produit	t _{ré} ntion (min)
1	3,3-diméthylbut-1-ène	8,6	7	n-heptane	36,9
2	2,2-diméthylbutane	10,1	8	méthylcyclohexane	37,9
3	2,3-diméthylbutane	13,3	9	éthylcyclohexane	49,7
4	2,3-diméthylbut-1-ène	13,6	10	éthylbenzene	51,2
5	2,3-diméthylbut-2-ène	23,7	11	benzothiophène	62,9
6	impurétés du n-heptane	30,1	12	dihydrobenzothiophène	64,4

Tableau II-9. Identification des pics et temps de rétention des produits de transformation du 33DMB1N et du BT.

II. 4. 2. b - Transformation du 4MP1N seul et en mélange avec les composés soufrés (3MT et BT)

Le chromatogramme type pour la transformation de l'oléfine seule est reporté Figure II-9 et en mélange avec le 3MT et le BT Figure II-10 et Figure II-11, respectivement. L'indexation des pics pour l'oléfine seule est reportée Tableau II-10 et en mélange avec le 3MT et le BT, Tableau II-11 et Tableau II-12, respectivement.

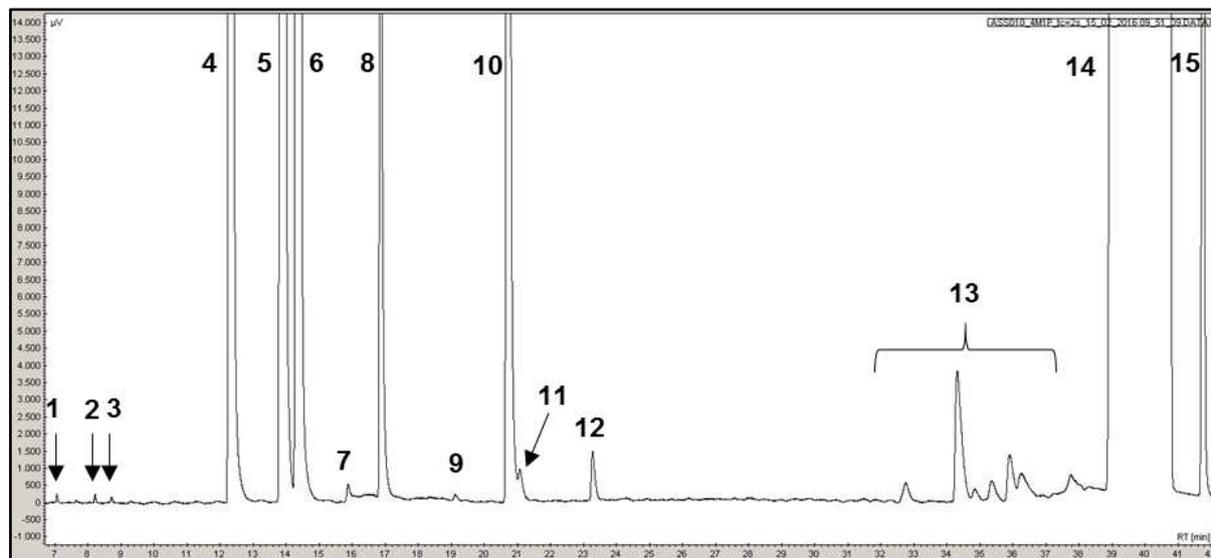


Figure II-9. Chromatogramme type pour la transformation du 4MP1N en présence d'H₂S. (T = 250°C, P = 20bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Numéro	Produit	t _{rétention} (min)	Numéro	Produit	t _{rétention} (min)
1	2-méthylbut-1-ène	7,22	9	3-méthylpentane	19,1
2	n-pentane	8,21	10	2-méthylpent-2-ène	20,7
3	pent-2-ène	8,71	11	c-3-méthylpent-2-ène	21,1
4	4-méthylpent-1-ène	12,4	12	t-3-méthylpent-2-ène	23,3
5	2-méthylpentane	13,9	13	impurétés n-heptane	32,7
6	t-4méthylpent-2-ène	14,4	14	n-heptane	40,7
7	c-4méthylpent-2-ène	15,9	15	méthylcyclohexane	41,8
8	2-méthylpent-1-ène	16,8	16		

Tableau II-10. Identification des pics et temps de rétention des produits de transformation du 4MP1N

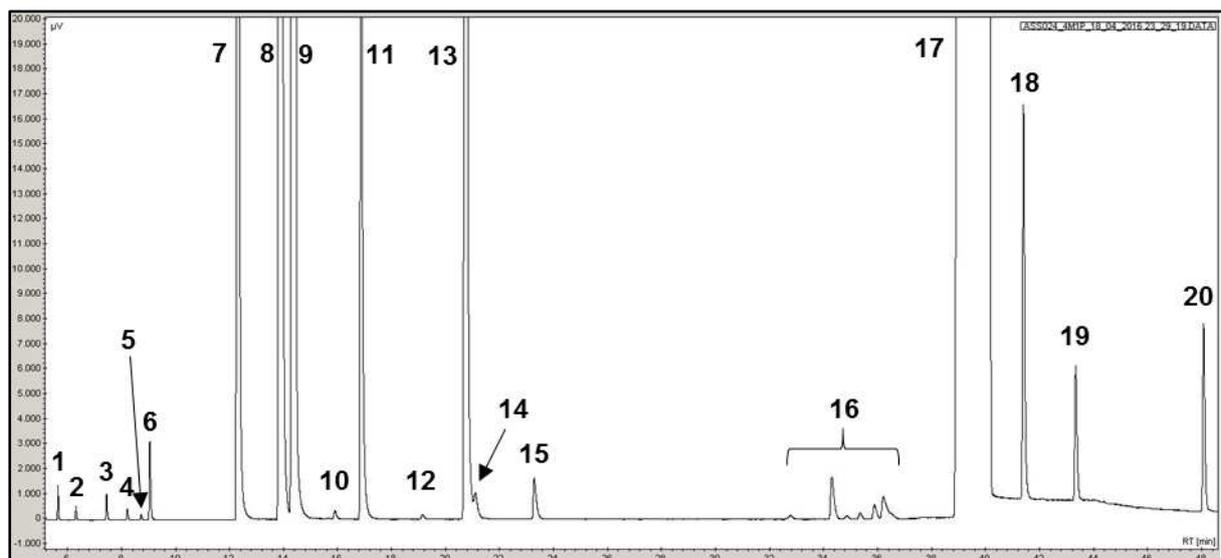


Figure II-10. Chromatogramme type pour la transformation du 4MP1N en présence du 3MT.

Numéro	Produit	$t_{\text{rétention}}$ (min)	Numéro	Produit	$t_{\text{rétention}}$ (min)
1	3-méthylbut-1-ène	5,6	11	2-méthylpent-1-ène	16,8
2	Isopentane	6,3	12	3-méthylpentane	19,1
3	2-méthylbut-1-ène	7,5	13	2-méthylpent-2-ène	20,7
4	n-pentane	8,21	14	c-3-méthylpent-2-ène	21,1
5	pent-2-ène	8,71	15	t-3-méthylpent-2-ène	23,3
6	2-méthylbut-2-ène	9,1	16	Impurétés n-heptane	32,7
7	4-méthylpent-1-ène	12,4	17	n-heptane	40,7
8	2-méthylpentane	13,9	18	méthylcyclohexane	41,8
9	t-4méthylpent-2-ène	14,4	19	éthylcyclopentane	39,9
10	c-4méthylpent-2-ène	15,9	20	3-méthylthiophène	43,8

Tableau II-11. Identification des pics et temps de rétention des produits de transformation du 4MP1N et du 3MT.

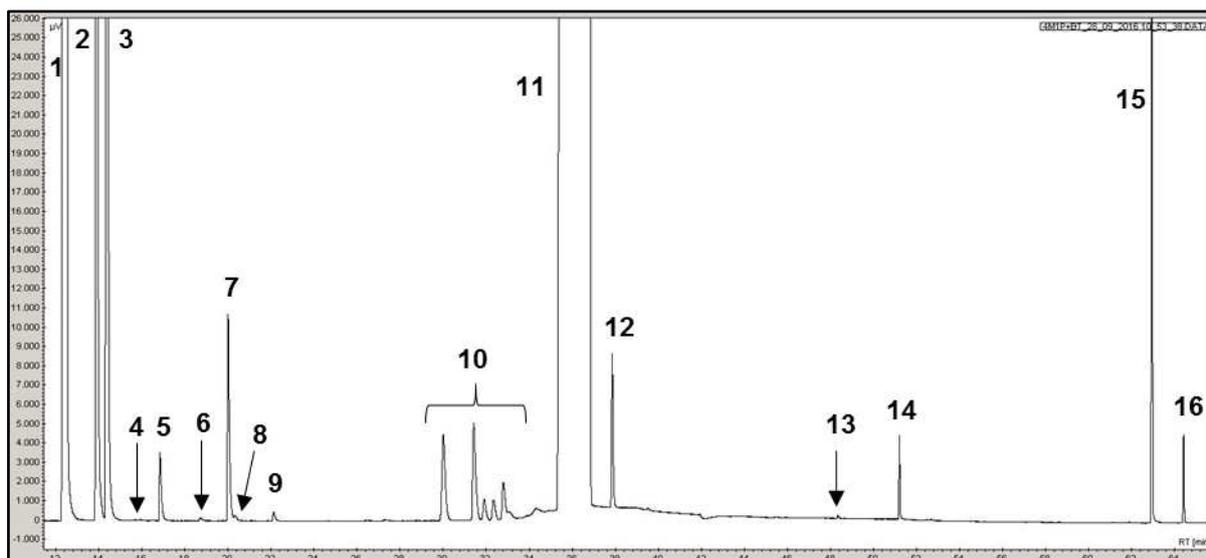


Figure II-11. Chromatogramme type pour la transformation du 4MP1N en présence du BT. (T = 250°C, P = 20bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Numéro	Produit	t _{rétention} (min)	Numéro	Produit	t _{rétention} (min)
1	4-méthylpent-1-ène	12,5	9	t-3-méthylpent-2-ène	23,4
2	2-méthylpentane	13,9	10	impuretés du n-heptane	30,1
3	t-4-méthylpent-2-ène	14,4	11	n-heptane	40,6
4	c-4-méthylpent-2-ène	15,9	12	méthylcyclohexane	41,7
5	2-méthylpent-1-ène	16,9	13	éthylcyclohexane	49,7
6	3-méthylpentane	18,2	14	éthylbenzène	51,2
7	2-méthylpent-2-ène	20,7	15	benzothiophène	62,9
8	c-3-méthylpent-2-ène	21,2	16	dihydrobenzothiophène	64,4

Tableau II-12. Identification des pics et temps de rétention des produits de transformation du 4MP1N et du BT.

II. 4. 2. c - Transformation du hex-1-ène seul et en mélange avec les composés soufrés (3MT et BT)

Le chromatogramme type pour la transformation de l'oléfine seule est reporté Figure II-12 et en mélange avec le 3MT et le BT Figure II-13 et Figure II-14, respectivement. L'indexation des pics pour l'oléfine seule est reportée Tableau II-13 et en mélange avec 3MT et BT Tableau II-14 et Tableau II-15, respectivement.

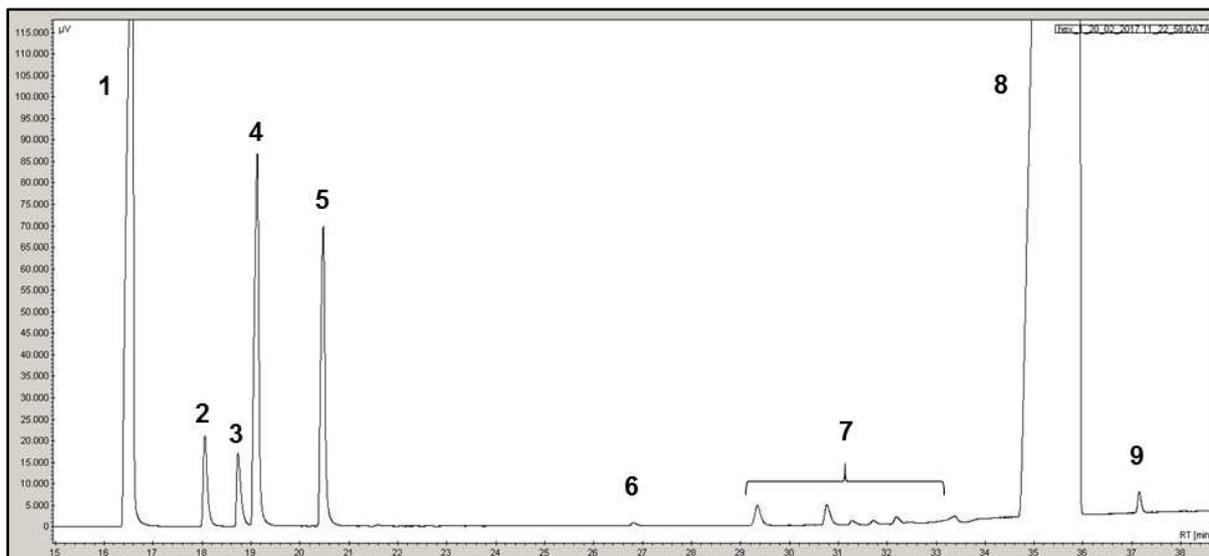


Figure II-12. Chromatogramme type pour la transformation de l'hex-1-ène en présence d'H₂S. (T = 250°C, P = 20bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Numéro	Produit	t _r étention (min)	Numéro	Produit	t _r étention (min)
1	hex-1-ène	16,6	6	trans-hex-2-ène	26,8
2	n-hexane	18,1	7	impurétés n-heptane	29,3
3	trans-hex-3-ène	18,7	8	n-heptane	36,2
4	cis-hex-3-ène	19,2	9	méthylcyclohexane	37,3
5	cis-hex-2-ène	20,5			

Tableau II-13. Identification des pics et temps de rétention des produits de transformation de l'hex-1-ène en présence d'H₂S.

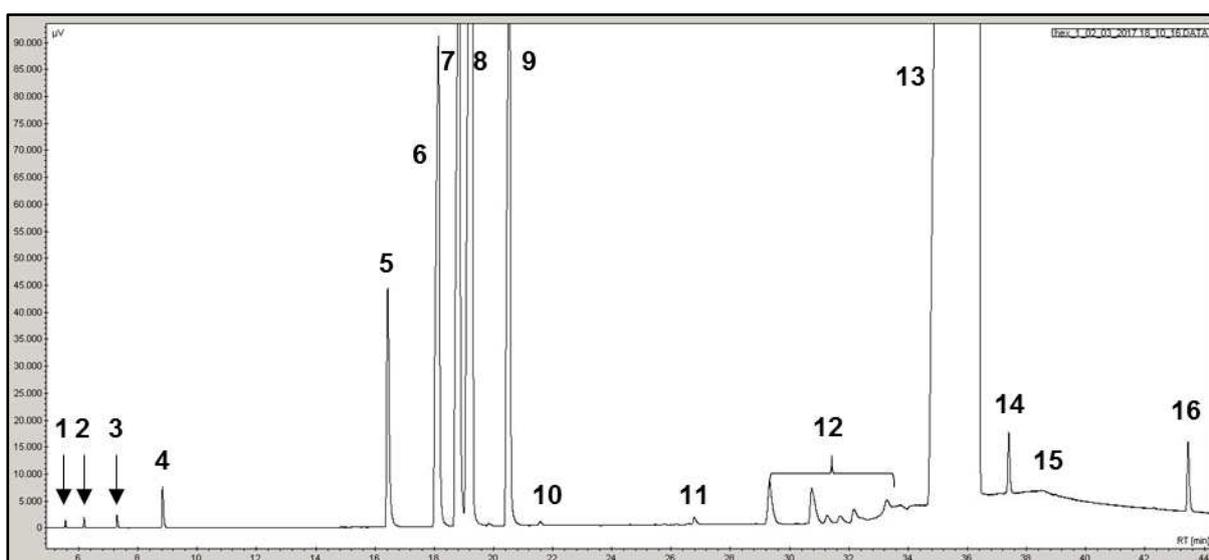


Figure II-13. Chromatogramme type pour la transformation de l'hex-1-ène en présence de 3MT. (T = 250°C, P = 20bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Numéro	Produit	t _{ré} tention (min)	Numéro	Produit	t _{ré} tention (min)
1	3-méthylbut-1-ène	5,5	9	cis-hex-2-ène	20,5
2	isopentane	6,2	10	2-méthylpent-1-ène	21,6
3	2-méthylbut-1-ène	7,3	11	trans-hex-2-ène	26,8
4	2-méthylbut-2-ène	8,8	12	impurétés n-heptane	29,3
5	hex-1-ène	16,6	13	n-heptane	36,2
6	n-hexane	18,1	14	méthylcyclohexane	37,3
7	trans-hex-3-ène	18,7	15	éthylcyclopentane	38,6
8	cis-hex-3-ène	19,2	16	3-méthylthiophène	43,4

Tableau II-14. Identification des pics et temps de rétention des produits de transformation de l'hex-1-ène et du 3MT.

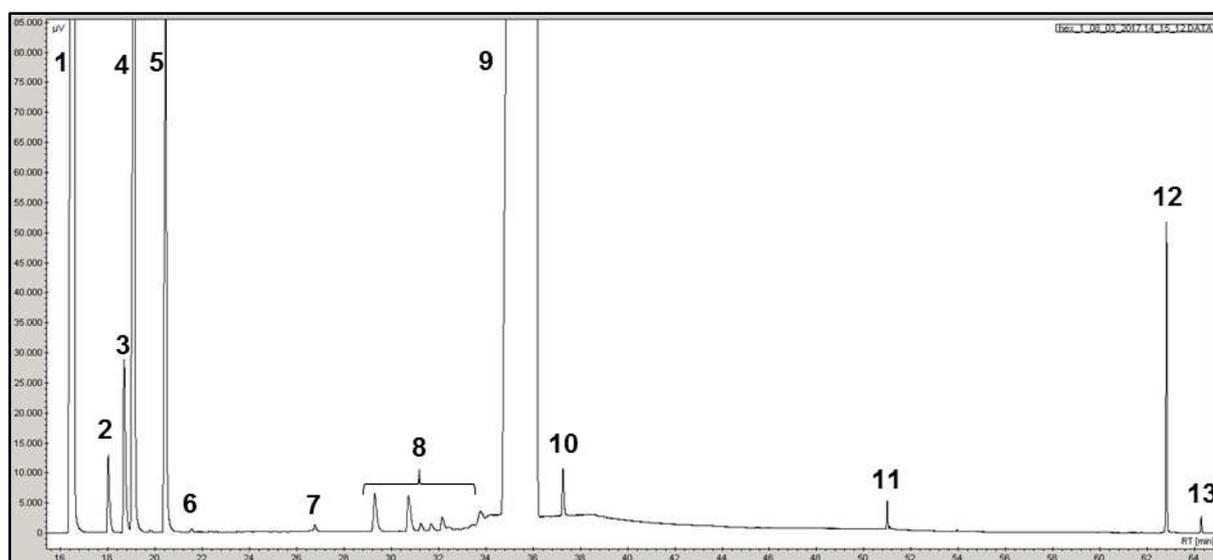


Figure II-14. Chromatogramme type pour la transformation de l'hex-1-ène en présence du BT. (T = 250°C, P = 20bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Numéro	Produit	t _{ré} tention (min)	Numéro	Produit	t _{ré} tention (min)
1	hex-1-ène	16,6	8	impurétés n-heptane	29,3
2	n-hexane	18,1	9	n-heptane	36,2
3	trans-hex-3-ène	18,7	10	méthylcyclohexane	37,3
4	cis-hex-3-ène	19,2	11	éthylbenzène	50,9
5	cis-hex-2-ène	20,5	12	benzothiophène	62,8
6	2-méthylpent-1-ène	21,6	13	dihydrobenzothiophène	64,3
7	trans-hex-2-ène	26,8			

Tableau II-15. Identification des pics et temps de rétention des produits de transformation de l'hex-1-ène en présence du BT.

II. 4. 2. d - Transformation du 23DMB2N seul et en mélange avec les composés soufrés (3MT et BT)

Le chromatogramme type pour la transformation de l'oléfine seule est reporté Figure II-15 et en mélange avec le 3MT et le BT Figure II-16 et Figure II-17, respectivement. L'indexation des pics pour l'oléfine seule est reportée Tableau II-16 et en mélange avec le 3MT et le BT Tableau II-17 et Tableau II-18, respectivement. Mey [141] a démontré qu'il y a un équilibre thermodynamique très rapide entre le 23DMB2N et 2,3-diméthylbut-1-ène (23DMB1N) dans ces conditions opératoires. Le réactif, a donc été considéré comme la somme du 23DMB2N et 23DMB1N. Le produit d'hydrogénation principal de la transformation du 23DMB2N+23DMB1N est le 2,3-diméthylbutane, puisque la somme de tous les autres pics est inférieure à 2%.

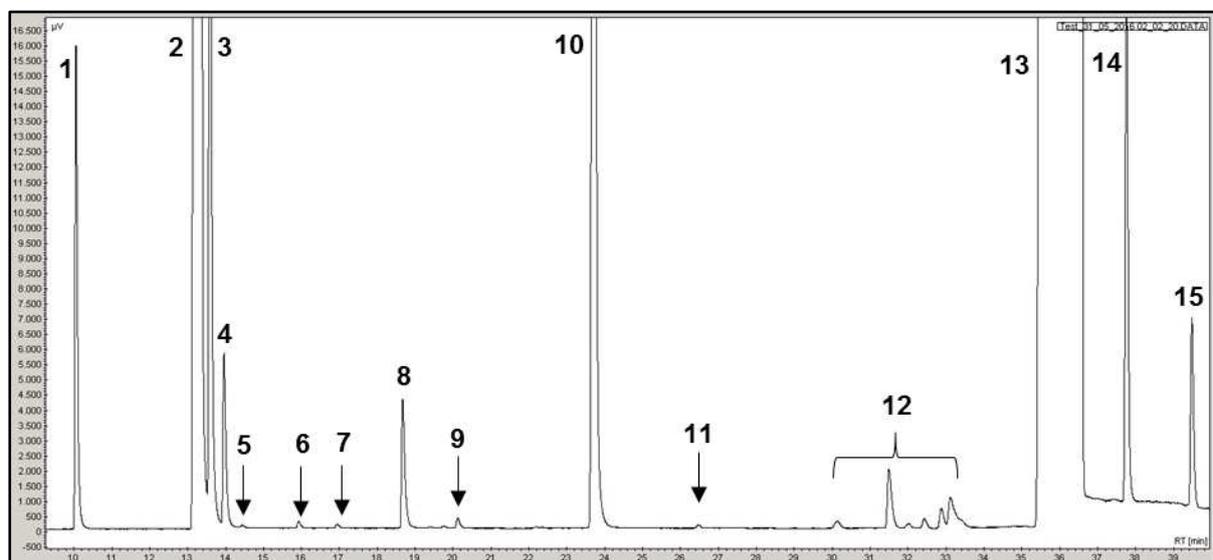


Figure II-15. Chromatogramme type pour la transformation du 23DMB2N en présence d'H₂S. (T = 250°C, P = 20bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Numéro	Produit	t _{rétention} (min)	Numéro	Produit	t _{rétention} (min)
1	2,2-diméthylbutane	10,5	9	cis-3-méthylpent-2-ène	20,1
2	2,3-diméthylbutane	13,3	10	2,3-diméthylbut-2-ène	23,7
3	2,3-diméthylbut-1-ène	13,6	11	t-hex-2-ène	26,8
4	2-méthylpentane	13,9	12	impurétés n-heptane	30,1
5	t-4-méthylpent-2-ène	14,4	13	n-heptane	36,6
6	c-4-méthylpent-2-ène	15,9	14	méthylcyclohexane	37,7
7	2-méthylpent-1-ène	16,9	15	éthylcyclopentane	39,5
8	2-méthylpent-2-ène	18,7			

Tableau II-16. Identification des pics et temps de rétention des produits de transformation du 23DMB2N en présence d'H₂S.

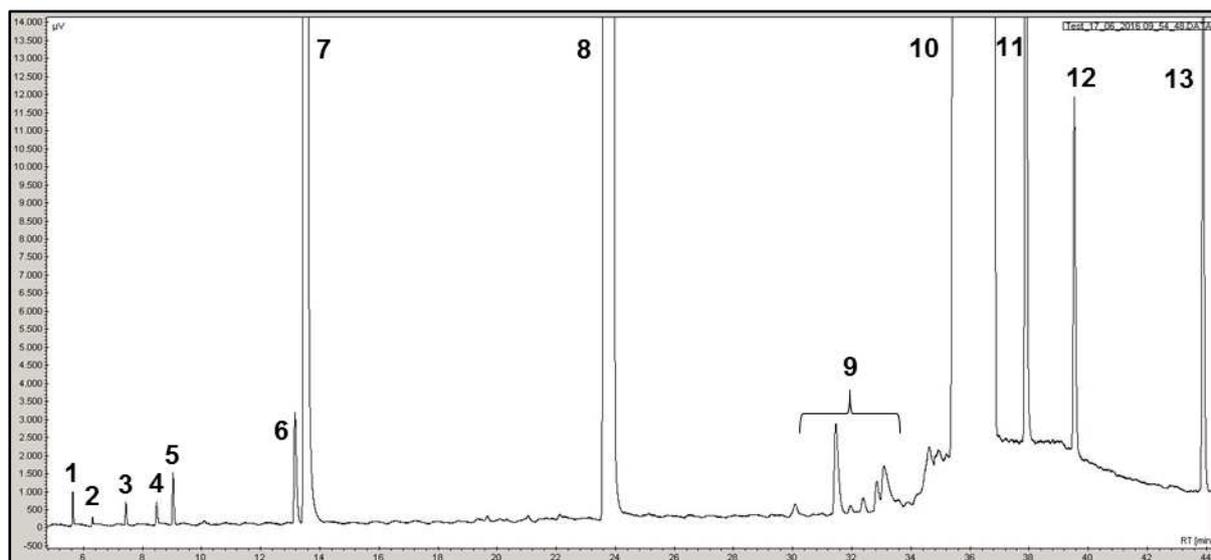


Figure II-16. Chromatogramme type pour la transformation du 23DMB2N en présence du 3MT. (T = 250°C, P = 20bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Numéro	Produit	t _{rétention} (min)	Numéro	Produit	t _{rétention} (min)
1	3-méthylbut-1-ène	5,6	8	2,3-diméthylbut-2-ène	23,7
2	isopentane	6,5	9	impurétés n-heptane	30,1
3	2-méthylbut-1-ène	7,5	10	n-heptane	36,6
4	3,3-diméthylbut-1-ène	8,6	11	méthylcyclohexane	37,7
5	2-méthylbut-2-ène	9,1	12	éthylcyclopentane	39,5
6	2,3-diméthylbutane	13,3	13	3-méthylthiophène	43,9
7	2,3-diméthylbut-1-ène	13,6			

Tableau II-17. Identification des pics et temps de rétention des produits de transformation du 23DMB2N et du 3MT.

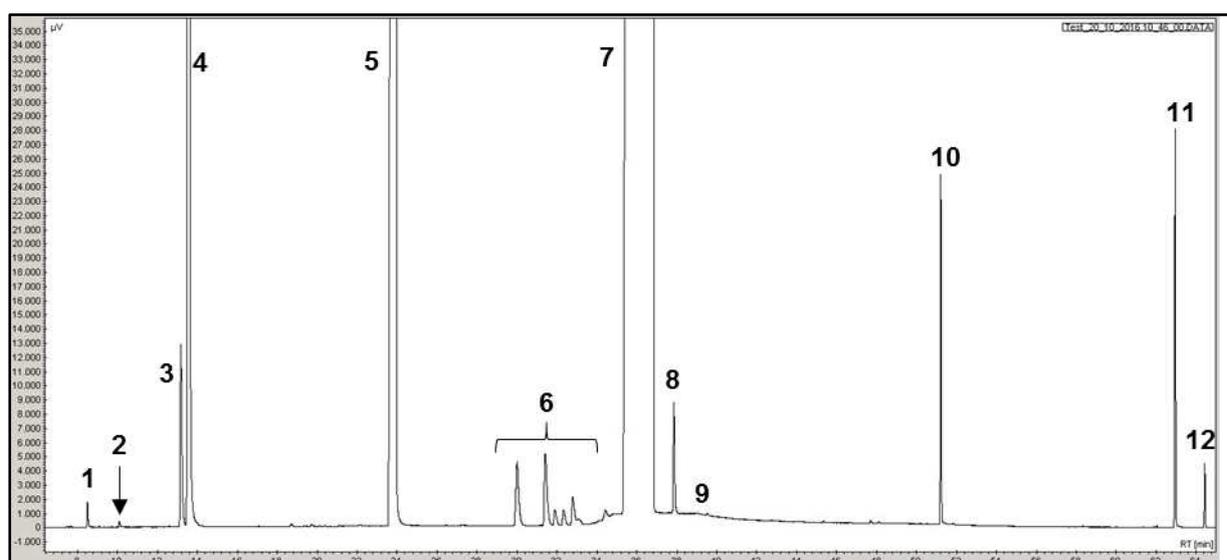


Figure II-17. Chromatogramme type pour la transformation du 23DMB2N en présence du BT. (T = 250°C, P = 20bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Numéro	Produit	t _{ré} tention (min)	Numéro	Produit	t _{ré} tention (min)
1	3,3-diméthylbut-1-ène	8,6	7	n-heptane	36,6
2	2,2-diméthylbutane	10,5	8	méthylcyclohexane	37,7
3	2,3-diméthylbutane	13,3	9	éthylcyclopentane	39,5
4	2,3-diméthylbut-1-ène	13,6	10	éthylbenzène	50,9
5	2,3-diméthylbut-2-ène	23,7	11	benzothiophène	62,8
6	impurétés n-heptane	30,1	12	dihydrobenzothiophène	64,3

Tableau II-18. Identification des pics et temps de rétention des produits de transformation du 23DMB2N et du BT.

II. 5 - Exploitations des résultats

La conversion est calculée à partir des chromatogrammes correspondant à la transformation des différentes charges modèles. Les coefficients de réponse des différents produits de réaction et réactifs sont considérés comme égaux à 1.

Soient A_i les aires des pics correspondants aux produits de transformation considérés et $A_{\text{Réactif}}$ l'aire du pic correspondant au réactif restant.

La conversion (X) pour les composés soufrés ainsi que pour les oléfines est calculée selon l'équation suivante :

$$X(\%) = 100 * \left[1 - \frac{A_{\text{Réactif}}}{A_{\text{Réactif}} + \sum_i A_i} \right] \quad \text{Équation II-1}$$

L'équation suivante permet de calculer le rendement molaire (r_i) de chaque produit i :

$$r_i(\%) = 100 * \left[\frac{A_i}{A_{\text{Réactif}} + \sum_j A_j} \right] \quad \text{Équation II-2}$$

Le rendement molaire des produits d'hydrogénation (r_{HYD}) et isomérisation (r_{ISO}) est calculé selon l'équation suivante :

$$r_{\text{HYD(ISO)}}(\%) = 100 * \left[\frac{A_{\text{HYD(ISO)}}}{A_{\text{Réactif}} + \sum_i A_{\text{HYD(ISO)}}} \right] \quad \text{Équation II-3}$$

Enfin, le calcul d'activité catalytique (a_i) pour la transformation du réactif i (composés soufrés ou oléfines) est reporté ci-dessous :

Les bilans de matière (B) sont calculés à partir du rapport entre le nombre de moles de la espèce i non transformée et de produits sur la quantité initiale du composé i , selon l'Équation II-4.

$$B(\%) = \frac{n_i + \sum n_p}{n_{i0}} \cdot 100 \quad \text{Équation II-4}$$

Avec n_{i0} le nombre de mole initial de l'espèce i , n_i le nombre de mole restant du réactif et n_p le nombre de mole de produit de transformation.

La vitesse initiale (v) de réaction est calculée selon l'Équation II-5.

$$v = - \frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{dn}{dt} \quad \text{Équation II-5}$$

Avec m_{cat} la masse de catalyseur, n la quantité de matière du réactif et t le temps. L'Équation II-5 devient :

$$v = - \frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{dC}{dt} \quad \text{Équation II-6}$$

Avec C la concentration de réactif. Après l'intégration de l'Équation II-6 et prenant en compte la définition de la conversion (Équation II-4), la vitesse de réaction peut être calculée expérimentalement selon l'Équation II-7.

$$v = - \frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{(C_{i0} - C_i)}{t} = \frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{X(\%) \cdot C_{i0}}{t} \cdot \frac{1}{100} \quad \text{Équation II-7}$$

Avec C_{i0} la concentration initiale de réactif et C_i la concentration de réactif restante. Ainsi, la vitesse de réaction s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Comme le suivi réactionnel des expériences est décrit par l'évolution de la conversion du composé i en fonction du temps de contact, la vitesse de réaction initiale peut se calculer en mesurant graphiquement la pente de la tangente (a) de la courbe de conversion du composé i en fonction du temps :

$$X(\%) = a \cdot t \quad \text{Équation II-8}$$

Enfin, l'activité catalytique peut être donc calculée selon Équation II-9.

$$a_i (\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}) = \ln \left(\frac{1}{1 - X_i} \right) \cdot \frac{D}{m_{\text{cat}}} \quad \text{Équation II-9}$$

Avec D le débit molaire du réactif i en $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ et X_i la conversion du réactif i .

III - MODELISATION CINETIQUE

A partir des différents schémas réactionnels considérés, la transformation des composés soufrés et des oléfines, seules et en mélange a été modélisée afin de quantifier les effets de compétition et la réactivité des molécules en considérant un formalisme de Langmuir-Hinshelwood.

Différentes hypothèses ont été émises pour le formalisme de Langmuir-Hinshelwood :

- 1/ Une vitesse de réaction de transformation des composés soufrés et des oléfines du premier ordre ;
- 2/ Une adsorption compétitive entre le réactif et les produits de transformation à la surface du catalyseur,
- 3/ L'addition du premier hydrogène comme étape limitante,
- 4/ Une dissociation hétérolytique de l'hydrogène et du hydrogène sulfuré [77,89,131],
- 5/ Afin de simplifier le modèle un seul type de site (atome métallique) a été considéré pour les réactions d'HDS et HYD [77,131].

Au préalable à l'écriture d'un modèle cinétique pour la transformation des composés soufrés et des oléfines, il est nécessaire de déterminer les phénomènes en présence en termes de chimie et de transferts de matières et de chaleur. Plusieurs hypothèses et simplifications permettent d'alléger l'écriture du bilan de matière, qui est ensuite introduit dans le logiciel de modélisation.

III. 1 - Phénomènes en présence et simplifications

Le réacteur utilisé est de type tubulaire isotherme, c'est-à-dire qu'il est constitué d'un tube à l'intérieur duquel circule le milieu réactionnel. Le fonctionnement est donc continu et à température constante.

Il a été considéré que l'écoulement était de type piston. Pour cela, deux inégalités doivent être vérifiées.

$$\frac{L}{d_p} > 30 \quad \text{Équation II-10}$$

$$\frac{D}{d_p} > 10 \quad \text{Équation II-11}$$

Où L est la longueur du lit catalytique (m), d_p le diamètre des particules de catalyseur (m) et D le diamètre interne du réacteur tubulaire (m).

Dans le cadre de ce travail, la longueur du lit catalytique L est de 15 mm, le diamètre des particules de catalyseur d_p est compris entre 0,250 mm et 0,315 mm et le diamètre interne

du réacteur D est de 12,6 mm. Dans ces conditions, le rapport L/d_p est toujours supérieur à 30, tout comme le rapport D/d_p qui est supérieur à 10.

A partir de la vérification des paramètres, il a donc été choisi de réaliser les bilans sur une tranche de lit fixe notée dV , contenant une masse donnée de catalyseur (Schéma II-3).

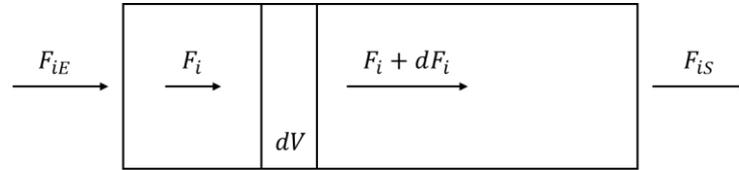


Schéma II-3. Principe du réacteur tubulaire à lit fixe en écoulement piston.

Avec F_i le flux molaire du composé i en un point donné du réacteur (mol.h^{-1}), F_{iE} et F_{iS} sont respectivement les flux molaires en entrée et en sortie pour le composé i (mol.h^{-1}) et V est le volume du réacteur (m^3).

$$\text{Source} + \text{Entrée} = \text{Sortie} + \text{Pertes} + \text{Accumulation} \quad \text{Équation II-12}$$

Ceci se traduit respectivement en termes de bilans molaires et énergétiques à l'état stationnaire pour le réactif i (pas d'accumulation, pas de pertes supposées) par l'Équation II-13 et l'Équation II-14.

$$(F_i)_l = (F_i)_{l+dl} + r_i dV = (F_i)_l + dF_i + r_i dV \quad \text{Équation II-13}$$

$$\left(\sum_i F_i \bar{h}_i \right)_l = \left(\sum_i F_i \bar{h}_i \right)_{l+dl} + \sum_i dF_i \bar{h}_i + q dV \quad \text{Équation II-14}$$

avec F_i le flux molaire du composé i (mol.h^{-1}), l un point donné sur la longueur du tube, r_i la vitesse de transformation de i par unité de volume de lit catalytique ($\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-3}$), V le volume de lit de catalyseur (m^3), \bar{h}_i l'enthalpie molaire du composé i (J.mol^{-1}) et q la quantité de chaleur transférée ($\text{J.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

En introduisant un facteur m_{cata} correspondant au taux de remplissage du lit catalytique par le catalyseur (variable entre 0 et 1) et en considérant que le diamètre du tube est constant et que la dispersion du catalyseur dans le lit est homogène, il est possible d'écrire l'Équation II-15.

$$dV = m_{cata} S dl \quad \text{Équation II-15}$$

avec m_{cata} le taux de remplissage du lit catalytique par le catalyseur (entre 0 et 1), S la section droite du tube (m^2) et l la longueur du lit catalytique (m). Les équations 4 et 5 peuvent alors se simplifier selon l'Équation II-16 et l'Équation II-17.

$$-dF_i = r_i S m_{cata} dl \quad \text{Équation II-16}$$

$$\sum_i dF_i \bar{h}_i = q S m_{cata} dl \quad \text{Équation II-17}$$

L'Équation II-16 peut être généralisée dans le cas d'un schéma réactionnel mettant en jeu plusieurs réactions j successives et parallèles. Ainsi, le flux molaire global F_i d'un composé i est donné par l'Équation II-18.

$$dF_i = \sum_j \nu_{i,j} F_{i,j} = S m_{cata} \sum_j \nu_{i,j} r_{i,j} dl \quad \text{Équation II-18}$$

avec $\nu_{i,j}$ le coefficient stoechiométrique lié au composé i pour la réaction j , $F_{i,j}$ le flux molaire du composé i pour la réaction j (mol.h^{-1}) et $r_{i,j}$ la vitesse de de la réaction j mettant en jeu le composé i par unité de volume de lit catalytique (en $\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-3}$).

L'intégration de l'Équation II-18 sur toute la longueur du lit catalytique permet finalement d'obtenir le flux molaire du composé i en sortie du réacteur, et donc de calculer la conversion et les différentes sélectivités pour la transformation d'un composé i .

III. 2 - Phénomènes de diffusion

Des phénomènes de diffusion interne ou externe ont lieu en cours de réaction. Si ces diffusions sont trop importantes, la vitesse de réaction mesurée ne correspondra pas à celle réelle. Ces deux phénomènes ont donc été quantifiés dans les conditions opératoires de réaction afin de vérifier qu'ils ne sont pas limitants et que la réaction se déroule sous contrôle cinétique, c'est-à-dire que la réaction est gouvernée par la cinétique et non pas par la diffusion.

III. 2. 1 - Diffusion interne et module de Thiele généralisé

Le calcul du facteur d'efficacité η , correspondant au rapport de l'activité réelle sur celle attendue en l'absence totale de limitations diffusionnelles, permet d'évaluer les phénomènes de diffusion interne. Ce facteur d'efficacité peut être déterminé de manière empirique à partir du module de Thiele généralisé Φ (sans unité) ainsi que d'abaques. Le module de Thiele s'exprime par l'Équation II-19.

$$\Phi = \frac{d_p^2 a \rho_g}{4 D_e C} \quad \text{Équation II-19}$$

avec d_p le diamètre des grains de catalyseur (m), a l'activité du catalyseur ($\text{mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$), ρ_g la masse volumique du réactif (g.m^{-3}), D_e le coefficient de diffusion effective ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et C la concentration du réactif (mol.m^{-3}). Les limitations diffusionnelles peuvent être négligées

lorsque le module de Thiele est inférieur à 1 (ce qui correspond à une valeur de l'efficacité proche de 1). Au contraire, un module de Thiele supérieur à 1 implique la présence de limitations diffusionnelles intragranulaires.

Le coefficient de diffusion effective D_e peut s'écrire selon l'Équation II-20.

$$D_e = \frac{\varepsilon_g D}{\tau} \quad \text{Équation II-20}$$

avec ε_g la fraction de vide dans le grain de catalyseur (ou porosité, sans unités), D le coefficient de diffusion global ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et τ le facteur de tortuosité (sans unités).

La fraction de vide dans le grain de catalyseur ε_g se calcule par l'Équation II-21.

$$\varepsilon_g = \frac{V_{\text{poreux}}}{V_{\text{poreux}} + V_{\text{solide}}} \quad \text{Équation II-21}$$

avec V_{poreux} le volume de pores dans le solide étudié (m^3) et V_{solide} le volume du catalyseur si aucune porosité n'est considérée (m^3).

La porosité d'une sphère à la tortuosité τ peut être reliée par des relations empiriques ou par simulation numérique. En particulier, il est possible de relier simplement ces deux grandeurs par l'Équation II-22 [142].

$$\tau = 1 - 0.49 \times \ln(\varepsilon_g) \quad \text{Équation II-22}$$

La gamme de valeurs de la tortuosité τ généralement utilisée se situe entre 1 et 6.

Enfin, le coefficient de diffusion global D correspond à la contribution de la diffusion dite de Knudsen (notée D_{KA} , qui est due à un plus grand nombre de collisions des molécules sur les pores du solides qu'entre elles) et à la diffusion dite de Chapman-Enskog (notée D_{AB} , qui est due à la diffusion de type moléculaire) comme indiqué dans l'Équation II-23.

$$D = \frac{1}{1/D_{KA} + 1/D_{AB}} \quad \text{Équation II-23}$$

La diffusion de Knudsen D_{KA} (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) peut se calculer via l'Équation II-24.

$$D_{KA} = \frac{\varnothing_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \text{Équation II-24}$$

avec \varnothing_p le diamètre des pores du catalyseur (m), R la constante universelle des gaz parfaits (approximée à $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température de la réaction (K) et M la masse molaire des composés (kg.mol^{-1}) [143].

De la même manière, la diffusion de Chapman-Enskog D_{AB} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) peut se calculer avec l'Équation II-25.

$$D_{AB} = \frac{3(k_B T)^2}{8\sqrt{2\pi} P \sigma_{AB}^2 \Omega} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad \text{Équation II-25}$$

avec k_B la constante de Boltzmann (approximée à $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) T la température de réaction (K), P la pression de la réaction (atm), σ_{AB} le diamètre de collision entre les molécules A et B (Å), Ω le facteur de collision (sans unités) et M_i la masse molaire du composé i (g.mol^{-1}) [143].

Le paramètre σ_i peut se déterminer grâce à des tables disponibles dans la littérature et à l'Équation II-26.

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B) \quad \text{Équation II-26}$$

avec σ_A et σ_B le diamètre de collision d'une espèce (Å), disponibles dans des tables dans la littérature.

Cependant, afin de calculer Ω , il est nécessaire d'introduire une nouvelle grandeur, notée ε_i (J.mol^{-1}), correspondant à une énergie moyenne de contribution des espèces en réaction. Les paramètres σ_i et ε_i sont dits paramètres du potentiel de Lennard-Jones. Ici encore, des tables disponibles dans la littérature donnent les valeurs de ε_i/k_B pour plusieurs molécules (avec k_B la constante de Boltzmann, approximée à $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) [144]. Enfin, des données prédites dans la littérature permettent de définir la valeur de Ω en fonction de $k_B T/\varepsilon_i$ [145]. La valeur de Ω est généralement de l'ordre de l'unité.

Les calculs relatifs à la détermination du module de Thiele pour la transformation du 3MT sont présentés Tableau II-19.

Température (°C)	D_{KA} ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	D_{AB} ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	D_e ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Φ
230	$7,74 \cdot 10^{-7}$	$1,19 \cdot 10^{-6}$	$4,70 \cdot 10^{-7}$	$1,87 \cdot 10^{-7}$	$4,78 \cdot 10^{-2}$
250	$8,06 \cdot 10^{-7}$	$1,38 \cdot 10^{-6}$	$5,08 \cdot 10^{-7}$	$2,02 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$
280	$8,29 \cdot 10^{-7}$	$1,52 \cdot 10^{-6}$	$5,36 \cdot 10^{-7}$	$2,13 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$

Tableau II-19. Vérification de la diffusion interne à différentes températures sur l'activité du CoMo/Al₂O₃ pour la transformation du 3MT. (T = 250°C, P = 20bar, H₂/charge = 360NL/L).

Pour toute la gamme de températures analysées, le module de Thiele calculé est toujours inférieur à 1. Ceci confirme qu'il n'y a pas de phénomène de diffusion interne dans nos conditions opératoires. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Michaud [146].

III. 2. 2 - Diffusion externe

Pour pouvoir exclure les phénomènes de diffusion externe, la masse du catalyseur utilisé et les débits de réactifs ont été modifiés (afin d’avoir le même temps de contact) et les performances catalytiques ont été mesurées dans les conditions standards de réaction. Les mesures ont été réalisées pour la transformation du benzothiophène (Tableau II-20).

Masse (mg)	N_{BT}^E (mol.h ⁻¹)	t _c (s)	Conversion BT (%)	Activité (mmol.h ⁻¹ g ⁻¹)
25	0,0005	0,5	39,6	10,2
50	0,001	0,5	40,1	10,5

Tableau II-20. Vérification de la diffusion externe - Influence du débit du réactif (BT) sur l'activité catalytique du CoMo/Al₂O₃ pour la transformation du BT. (T = 250°C, P = 20bar, H₂/charge = 360NL/L).

La gamme de débits de benzothiophène introduite a été choisie pour correspondre à celle utilisée lors de l’étude paramétrique. Pour un même temps de contact, la conversion du BT ainsi que les activités catalytiques sont similaires. De ce fait, les phénomènes de diffusion externe sont négligeables.

Ainsi, la vitesse de réaction mesurée correspond bien à la vitesse réelle de la transformation du BT. La cinétique globale est gouvernée par la cinétique de la réaction et non par les phénomènes de diffusion. De ce fait, les équations présentées dans la partie précédente permettent de rendre compte correctement des phénomènes mis en jeu au cours de la transformation des réactifs.

III. 3 - Mise en œuvre dans le logiciel ReactOp Cascade 3.20

La modélisation cinétique a été réalisée à l’aide du logiciel ReactOp Cascade 3.20 (Cheminform – St. Petersburg Ltd.). L’écran d’accueil et les modules disponibles sont présentés Schéma II-4.

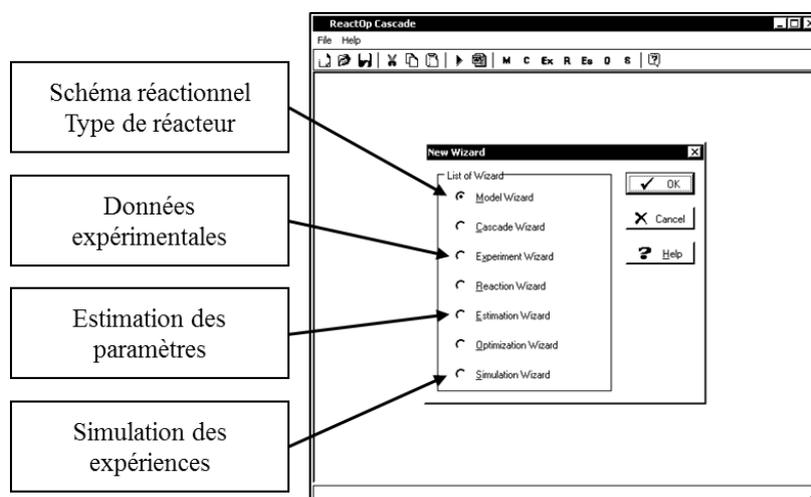


Schéma II-4. Modélisation cinétique - Présentation du logiciel ReactOp Cascade 3.20 et des différents modules disponibles.

Le processus d'optimisation de ce travail utilise quatre modules parmi ceux disponibles. Un premier module (Model Wizard) permet de définir le schéma réactionnel et d'écrire le bilan de matière. Les réactions ainsi que les paramètres nécessaires pour définir les équations de vitesse selon le formalisme choisi (facteurs pré-exponentiels, énergies d'activation, constantes d'adsorption, flux molaires des composés, paramètres du lit catalytique et du réacteur) sont également renseignés. Le bilan de matière est écrit dans un programme codé en langage FORTRAN selon le formalisme décrivant un écoulement piston.

Un second module (Experiment Wizard) permet d'entrer les données expérimentales telles que la température de réaction, la masse de catalyseur, ainsi que les différents flux entrant et sortant pour chaque composé. Ces points expérimentaux seront utilisés dans le module suivant pour estimer les paramètres du modèle. Les expériences sont entrées dans le logiciel en mode Integral, ce qui permet d'analyser les réponses en fonction d'un argument (ici, la longueur du réacteur).

Le troisième module (Estimation Wizard) optimise les paramètres cinétiques et d'adsorption pour faire correspondre le modèle à l'expérience. Cette optimisation peut être réalisée par deux méthodes numériques de calculs distinctes (linéaire ou quadratique). Une fois la méthode choisie, il est nécessaire de paramétrer le solveur (erreur, précision, nombres d'itérations maximum). Dans le cadre de ce travail, la méthode d'optimisation linéaire a été choisie avec les valeurs par défaut (tolérance pour chaque itération a été fixée à 1.10^{-5} , avec une précision moyenne, soit une tolérance équivalente pour chaque variable). Cette méthode se base sur une librairie de résolution via un algorithme quasi-Newtonien (développée par Numerical Algorithm Group, Royaume-Uni) et fait appel à la méthode de minimisation de la somme des moindres carrés résiduels entre les valeurs entrées dans le programme (valeurs expérimentales) et celles obtenues à partir des paramètres cinétiques estimés (valeurs modélisées). Le solveur est de type LSODA (Livermore Solver for Ordinary Differential Equations) et met en place une matrice jacobienne de rang égal au nombre de variables sélectionnées. Le solveur choisit automatiquement entre une résolution par équations différentielles raides (échelles de valeurs séparées par plusieurs ordres de grandeur) ou non et peut faire varier cette méthode de résolution en cours de recherche de solutions. Ainsi, il est nécessaire de définir quels sont les paramètres libres qui seront considérés comme variables, ainsi que donner des valeurs minimales et maximales pour la recherche de solution. Le programme optimisera les paramètres libres dans les limites imposées. Une fois la recherche de solution terminée, une page de résultats apparaît, présentant notamment des analyses statistiques, de multiplicité et de stabilité des solutions (résiduel, matrice de covariance, paramètres du modèle, matrice de corrélation).

Enfin, le quatrième module (Simulation Wizard) utilise le jeu de paramètres optimisé dans le module précédent pour simuler le déroulement de la réaction avec des conditions opératoires définies par l'utilisateur (température, masse de catalyseur, flux entrants). De cette manière, une comparaison entre la modélisation par le logiciel et l'expérience est réalisée, validant ou non les paramètres optimisés.

IV - PRODUITS CHIMIQUES

Les produits chimiques utilisés ainsi que leur pureté et le fournisseur de chaque produits sont reportés Tableau II-21

Nature	Composés	Fournisseur	Pureté
Solvant	n-heptane	Sigma-Aldrich	99,7%
Réactifs	2-méthylthiophène	Sigma-Aldrich	98%
	3-méthylthiophène	Sigma-Aldrich	98%
	benzothiophène	Sigma-Aldrich	95%
	4-méthylpent-1-ène	Alfa Aesar	97%
	2,3-diméthylbut-2-ène	Sigma-Aldrich	98%
	3,3-diméthylbut-1-ène	Alfa Aesar	95%
	hex-1-ène	Sigma-Aldrich	97%
Gaz	hydrogène	Air Liquide	Qualité U
	H ₂ S/H ₂ (1% mol H ₂ S)	Air Liquide	Mélange crystal
	H ₂ S/H ₂ (10% mol H ₂ S)	Air Liquide	Mélange crystal

Tableau II-21. Produits chimiques et gaz utilisés.

**CHAPITRE III : TRANSFORMATION DES
COMPOSES SOUFRES SEULS ET EN
MELANGE**

Dans ce chapitre, nous avons étudié la transformation des molécules soufrées modèles représentatives de celles contenues dans une essence de FCC. Le choix s'est porté sur le 2-méthylthiophène (2MT), le 3-méthylthiophène (3MT) et le benzothiophène (BT). Leur transformation a été étudiée seule, dans un premier temps, afin d'établir une échelle de réactivité ainsi que leur schéma réactionnel associé, puis en mélange (notamment du 2MT et BT) pour évaluer les effets de compétition et l'impact sur leur réactivité. En effet, pour atteindre des teneurs très faibles en soufre (10 ppmS), il est important de déterminer quelles sont les familles de composés soufrés les plus impactées par les autres en mélange.

Pour cela, des expériences spécifiques ont été mises au point permettant de comprendre et chiffrer la réactivité des différentes molécules modèles seules et en mélange. La charge modèle est composée de 1000 ppmS de composés soufrés (ce qui représente 0,30% pds de 2MT ou 3MT ou 0,42% pds de BT) diluée dans le n-heptane. Le mélange modèle de composés soufrés est quant à lui composé de 1000 ppmS de 2MT auquel sont ajoutées des quantités de BT comprises entre 500 et 1500 ppmS. Les conditions opératoires sont typiquement celles d'une hydrodésulfuration d'essence de FCC, c'est-à-dire 250°C, 20 bar en présence du catalyseur CoMo/Al₂O₃.

Une étude paramétrique (température, P_{H₂S} et P_{H₂}) a été réalisée de manière à mettre en évidence la contribution éventuelle de l'H₂S dans les effets inhibiteurs entre composés soufrés et a permis de mesurer l'énergie d'activation pour chaque molécule soufrée.

Enfin, à l'aide de la modélisation cinétique, les schémas réactionnels proposés ont été validés et les constantes cinétiques et d'adsorption déterminées afin d'expliquer les effets mutuels d'inhibition entre les composés soufrés.

I - TRANSFORMATION DES COMPOSES SOUFRES SEULS

I. 1 - Thermodynamique des réactions

La thermodynamique de transformation des trois composés soufrés (2MT, 3MT et BT) a été réalisée indépendamment, en tenant compte de la composition du 2MT, du 3MT (0,30 %pds) et du BT (0,42 %pds), de la pression totale du système (20 bar) et de l'excès d'H₂ (360 NL/L). Les calculs thermodynamiques ont été réalisés à partir des données recueillies dans la littérature [147] et du logiciel HSC Chemistry 5, pour une gamme de températures comprises entre 150 et 350°C.

Les enthalpies libres de réaction (ΔG_r) ont été calculées selon l'Équation III-1 en tenant compte de la pression totale absolue de 20 bar pour une température donnée. Il est alors possible de calculer la constante d'équilibre (K_P) selon l'Équation III-2 et par conséquent la composition de chaque produit à l'équilibre thermodynamique.

$$\Delta G_{r_{\text{Ibar,T}}}(1) - \sum_{i=1}^4 \Delta G_i = \Delta G_{r_{\text{Ibar,T}}}(1) - RT \int_1^{20} \frac{dP}{P} = \Delta G_{r_{\text{Ibar,T}}}(1) - RT \ln(20) \quad \text{Équation III-1}$$

$$\Delta Gr = -R.T.\ln(K_p)$$

Équation III-2

I. 1. 1 - Transformation du 2-méthylthiophène

Pour le 2-méthylthiophène (2MT), les réactions indépendantes considérées sont reportées Schéma III-1. Le calcul de la constante d'équilibre (K_p) de la réaction 1 est décrit comme exemple (Schéma III-2). Le paramètre n_1 est le nombre de moles du solvant (n-heptane) par mole de 2MT et n_2 le nombre de moles d'hydrogène en excès par mole de 2MT.

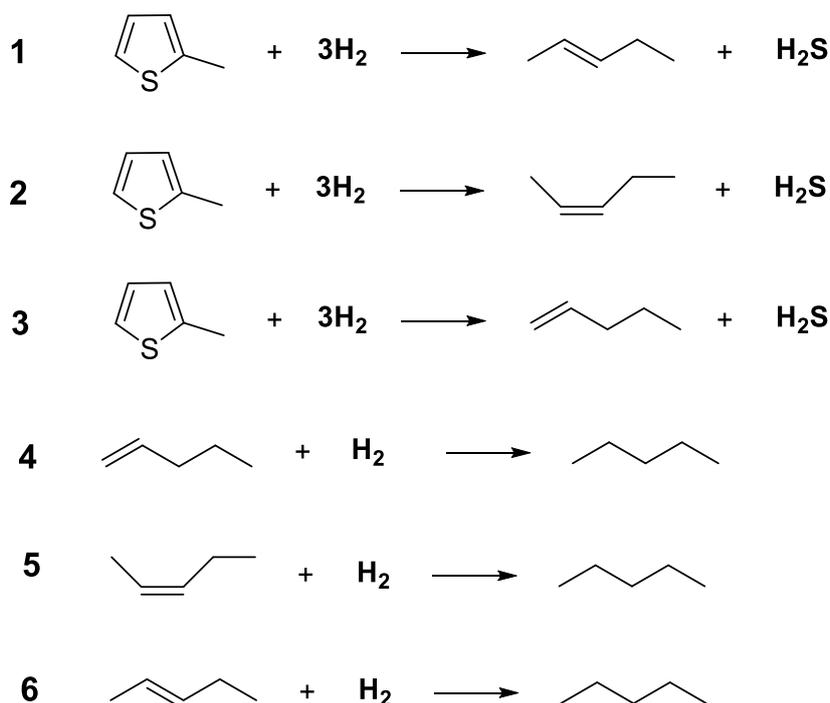


Schéma III-1. Réactions considérées pour la transformation théorique du 2MT.

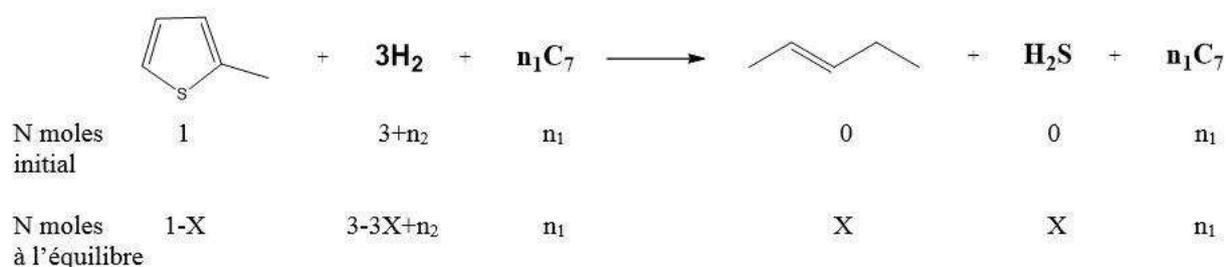


Schéma III-2. Formation du pent-2-ène à partir du 2MT.

Selon la stœchiométrie de la réaction (Schéma III-2), et en considérant une composition massique du 2MT de 0,30% pds (correspondant à 1000 ppmS) dilué dans le n-heptane, un rapport volumique H₂/charge égal à 360 NL/L et un nombre de moles initial du 2MT égal à 1,

les valeurs pour n_1 et n_2 sont de 332,2 et de 1555,9, respectivement. En revanche, pour comparer le taux d'avancement pour la transformation du produit pur, les mêmes calculs sont réalisés en considérant le nombre de moles du solvant (n_1) et d'hydrogène en excès (n_2) égal à zéro.

Les Équation III-3 et Équation III-4 montrent le calcul de conversion à l'équilibre pour la formation des pentènes et du pentane, respectivement à partir du 2MT (Schéma III-2).

$$K_{(P_i)}(T) = e^{-\frac{\Delta G(T)}{RT}} = \prod_i \left(\frac{P_i}{P_{\text{tot}}} \right)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \right)^{v_i} = \frac{X^2}{(1-X)(3-3X+n_2)^3} (n_1+n_2+4-2X)^2 \quad \text{Équation III-3}$$

$$K_{(P_i)}(T) = e^{-\frac{\Delta G(T)}{RT}} = \prod_i \left(\frac{P_i}{P_{\text{tot}}} \right)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \right)^{v_i} = \frac{X^2}{(1-X)(4-4X+n_2)^4} (n_1+n_2+5-3X)^3 \quad \text{Équation III-4}$$

Avec $K_{P_i}(T)$ la constante d'équilibre à la température T du composé i , $\Delta G(T)$ l'enthalpie libre de réaction à la température T , P_i la pression partielle du composé i , P_{tot} la pression totale, v_i le coefficient stœchiométrie du composé i , n_i le nombre de moles du composé i , n_{tot} le nombre de moles totales et X la conversion du composé à l'équilibre.

Les résultats pour la transformation du 2MT à l'équilibre thermodynamique pour chaque réaction considérée comme indépendante sont reportés Tableau III-1 et Tableau III-2, en tenant compte de la loi de conservation de masse. Ceci montre que pour toute la gamme de températures considérées, il n'y a pas de limitations thermodynamiques. Cependant, la formation des pentènes et du n-pentane est de moins en moins favorisée lorsque la température augmente, surtout pour la formation du pent-1-ène.

Produits	pent-1-ène		cis-pent-2-ène		trans-pent-2-ène	
T (°C)	n_1, n_2	$n_1 = 0$ $n_2 = 0$	n_1, n_2	$n_1 = 0$ $n_2 = 0$	n_1, n_2	$n_1 = 0$ $n_2 = 0$
	X	X	X	X	X	X
150	1	0,988	1	0,993	1	0,994
200	1	0,969	1	0,980	1	0,984
250	1	0,931	1	0,954	1	0,961
300	1	0,866	1	0,906	1	0,918
350	1	0,768	1	0,829	1	0,848

Tableau III-1. Transformation du 2MT. Taux d'avancement de chaque produit d'HDS (pentènes) en fonction de la température.

Formation du n-pentane à partir du T (°C)	pent-1-ène		cis-pent-2-ène		trans-pent-2-ène	
	n ₁ , n ₂	n ₁ = 0 n ₂ = 0	n ₁ , n ₂	n ₁ = 0 n ₂ = 0	n ₁ , n ₂	n ₁ = 0 n ₂ = 0
	X	X	X	X	X	X
150	1	0,991	1	0,987	1	0,985
200	1	0,981	1	0,973	1	0,969
250	1	0,966	1	0,952	1	0,946
300	1	0,942	1	0,921	1	0,913
350	1	0,915	1	0,880	1	0,868

Tableau III-2. Transformation du 2MT. Taux d'avancement du produit d'hydrogénation (n-pentane) en fonction de la température.

Par ailleurs, le rapport entre le cis et trans-pent-2-ène est constant en fonction de la température (Tableau III-3). Ceci confirme que l'équilibre entre ces isomères est très peu sensible à la température car la réaction entre eux est quasi athermique.

T (°C)	150	200	250	300	350
Cis/trans pent-2-ène	0,998	0,995	0,993	0,987	0,977

Tableau III-3. Rapport théorique entre le cis et trans-pent-2-ène à l'équilibre thermodynamique.

I. 1. 2 - Transformation du 3-méthylthiophène

De la même manière, la transformation du 3-méthylthiophène a été étudiée théoriquement pour différentes températures en utilisant l'Équation III-1 pour le calcul d'enthalpie libre de réaction. Les hydrocarbures C₅ sont aussi les produits principaux de la transformation du 3MT avec le 2-méthylbut-1-ène, le 2-méthylbut-2-ène et le 3-méthylbut-1-ène comme oléfines et l'isopentane comme produit d'hydrogénation. Les réactions indépendantes sont reportées Schéma III-3.

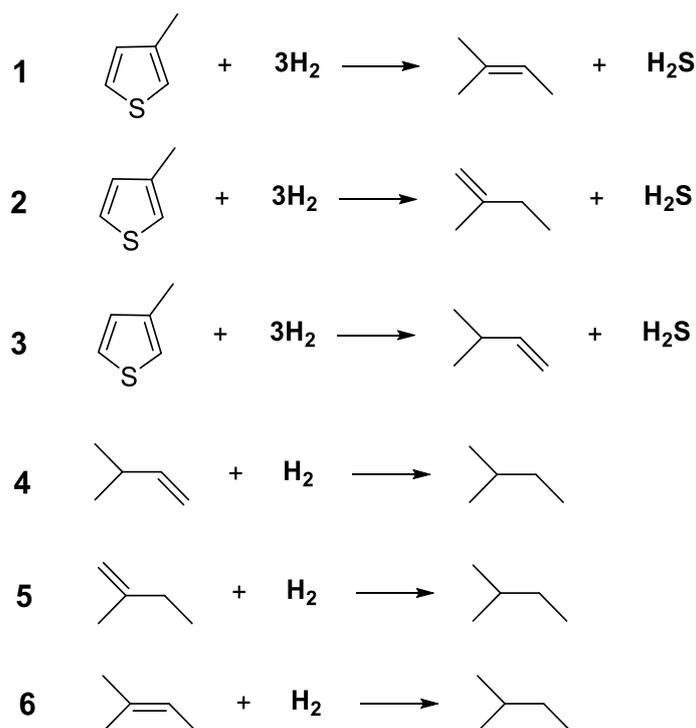


Schéma III-3. Réactions considérées pour la transformation théorique du 3MT.

Les Équation III-3 et Équation III-4 établies pour calculer l'avancement de la réaction du 2MT sont aussi valables pour la transformation du 3MT compte tenu de la stœchiométrie de la réaction. Ainsi, comme montré pour la transformation du 2MT, il n'y a pas de limitations thermodynamiques pour la transformation du 3MT (Tableau III-4 et Tableau III-5). Quelle que soit la température, le taux d'avancement du 3MT est total. En revanche, la formation du 3-méthylbut-1-ène est la plus affectée par la température, avec un avancement de réaction de 77% pour une température de 350°C.

Produits	3-méthylbut-1-ène		2-méthylbut-2-ène		2-méthylbut-1-ène	
T (°C)	n ₁ , n ₂	n ₁ = 0 n ₂ = 0	n ₁ , n ₂	n ₁ = 0 n ₂ = 0	n ₁ , n ₂	n ₁ = 0 n ₂ = 0
	X	X	X	X	X	X
150	1	0,990	1	0,997	1	1
200	1	0,972	1	0,989	1	0,985
250	1	0,935	1	0,973	1	0,963
300	1	0,870	1	0,941	1	0,923
350	1	0,770	1	0,886	1	0,856

Tableau III-4. Transformation du 3MT. Taux d'avancement de chaque produit d'HDS (méthylbutènes) en fonction de la température.

Formation de						
l'isopentane à partir du	3-méthylbut-1-ène	2-méthylbut-2-ène	2-méthylbut-1-ène			
T (°C)	n ₁ , n ₂	n ₁ = 0 n ₂ = 0	n ₁ , n ₂	n ₁ = 0 n ₂ = 0	n ₁ , n ₂	n ₁ = 0 n ₂ = 0
	X	X	X	X	X	X
150	1	0,991	1	0,977	1	0,986
200	1	0,981	1	0,953	1	0,970
250	1	0,965	1	0,917	1	0,946
300	1	0,941	1	0,867	1	0,910
350	1	0,907	1	0,801	1	0,862

Tableau III-5. Transformation du 3MT. Taux d'avancement du produit d'hydrogénation (isopentane) en fonction de la température.

I. 1. 3 - Étude thermodynamique pour la transformation du benzothiophène

La transformation du benzothiophène (BT) a aussi été réalisée de la même manière que les autres composés soufrés dans une gamme de températures comprise entre 150 et 350 °C. Deux réactions ont été considérées : l'hydrodésulfuration (HDS) du benzothiophène avec formation du produit principal de transformation, l'éthylbenzène (EB) (3) et l'hydrogénation de l'EB avec formation d'éthylcyclohexane (ECH) (4) (Schéma III-4). Les données concernant le dihydrobenzothiophène (produit d'hydrogénation du benzothiophène) étant inaccessible quelle que soit la source considérée, les données thermodynamiques n'ont pas pu être calculées pour les réactions 1 et 2, qui correspondent à l'hydrogénation du BT.

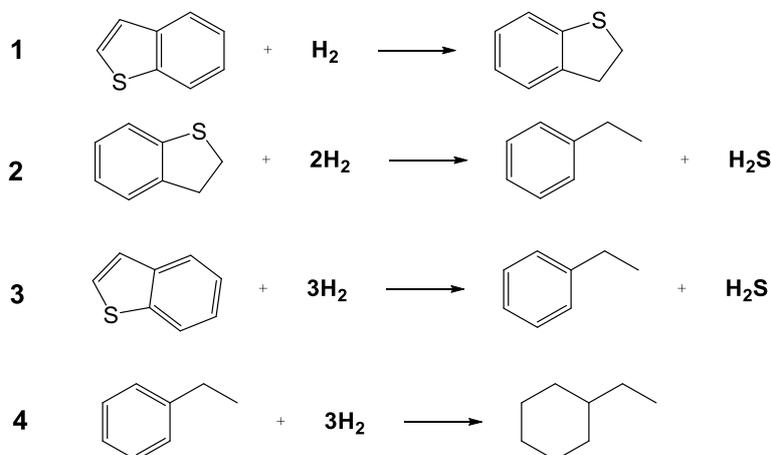


Schéma III-4. Réactions considérées pour la transformation du BT.

En tenant compte de la stœchiométrie des réactions de transformation du BT, l'Équation III-3 a été utilisée pour les calculs de taux d'avancement de la réaction d'hydrodésulfuration du benzothiophène. Par ailleurs, pour l'hydrogénation de l'éthylbenzène, l'Équation III-4 a été utilisée. A partir des résultats obtenus, il est à noter qu'il n'y a pas de limitations thermodynamiques pour la transformation du BT et la conversion est totale pour la transformation du BT dans nos conditions opératoires (Tableau III-6). De plus, la formation de l'EB est la plus favorisée thermodynamiquement, celle-ci étant totale dans toute la gamme de températures. En revanche, la formation d'éthylcyclohexane est défavorisée pour des températures élevées (à partir de 250°C) ($X_{\text{théorique}} = 4,4\%$ pour $T = 350^{\circ}\text{C}$).

Produits	éthylbenzène		éthylcyclohexane	
	n_1, n_2	$n_1 = 0$ $n_2 = 0$	n_1, n_2	$n_1 = 0$ $n_2 = 0$
T (°C)	X	X	X	X
150	1	1	1	0,973
200	1	1	1	0,871
250	1	1	1	0,579
300	1	1	0,986	0,213
350	1	1	0,730	0,044

Tableau III-6. Transformation du BT. Taux d'avancement de chaque produit en fonction de la température.

I. 2 - Effet du temps de contact

La transformation des 3 molécules soufrées modèles à savoir le 2-méthylthiophène (2MT), le 3-méthylthiophène (3MT) et le benzothiophène (BT) a été étudiée à 250°C sous 20 bar de pression totale, un rapport H_2/charge égal à 360 NL/L en présence de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Afin d'obtenir une large gamme de conversions, le temps de contact a été varié entre 0 et 8 s en modifiant les débits de charge liquide et d'hydrogène.

On constate une évolution similaire pour les 3 molécules (Figure III-1). En effet, on observe une progression linéaire jusqu'à des temps de contact d'environ 3s puis les courbes s'incurvent pour tendre vers 100% de conversions pour des temps de contact supérieurs. A partir de ces résultats, on peut établir une échelle de réactivité entre les composés soufrés où le benzothiophène est plus réactif que le 3-méthylthiophène et le 2-méthylthiophène (Tableau III-7).

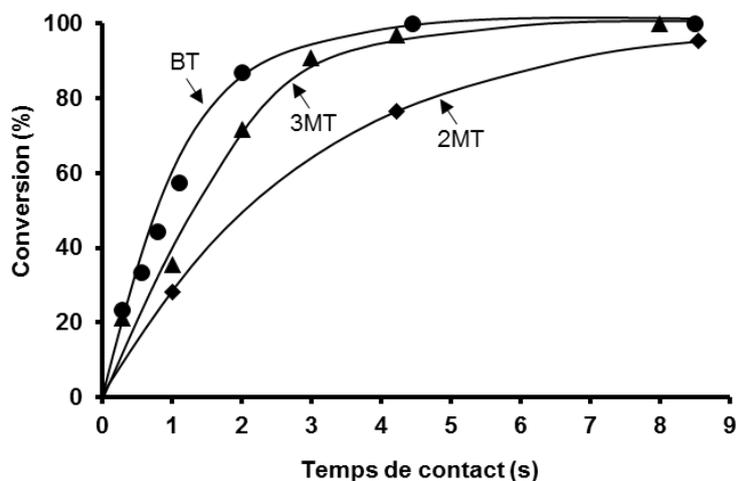


Figure III-1. Transformation des composés soufrés seuls en fonction du temps de contact. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, 1000 ppmS, H₂/charge = 360 NL/L).

-	2MT	3MT	BT
Conversion (%)	28,2	23,1	33,4
Activité (mmol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	3,76	5,97	8,33

Tableau III-7. Transformation des composés soufrés seuls. Comparaison des activités mesurées à iso-conversion (≈30%). (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Les principaux produits de transformation du 2MT sont les pentènes (trans-pent-2-ène – tP2N, cis-pent-2-ène – cP2N et pent-1-ène – P1N) et le n-pentane – nC5 (Figure III-2a). Les pentènes apparaissent comme des produits primaires. La somme des rendements molaires de ces produits croît jusqu'à 55% pour une conversion du 2MT d'environ 80%, puis leur formation décroît jusqu'à 10% pour une conversion totale de 2MT. En revanche, la production de pentane croît avec la conversion, ce qui prouve que c'est un produit secondaire. De plus, dans ces conditions opératoires, aucune trace de produits intermédiaires n'a été observée. Par ailleurs, il faut noter que le pentane devient le produit majoritaire à forte conversion du 2MT.

La transformation du 3MT conduit aussi à la formation de C₅-oléfines (2-méthylbut-1-ène – 2MB1N, 2-méthylbut-2-ène – 2MB2N et 3-méthylbut-1-ène – 3MB1N) qui apparaissent comme des produits primaires et l'iso-pentane (iC5), produit d'hydrogénation totale, comme produit secondaire (Figure III-2b). Une tendance croissante est aussi notée pour la formation des C₅-oléfines jusqu'à 60% de conversion suivie d'une décroissance pour des valeurs de conversions élevées. En revanche, la formation de l'iso-pentane augmente linéairement puis de manière exponentielle pour les fortes conversions du 3MT. Parmi les oléfines, le 2-méthylbut-2-ène est le produit majoritaire, suivi du 2-méthylbut-1-ène tandis que le 3-méthylbut-1-ène est le produit minoritaire.

Enfin, la transformation du BT conduit à la formation du dihydrobenzothiophène (DHBT) comme produit d'hydrogénation intermédiaire (produit primaire). La formation de l'éthylbenzène (EB) est aussi observée, qui apparaît comme un produit secondaire. Cependant l'EB peut aussi être formé directement par HDS du BT (Figure III-2c).

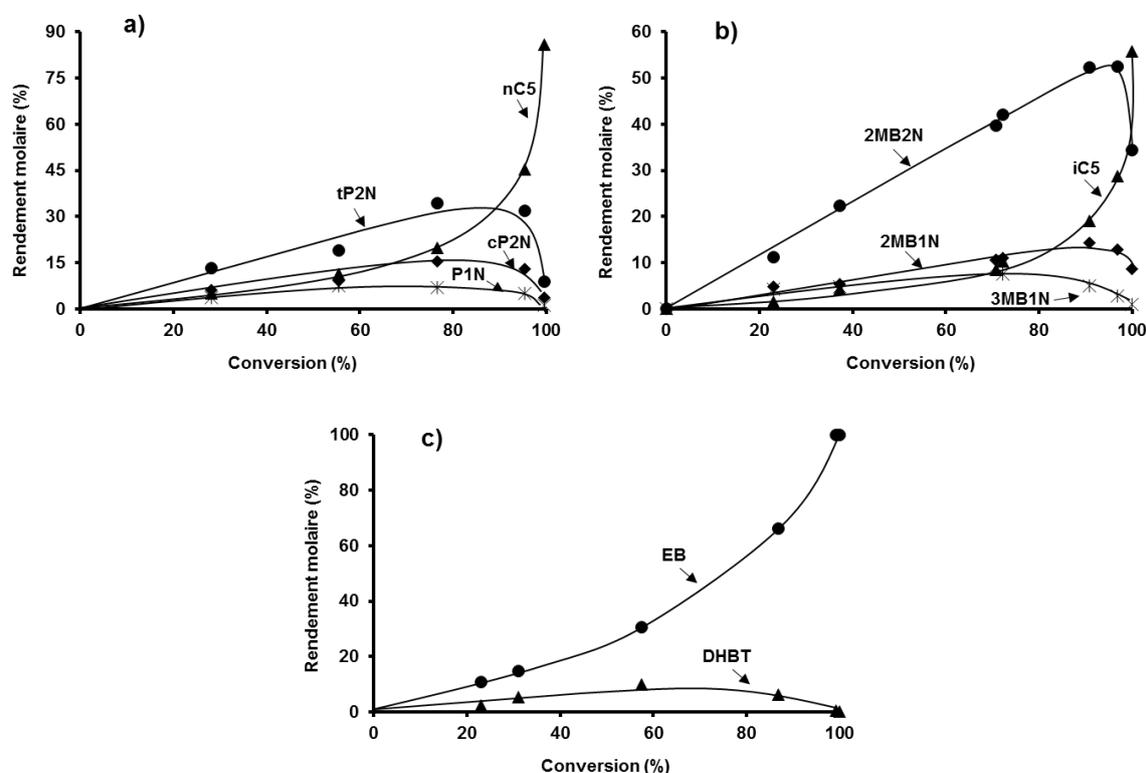


Figure III-2. Transformation des composés soufrés seuls. Distribution des produits de transformation a) 2-méthylthiophène, b) 3-méthylthiophène et c) benzothiophène en fonction de la conversion. (T = 250°C, P = 20bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/feed = 360 NL/L).

Enfin, à faible temps de contact (faible conversion du 2MT et 3MT), une différence de sélectivité entre C₅-oléfines et C₅-hydrocarbures formés lors de la transformation du 2MT et du 3MT a été observée (Figure III-3). A fort temps de contact, ces sélectivités convergent vers la même valeur car, dans ces conditions, la formation des hydrocarbures C₅ est très favorisée par rapport aux oléfines et donc le rapport C₅-oléfines/C₅ hydrocarbures tend vers zéro.

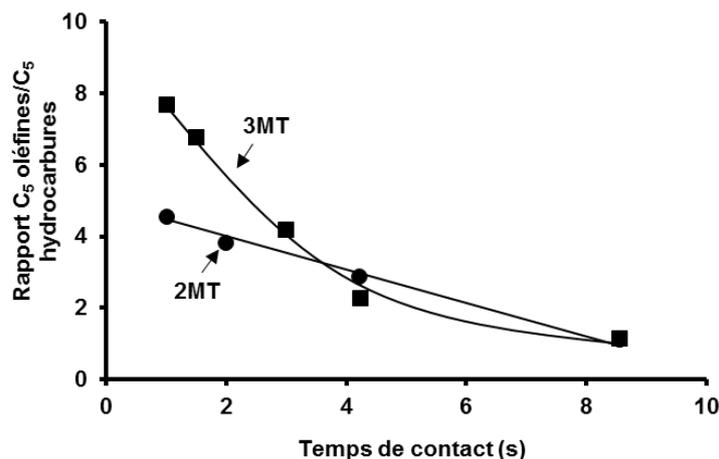


Figure III-3. Rapport C₅ oléfines/C₅ hydrocarbures pour la transformation du 2MT et du 3MT en fonction du temps de contact. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

I. 3 - Effet de la température

La transformation des composés soufrés (3MT et BT) a été étudiée en faisant varier la température de la réaction de 230°C à 300°C et en gardant la conversion constante à 35% afin de calculer l'énergie d'activation apparente du 3MT et du BT dans un régime différentiel (partie linéaire de la Figure III-1). Pour obtenir l'iso-conversion du 3MT et du BT à différentes températures, le temps de contact a été modifié pour chaque température en faisant varier le débit de pompe et de l'hydrogène et en gardant toujours le rapport H₂/charge de 360 NL/L. Par ailleurs, nous avons bien vérifié qu'aucune désactivation du catalyseur n'avait été observée en faisant un point retour aux conditions initiales (T = 230°C et t_c = 1,5 s).

L'énergie d'activation apparente pour la transformation du 2MT n'a pu être mesurée car il n'est plus possible d'acheter le produit commercial sans impuretés. Le protocole de purification de ce dernier n'a pas permis d'éliminer celles-ci à l'origine des mauvaises mesures d'activité catalytique. Dans ce cas, nous avons utilisé les données de la littérature [131] dans des conditions proches (T=250°C et P=17bar) et pour un même type de catalyseur CoMo/Al₂O₃. Une énergie d'activation pour l'HDS (rupture de liaison C-S) de 91 kJ/mole a été déterminée à partir de résultats expérimentaux et une énergie d'activation apparente pour l'HYD (hydrogénation des C₅ oléfines) de 51kJ/mole a été estimée à partir de la modélisation cinétique.

Concernant le 3MT et le BT, à partir de nos résultats expérimentaux, nous avons déterminé les énergies d'activation apparentes de la transformation du 3MT (E_a totale), et de chaque étape c'est-à-dire de la formation des C₅-oléfines (E_a HDS) et de l'isopentane (E_a HYD). Pour la transformation du BT, nous avons considéré l'énergie d'activation apparente globale (E_a totale) par la disparition du BT et de chaque étape par la formation du dihydrobenzothiophène (E_a HYD) et de l'éthylbenzène (E_a HDS). Toutefois il est clair qu'une erreur peut être faite pour l'estimation des énergies d'activation apparente sur les étapes secondaires c'est-à-dire pour la formation de l'isopentane (à partir des oléfines) et de l'EB (à

partir du DHBT). Ces énergies ont été calculées en rapportant l'évolution du logarithme népérien de l'activité en fonction de la température. Les valeurs des énergies d'activation apparentes sont calculées à partir des pentes ($-E_a/R$) des droites $\ln(\text{activité})$ en fonction de l'inverse de la température (Figure III-4a et Figure III-4b pour le 3MT et le BT, respectivement).

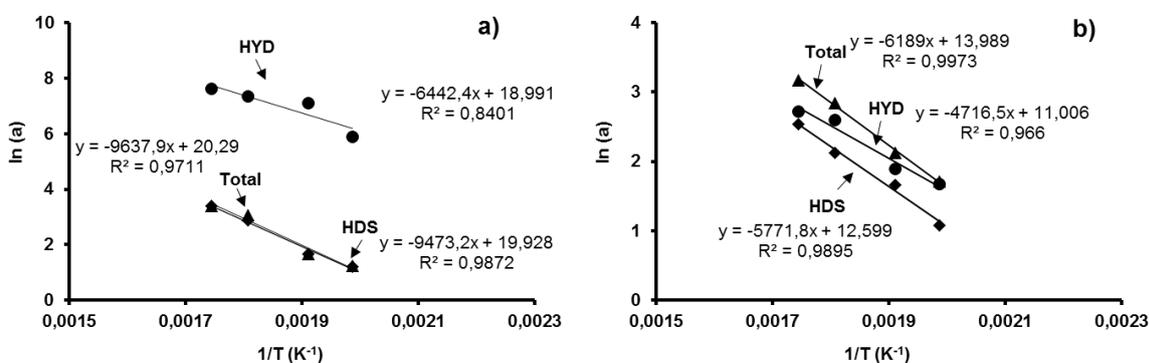


Figure III-4. Transformation des composés soufrés. Activité catalytique en fonction de la température. a) 3-méthylthiophène et b) benzothiophène. (P = 20bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L). *Activité d'HDS calculé en mmol/g.h et HYD du 3MT et du BT en x 10 mmol/g.h.

On constate que les énergies d'activation apparentes pour la réaction d'HDS pour les deux molécules (3MT et BT) sont très proches de celles globales. Par ailleurs, celle pour la transformation du 3MT est plus élevée (78,4 kJ/mol) par rapport à celle du BT (47,4 kJ/mol). Ceci correspond bien aussi à une réactivité plus grande du BT. Enfin, pour les deux molécules, les énergies d'activation apparentes pour la réaction d'hydrogénation sont beaucoup plus faibles que celle de la réaction d'hydrodésulfuration (Tableau III-8). Par ailleurs, on peut constater que la valeur d'énergie apparente calculée pour la réaction d'hydrogénation des C₅ oléfines en isopentane à partir du 3MT est proche de celle calculée, dans la littérature [131], par modélisation pour le 2MT c'est-à-dire la formation du pentane à partir des pentènes. Ceci montre que, malgré que, les réactions soient consécutives, nos valeurs calculées peuvent être prises en compte.

	Réaction	Ea (kJ/mol)
3MT	HDS	78,4
	HYD	48,4
	Total	80,1
BT	HDS	47,4
	HYD	39,2
	Total	51,4

Tableau III-8. Énergies d'activation apparentes pour la transformation du 3MT et du BT. (P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

I. 4 - Effet de la pression partielle d'H₂S et d'H₂

Afin d'évaluer l'effet d'H₂S sur la transformation du 3MT (1000 ppmS), la quantité d'H₂S introduite en présence du 3MT a été variée entre 0 et 800 ppm. Toutes les conditions

opératoires étaient identiques par ailleurs ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $\text{H}_2/\text{charge} = 360$ NL/L). Enfin, différentes expériences ont été nécessaires afin d'obtenir une large gamme de conversions (entre 20 et 100%) pour chaque pression partielle d' H_2S .

L'évolution de la conversion du 3MT en fonction du temps de contact pour différentes quantités d' H_2S introduites est reporté Figure III-5. La conversion du 3MT décroît avec l'augmentation progressive de la quantité d' H_2S introduite dans le système. En revanche, il est à noter que l'effet inhibiteur sur la transformation du 3MT est plus important pour les faibles ajouts d' H_2S . Par exemple, pour un temps de contact de 1,8 s, la conversion du 3MT sans ajout d' H_2S est d'environ 70%. En ajoutant 100 ppmS d' H_2S , la conversion décroît à 52%, ce qui représente une réduction de 25% de la conversion. Pour le même temps de contact et en ajoutant 600 et 800 ppmS d' H_2S , la conversion du 3MT est de 29 et 26%, respectivement. Ceci représente une réduction de 10% de la conversion du 3MT. Il semble qu'en présence de grandes quantités d' H_2S il y ait une stabilisation de l'effet inhibiteur d' H_2S sur la transformation du 3MT.

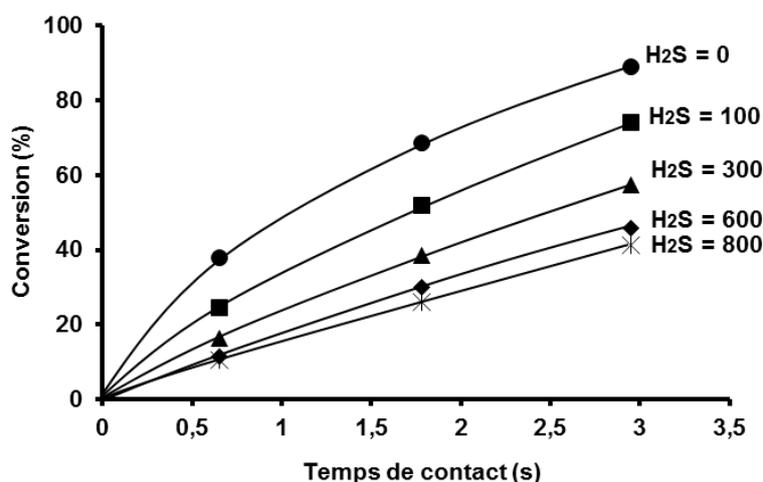


Figure III-5. Transformation du 3MT. Effet de la quantité d' H_2S introduit. ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2/\text{charge} = 360$ NL/L).

Ceci n'implique pas de modifications de sélectivité des produits (Figure III-6a pour la formation des oléfines et Figure III-6b pour l'isopentane). En effet, quelle que soit la concentration d' H_2S introduite dans le système, la sélectivité des produits (C_5 oléfines et isopentane) est toujours la même.

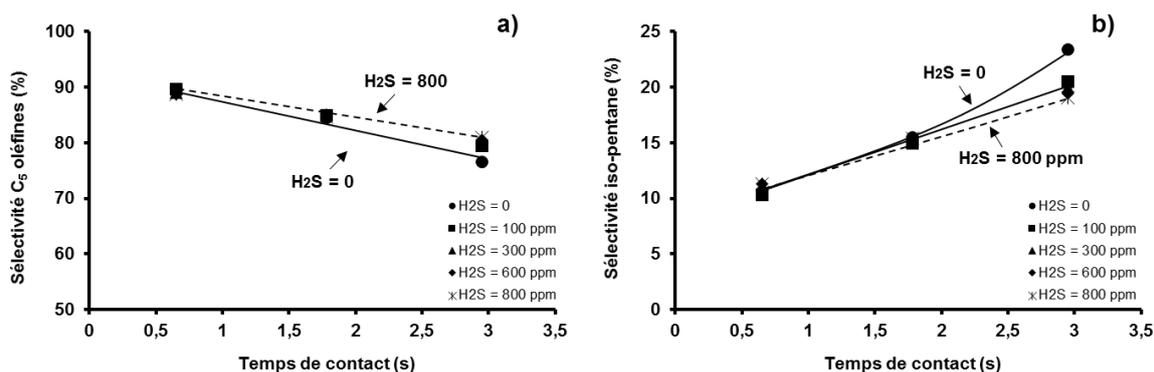


Figure III-6. Effet d'H₂S sur la sélectivité des a) C₅ oléfines et b) iso-pentane en fonction du temps de contact. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

L'effet de la pression partielle d'H₂ a été étudié afin de déterminer l'influence d'H₂ sur la transformation du 3MT. Des pressions partielles d'H₂ comprises entre 8,4 et 15 bar ont été appliquées en modifiant le débit d'hydrogène et en complétant par l'ajout d'azote (inerte) de manière à maintenir la pression totale constante et égale à 20 bar. Par ailleurs, le rapport volumique H₂/charge de 360 NL/L est conservé constant afin de maintenir la pression partielle du réactif identique. La température de réaction est de 250°C et la masse de catalyseur de 50 mg de CoMo/Al₂O₃.

Un léger effet de la pression partielle d'H₂ a été observé sur la transformation du 3MT (Figure III-7). Par exemple, pour une pression partielle d'H₂ de 8,4 bar, la conversion du 3MT est de 32% et à P_{H₂} de 15 bar de 36%, ce qui représente une augmentation de 11% de la conversion du 3MT.

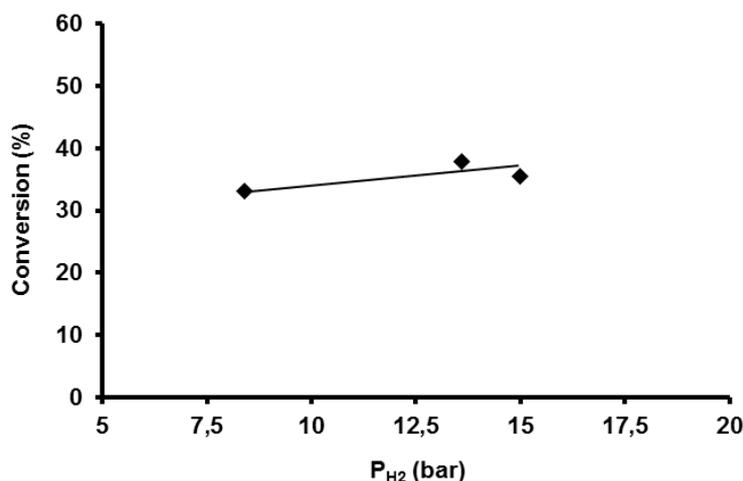


Figure III-7. Transformation du 3MT. Effet de la pression partielle d'H₂ (T = 250°C, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360NL/L).

Les ordres apparents par rapport à H₂S et H₂ ont été calculés (Figure III-8a et Figure III-8b, respectivement) à partir de l'équation de vitesse globale des réactions (Équation III-5 et Équation III-6 pour l'effet d'H₂S et d'H₂, respectivement). Ainsi, l'ordre apparent par rapport à H₂ est de 0,31 et par rapport à H₂S de -0,44. Ceci correspond à un effet légèrement positif de

l'hydrogène dans la gamme de pressions partielles d'H₂ analysée. Cette valeur est proche de celle obtenue par Dos Santos [148] qui est de 0,42 dans des conditions opératoires proches (T = 175°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃). En revanche, l'ordre négatif de -0,44 par rapport à H₂S confirme bien l'effet inhibiteur sur la transformation de la molécule soufrée.

$$v = k_{\text{exp}} [\text{H}_2\text{S}]^\alpha [\text{3MT}]^\beta \quad \text{Équation III-5}$$

$$v = k_{\text{exp}} [\text{H}_2]^\alpha [\text{3MT}]^\beta \quad \text{Équation III-6}$$

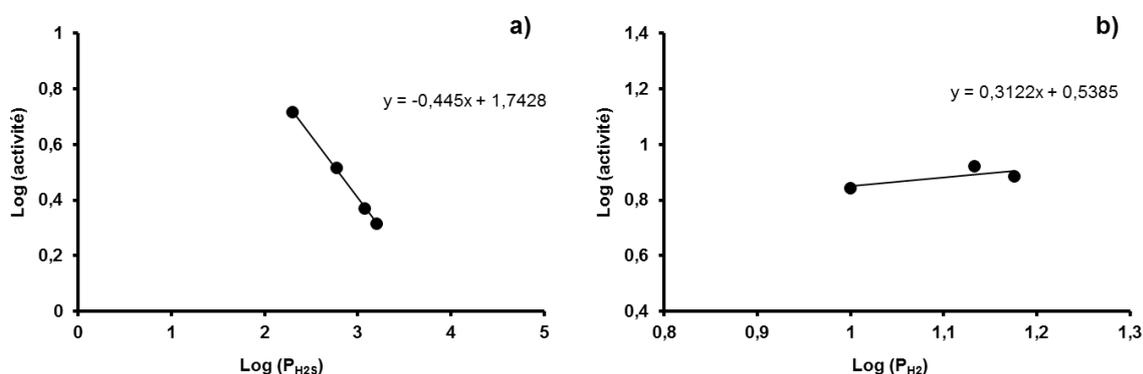


Figure III-8. Transformation du 3-méthylthiophène. Ordre apparent de réaction par rapport a) H₂S et b) H₂. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

II - TRANSFORMATION DES COMPOSES SOUFRES EN MELANGE

Les molécules soufrées choisies sont le BT et le 2MT car elles ont des réactivités très différentes, le 2MT et le 3MT ayant des réactivités proches.

Les effets de compétition mutuels entre les composés soufrés représentatifs des essences de FCC ont été évalués selon deux types d'expériences :

- 1/ En gardant constante la même quantité (1000 ppmS) de chaque composé soufré (2MT et BT) et en faisant varier le temps de contact pour obtenir une large gamme de conversions.
- 2/ En modifiant la quantité du BT entre 500 et 1500 ppmS pour quantifier l'impact du BT sur la transformation du 2MT (1000 ppmS), avec une conversion initiale de 2MT de 35%.

II. 1 - Impact du BT et/ou 2MT sur la transformation du 2MT et/ou BT

L'impact du BT sur la transformation du 2MT et vice-versa a été quantifié dans les mêmes conditions opératoires définies précédemment (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃,

H_2 /charge = 360 NL/L). Ceci a fait l'objet d'une expérience pour chaque teneur en BT (entre 500 et 1500 ppm).

A titre d'exemple, nous avons reporté l'expérience avec une teneur identique de 1000 ppmS en 2MT et BT, ce qui représente 2 kPa de pression partielle de chaque composé (Figure III-9). Tout d'abord, la conversion initiale du 2MT est de 5% et du BT de 27% (étape 1). Il est à noter qu'il y a une période de stabilisation du BT après 6 heures de réaction. De plus, la conversion maximale pour la transformation du 2MT en présence du BT est de 75% à 6 s de temps de contact (étape 5) et pour le BT la conversion maximale est atteinte à 4,8 s de temps de contact (étape 2). Ce résultat était attendu puisque dans les mêmes conditions, le BT seul est déjà totalement converti. Enfin, aucune désactivation catalytique n'a été constatée puisque après 60 heures de réaction (étape 6), les conversions du 2MT et du BT sont identiques à celles observées dans le premier créneau, c'est-à-dire au même temps de contact (0,6s).

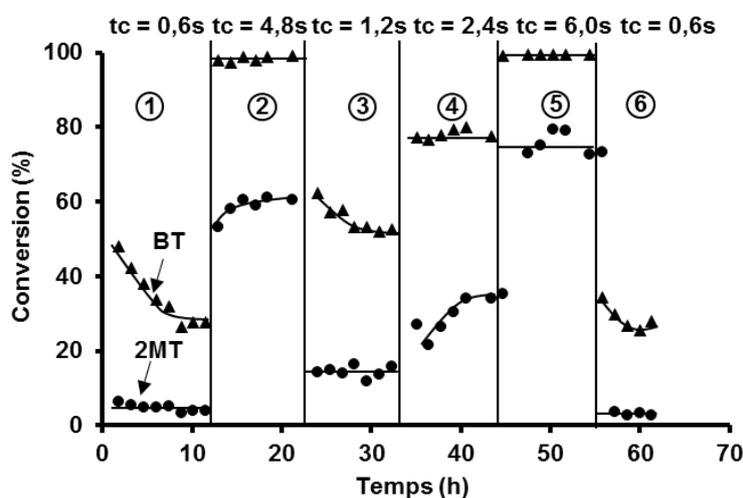


Figure III-9. Transformation du 2MT et du BT en mélange en fonction du temps. ($T = 250^{\circ}C$, $P = 20$ bar, $CoMo/Al_2O_3$, H_2 /charge = 360 NL/L).

En ce qui concerne la transformation du 2MT et du BT simultanément, on constate un effet négatif mutuel d'une molécule sur l'autre (Figure III-10a et Figure III-10b pour 2MT et BT, respectivement). En effet, la conversion de ces deux molécules est inférieure à celle mesurée séparément pour un même temps de contact. Par ailleurs, cet effet est plus important pour la transformation du 2MT que pour le BT. Par exemple, à un temps de contact de 2,5s, la conversion du 2MT seul est de 65% et en présence de BT seulement de 35%, ce qui représente une diminution de 47% (Figure III-10a). En revanche, pour un temps de contact de 1,2 s, la conversion du BT seul est de 57% et en présence du 2MT de 52%, ce qui représente seulement une réduction de 9% (Figure III-10b). De plus, nous avons observé le même effet à partir du mélange avec la même quantité de composés soufrés (1000 ppmS) qu'en variant la quantité du BT entre 500 et 1500 ppmS.

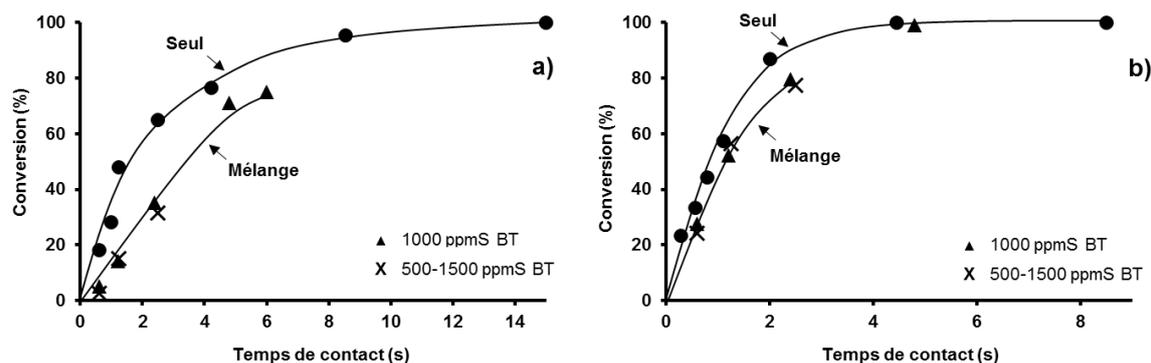


Figure III-10. Transformation du 2MT et BT seul et en mélange. a) 2MT, b) BT (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Cependant, la présence simultanée du 2MT et du BT n'induit aucune variation de sélectivité des produits pour la transformation du 2MT. En effet, le rapport de sélectivité pentènes/n-pentane (produits de désulfuration totale du 2MT) est le même pour la transformation du 2MT seul et en présence du BT dans toute la gamme de temps de contact considérée (Figure III-11).

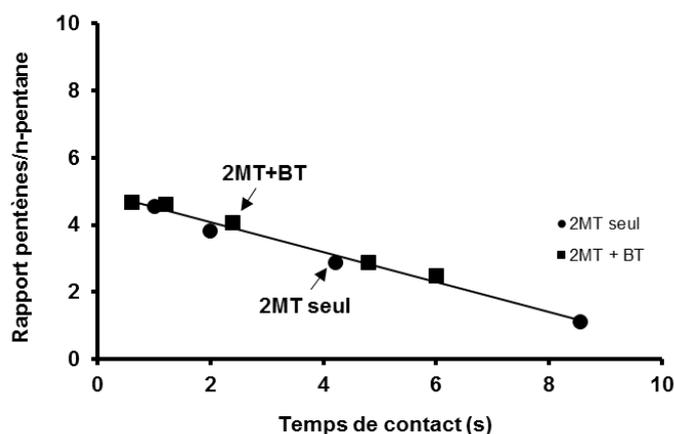


Figure III-11. Transformation du 2MT. Rapport pentènes/n-pentane en fonction du temps de contact pour le 2MT seul et en mélange avec le BT. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

II. 2 - Identification du réel inhibiteur

Pour expliquer l'origine des effets d'inhibition mutuels entre le 2MT et le BT, il est important d'identifier le réel inhibiteur. On peut considérer que ce sont les molécules sulfurées elles-mêmes mais on peut aussi envisager l'H₂S formé par désulfuration des molécules modèles. En effet, l'impact négatif d'H₂S sur la transformation de composés sulfurés a déjà été démontré dans les mêmes conditions opératoires lors de travaux antérieurs [75,95].

Pour cela, des expériences spécifiques ont été réalisées en remplaçant la molécule sulfurée par H₂S dans des quantités correspondant à celles formées lors de la conversion de la molécule sulfurée. La quantité d'H₂S formée lors de la transformation du 2MT et du BT pour

différentes conversions de ces molécules en mélange, en tenant compte des différentes quantités initiales du BT en mélange (500, 1000 et 1500 ppmS) est reportée Tableau III-9.

Teneur du BT (ppm)	X _{2MT} en mélange (%)	X _{BT} en mélange (%)	H ₂ S à partir du 2MT (ppm)	H ₂ S à partir du BT (ppm)
500	16,6	80	80	400
1000	15,1	60,3	150	600
1500	10,2	47	150	700

Tableau III-9. Quantité d'H₂S formé lors de la transformation du 2MT et du BT. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L). X_{2MT} : conversion du 2MT, X_{BT}: conversion du BT.

En considérant ces teneurs d'H₂S formées lors de la transformation du BT, nous avons constaté une très faible influence d'H₂S sur la transformation du 2MT (Tableau III-10). En effet, le maximum d'inhibition due à H₂S est de 3,8%, ce qui correspond à 47% de conversion du BT. Ces résultats montrent que le réel inhibiteur de la transformation du 2MT n'est pas H₂S, mais le BT lui-même par des phénomènes de compétitions à l'adsorption. En effet, celui-ci contribue pour 66% à l'effet inhibiteur de la transformation du 2MT.

BT (ppmS)	X _{BT} (%)	H ₂ S à partir du BT (ppm)	Effet inhibiteur (%)		
			Total (%)	A partir d'H ₂ S (%)	A partir du BT (%)
500	80	400	63,1	1,7	61,4
1000	60,3	600	67,6	2,1	65,5
1500	47	700	70,3	3,8	66,5

Tableau III-10. Transformation du 2MT. Contribution du BT et d'H₂S produit par la transformation du BT sur l'inhibition de la conversion du 2MT. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L). X_{BT}: conversion du BT

Si l'on regarde l'impact du 2MT sur la transformation du BT, on constate que la contribution d'H₂S formé à partir du 2MT est nulle et par conséquent le réel inhibiteur de la transformation du BT est le 2MT lui-même (Tableau III-11). Cependant, cet effet dû à la présence du 2MT est beaucoup plus faible que l'inverse, c'est-à-dire à celui du BT sur la transformation du 2MT.

X_{2MT} (%)	H_2S à partir du 2MT (ppm)	Effet inhibiteur (%)		
		Total (%)	A partir d' H_2S (%)	A partir du 2MT (%)
10	80	17,2	0	17,2
15,4	150	15,5	0	15,5
18,9	150	14,2	0	14,2

Tableau III-11. Transformation du BT. Contribution du 2MT et d' H_2S produit par la transformation du 2MT sur l'inhibition de la conversion du BT. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/ Al_2O_3 , H_2 /charge = 360 NL/L). X_{2MT} : conversion du 2MT.

Si l'on considère le rapport entre la conversion des composés soufrés en mélange (X_i) et seul (X_0) pour différents taux de conversion du BT et du 2MT non-converti (Figure III-12a et Figure III-12b, respectivement), on constate bien que le rapport X_i/X_0 décroît avec l'augmentation du taux de BT non-converti (Figure III-12a). En effet, le rapport X_{2MT}/X_0 diminue de 0,45 (taux de BT non converti de 22%) à 0,22 (taux de BT non converti de 72%). Ceci montre clairement que plus le taux de BT non converti augmente plus l'inhibition pour la transformation du 2MT est importante.

De la même manière, le rapport X_{BT}/X_0 décroît de 0,86 à 0,76 en fonction du 2MT non-converti (Figure III-12b). Cependant, dans ce cas, la diminution est beaucoup plus faible par rapport à celle du 2MT. Ceci montre clairement que l'effet du BT non converti sur la transformation du 2MT est beaucoup plus important que l'effet du 2MT non converti sur la transformation du BT.

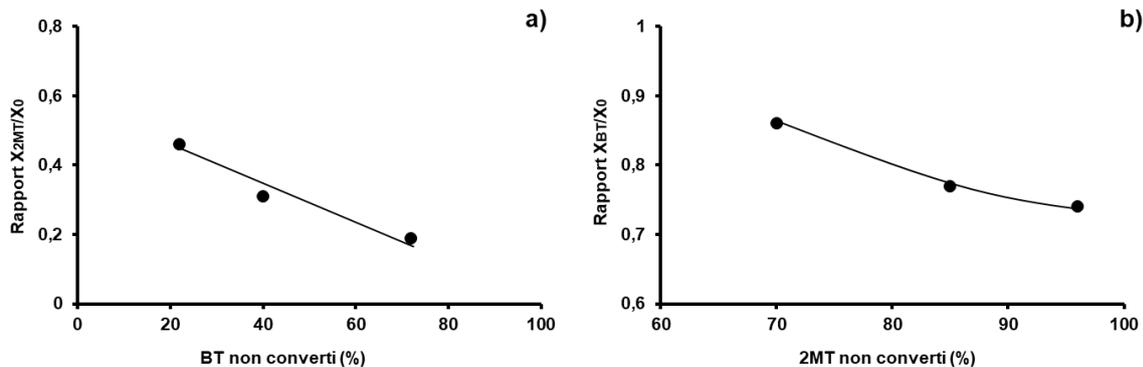


Figure III-12. Rapport X_i/X_0 pour a) Transformation du 2MT en fonction du BT non-converti et b) Transformation du BT en fonction du 2MT non-converti. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/ Al_2O_3 , H_2 /charge = 360 NL/L).

III - MODELISATION CINETIQUE

Les résultats expérimentaux ont démontré une inhibition mutuelle entre le 2MT et le BT, avec un effet plus important du BT sur la transformation du 2MT. Ces effets seraient attribués à des phénomènes de compétitions à l'adsorption entre les molécules soufrées à la

surface du catalyseur. De plus, ces phénomènes sont réversibles car après l'arrêt de l'injection de la molécule inhibitrice, la conversion du composé soufré seul est retrouvée. Pour mieux comprendre les effets de compétition à l'adsorption sur le site catalytique, ces phénomènes ont été modélisés en considérant un formalisme de Langmuir-Hinshelwood afin de quantifier les paramètres cinétiques et d'adsorption. Pour cela, différentes hypothèses ont été considérées en tenant compte des travaux antérieurs [77,131,139], à partir des mêmes molécules et dans les mêmes conditions opératoires :

- 1/ Réactions de compétition entre les molécules adsorbées,
- 2/ Vitesse de réaction d'hydrodésulfuration (HDS) et d'hydrogénation (HYD) du 2MT, 3MT et BT du premier ordre,
- 3/ Dissociation hétérolytique pour l'adsorption d'H₂ et d'H₂S sur les sites catalytiques,
- 4/ Addition du premier hydrogène comme étape déterminante pour la transformation du 2MT, du 3MT et du BT [149],
- 5/ Pour simplification, nous n'avons considéré qu'un seul type de site catalytique pour la réaction d'hydrodésulfuration (HDS) et d'hydrogénation (HYD).

Ainsi, les étapes élémentaires considérées en mettant en jeu la dissociation hétérolytique d'H₂S et d'H₂ pour la réaction d'HDS (Schéma III-5) et HYD (Schéma III-6) sont reportés pour les molécules soufrées.

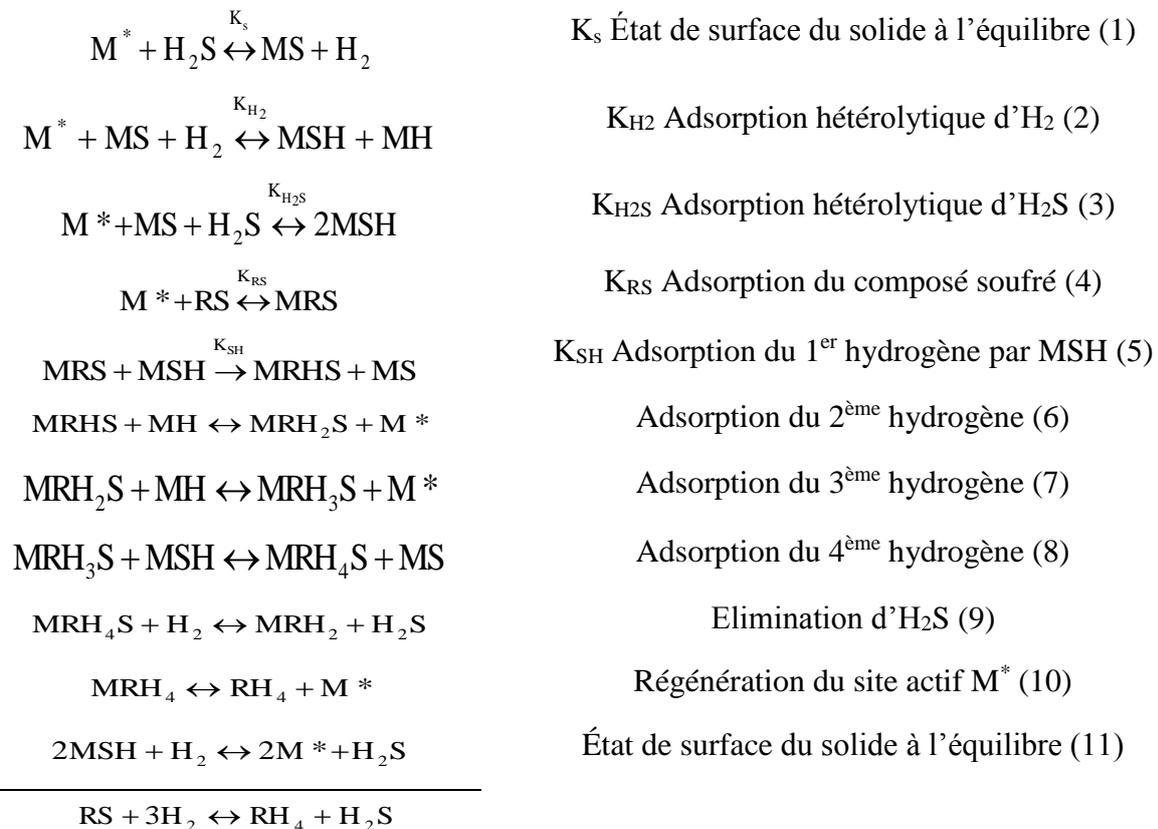


Schéma III-5. Étapes élémentaires du mécanisme réactionnel d'HDS des composés soufrés avec l'addition du premier hydrogène comme l'étape déterminante.

Selon le mécanisme réactionnel pour la réaction d'HDS, l'étape (1) est responsable de la création d'espèce MS à partir du site actif M*. Cette étape est directement liée à sulfuration du catalyseur à l'équilibre et par conséquent aux conditions de sulfuration définies précédemment (surtout le rapport P_{H2}/P_{H2S}) pour l'activation du catalyseur. De plus, cette équation permet de simplifier le modèle cinétique en considérant un seul type de site catalytique pour les réactions d'HDS et HYD.

Les étapes (2) et (3) représentent l'adsorption hétérolytique d'H₂ et d'H₂S sur les sites catalytiques MS, l'étape (4) représente l'adsorption du composé soufré (2MT, 3MT ou BT). L'étape (5) met en évidence l'adsorption du premier hydrogène sur le site MRS comme étape déterminante de la réaction. La rupture de la liaison C-S par l'adsorption du premier hydrogène est donc responsable pour déterminer la vitesse globale de la réaction d'HDS. Les étapes (6), (7) et (8) représentent l'adsorption du 2^{ème}, 3^{ème} et 4^{ème} hydrogène par l'espèce MSH, c'est-à-dire l'addition d'un proton. L'élimination d'H₂S est mise en évidence par l'étape (9) et finalement le site actif M* est régénéré selon l'étape suivante (10). L'étape 11 a été proposée pour équilibrer le schéma réactionnel et par conséquent le bilan global pour la réaction d'HDS des composés soufrés sur le site catalytique du CoMo/Al₂O₃.

De la même manière, la réaction d'hydrogénation (HYD) des intermédiaires (C₅ oléfines pour la transformation du 2MT et du 3MT et dihydrobenzothiophène pour la transformation du BT) sur le CoMo/Al₂O₃ est reporté Schéma III-6 et tient compte des mêmes étapes que la réaction d'HDS, sauf pour l'HYD, il n'y a pas d'adsorption du 3^{ème} et 4^{ème} hydrogène.

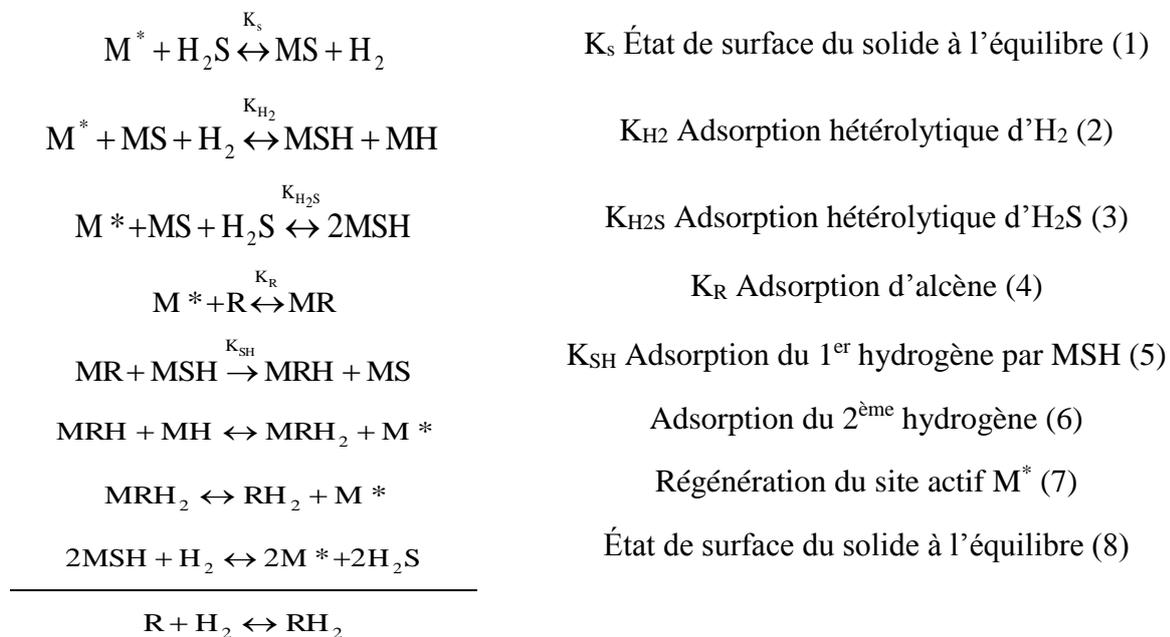


Schéma III-6. Étapes élémentaires du mécanisme réactionnel d'HYD des oléfines ou du BT avec l'addition du premier hydrogène comme l'étape déterminante.

En tenant en compte des étapes élémentaires pour les réactions d'HDS et d'HYD, il est possible de calculer les constantes d'équilibre ainsi que les concentrations des molécules adsorbées, selon les équations suivantes :

$$K_S = \frac{P_{H_2} \theta_S}{P_{H_2S} \theta^*}; K_{H_2} = \frac{\theta_{SH} \theta_H}{P_{H_2} \theta_S \theta^*}; K_{H_2S} = \frac{\theta_{SH}^2}{P_{H_2S} \theta_S \theta^*}$$

Équation III-7

$$K_{RS} = \frac{\theta_{RS}}{P_{RS} \theta^*}; K_R = \frac{\theta_R}{P_R \theta^*}$$

Avec P_{H_2} la pression partielle d' H_2 , P_{H_2S} la pression partielle d' H_2S , θ_S est le taux de recouvrement des sites par H_2S , θ^* le taux de recouvrement des sites libres, θ_{SH} le taux de recouvrement des sites par les groupes sulfhydriles, θ_H le taux de recouvrement des sites par l' H_2 , P_{RS} la pression partielle d'espèce soufrée, θ_{RS} le taux de recouvrement des sites par l'espèce soufrée, θ_R le taux de recouvrement des sites par l'espèce oléfinique, P_R la pression partielle de l'espèce oléfinique.

En considérant la loi de conservation des sites décrite Équation III-8 et les mécanismes réactionnels proposés Schéma III-5 et Schéma III-6, la vitesse de réaction d'HDS et d'HYD pour les composés soufrés et composés hydrogénés s'exprime selon les Équation III-9 et Équation III-10, respectivement.

$$\theta^* + \theta_S + \theta_{SH} + \theta_H + \theta_R + \theta_{RS} = 1$$

Équation III-8

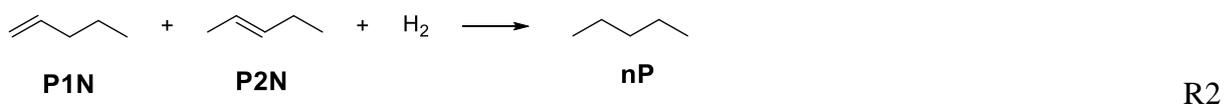
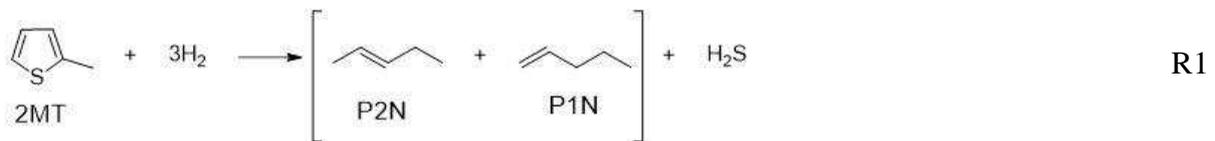
$$r_{HDS} = k_{SH(HDS)} \theta_{SH} \theta_{RS}$$

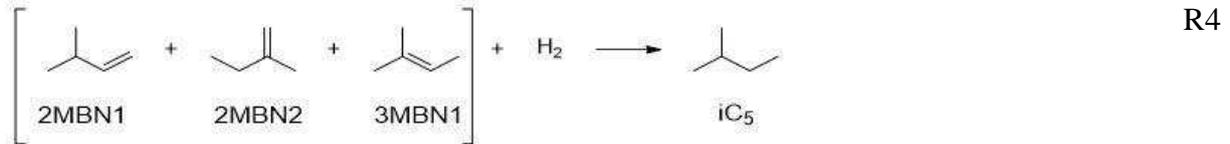
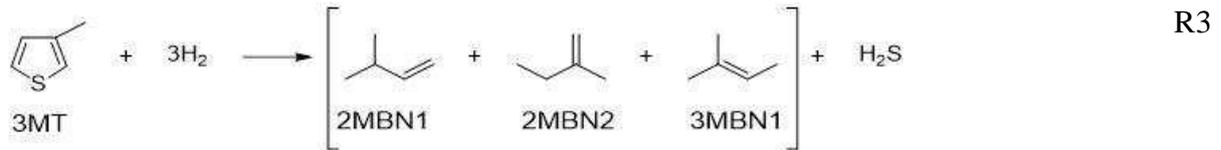
Équation III-9

$$r_{HYD} = k_{SH(HYD)} \theta_{SH} \theta_R$$

Équation III-10

Ainsi, deux types de réactions ont été considérés pour la transformation du 2MT (R1 et R2) et du 3MT (R3 et R4). Ceci représente les étapes de désulfuration (R1 et R3) et d'hydrogénation des oléfines intermédiaires (R2 et R4). De plus, pour la modélisation nous avons considéré la somme de toutes les oléfines comme un seul produit, c'est-à-dire les pentènes pour la transformation du 2MT et les butènes alkylés pour la transformation du 3MT.





Les vitesses de réaction d'HDS et d'HYD s'expriment selon l'Équation III-11 et l'Équation III-12, respectivement, lorsque l'étape déterminante de réaction est l'addition du premier hydrogène et en considérant la dissociation heterolytique d'H₂ et d'H₂S.

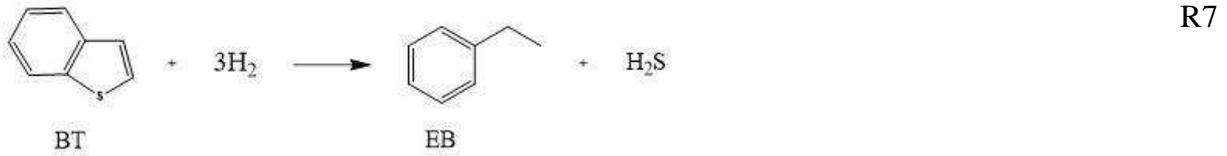
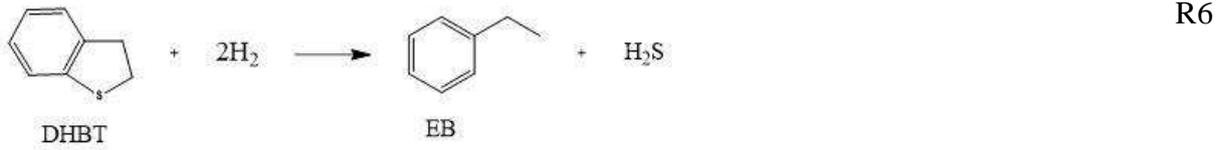
$$r(\text{HDS}) = k_{1(3)} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \frac{K_{RS} P_{RS} \sqrt{K_{H_2S} P_{H_2S}} \sqrt{\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}}}}{\left(1 + K_{RS} P_{RS} + \frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}} + \frac{K_{H_2} P_{H_2} \sqrt{\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}}}}{\sqrt{K_{H_2S} P_{H_2S}}} + \sqrt{K_{H_2S} P_{H_2S}} \sqrt{\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}}} \right)^2} \quad \text{Équation III-11}$$

$$r(\text{HYD}) = k_{2(4)} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \frac{K_P P_P \sqrt{K_{H_2S} P_{H_2S}} \sqrt{\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}}}}{\left(1 + K_P P_P + \frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}} + \frac{K_{H_2} P_{H_2} \sqrt{\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}}}}{\sqrt{K_{H_2S} P_{H_2S}}} + \sqrt{K_{H_2S} P_{H_2S}} \sqrt{\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}}} \right)^2} \quad \text{Équation III-12}$$

Avec RS : 2MT ou 3MT et P : C₅-oléfines

Pour la transformation du BT, trois réactions ont été considérées selon le mécanisme réactionnel validé par les résultats expérimentaux : hydrogénation du benzothiophène (BT) pour la formation du dihydrobenzothiophène (DHBT) (R5), hydrodésulfuration du DHBT pour la formation de l'éthylbenzène (EB) (R6) et une désulfuration directe du BT pour la formation de l'EB (R7).





La vitesse pour chaque réaction s'exprime selon l'Équation III-13 (R5), Équation III-14 (R6) et Équation III-15 (R7).

$$r(\text{HYD}) = k_5 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \frac{K_{\text{BT}} P_{\text{BT}} \sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{H}_2\text{S}}} \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}} P_{\text{H}_2}}}}{\left(1 + K_{\text{BT}} P_{\text{BT}} + \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}} P_{\text{H}_2}} + \frac{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}} P_{\text{H}_2}}}}{\sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{H}_2\text{S}}}} + \sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{H}_2\text{S}}} \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}} P_{\text{H}_2}}} \right)^2} \quad \text{Équation III-13}$$

$$r(\text{HDS}) = k_6 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \frac{K_{\text{DHBT}} P_{\text{DHBT}} \sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{H}_2\text{S}}} \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}} P_{\text{H}_2}}}}{\left(1 + K_{\text{DHBT}} P_{\text{DHBT}} + \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}} P_{\text{H}_2}} + \frac{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}} P_{\text{H}_2}}}}{\sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{H}_2\text{S}}}} + \sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{H}_2\text{S}}} \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}} P_{\text{H}_2}}} \right)^2} \quad \text{Équation III-14}$$

$$r(\text{HDS}) = k_7 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \frac{K_{\text{BT}} P_{\text{BT}} \sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{H}_2\text{S}}} \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}} P_{\text{H}_2}}}}{\left(1 + K_{\text{BT}} P_{\text{BT}} + \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}} P_{\text{H}_2}} + \frac{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}} P_{\text{H}_2}}}}{\sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{H}_2\text{S}}}} + \sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{H}_2\text{S}}} \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}} P_{\text{H}_2}}} \right)^2} \quad \text{Équation III-15}$$

Avec k_i la constante de vitesse de réaction d'espèce i , E_a l'énergie d'activation (kJ/mol), R la constante universelle de gaz (kJ/mol.K) et T la température de réaction (K).

Enfin les énergies d'activation apparente déterminées expérimentalement pour la transformation du 2MT, du 3MT et du BT utilisées par la modélisation sont reportées Tableau III-12. De plus, comme nous n'avons pas pu mesurer l'énergie d'activation du 2-méthylthiophène due à l'impossibilité de l'achat du réactif pur, nous avons considéré celle

rapportée par la littérature dans des conditions opératoires proches ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 17 \text{ bar}$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [131].

	Réaction	Ea (kJ/mol)
2MT*	R1 (HDS)	91,2
	R2 (HYD)	59,5
3MT	R3 (HDS)	78,4
	R4 (HYD)	48,4
BT	R5 (HYD)	39,2
	R6 (HDS)	47,4
	R7 (HDS)	50,4

Tableau III-12. Énergie d'activation apparente pour les réactions de transformation des composés soufrés. ($P = 20 \text{ bar}$, $\text{H}_2/\text{charge} = 360 \text{ NL/L}$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$). *Valeur rapportée par la littérature [131].

III. 1 - Détermination des paramètres d'adsorption d' H_2S et d' H_2

De manière à limiter le nombre de variables, les constantes d'adsorption d' H_2S et d' H_2 ont été déterminées pour la transformation du 3-méthylthiophène à partir des résultats expérimentaux en présence des différentes pressions partielles d' H_2S et d' H_2 . Tout d'abord, une bonne modélisation a été obtenue pour la conversion (Figure III-13a) et aussi pour la distribution des produits (Figure III-13b et Figure III-13c) de transformation du 3MT pour toutes les pressions partielles d' H_2S . La valeur d'énergie d'adsorption d' H_2S sur le catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans nos conditions opératoires est de $-35,8 \text{ kJ/mol}$. Ceci représente une constante d'adsorption de $0,5 \text{ bar}^{-1}$ (Tableau III-13). L'impact d' H_2 étant faible dans la gamme de pression partielle étudiée, la modélisation cinétique correspondant à la courbe sans ajout d' H_2S (Figure III-13a). L'énergie d'adsorption d' H_2 calculée est de -101 kJ/mol , ce qui correspond à une constante d'adsorption de $1,8\text{E}-07 \text{ bar}^{-1}$ à la température de 250°C .

	H_2S	H_2
$K_{\text{ads}} (\text{bar}^{-1})$	0,5	$1,8\text{E}-07$
$E_{\text{ads}} (\text{kJ/mol})$	-35,8	-101

Tableau III-13. Constantes et énergies d'adsorption déterminées pour l' H_2S et l' H_2 . ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 20 \text{ bar}$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2/\text{charge} = 360 \text{ NL/L}$).

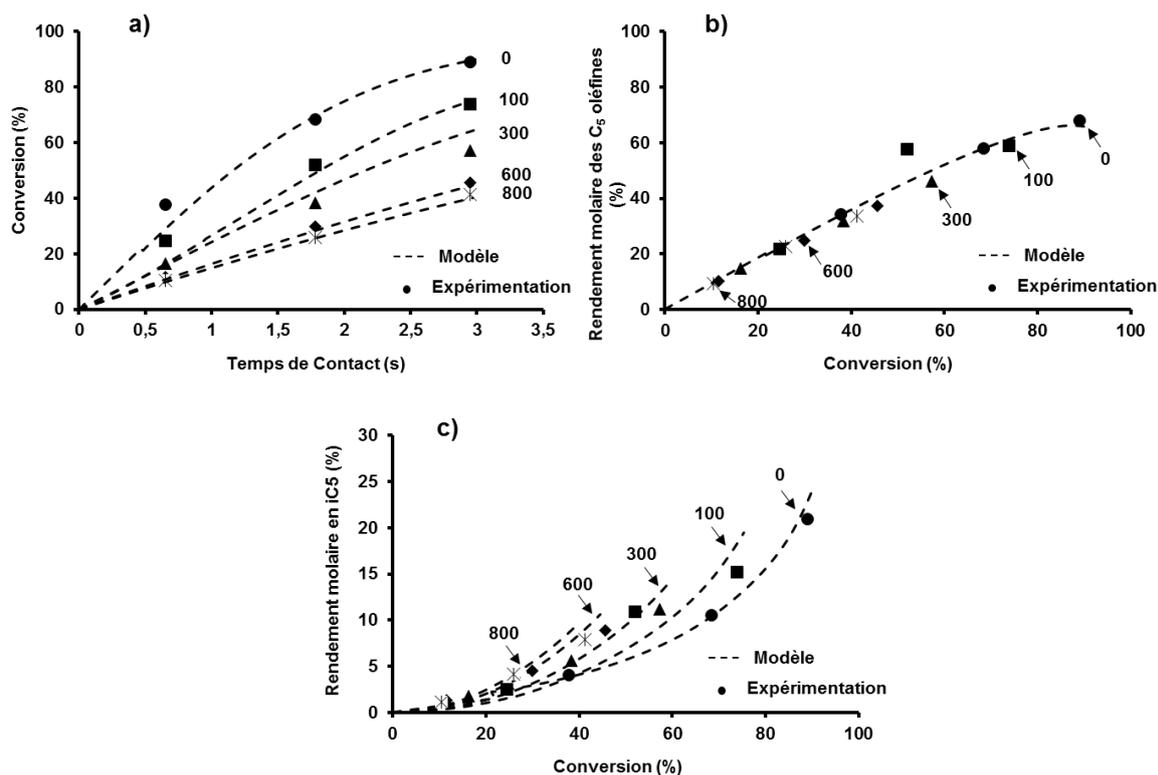


Figure III-13. Transformation du 3MT : modélisation de l'effet d' H_2S a) conversion du 3MT, b) rendement molaire des C_5 oléfines, c) rendement molaire d'iso-pentane. ($T = 250^\circ C$, $P = 20$ bar, $CoMo/Al_2O_3$, H_2 /charge = 360 NL/L).

III. 2 - Transformation des composés soufrés seuls

Pour expliquer l'ordre de réactivité observé expérimentalement ainsi que l'inhibition mutuel des composés soufrés entre eux, une modélisation cinétique des composés soufrés seuls dans un premier temps puis en mélange a été réalisée. Pour limiter le sur-paramétrage, l'énergie d'activation apparente des réactions d'HDS et d'HYD déterminée expérimentalement a été fixée ainsi que l'énergie et la constante d'adsorption d' H_2S et d' H_2 .

Les paramètres cinétiques (pour les réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation) et d'adsorption calculés pour la transformation des composés soufrés seuls sont reportés Tableau III-14. On constate tout d'abord des différences entre les constantes de vitesse au niveau de l'hydrodésulfuration et l'hydrogénation entre les molécules soufrées. En effet, l'ordre correspond bien à celui établi expérimentalement à savoir le BT est plus réactif que le 3MT et le 2MT. Par ailleurs, on peut aussi noter que la voie de formation de l'éthylbenzène directement à partir du BT est défavorisée par rapport à l'hydrogénation du BT pour former le dihydrobenzothiophène puis à la formation de l'éthylbenzène. De plus, la constante d'adsorption du BT ($12,4 \text{ bar}^{-1}$) est supérieure à celle du 3MT ($10,6 \text{ bar}^{-1}$) et du 2MT ($7,1 \text{ bar}^{-1}$).

A partir de ces paramètres cinétiques et d'adsorption, la modélisation pour la transformation du 2MT, du 3MT et du BT montre une bonne adéquation entre la modélisation (courbe en pointillée) et les résultats expérimentaux (points) pour la conversion du 2MT, du

3MT et du BT (Figure III-14a, Figure III-15a et Figure III-16a, respectivement) et la distribution des produits (Figure III-14b, Figure III-15b et Figure III-16b, respectivement).

	E_{ads} (kJ/mol)	K_{ads} (bar ⁻¹)	Réaction	k (h ⁻¹)
2MT	-28,6	7,1	R1 (HDS)	2,8E+12
			R2 (HYD)	6,9E+12
3MT	-24,6	10,6	R3 (HDS)	5,1E+12
			R4 (HYD)	5,8E+12
			R5 (HYD)	1,2E+13
BT	-26,6	12,4	R6 (HDS)	1,9E+13
			R7 (HDS)	3,4E+09

Tableau III-14. Paramètres cinétiques et d'adsorption pour la transformation des composés soufrés. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

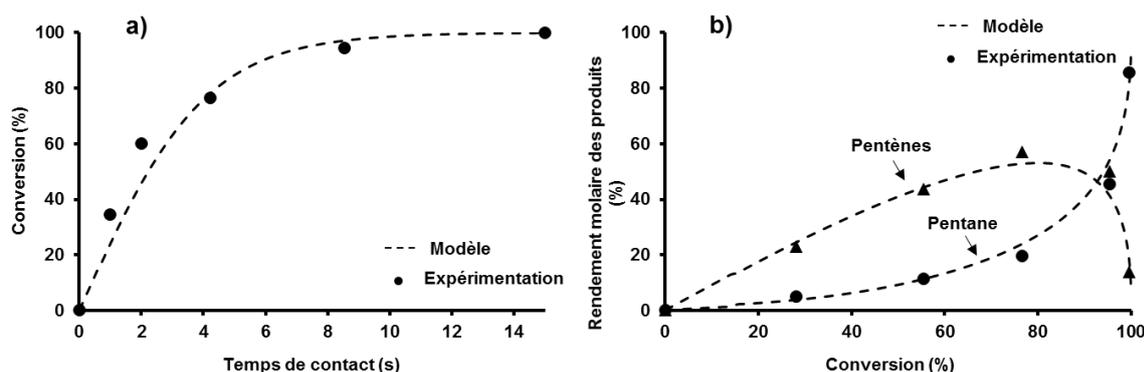


Figure III-14. Transformation du 2MT : comparaison entre les résultats de la modélisation et les données expérimentales a) conversion du 2MT, b) distribution des produits (pentane et pentènes). (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

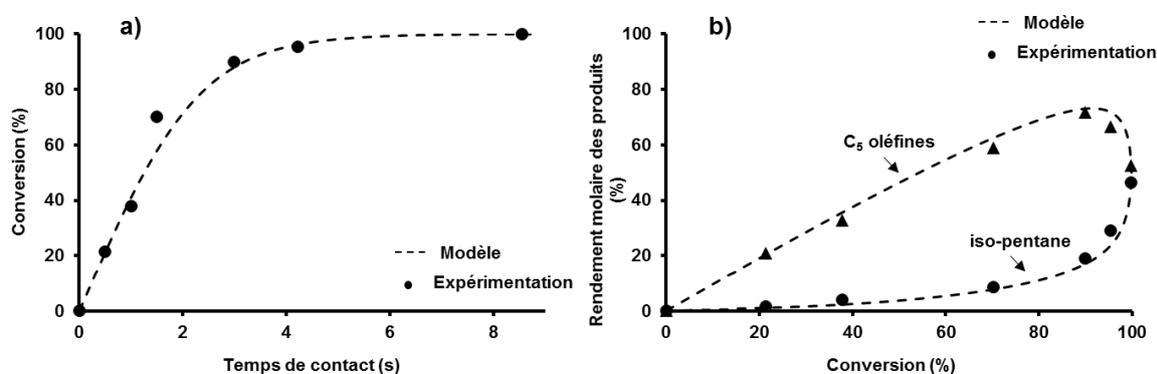


Figure III-15. Transformation du 3MT : comparaison entre les résultats de la modélisation et les données expérimentales a) conversion du 3MT, b) distribution des produits (C₅ oléfines et iso-pentane). (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

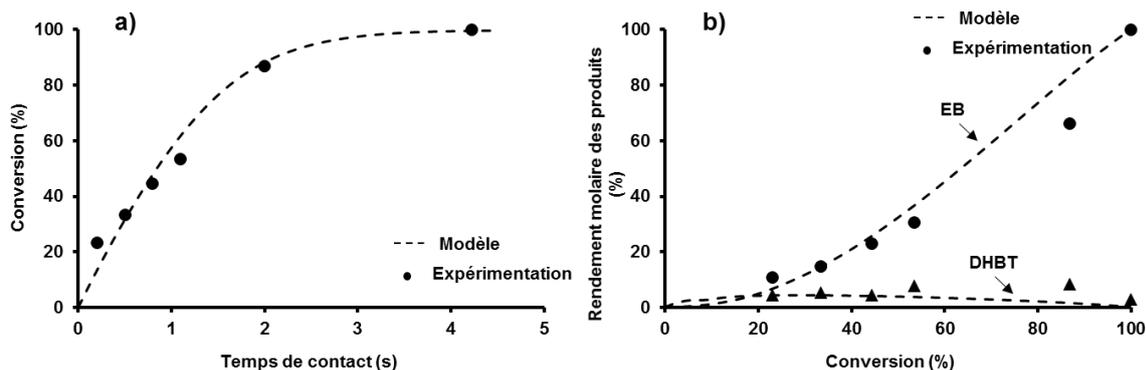


Figure III-16. Transformation du BT : comparaison entre les résultats de la modélisation et les données expérimentales a) conversion du BT, b) distribution des produits (éthylbenzène et dihydrobenzothiophène). ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2/\text{charge} = 360$ NL/L).

III. 3 - Analyse de sensibilité des paramètres

Afin de déterminer le poids de chaque paramètre sur la modélisation, nous avons appliqué une variation de $\pm 5\%$ de chaque paramètre (déterminé précédemment) sur le modèle pour la conversion et la distribution des produits du 3MT. Ainsi, les paramètres considérés sont :

1/ Les constantes de vitesse k_3 et k_4 , qui représentent respectivement la formation des C_5 -oléfines à partir du 3MT et de l'isopentane à partir de ces dernières.

2/ Les constantes (et énergie) d'adsorption des C_5 -oléfines et du 3MT. La constante d'adsorption de l'isopentane (hydrocarbure) a été considérée comme n'ayant aucun impact sur la modélisation.

Ainsi, la constante cinétique k_3 (formation des alcènes) est déterminante à la fois pour la modélisation de la conversion (Figure III-17a) mais aussi sur la formation des C_5 -oléfines et de l'isopentane (Figure III-18a). En revanche, la constante k_4 n'a un impact que sur la distribution des produits (Figure III-18c). Par ailleurs, les énergies d'adsorption du 3MT (Figure III-17b et Figure III-18b) et, dans une moindre mesure, les constantes d'adsorption des C_5 -oléfines (Figure III-17c) présentent aussi un poids sur la modélisation.

En résumé, ayant fixé les paramètres concernant H_2S et H_2 , ce sont les constantes de vitesse des principales réactions (HDS et HYD) et les énergies d'adsorption du réactif et des C_5 -oléfines qui présentent un poids important sur la modélisation. Ces considérations ont aussi été validées pour la transformation du 2MT et du BT (non présentées ici).

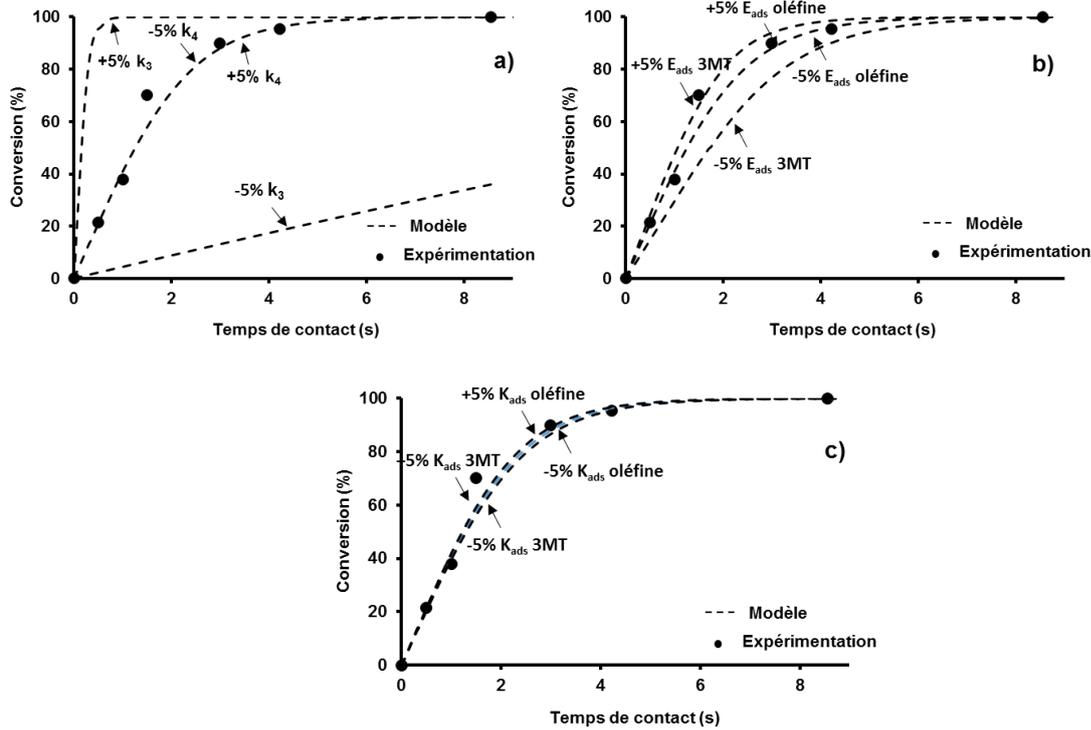


Figure III-17. Analyse de sensibilité des paramètres pour la transformation du 3-méthylthiophène. a) constante de vitesse (k_3 et k_4), b) énergie d'adsorption (E_{ads} du 3MT et oléfine) et c) constante d'adsorption (K_{ads} du 3MT et oléfine). ($T = 250^\circ\text{C}$, $P = 20$ bar, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2/\text{charge} = 360$ NL/L).

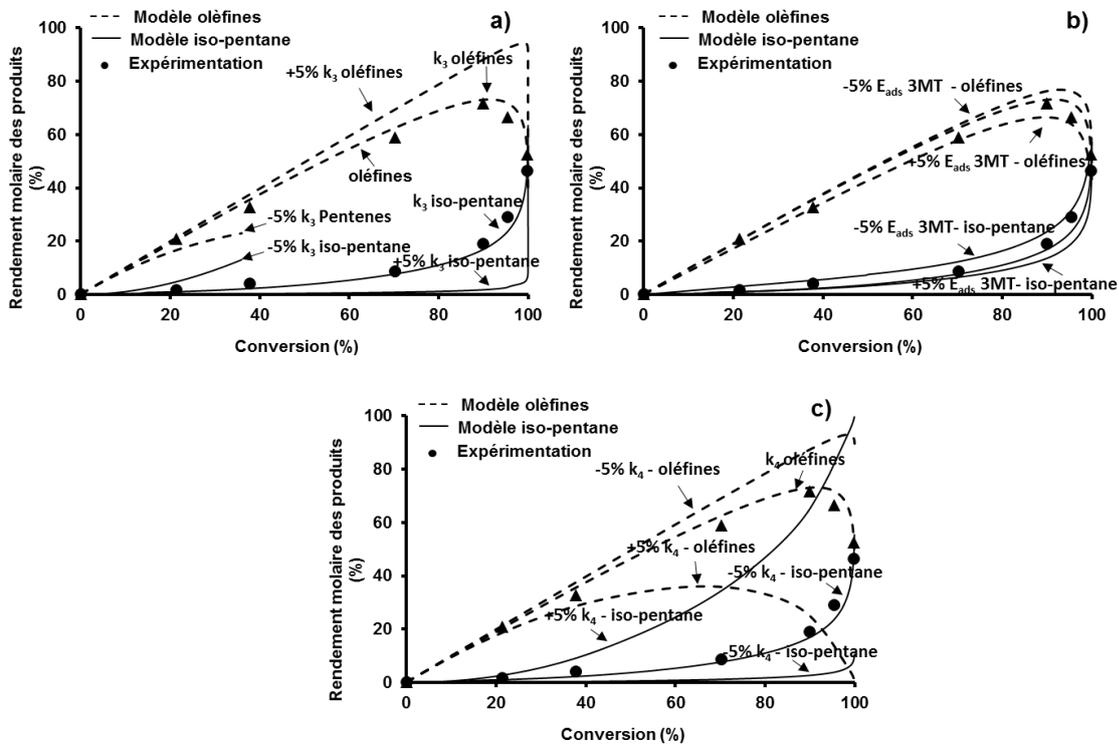


Figure III-18. Analyse de sensibilité des paramètres pour la distribution des produits de la transformation du 3-méthylthiophène. a) constante de vitesse de la réaction d'HDS (k_3), b) énergie d'adsorption (E_{ads} du 3MT), c) constante de vitesse de la réaction d'HYD (k_4). ($T = 250^\circ\text{C}$, $P = 20$ bar, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2/\text{charge} = 360$ NL/L).

III. 4 - Modélisation cinétique des composés soufrés en mélange

La transformation du mélange réactionnel BT et 2MT avec la même quantité de chaque composé (1000 ppmS) a été modélisée en considérant le même modèle que celui pour la modélisation des molécules soufrées seules et en utilisant le même jeu de paramètres déterminé dans ces conditions. L'effet inhibiteur des molécules soufrées est intégré au dénominateur (par le produit de la constante d'adsorption (K_{2MT} ou K_{BT}) et de la pression partielle P_{BT} ou P_{2MT}) comme indiqué ci-dessous pour le calcul de la vitesse de réaction d'HDS du 2MT.

$$r(T, P_{H_2S}, P_{H_2}) = k_1 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \frac{K_{2MT} P_{2MT} \sqrt{K_{H_2S} P_{H_2S}} \sqrt{\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}}}}{\left(1 + K_{2MT} P_{2MT} + K_{BT} P_{BT} + \frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}} + \frac{K_{H_2} P_{H_2} \sqrt{\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}}}}{\sqrt{K_{H_2S} P_{H_2S}}} + \sqrt{K_{H_2S} P_{H_2S}} \sqrt{\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}}} \right)^2} \quad \text{Équation III-16}$$

En tenant compte des mêmes paramètres cinétique (k) et d'adsorption (K) calculés pour la transformation de ces molécules seules, une bonne adéquation des résultats théoriques (courbe) par rapport aux résultats expérimentaux (points expérimentaux) pour le mélange entre le 2MT et le BT est observée. L'effet d'inhibition due à la présence du BT est mis en évidence par le comparatif de conversion théorique du 2MT seul et en mélange avec les mêmes paramètres critiques (Figure III-19a). Par ailleurs, la Figure III-20a confirme le faible effet du 2MT sur la transformation du BT. De plus, il est à noter aussi la bonne adéquation pour les produits de transformation du 2MT (Figure III-19b) ainsi que ceux de transformation du BT (Figure III-20b).

Enfin, la bonne adéquation de la modélisation du mélange réactionnel du 2MT et du BT, avec les mêmes paramètres critiques que les molécules seules valident le modèle unique choisi avec le formalisme de Langmuir-Hinshelwood ainsi que les hypothèses considérées pour l'étude cinétique.

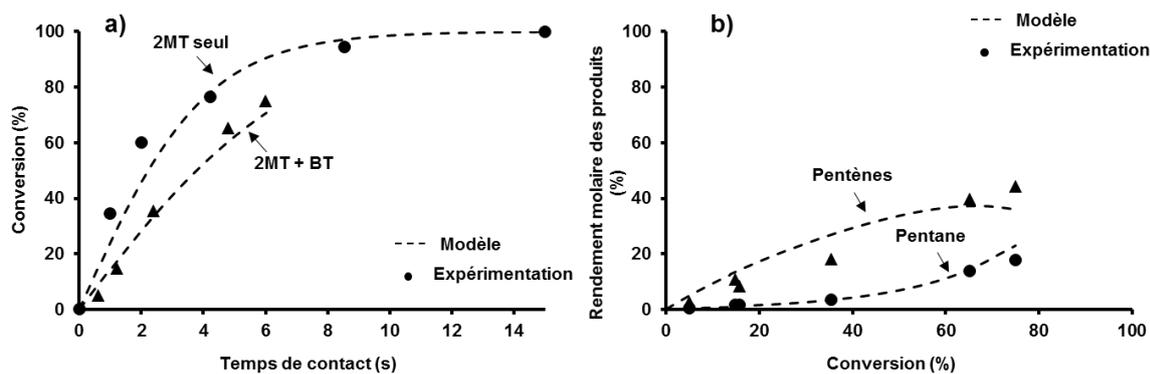


Figure III-19. Transformation du 2MT en présence du BT : comparaison entre les résultats des simulations et les données expérimentales a) conversion du 2MT, b) distribution des produits (pentènes et pentane). (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

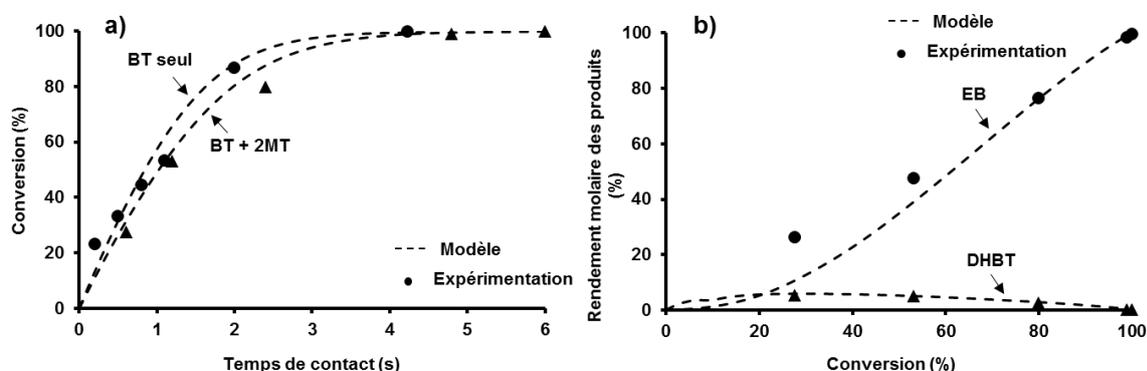


Figure III-20. Transformation du BT en présence du 2MT : comparaison entre les résultats des simulations et les données expérimentales a) conversion du BT, b) distribution des produits (EB et DHBT). (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

IV - DISCUSSION

Peu d'informations sont présentes dans la littérature permettant de comparer la réactivité de différentes molécules soufrées, représentatives de celles contenues dans une essence de FCC, aussi bien seules qu'en mélange. Ceci est pourtant très important pour améliorer la compréhension pour atteindre des faibles teneurs en soufre dans les essences.

Tout d'abord, nous avons constaté qu'il n'y a pas de limitations thermodynamiques pour la transformation du 2MT, du 3MT et du BT dans nos conditions opératoires. Une échelle de réactivité a été établie, à savoir le benzothiophène est plus réactif que les méthylthiophènes (2MT et 3MT). Le même ordre de réactivité a été trouvé par Hatanaka et al. [4,87] pour différentes températures (130 – 170°C) et 13 bar de pression sur CoMo/Al₂O₃. De plus, en considérant les méthylthiophènes, Desikan et al. [88] ont montré que le 3-méthylthiophène est plus réactif que le 2-méthylthiophène. Ceci serait dû à l'étape de rupture de la liaison C-S plus lente, due à la densité électronique sur le carbone en α . Ceci est aussi confirmé par les énergies

d'activation apparente mesurées expérimentalement du benzothiophène qui est plus faible que celle du 3-méthylthiophène et du 2-méthylthiophène. En revanche, Song et. al. [15] propose qualitativement un ordre différent de réactivité où les méthylthiophènes sont plus réactifs que le benzothiophène.

A travers une étude paramétrique couplée à une modélisation cinétique, la réactivité des différentes molécules modèles (2MT, 3MT et BT) a été comparée, les schémas réactionnels établis et/ou confirmés, les constantes de vitesse de chaque étape calculées et les constantes d'adsorption déterminées.

Ainsi, dans les conditions opératoires d'essence de FCC, le schéma réactionnel du 2MT conduit à la formation de pent-1-ène et pent-2-ène (produits primaires) puis par hydrogénation à la formation du n-pentane (produit secondaire). Les produits majoritaires sont les pentènes jusqu'à de fortes conversions puis c'est le produit d'hydrogénation total qui devient majoritaire (Schéma III-7). Ceci est en accord avec des travaux précédents dans les mêmes conditions opératoires [81].

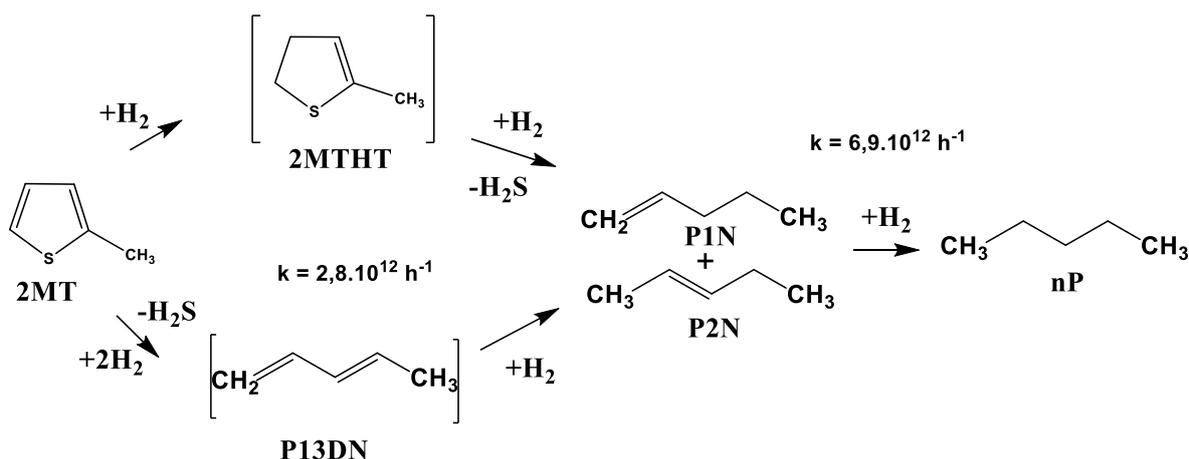


Schéma III-7. Transformation du 2-méthylthiophène. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Le 3-méthylthiophène a un schéma réactionnel similaire. C'est-à-dire que l'on observe la formation des oléfines (2-méthylbut-2-ène, 2-méthylbut-1-ène et 3-méthylbut-1-ène) par la réaction de désulfuration puis la formation du produit d'hydrogénation, l'isopentane (Schéma III-8). Ce schéma réactionnel est en parfait accord avec celui établi par Dos Santos et. al. [78].

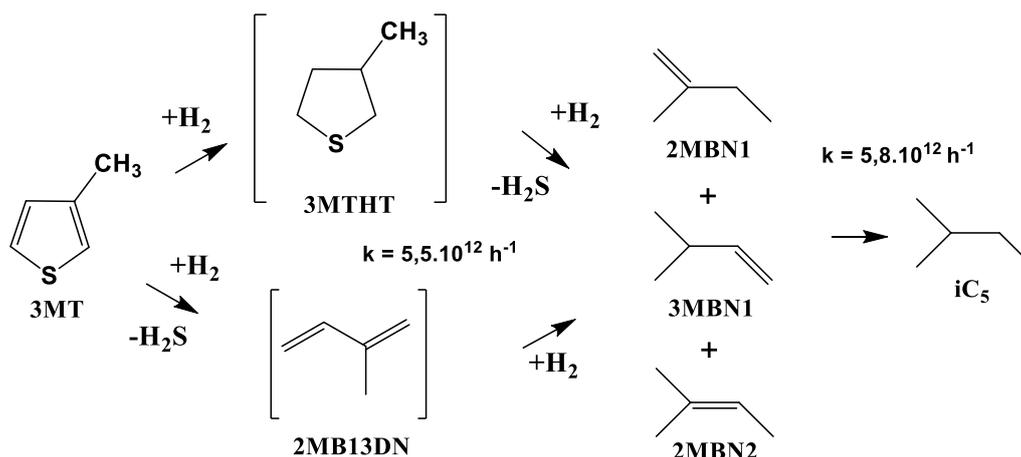


Schéma III-8. Transformation du 3-méthylthiophène. ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2/\text{charge} = 360$ NL/L).

Enfin, le benzothiophène par une réaction d'hydrogénation conduit à la formation du dihydrobenzothiophène (DHBT) et sa désulfuration permet la formation de l'éthylbenzène. On ne peut pas toutefois exclure la formation de ce dernier directement à partir du BT (Schéma III-9). Ces résultats sont en accord avec les travaux de Van Parijs et. al. [84] ($P = 30$ bar and $T = 240\text{-}300^{\circ}\text{C}$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) et Olafadehan et. al. [136] ($P = 30$ bar, $T = 260^{\circ}\text{C}$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

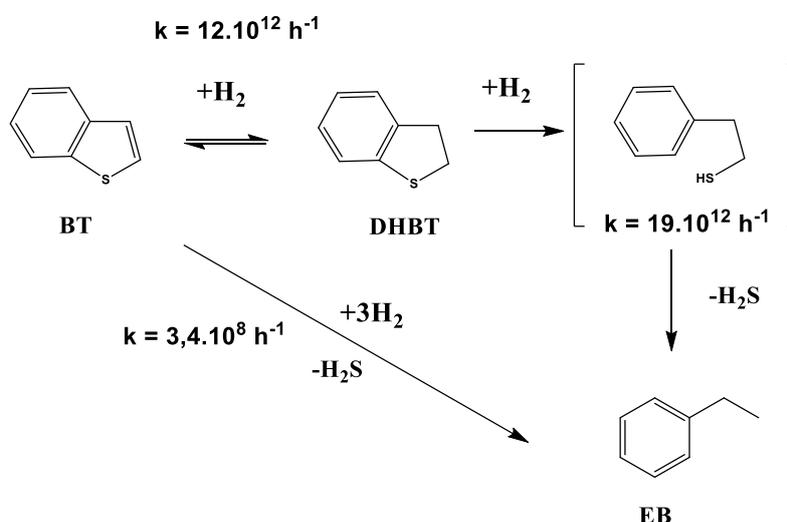


Schéma III-9. Transformation du benzothiophène. ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2/\text{charge} = 360$ NL/L).

Les schémas ont été validés et confirmés par la modélisation cinétique en considérant le formalisme de Langmuir-Hinshelwood, un seul type de site catalytique et la dissociation hétérolytique d' H_2S et d' H_2 comme déjà bien démontré lors de travaux précédents [75,77] et dans la littérature [65,131]. On peut observer que les constantes de vitesse des étapes de désulfuration (formation des oléfines) sont plus faibles que celles de la formation de l'hydrocarbure saturé correspondant pour la transformation du 2MT et du 3MT. Ceci

correspond bien aussi à des énergies d'activation apparente plus faible pour les réactions d'hydrogénation des oléfines que pour les réactions de rupture de liaison C-S. Par ailleurs, la modélisation a permis de confirmer que la formation de l'éthylbenzène directement à partir du BT est la voie minoritaire. En effet, la constante de vitesse est beaucoup plus faible ($k = 3,8E+08 \text{ h}^{-1}$) que celle via la formation du DHBT ($k = 12E+12 \text{ h}^{-1}$)

Par ailleurs, l'ordre de réactivité des trois molécules soufrées modèles a été confirmé à partir des constantes de vitesse des étapes de désulfuration où celle du BT est supérieure à celle du 3MT et du 2MT. De même, la constante d'adsorption du BT est plus importante que celle du 3MT et du 2MT ($K_{BT} = 12,1 \text{ bar}^{-1}$, $K_{3MT} = 10,2 \text{ bar}^{-1}$; $K_{2MT} = 7,1 \text{ bar}^{-1}$) (Schéma III-7, Schéma III-8, Schéma III-9).

Maintenant lorsque ces molécules soufrées (BT et 2MT) sont présentes en mélange, des différences notables sont mises en évidence par rapport à leur transformation séparément. Un effet inhibiteur mutuel entre le BT et le 2MT a bien été mis en évidence puisque ceci se traduit par une baisse de la conversion de ces deux composés, qui est cependant beaucoup plus importante pour le 2MT que pour le BT. Ces phénomènes sont réversibles, ils correspondent par conséquent à des compétitions à l'adsorption entre les molécules soufrées à la surface du catalyseur. Par ailleurs, nous avons bien montré que ceci n'était pas du à la formation d' H_2S lors de leur transformation mais bien aux composés soufrés eux-mêmes non transformés.

L'ordre de réactivité des deux composés soufrés (2MT et BT) reste le même à savoir que le BT est toujours plus réactif que le 2MT. Toutefois la réactivité du 2MT est très impactée par la présence du BT (jusqu'à 65% plus faible). Ceci s'explique très bien à partir de la modélisation cinétique en considérant le même modèle que celui utilisé pour les molécules prises séparément et en utilisant les mêmes jeux de constantes (cinétiques et adsorption). En effet, la constante d'adsorption du BT était plus importante ($K_{ads} = 12,4 \text{ bar}^{-1}$) que celle du 2MT ($7,1 \text{ bar}^{-1}$). La transformation du 2MT se trouve donc impactée par la présence du BT non converti, alors qu'à l'inverse le BT est peu impacté par le 2MT.

V - CONCLUSION

L'ensemble de ces résultats a permis de déterminer une échelle de réactivité des molécules modèles représentatives des composés soufrés dans une essence de FCC. En effet, nous avons pu quantifier la différence de réactivité observée expérimentalement à partir de la modélisation cinétique, en tenant compte du formalisme de Langmuir-Hinshelwood et de la dissociation hétérolytique de l' H_2S et l' H_2 . Ainsi, le benzothiophène est plus réactif que le 3-méthylthiophène et le 2-méthylthiophène, cet ordre est conservé lorsque ces composés sont en mélange. Nous avons proposé et validé par la modélisation les schémas réactionnels pour la transformation du 2-méthylthiophène, du 3-méthylthiophène et du benzothiophène.

Un effet inhibiteur mutuel entre les composés soufrés a été mis en évidence à partir des expériences réalisées entre le 2-méthylthiophène et le benzothiophène en mélange. En

revanche, l'effet du BT sur la transformation du 2MT est beaucoup plus élevé que celui du 2MT sur la transformation du BT. Ces résultats ont été confirmés par la modélisation cinétique où la constante d'adsorption du BT calculée est 40% plus élevée que celle du 2MT, ce qui explique que le BT est plus fortement adsorbé sur les sites catalytiques. Ceci se traduit par une inhibition plus forte du BT sur la transformation du 2MT que le 2MT sur la transformation du BT. Ceci nous a permis aussi d'identifier le type de famille de composés soufrés qui peuvent impacter les charges pour atteindre les faibles teneurs en soufre (10 ppmS) imposées par les législateurs.

Enfin, à partir d'un modèle cinétique unique, l'ensemble des résultats de transformation des molécules seules et en mélange ont été validés démontrant que les phénomènes d'inhibition entre molécules soufrées sont dus à des compétitions à l'adsorption à la surface du catalyseur.

**CHAPITRE IV : TRANSFORMATION DES
COMPOSES OLEFINIQUES SEULS ET EN
MELANGE AVEC LES COMPOSES SOUFRES**

Dans ce chapitre, la transformation de différentes oléfines, représentatives de celles contenues dans les essences de FCC a été étudiée. Nous avons choisi des oléfines à 6 atomes de carbone qui sont celles présentes en quantité les plus importantes dans les coupes essences de FCC. Les différentes oléfines sont l'hex-1-ène (hex-1), le 4-méthylpent-1-ène (4MP1N), le 3,3-diméthylbut-1-ène (33DMB1N) et le 2,3-diméthylbut-2-ène (23DMB2N).

Ainsi, à travers la transformation de ces différentes oléfines, il est possible de mettre en évidence l'influence de la position de la double liaison (23DMB2N et 4MP1N) et de l'isomérisation structurale de la chaîne carbonée (4MP1N et 33DMB1N) par rapport à l'hex-1-ène.

Après une étude thermodynamique de ces différentes molécules dans les conditions opératoires des essences de FCC, la transformation de celles-ci a été évaluée dans un premier temps séparément afin d'établir une échelle de réactivité entre elles. Elles ont été comparées selon leurs propriétés hydrogénantes et isomérisantes.

De manière à reconstituer une charge synthétique de FCC, la transformation de ces oléfines a ensuite été examinée en présence de molécules soufrées (3-méthylthiophène et benzothiophène) afin de bien mettre en évidence les effets mutuels de compétition à l'adsorption entre les composés soufrés et oléfiniques.

Enfin, la modélisation cinétique des molécules seules puis en mélange avec les composés soufrés a permis de valider les schémas réactionnels et de déterminer les constantes de vitesse et d'adsorption et d'expliquer les effets de compétition à l'adsorption à la surface du catalyseur.

I - TRANSFORMATION DES COMPOSES OLEFINIQUES SEULS

I. 1 - Thermodynamique

La charge modèle permettant d'étudier la transformation des oléfines seules est constituée de 10%pds d'oléfine diluée dans le n-heptane et de 1000 ppmS sous forme d'H₂S. En tenant compte de la pression totale du système de 20 bar et de l'excès d'hydrogène par rapport à la charge modèle oléfinique (H₂/charge = 360 NL/L), la thermodynamique des réactions a été calculée pour la formation de tous les produits de transformation des oléfines en considérant chaque réaction comme indépendante. Les réactions d'isomérisation et d'hydrogénation ont été considérées.

I. 1. 1 - Transformation du 4-méthylpent-1-ène

Pour la transformation du 4-méthylpent-1-ène (4MP1N), les réactions pour la formation des produits d'hydrogénation et d'isomérisation sont reportées Schéma IV-1 et Schéma IV-2, respectivement. Les principaux produits d'hydrogénation sont le 2-méthylpentane (2MP) et 3-méthylpentane (3MP). Les produits d'isomérisation sont le cis/trans 4-méthylpent-2-ène

(cis/trans 4MP2N), le 2-méthylpent-2-ène (2MP2N), le 2-méthylpent-1-ène (2MP1N) et le cis/trans 3-méthylpent-2-ène (cis/trans 3MP2N).

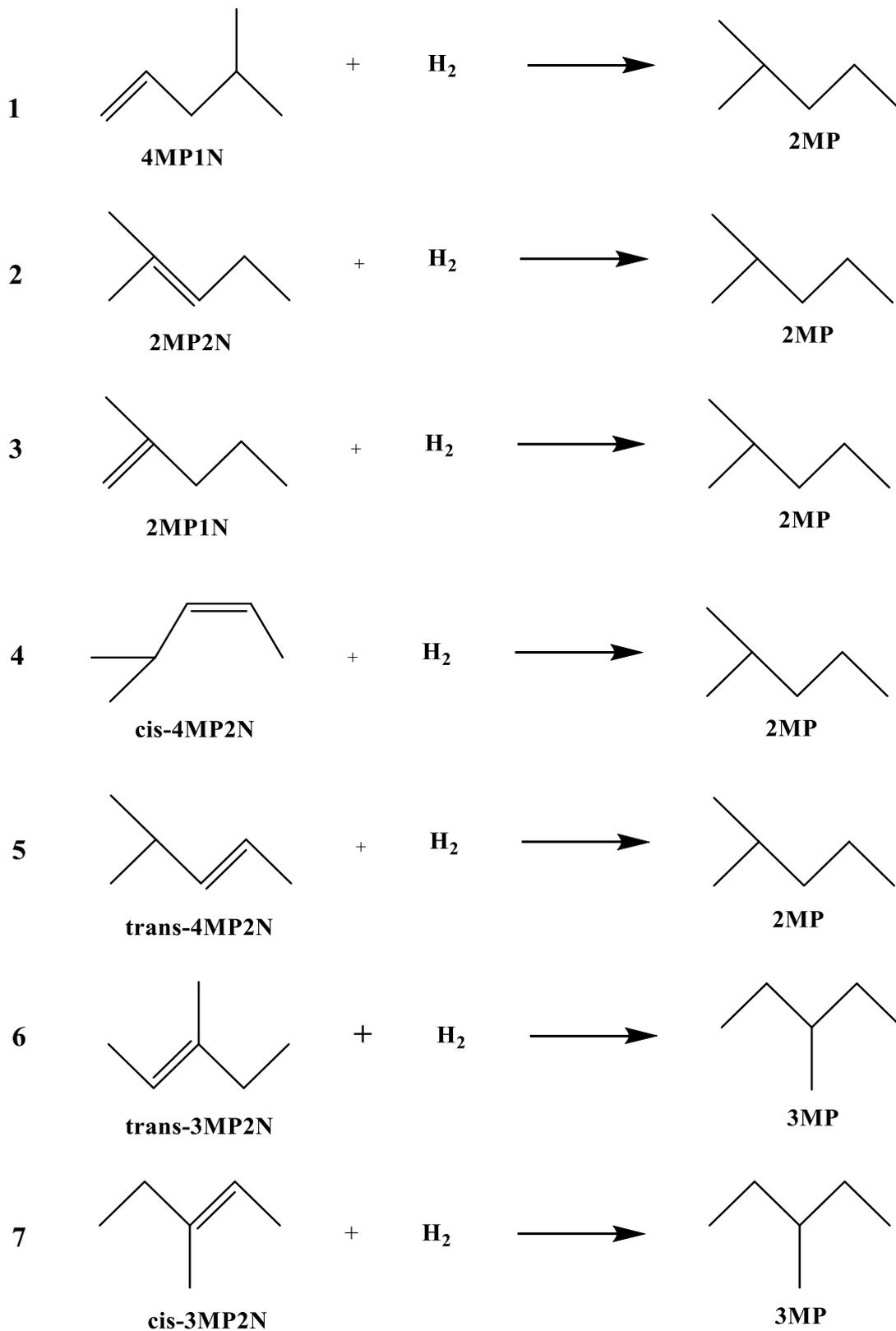


Schéma IV-1. Réactions d'hydrogénation du 4-méthylpent-1-ène.

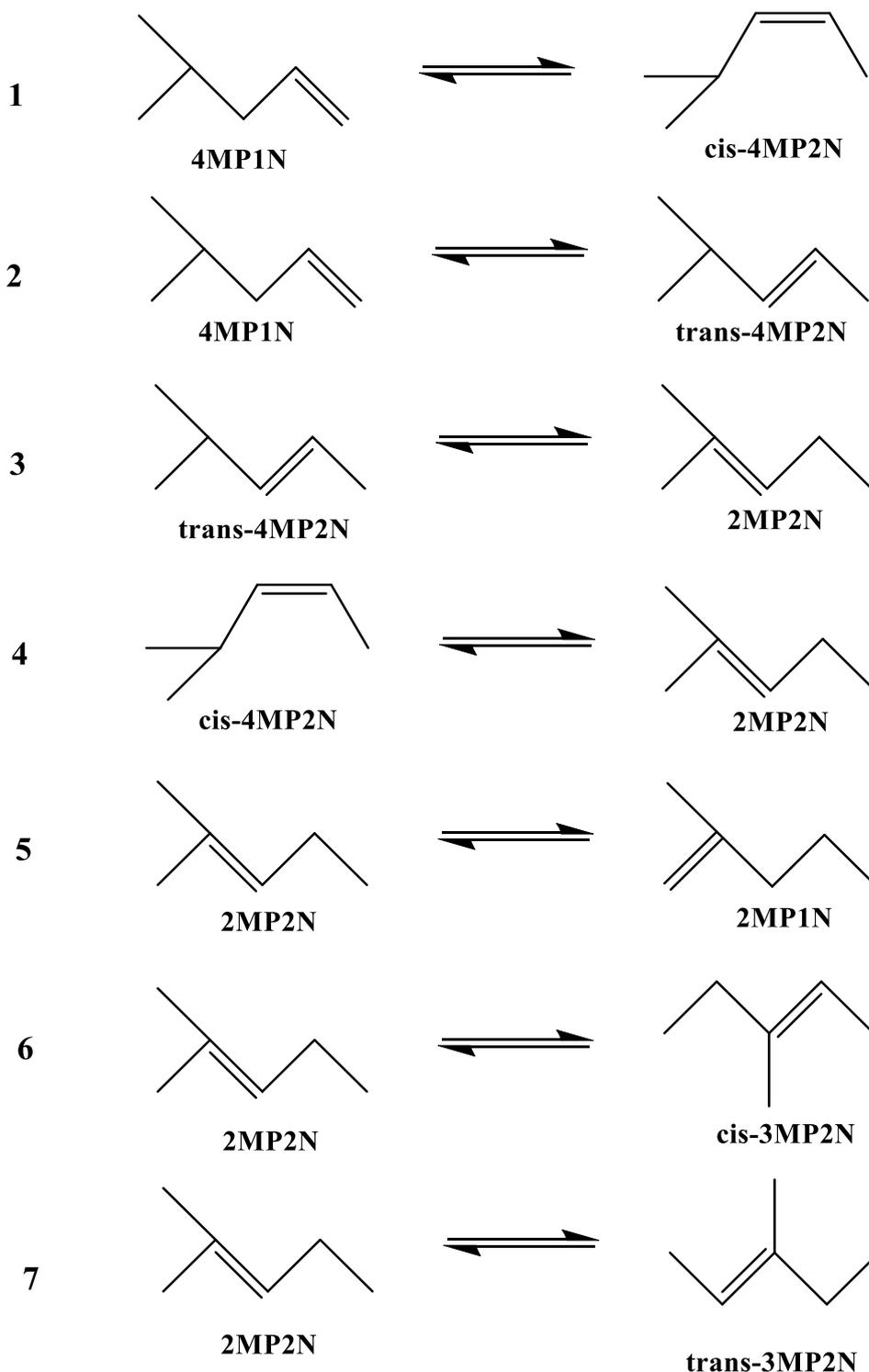


Schéma IV-2. Réactions d'isomérisation du 4-méthylpent-1-ène.

A titre d'exemple, la stœchiométrie de réaction pour le calcul de la constante d'équilibre d'hydrogénation (HYD) du 4MP1N en 2MP est décrit Schéma IV-3. De la même manière que pour les composés soufrés, nous avons considéré la variation du nombre de moles en tenant

compte du nombre de moles du solvant par mole du réactif (n_1) et le nombre de moles d' H_2 en excès par mole du réactif (n_2).

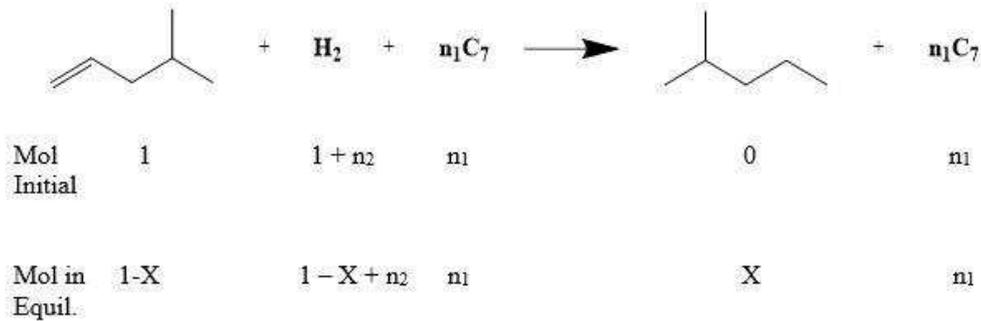


Schéma IV-3. Transformation du 4MP1N pour la formation du 2MP.

Le nombre total de moles à l'équilibre pour la réaction d'HYD est donné par l'équation : $n_{total} = n_1 + n_2 + 2 - X$. En considérant la concentration en oléfine (10 %pds) et le rapport H_2 /charge = 360 NL/L, les paramètres n_1 et n_2 sont, respectivement, égaux à 9 et 3599 moles. De la même manière que présenté Chapitre III pour les composés soufrés, l'énergie libre de Gibbs (ΔG) à 20 bar est déterminée par l'Équation IV-1 et la relation entre la constante d'équilibre à 20 bar et le taux d'avancement théorique par l'Équation IV-2.

$$\Delta Gr_{1bar,T}(1) - \sum_{i=1}^4 \Delta G_i = \Delta Gr_{1bar,T}(1) - RT \int_1^{20} \frac{dP}{P} = \Delta Gr_{1bar,T}(1) - RT \ln(20) \quad \text{Équation IV-1}$$

$$K_{(P_i)}(T) = e^{-\frac{\Delta G(T)}{RT}} = \prod_i \left(\frac{P_i}{P_{tot}} \right)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{n_i}{n_{tot}} \right)^{v_i} = \frac{X}{(1-X)(1-X+n_2)} (n_1 + n_2 + 2 - X) \quad \text{Équation IV-2}$$

Avec P_i la pression partielle du composé i , X le taux d'avancement à l'équilibre, v_i le coefficient stœchiométrique du composé i , $K_p(T)$ la constante d'équilibre en fonction de la température et ΔG l'énergie libre de Gibbs à la température T .

La réaction d'isomérisation (ISOM), en tenant compte de la transformation du 4MP1N en trans-4MP2N (réaction 2 du Schéma IV-2) est reportée Schéma IV-4, le nombre total de moles est donné par l'équation suivante : $n_{total} = n_1 + n_2 + 1$.

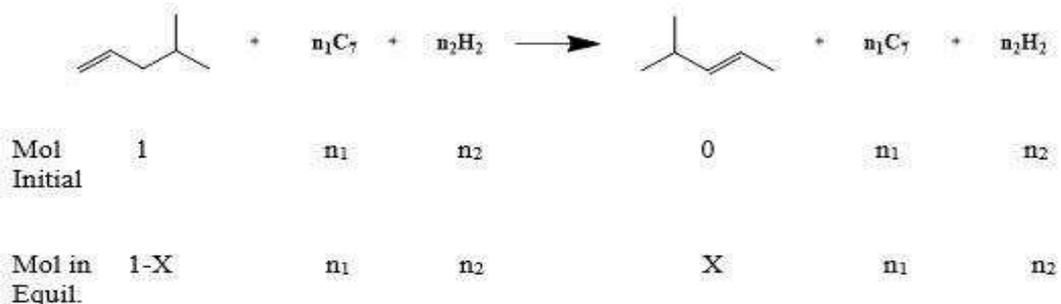


Schéma IV-4. Transformation du 4MP1N en trans-4MP2N.

Pour la réaction d'isomérisation, la somme des coefficients stœchiométriques est égale à zéro, ce qui fait que n_1 et n_2 sont nuls. Le taux d'avancement à l'équilibre est donc calculé à partir de l'Équation IV-3.

$$K_{(P_1)}(T) = e^{-\frac{\Delta G(T)}{RT}} = \prod_i \left(\frac{P_i}{P_{tot}} \right)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{n_i}{n_{tot}} \right)^{v_i} = \frac{X}{(1-X)} \quad \text{Équation IV-3}$$

Les valeurs à l'équilibre thermodynamique en considérant les réactions indépendantes, à partir des données obtenues dans la littérature [147] et à l'aide du logiciel HSC Chemistry 5[®], pour la formation du 2MP et 3MP à partir des différents produits d'isomérisation sont reportées Tableau IV-1 et Tableau IV-2, respectivement.

2MP à partir de :	4MP1N		t-4MP2N		c-4MP2N		2MP2N		2MP1N	
	n_1	$n_1 = 0$	n_1	$n_1 = 0$	n_1	$n_1 = 0$	n_1	$n_1 = 0$	n_1	$n_1 = 0$
	n_2	$n_2 = 0$	n_2	$n_2 = 0$	n_2	$n_2 = 0$	n_2	$n_2 = 0$	n_2	$n_2 = 0$
T (°C)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
150	1	0,999	1	0,999	1	0,999	1	0,999	1	0,999
200	1	0,997	1	0,999	1	0,999	1	0,996	1	0,998
250	1	0,997	1	0,996	1	0,997	1	0,987	1	0,993
300	1	0,996	1	0,987	1	0,99	1	0,963	1	0,975
350	1	0,989	1	0,965	1	0,972	1	0,902	1	0,938

Tableau IV-1. Transformation du 4MP1N. Taux d'avancement pour la formation du 2MP (produit d'hydrogénation). (P = 20 bar).

Produits	t-3MP2N		c-3MP2N	
	n_1, n_2	$n_1 = 0$ $n_2 = 0$	n_1, n_2	$n_1 = 0$ $n_2 = 0$
T (°C)	X	X	X	X
150	1	0,999	1	0,999
200	1	0,995	1	0,996
250	1	0,981	0,999	0,986
300	0,997	0,945	0,998	0,959
350	0,981	0,861	0,989	0,896

Tableau IV-2. Transformation du 4MP1N. Taux d'avancement pour la formation du 3MP (produit d'hydrogénation). (P = 20 bar).

Il est à noter qu'une augmentation de la température défavorise légèrement la formation du 2MP et du 3MP à partir de tous les produits d'isomérisation. Dans nos conditions opératoires ($T = 250^{\circ}\text{C}$), la réaction est totale pour la formation des produits d'hydrogénation. Ainsi pour une température de 250°C , par exemple, le taux d'avancement maximal du 4MP1N en 2MP est de 99,7% et du 3MP à partir du t-3MP2N de 98,1%.

De la même manière, et en utilisant l'Équation IV-3, nous avons calculé le taux d'avancement théorique pour toutes les réactions d'isomérisation de position et squelettale (Tableau IV-3 et Tableau IV-4 respectivement).

Produits	c-4MP2N	t-4MP2N	2MP2N à	2MP2N à	2MP1N
			partir du	partir du	
			t-4MP2N	c-4MP2N	
T ($^{\circ}\text{C}$)	n_1, n_2				
	X	X	X	X	X
150	0,897	0,951	0,941	0,973	0,164
200	0,889	0,940	0,925	0,960	0,203
250	0,884	0,930	0,891	0,946	0,241
300	0,880	0,922	0,890	0,930	0,276
350	0,877	0,915	0,875	0,914	0,310

Tableau IV-3. Transformation du 4MP1N. Taux d'avancement pour la formation des produits d'isomérisation de position de la double liaison. ($P = 20\text{bar}$).

Produits	c-3MP2N	t-3MP2N
	n_1, n_2	n_1, n_2
T ($^{\circ}\text{C}$)	X	X
150	0,208	0,340
200	0,233	0,366
250	0,254	0,387
300	0,271	0,404
350	0,286	0,418

Tableau IV-4. Transformation du 4MP1N. Taux d'avancement pour la formation des produits d'isomérisation de position du groupement méthyl. ($P = 20\text{bar}$).

Pour les réactions d'isomérisation du 4MP1N, il n'y a pas de limitations thermodynamiques dans toute la gamme de températures considérées pour les produits d'isomérisation de la double liaison (Tableau IV-3). Seule la formation du c-3MP2N et t-3MP2N est très défavorisée, avec un taux d'avancement théorique maximal de 25,4 et 38,7%, respectivement. De plus, la formation de tous les produits d'isomérisation de position du groupement méthyl est aussi défavorisée par l'augmentation de la température (Tableau IV-4).

I. 1. 2 - Transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène

Pour la transformation du 33DMB1N, nous avons considéré indépendamment la formation des produits d'hydrogénation, le 2,2-diméthylbutane (22DMB) (réaction 1) et le 2,3-diméthylbutane (23DMB) (réaction 4). Pour les réactions d'isomérisation, la formation du 2,3-diméthylbut-2-ène (23DMB2N) (réaction 2) et du 2,3-diméthylbut-1-ène (23DMB1N) (réaction 3) a été considérée (Schéma IV-5).

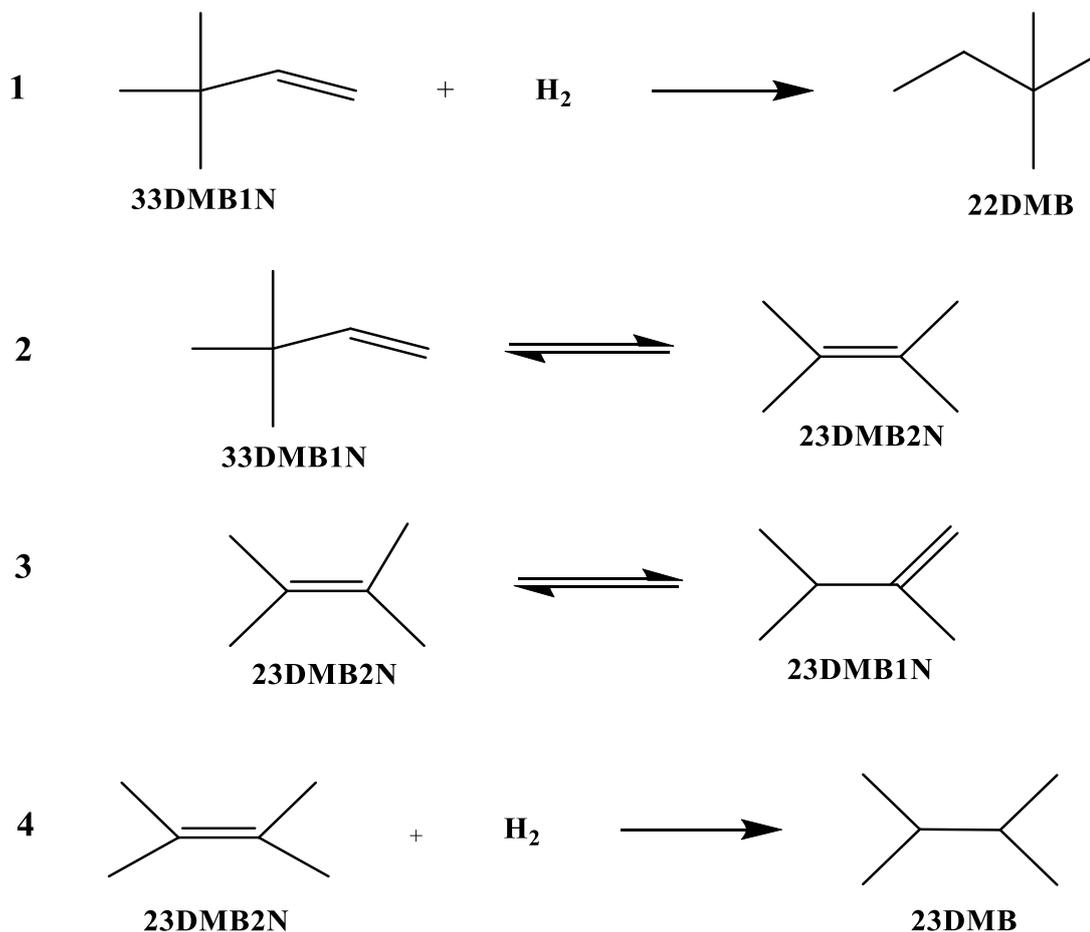


Schéma IV-5. Réactions considérées pour la transformation du 33DMB1N.

A partir des réactions indépendantes reportées Schéma IV-5 et les Équation IV-2 et Équation IV-3 pour les réactions d'isomérisation et hydrogénation, respectivement, le taux d'avancement pour chaque réaction de transformation du 33DMB1N a été calculé (Tableau IV-5).

Produits	22DMB		23DMB		23DMB2N	23DMB1N
	n_1, n_2	$n_1 = 0$ $n_2 = 0$	n_1, n_2	$n_1 = 0$ $n_2 = 0$	n_1, n_2	n_1, n_2
T (°C)	X	X	X	X	X	X
150	1	0,999	1	1	1	0,338
200	1	0,999	1	1	1	0,382
250	1	0,999	1	0,997	1	0,423
300	1	0,997	1	0,990	1	0,461
350	0,999	0,992	1	0,972	0,99	0,496

Tableau IV-5. Transformation du 33DMB1N. Taux d'avancement pour les réactions d'hydrogénation et isomérisation. (P = 20 bar).

La réaction d'isomérisation du 23DMB2N en 23DMB1N (réaction 3) est favorisée par l'augmentation de la température, contrairement aux réactions d'hydrogénation : formation du 22DMB (réaction 1) et du 23DMB (réaction 4) qui est légèrement défavorisée. De plus, la valeur théorique obtenue pour la réaction d'isomérisation du 23DMB2N en 23DMB1N est légèrement différente des données expérimentales des travaux précédents [139-141]. En effet, la proportion entre ces deux isomères est de 70/30 expérimentalement, contrairement aux données déterminées théoriquement où le rapport de 58/42 est atteint.

I. 1. 3 - Transformation du hex-1-ène

De la même manière, nous avons étudié la thermodynamique des réactions de transformation de l'hex-1-ène en considérant les réactions indépendantes d'isomérisation et d'hydrogénation (Schéma IV-6). Les produits d'isomérisation sont le cis et trans-hex-2-ène (réaction 1 et 2) et le cis et trans-hex-3-ène (réaction 3 et 4) qui sont des isomères de position formés à partir de l'hex-1-ène (Schéma IV-6).

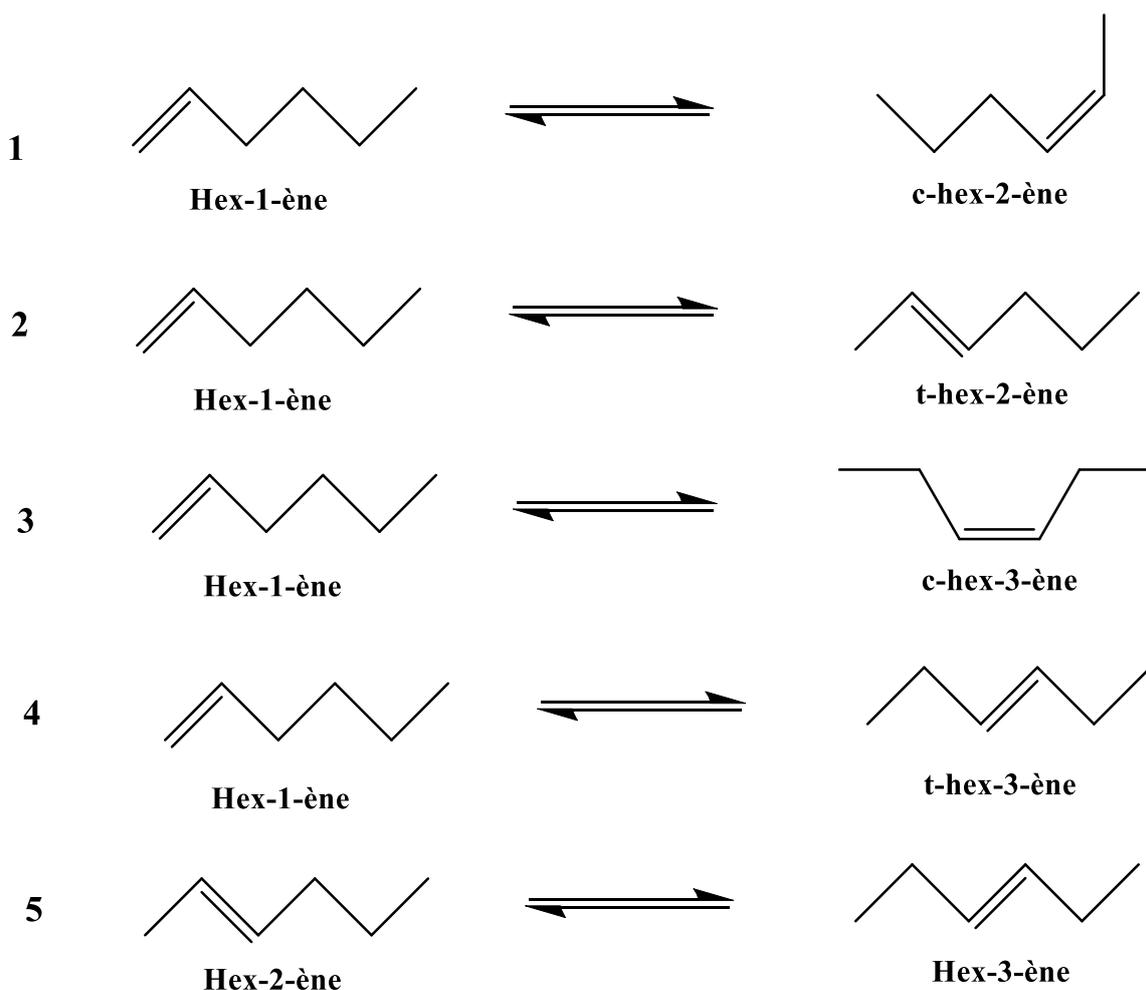


Schéma IV-6. Réactions d'isomérisation considérées pour la transformation de l'hex-1-ène.

La formation des produits d'isomérisation de l'hex-1-ène est défavorisée par l'augmentation de la température (Tableau IV-6). De plus, dans nos conditions opératoires ($T = 250^{\circ}\text{C}$), la formation du c-hex-2-ène et du t-hex-3-ène à partir de l'hex-1-ène est thermodynamiquement proche avec un taux d'avancement maximal de 83,9 et 82%, respectivement. De plus, la formation de l'hex-2-ène à partir de l'hex-3-ène (réaction 5) est très défavorisée par rapport à la formation de la même molécule à partir de l'hex-1-ène (31,8% au lieu de 84%).

Le produit d'hydrogénation de la transformation de l'hex-1-ène est le n-heptane qui peut être formé par l'hydrogénation directe de l'hex-1-ène (réaction 1 - Schéma IV-7) ou par l'hydrogénation des produits d'isomérisation (Schéma IV-7), c'est-à-dire à partir du cis et trans-hex-2-ène (réactions 2 et 3) et à partir du cis et trans-hex-3-ène (réactions 4 et 5).

Produits	Hex-3-ène à partir du hex-2-ène				
	c-hex-2-ène	t-hex-2-ène	c-hex-3-ène	t-hex-3-ène	
	n_1, n_2	n_1, n_2	n_1, n_2	n_1, n_2	n_1, n_2
T (°C)	X	X	X	X	X
150	0,889	0,947	0,791	0,896	0,322
200	0,864	0,926	0,749	0,859	0,320
250	0,839	0,904	0,709	0,820	0,318
300	0,816	0,881	0,672	0,783	0,317
350	0,794	0,858	0,639	0,748	0,315

Tableau IV-6. Transformation de l'hex-1-ène. Taux d'avancement pour les réactions d'hydrogénation et isomérisation. (P = 20 bar).

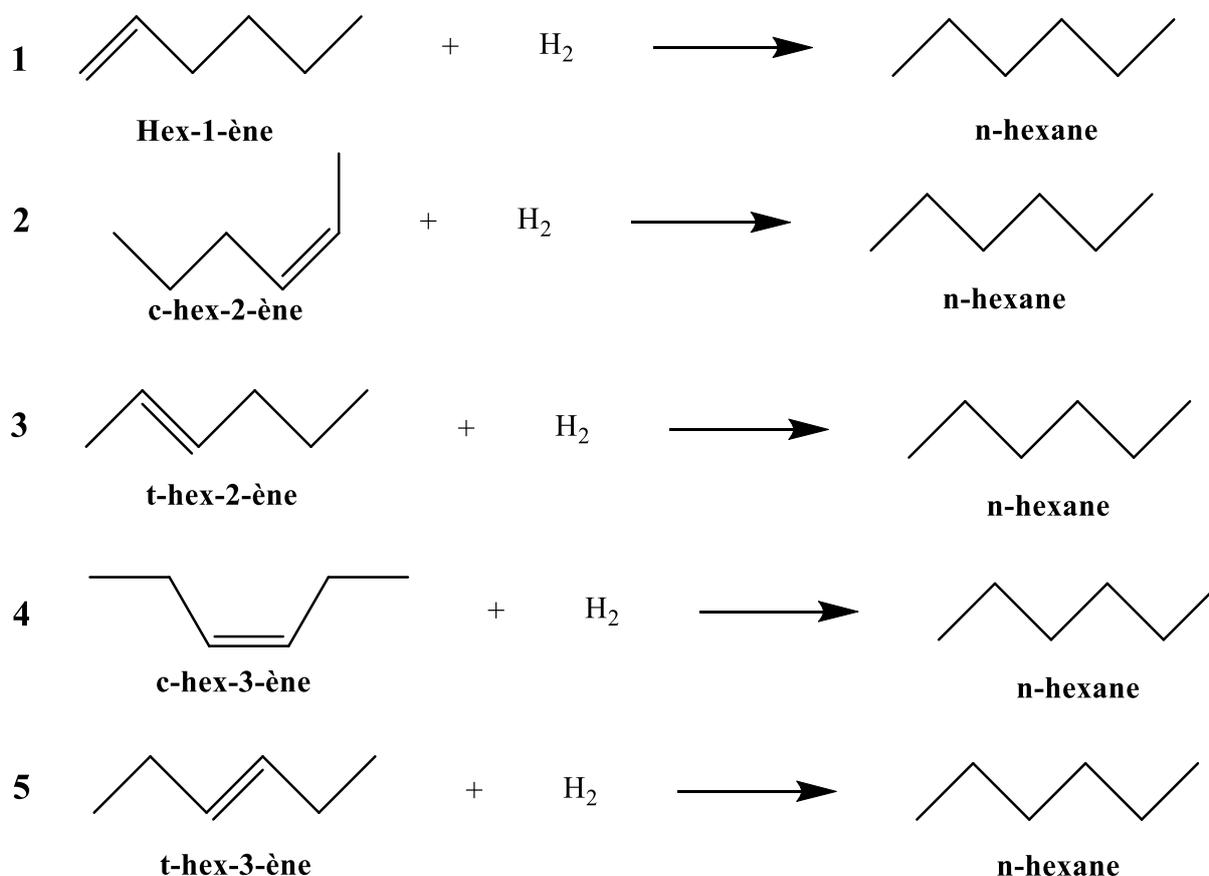


Schéma IV-7. Réactions d'hydrogénation considérées pour la transformation de l'hex-1-ène.

Quelle que soit la réaction considérée, le taux d'avancement est pratiquement total. Il n'y a, par conséquent, aucune limitation thermodynamique. Il faut toutefois signaler que le taux d'avancement diminue légèrement avec l'augmentation de la température (Tableau IV-7).

n-hexane à partir de :	Hex-1-ène		c-hex-2-ène		t-hex-2-ène		c-hex-3-ène		t-hex-3-ène	
	n ₁	n ₁ = 0								
	n ₂	n ₂ = 0								
T (°C)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
150	1	0,999	1	0,999	1	0,999	1	0,999	1	0,999
200	1	0,999	1	0,999	1	0,999	1	0,999	1	0,999
250	1	0,998	1	0,997	1	0,996	1	0,998	1	0,997
300	1	0,995	1	0,991	1	0,988	1	0,994	1	0,991
350	1	0,987	1	0,975	1	0,968	1	0,983	1	0,978

Tableau IV-7. Transformation de l'hex-1-ène. Taux d'avancement pour la formation du n-heptane à partir des différents isomères. (P = 20 bar)

I. 2 - Étude paramétrique

La transformation des quatre oléfines, c'est-à-dire l'hex-1-ène, le 4-méthylpent-1-ène (4MP1N), le 3,3-diméthylbut-1-ène (33DMB1N) et le 2,3-diméthylbut-2-ène (23DMB2N) a été comparée dans les conditions d'HDS des essences de FCC (250°C, P = 20 bar de pression totale, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L). La charge est composée de 10 %pds d'oléfine dans le n-heptane et de 1000 ppmS sous forme d'H₂S gazeux. La présence d'H₂S permet d'éviter la désactivation du catalyseur et représente la quantité de composés soufrés dans une charge de FCC.

I. 2. 1 - Effet du temps de contact

Afin d'obtenir une large gamme de conversions (entre 0 et 100%), le temps de contact a été adapté en modifiant le débit de pompe et le débit d'hydrogène (en gardant le rapport H₂/charge de 360 NL/L constant) de la même manière que pour les composés soufrés (Chapitre III). La masse de catalyseur utilisée a été variée de 30 à 300 mg, selon la réactivité de l'oléfine.

On constate une augmentation linéaire de la conversion en fonction du temps de contact, quelle que soit l'oléfine (Figure IV-1). Toutefois, des différences importantes sont constatées. En effet, l'hex-1-ène est plus réactif que le 4-méthylpent-1-ène, le 3,3-diméthylbut-1-ène et le

2,3-diméthylbut-2-ène. Par exemple, pour un temps de contact donné de 2 s, la conversion de l'hex-1-ène est de 85%, pour le 4MP1N de 65%, pour le 33DMB1N de 15% et enfin pour le 23DMB2N de 5%.

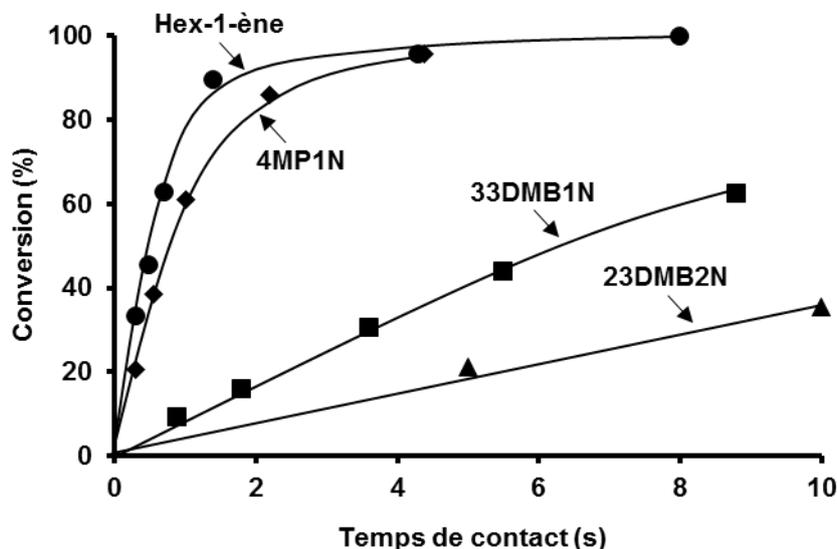


Figure IV-1. Transformation des oléfines en fonction du temps de contact. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Si l'on regarde plus précisément les produits de transformation des différentes oléfines, deux familles de produits sont observées : les produits d'isomérisation (de double liaison et structurale) et d'hydrogénation.

La transformation de l'hex-1-ène conduit à la formation du cis et trans- hex-3-ène et du cis et trans-hex-2-ène (Tableau IV-8) comme produits primaires à partir d'une isomérisation directe de la double liaison du réactif. Le n-hexane est formé par l'hydrogénation directe des différents alcènes et apparaît comme un produit secondaire (Figure IV-2a). De plus, il faut noter que les oléfines sont toujours les produits majoritaires.

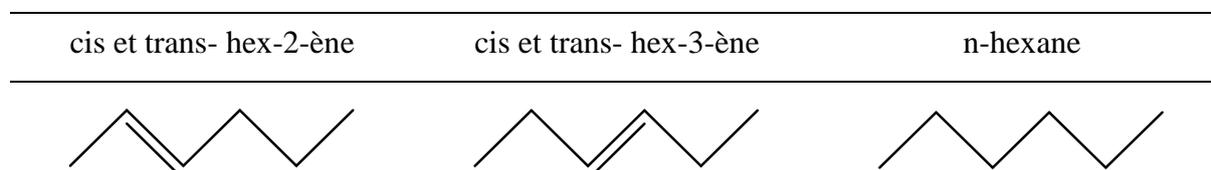


Tableau IV-8. Produits de transformation de l'hex-1-ène. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Pour la transformation du 4MP1N, l'ensemble des produits de réaction est reporté Tableau IV-9. Le cis et trans-4-méthylpent-2-ène (4MP2N) (produit d'isomérisation de la double liaison) sont majoritaires jusqu'à pratiquement une conversion totale et apparaissent comme des produits primaires de réaction (Figure IV-2b). Les 2-méthylbut-2-ène (2MB2N) et

2-méthylbut-1-ène (2MB1N) sont formés en faible quantité jusqu'à des conversions d'environ 60% puis leur rendement augmente fortement pour des conversions plus importantes. Ce sont aussi des produits secondaires de réaction. Enfin, le 2-méthylpentane (2MP) (produit d'hydrogénation) apparaît comme un produit primaire et est formé en quantité légèrement plus faible que les cis et trans-4MP2N comme produits secondaires.

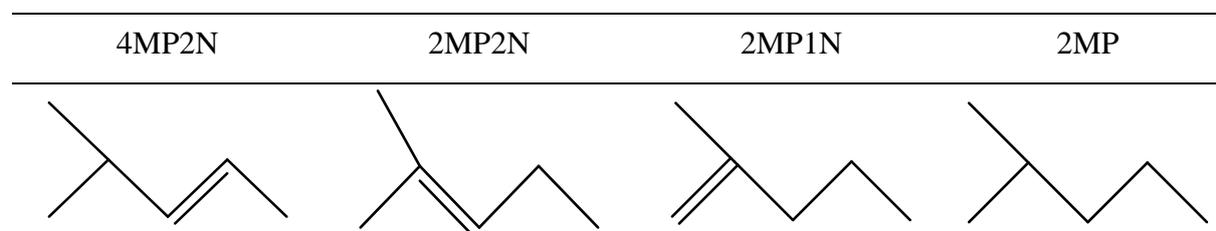


Tableau IV-9. Produits de transformation du 4MP1N. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

La transformation du 33DMB1N (Figure IV-2c) conduit à la formation du 2,2-diméthylbutane (22DMB) (produit d'hydrogénation et primaire). Les produits d'isomérisation (2,3-diméthylbut-2-ène et 2,3-diméthylbut-1-ène) apparaissent comme des produits secondaires. Le 2,3-diméthylbutane (23DMB) est observé en faible quantité, résultat de l'hydrogénation du 23DMB2N et du 23DMB1N (Tableau IV-10).

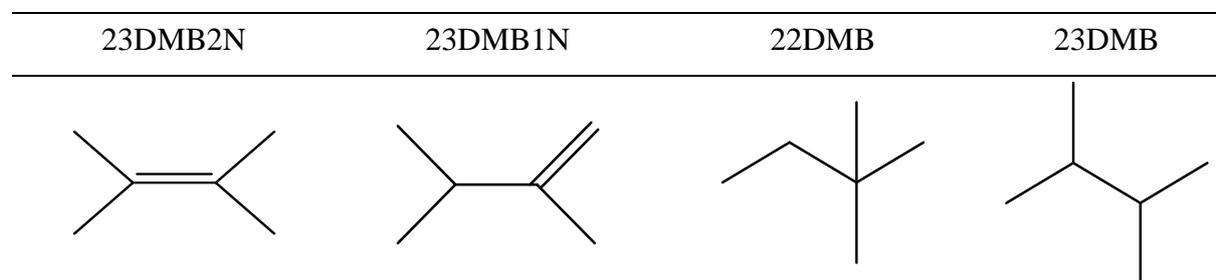


Tableau IV-10. Produits de transformation du 33DMB1N. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Enfin, le 2,3-diméthylbutane (23DMB) est toujours le produit majoritaire de la transformation du 23DMB2N (Figure IV-2d). Un rapide équilibre thermodynamique entre le 23DMB2N et le 23DMB1N est atteint. Cette étape est tellement rapide que l'activité isomérisante n'a pas pu être mesurée. L'ensemble de ces deux produits (23DMB2N + 23DMB1N) a donc été considéré comme le réactif.

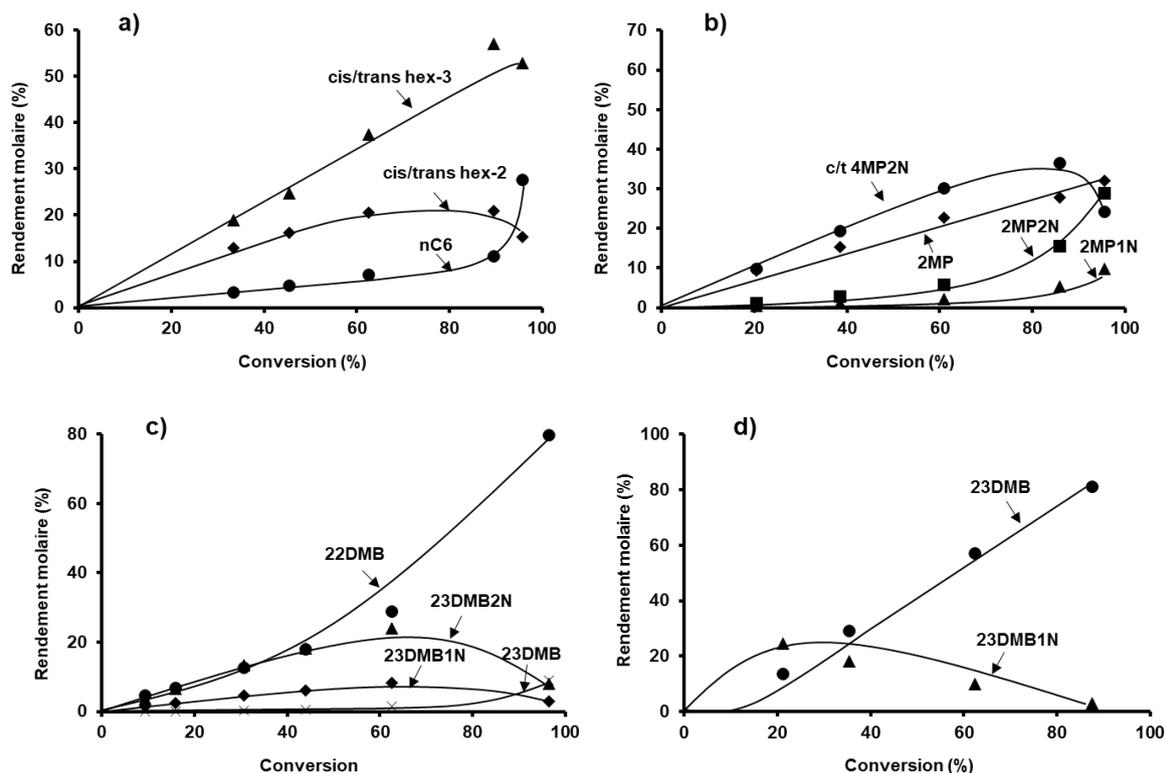


Figure IV-2. Rendement molaire des produits de transformation de a) hex-1-ène, b) 4MP1N, c) 33DMB1N et d) 23DMB2N en fonction de la conversion globale de l'oléfine. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Les Figure IV-3a et Figure IV-3b permettent de comparer le rendement molaire des produits d'isomérisation et d'hydrogénation, respectivement pour chaque oléfine. La réaction d'isomérisation pour l'hex-1-ène est toujours supérieure à celle pour les autres oléfines pour toute la gamme de conversions (Figure IV-3a). Ainsi, l'ordre d'isomérisation est : hex-1-ène > 4MP1N > 33DMB1N. L'étape d'isomérisation du 23DMB2N n'a pu être chiffrée, le 23DMB2N étant à l'équilibre thermodynamique avec le 23DMB1N est établi instantanément. En revanche, on observe que le rendement molaire en produits d'hydrogénation (Figure IV-3b) du 4MP1N et du 33DMB1N est similaire pour des conversions inférieures à 60%. Au-delà, c'est-à-dire pour des conversions proches à 100%, l'ordre en produits d'hydrogénation des oléfines est, donc : 23DMB2N > 33DMB1N > 4MP1N > hex-1-ène.

Si l'on se place maintenant à iso-conversion (30%), on peut calculer l'activité globale, isomérisante et hydrogénante pour chaque oléfine (Tableau IV-11). Ainsi, en terme d'activité globale et isomérisante, l'hex-1-ène apparait comme étant la molécule la plus réactive suivi du 4MP1N et du 33DMB1N. L'activité globale et isomérisante pour la transformation du 23DMB2N n'a pu être mesurée compte tenu que l'équilibre thermodynamique entre le 23DMB2N et le 23DMB1N qui est très rapide. Enfin, le 4MP1N présente l'activité hydrogénante la plus importante, suivi de l'hex-1-ène, du 23DMB2N et enfin du 33DMB1N.

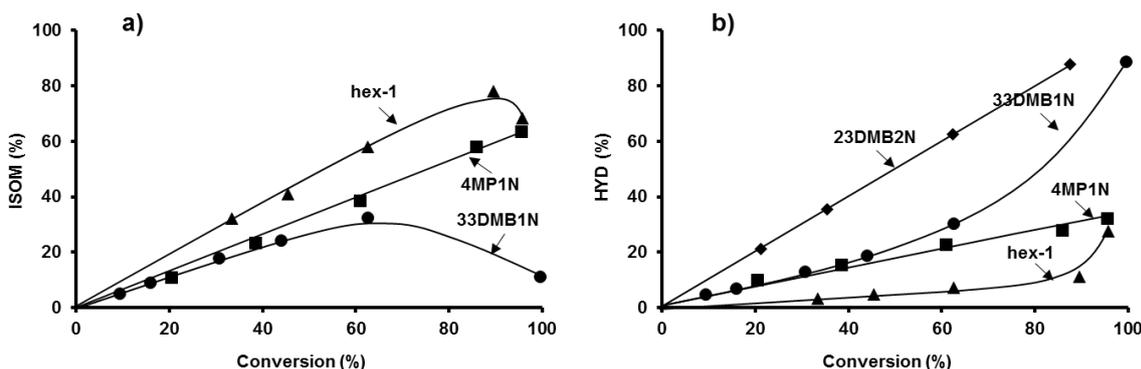


Figure IV-3. Rendement molaire des produits de a) isomérisation et b) hydrogénation en fonction du temps de contact. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

	a_{totale} (mmol/g.h)	a_{ISOM} (mmol/g.h)	a_{HYD} (mmol/g.h)
Hex-1-ène	595,7	549,2	46,5
4MP1N	309,1	188	121,1
33DMB1N	40,8	23,3	17,5
23DMB2N	-	-	23,9

Tableau IV-11. Activité totale, isomérisante et hydrogénante pour la transformation des oléfines en présence d'H₂S à iso-conversion ($\approx 30\%$). (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Par ailleurs, pour déterminer si les produits d'isomérisation formés lors de la transformation de chaque oléfine sont à l'équilibre thermodynamique, nous avons analysé tous ces produits normalisés à 100% en fonction du temps de contact.

Il faut noter qu'un équilibre thermodynamique entre les c/t hex-2-ène et les c/t-hex-3-ène est atteint pour les fortes valeurs de temps de contact (à partir de 1,5 s) lors de la transformation de l'hex-1-ène (Figure IV-4a). En outre, dans ces conditions, l'hex-1-ène est presque totalement converti. En revanche, pour des faibles valeurs de temps de contact (moins de 1 s), où la conversion de l'hex-1-ène est inférieure à 90%, il n'y a pas d'équilibre thermodynamique entre les isomères. En regardant les produits d'isomérisation de la transformation du 4MP1N (Figure IV-4b), il est à noter qu'il n'y a pas d'équilibre thermodynamique quel que soit le temps de contact, surtout pour les faibles valeurs (faibles valeurs de conversion). De plus, pour une large gamme de temps de contact (jusqu'à 3,8 s), les cis et trans 4MP2N sont les produits majoritaires parmi les produits d'isomérisation.

De la même manière, la formation des produits d'isomérisation du 33DMB1N ne sont pas à l'équilibre thermodynamique dans toute la gamme de temps de contact (Figure IV-4c). En revanche, nous avons montré que l'équilibre thermodynamique est très vite atteint entre les

oléfines 23DMB2N et 23DMB1N, avec un rapport entre les isomères constant et égal à 70%/30%.

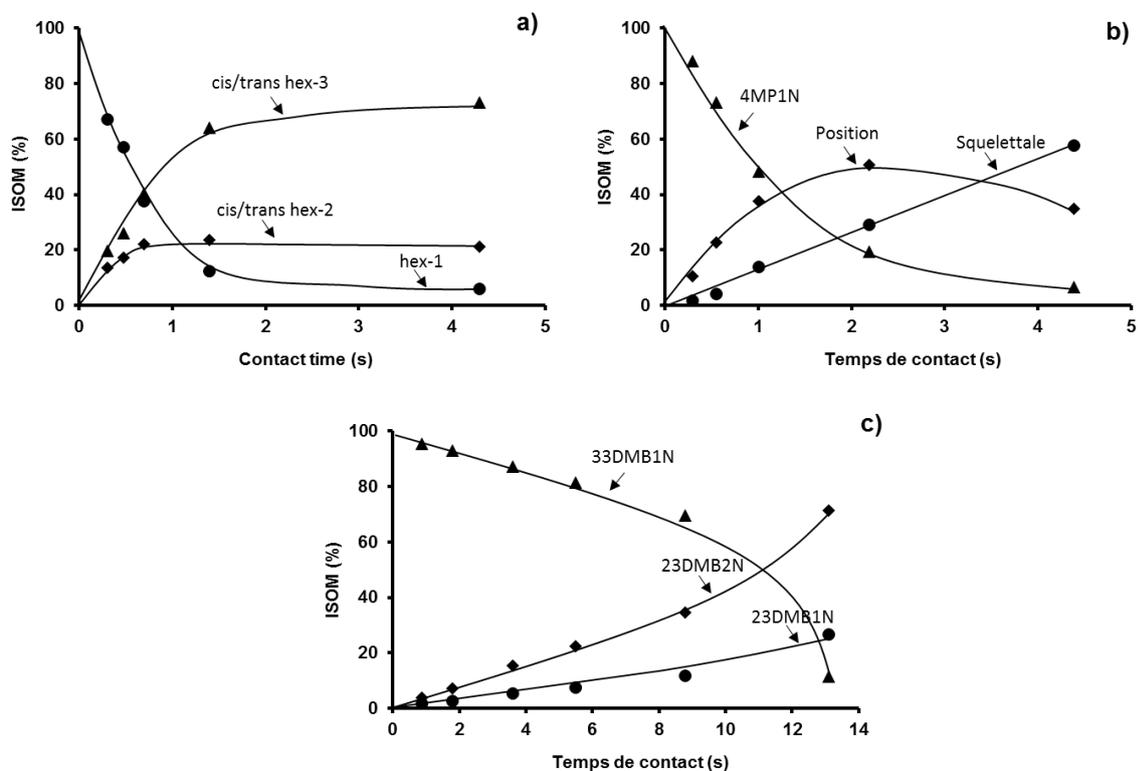


Figure IV-4. Produits d'isomérisation des oléfines normalisées en fonction du temps de contact. a) Hex-1-ène, b) 4MP1N et c) 33DMB1N. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

I. 2. 2 - Effet de la température

L'effet de la température a été mesuré entre 220 et 280°C, ce qui a permis de déterminer les énergies d'activation apparentes pour la transformation de chaque oléfine. Ceci a été réalisé à iso-conversion (30%) en modifiant le temps de contact par le débit de pompe et hydrogène ou par la masse du catalyseur.

Ainsi, on constate que les activités catalytiques totales, d'isomérisation et d'hydrogénation pour la transformation de toutes les oléfines augmentent avec la température. (Tableau IV-12). L'ordre de réactivité des molécules est conservé quelle que soit la température.

Chapitre IV : Transformation des composés oléfiniques seuls et en mélange avec les composés soufrés

Oléfine	Activité (mmol/g.h)	T = 220°C	T = 250°C	T = 280°C
	Totale	139,6	595,5	910,8
Hex-1-ène	ISOM	130,4	549,2	840
	HYD	9,4	46,5	71,9
	Totale	179,2	309,1	1601,9
4MP1N	ISOM	139,3	188	993,1
	HYD	68,4	118,8	584,2
	Totale	19,6	40,8	240,9
33DMB1N	ISOM	15,1	23,3	147,6
	HYD	7,1	17,5	75,8
	Totale	-	-	-
23DMB2N	ISOM	-	-	-
	HYD	4,4	23,9	59,4

Tableau IV-12. Activité catalytique des oléfines pour différentes températures à iso-conversion (30%). (P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

A partir des activités catalytiques calculées, les énergies d'activation apparentes ont été déterminées par la pente de la courbe (-Ea/R) du logarithme népérien de l'activité en fonction de la température pour l'hex-1-ène (Figure IV-5a), le 4MP1N (Figure IV-5b), le 33DMB1N (Figure IV-5c) et le 23DMB2N (Figure IV-5d).

Les valeurs d'énergies d'activation apparentes totales, isomérisantes et hydrogénantes calculées à partir des données expérimentales sont reportées Tableau IV-13. Ainsi, l'énergie d'activation apparente totale, hydrogénante et isomérisante est la plus faible pour l'hex-1-ène puis le 4MP1N, le 33DMB1N et enfin le 23DMB2N. Ceci correspond aussi à l'ordre de réactivité de ces molécules. Il faut aussi noter que pour toutes les molécules, les énergies d'activation apparente pour la réaction d'isomérisation sont toujours plus faibles que celles pour la réaction d'hydrogénation.

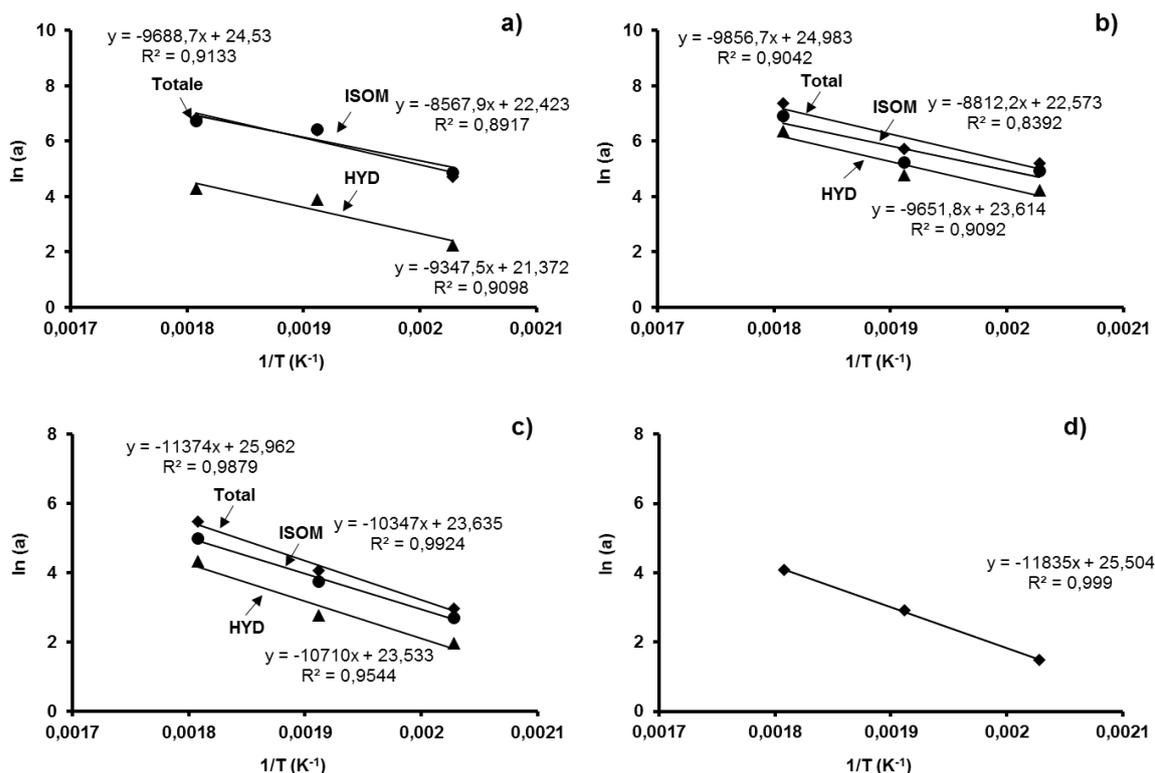


Figure IV-5. Activité totale, isomérisante et hydrogénante en fonction de la température pour la transformation de a) hex-1-ène, b) 4MP1N, c) 33DMB1N et d) 23DMB2N. (P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Oléfine	Ea _{totale} (kJ/mol)	Ea _{ISOM} (kJ/mol)	Ea _{HYD} (kJ/mol)
Hex-1-ène	80,5	71,2	77,2
4MP1N	81,9	74,3	80,1
33DMB1N	94,6	86,1	89
23DMB2N	-	-	98,3

Tableau IV-13. Énergies d'activation apparente globale, d'isomérisation et d'hydrogénation.

II - TRANSFORMATION DES COMPOSES OLEFINIQUES EN MELANGE AVEC LES COMPOSES SOUFRES

La charge modèle est composée de 10% pds d'oléfine en présence de 1000 ppmS de 3-méthylthiophène (3MT) ou de benzothiophène (BT) dilué dans le n-heptane. Dans le cas de la transformation des oléfines en présence d'H₂S, pour obtenir une large gamme de conversions (0 à 100%), nous avons varié le temps de contact entre 0 et 32 s en modifiant soit le débit de

pompe et d'H₂ soit la masse du catalyseur (entre 25 et 300 mg de catalyseur, T = 250°C, P = 20 bar et H₂/charge de 360NL/L).

II. 1 - Impact des composés soufrés sur la transformation des oléfines

L'évolution de la conversion des oléfines (c'est-à-dire le 4-méthylpent-1-ène – 4MP1N, le 3,3-diméthylbut-1-ène – 33DMB1N, le 2,3-diméthylbut-2-ène – 23DMB2N et l'hex-1-ène) en fonction du temps de contact en présence d'H₂S, 3MT et BT est reportée Figure IV-6a, Figure IV-6b, Figure IV-6c et Figure IV-6d, respectivement pour le 4MP1N, le 33DMB1N, le 23DMB2N et l'hex-1-ène. Dans tous les cas, une augmentation linéaire de la conversion en fonction du temps de contact quel que soit le mélange réactionnel pour les faibles valeurs de temps de contact est observée.

Pour la transformation du 4MP1N (Figure IV-6a), un effet d'inhibition dû à la présence du BT est mis en évidence par rapport à la même transformation en présence d'H₂S. En présence du 3MT, la conversion du 4MP1N est supérieure à celle en présence d'H₂S. Ceci confirme, donc que le BT est plus fortement adsorbé sur le site catalytique que le 3MT et l'H₂S, car il présente une inhibition plus forte pour la transformation du 4MP1N.

En revanche, aucune différence entre H₂S et 3MT n'a été observée pour une large gamme de temps de contact (temps de contact entre 0 et 10 s) pour la transformation du 33DMB1N. En présence du BT, une importante inhibition de la conversion du 33DMB1N a aussi été constatée (Figure IV-6b). Une tendance linéaire est notée jusqu'à une conversion d'environ 60% en présence d'H₂S et du 3MT et d'environ 40% en présence du BT.

Pour la transformation du 23DMB2N (Figure IV-6c) seul le produit d'hydrogénation total (23DMB) a été considéré compte tenu de l'équilibre thermodynamique (23DMB2N + 23DMB1N étant considéré comme réactif). Pour des faibles temps de contact (jusqu'à 5 s), il semble y avoir une inhibition de la transformation du 23DMB2N due à la présence du BT et du 3MT. Cependant, au-delà de ce temps de contact, il n'y a pas d'effet des composés soufrés. Ceci peut être expliqué car la réactivité de l'oléfine est tellement inférieure à celle du 3MT et du BT qu'il est nécessaire d'appliquer des forts temps de contact pour obtenir des conversions élevées. Dans ces conditions, les composés soufrés sont totalement convertis et donc l'effet observé dans cette partie de la courbe est dû exclusivement à la présence de 1000 ppmS d'H₂S produit par la transformation totale du 3MT et du BT.

Enfin, la conversion de l'hex-1-ène est supérieure en présence du 3MT que du BT et d'H₂S (Figure IV-6d), surtout aux faibles valeurs de conversions (jusqu'à 60%). Il y a donc une inhibition plus importante d'H₂S et du BT que du 3MT sur la conversion de l'hex-1-ène.

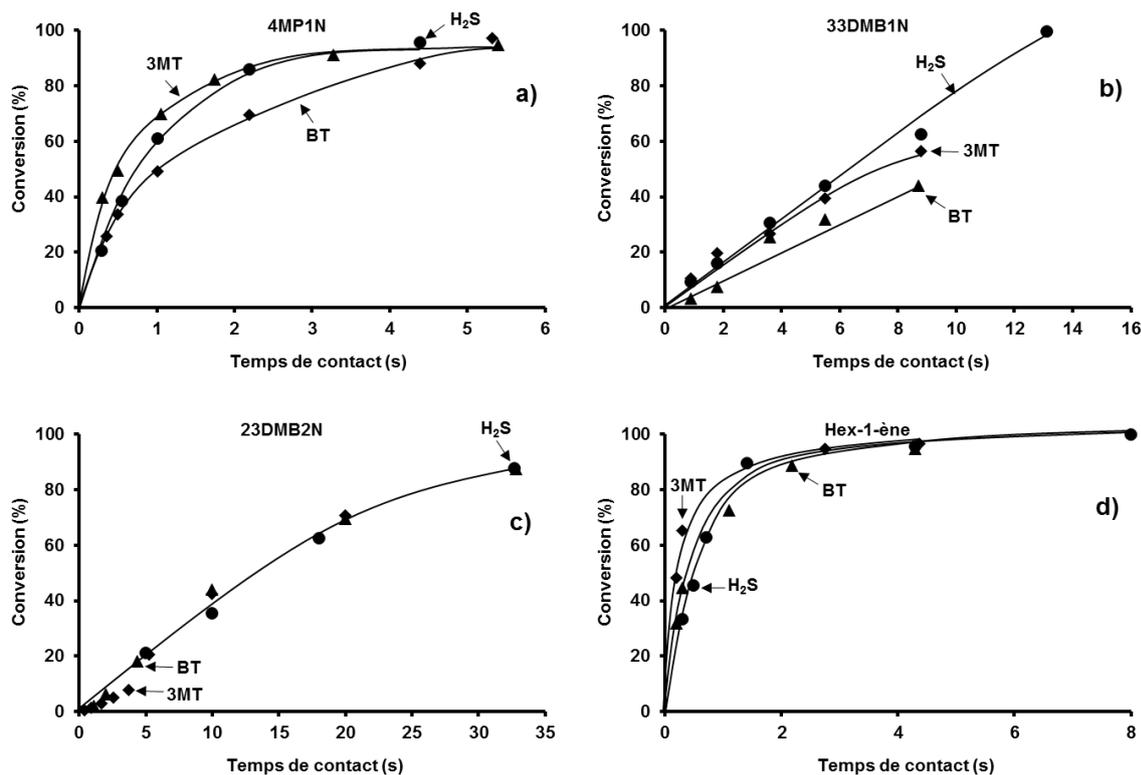


Figure IV-6. Transformation des oléfines. Effet de la présence d'H₂S, 3MT et BT en fonction du temps de contact a) 4MP1N, b) 33DMB1N, c) 23DMB2N et d) hex-1-ène. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Les composés soufrés et oléfiniques sont présents dans la charge dans des proportions très différentes, c'est-à-dire 1000 ppmS pour les composés soufrés et 10% pds pour les oléfines. En outre, les réactivités des molécules soufrées et des oléfines sont aussi très différentes. Par exemple, pour un même temps de contact de 1 s, pour le mélange réactionnel entre le 3MT et le 33DMB1N, la conversion du composé soufré est de 18% et de l'oléfine de 10% (Tableau IV-14). La différence est encore plus importante si l'on compare le mélange entre le BT et l'hex-1-ène. En effet, la conversion du BT est de 25% et pour l'hex-1-ène de 73%. La plus grande différence est observée lors de la transformation du 23DMB2N où la conversion n'est que de 2%. Pour avoir des valeurs de conversions d'oléfine plus importante, il faut appliquer un temps de contact plus grand, tel que 5 s où la conversion du BT est alors de 98% et de 18% pour le 23DMB2N. Ceci explique l'effet observé pour la transformation du 23DMB2N. En effet, à partir de 5 s de temps de contact il n'y a plus l'effet du composé soufré, mais l'effet de 1000 ppmS d'H₂S formé par la réaction d'HDS du 3MT ou BT (Tableau IV-14).

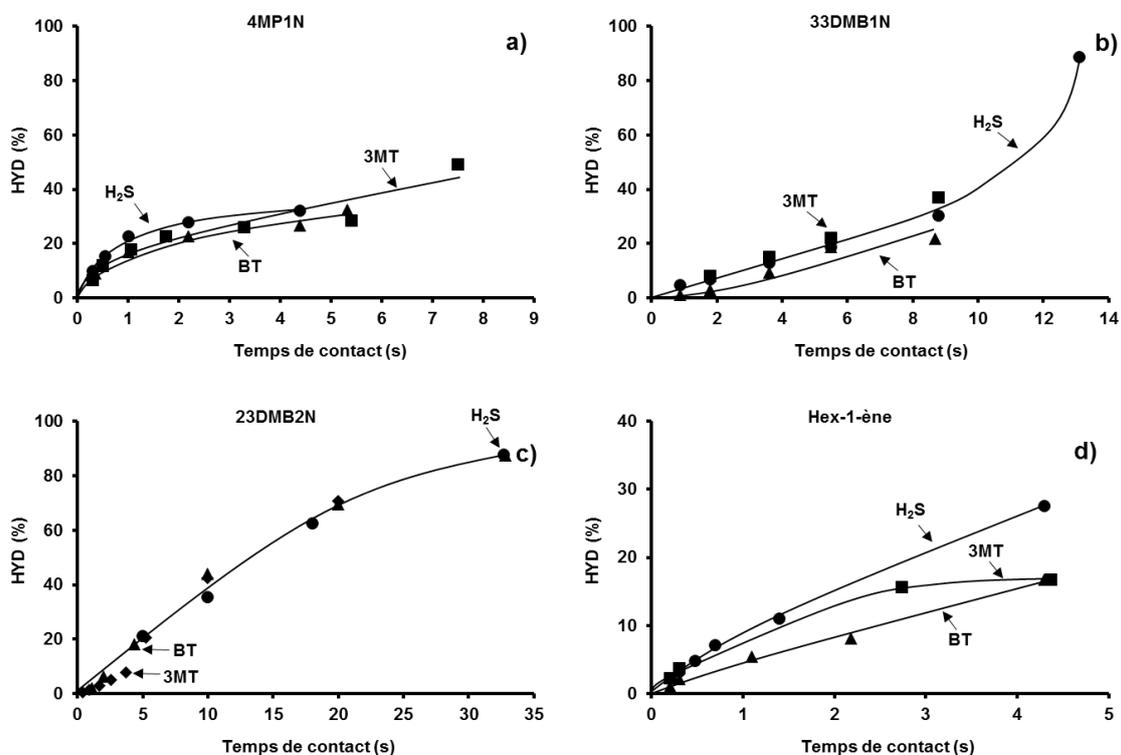
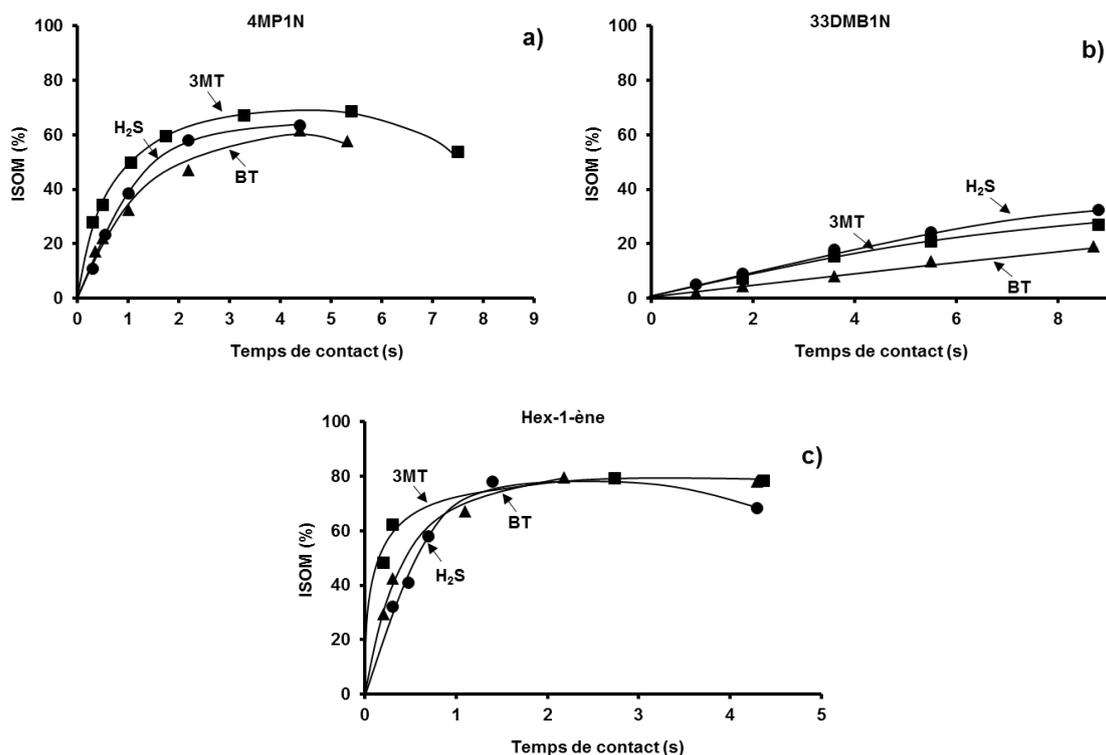
Conversion composé soufré (%)								
tc (s)	3MT				BT			
	4MP1N	33DMB1N	23DMB2N	Hex	4MP1N	33DMB1N	23DMB2N	Hex
1	21	18	25	20	20	20	43	25
5	53	42	78	51	90	83	97	87

Conversion oléfines (%)								
tc (s)	4MP1N		33DMB1N		23DMB2N		Hex-1-ène	
	3MT	BT	3MT	BT	3MT	BT	3MT	BT
1	69,8	49,1	10	3,2	1,5	1,9	80	73
5	94,7	97,2	39	32	20	18	96	94

Tableau IV-14. Conversion des composés soufrés en présence des oléfines et vice-versa pour deux différents temps de contact. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

La réaction d'isomérisation (ISOM) est moins impactée par le 3MT que par l'H₂S et le BT, notamment pour la transformation du 4MP1N et l'hex-1-ène (Figure IV-7a et Figure IV-7c, respectivement). Pour la transformation du 33DMB1N (Figure IV-7b) très peu de différence est observée entre le 3MT et l'H₂S. L'étape d'isomérisation du 23DMB2N n'est pas présentée car comme déjà indiquée précédemment, celle-ci est à l'équilibre thermodynamique entre le 23DMB2N et le 23DMB1N.

La réaction d'hydrogénation est aussi plus impactée par la présence de BT que d'H₂S et du 3MT quelle que soit l'oléfine (Figure IV-8a, Figure IV-8b, Figure IV-8d), exceptée la 23DMB2N (Figure IV-8c). Dans ce cas précis, pour ce temps de contact, les composés soufrés sont totalement convertis, ce qui revient à mesurer l'effet d'H₂S, co-produit de réaction.



Les activités catalytiques globales, hydrogénantes et isomérisantes, mesurées à 30% de conversion sont reportées Tableau IV-15. Les activités globales pour la transformation du 4MP1N en présence du BT et de l'H₂S sont très proches (environ 310 mmol/g.h) et supérieure en présence du 3MT (571,2 mmol/g.h). Ceci montre l'effet inhibiteur plus important de l'H₂S et du BT que du 3MT. De plus, le rapport entre l'activité isomérisante et hydrogénante pour cette oléfine augmente avec l'introduction de composés soufrés, surtout pour le 3MT. Ceci démontre que la voie isomérisante est favorisée.

Cependant, une tendance inverse est observée pour la transformation du 33DMB1N, c'est-à-dire que dans ce cas, les activités catalytiques globales en présence d'H₂S et du 3MT sont très proches (40,8 et 37 mmol/g.h en présence d'H₂S et du 3MT, respectivement). En revanche, l'activité catalytique en présence du BT (29,8 mmol/g.h) est de 33% inférieure à celle en présence d'H₂S. De plus, la présence du 3MT n'impacte pas la distribution des produits en isomérisation et en hydrogénation (activité hydrogénante et isomérisante proches de celles en présence d'H₂S). Le rapport ISOM/HYD qui correspond au rapport entre l'activité isomérisante et hydrogénante diminue en présence du BT due principalement à la diminution de l'activité isomérisante du 33DMB1N, 50% par rapport à celle en présence d'H₂S.

De plus, les activités catalytiques (calculées à iso-conversion de 30%) confirment qu'il n'y a pas d'effets inhibiteurs des composés soufrés pour la transformation du 23DMB2N. L'activité catalytique d'hydrogénation est la même quel que soit le composé soufré. Ceci s'explique car, pour ce temps de contact, la conversion du BT et du 3MT est totale et par conséquent cela revient à l'effet d'H₂S.

Enfin, l'activité catalytique pour la transformation de l'hex-1-ène confirme une inhibition plus importante d'H₂S (activité globale de 595,7 mmol/g.h) que du 3MT et du BT (activité globale de 1371,5 et 735,6 mmol/g.h, respectivement).

Compte tenu de la problématique de ce travail, à savoir 10 ppmS dans les essences de FCC avec le minimum d'hydrogénation des oléfines, nous avons comparé la conversion globale et la distribution des produits d'isomérisation et d'hydrogénation des oléfines en fonction du taux d'hydrodésulfuration (HDS) des composés soufrés.

On constate bien une augmentation de la conversion des oléfines avec le taux d'HDS. Cependant des différences importantes entre celles-ci sont mises en évidence. En effet, l'augmentation est beaucoup importante avec le 4MP1N (Figure IV-9a) et l'hex-1-ène (Figure IV-9d) qu'avec le 33DMB1N (Figure IV-9b) et surtout le 23DMB2N (Figure IV-9c). Ceci correspond bien aussi à l'ordre de réactivité des oléfines établies seules. Dans tous les cas, la présence de BT impacte plus la conversion des oléfines que le 3MT.

Chapitre IV : Transformation des composés oléfiniques seuls et en mélange avec les composés soufrés

Oléfine		a _{totale} (mmol/g.h)	a _{HYD} (mmol/g.h)	a _{ISOM} (mmol/g.h)	ISOM/HYD
	H ₂ S	309,1	121,1	188	1,5
4MP1N	BT	311,2	99,8	211,4	2,1
	3MT	571,2	114,7	457,2	3,9
	H ₂ S	40,8	17,5	23,3	1,3
3MP1N	BT	27,3	15,9	11,4	0,7
	3MT	38,0	18,7	19,3	1,0
	H ₂ S	-	23,9	-	-
23DMB2N	BT	-	23,9	-	-
	3MT	-	23,7	-	-
	H ₂ S	595,7	46,5	549,2	11,8
Hex-1-ène	BT	735,6	21,3	714,3	33,5
	3MT	1371,5	92,4	1279,1	27,4

Tableau IV-15. Activités catalytiques globale, hydrogénante et isomérisante calculées à iso-conversion (30%) pour la transformation des différentes oléfines. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360NL/L).

Ceci est aussi valable lorsque l'on considère les réactions d'isomérisation et d'hydrogénation (Figure IV-10 et Figure IV-11, respectivement). Toutefois, il faut noter que pour les forts taux d'HDS, les courbes du 3MT et du BT se rejoignent, ce qui correspond à une conversion totale des composés soufrés et à la présence uniquement d'H₂S comme composé soufré (Figure IV-10). Ceci semble aussi vrai pour les réactions d'hydrogénation, notamment avec le 23DMB2N. Il est difficile de se prononcer pour les autres oléfines car nous n'avons pas de points expérimentaux pour des taux d'HDS proches de 100%.

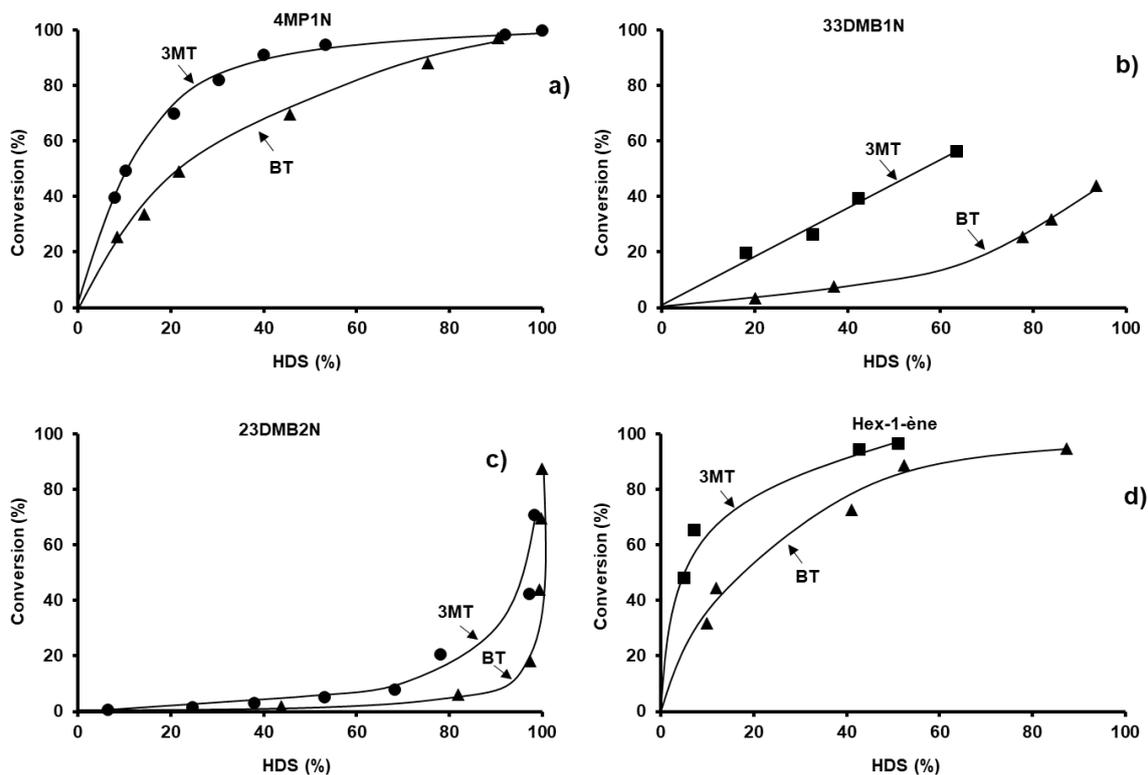


Figure IV-9. Conversion des oléfines en fonction du taux d'HDS. a) 4MP1N, b) 33DMB1N, c) 23DMB2N et d) Hex-1-ène. ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2/\text{charge} = 360$ NL/L).

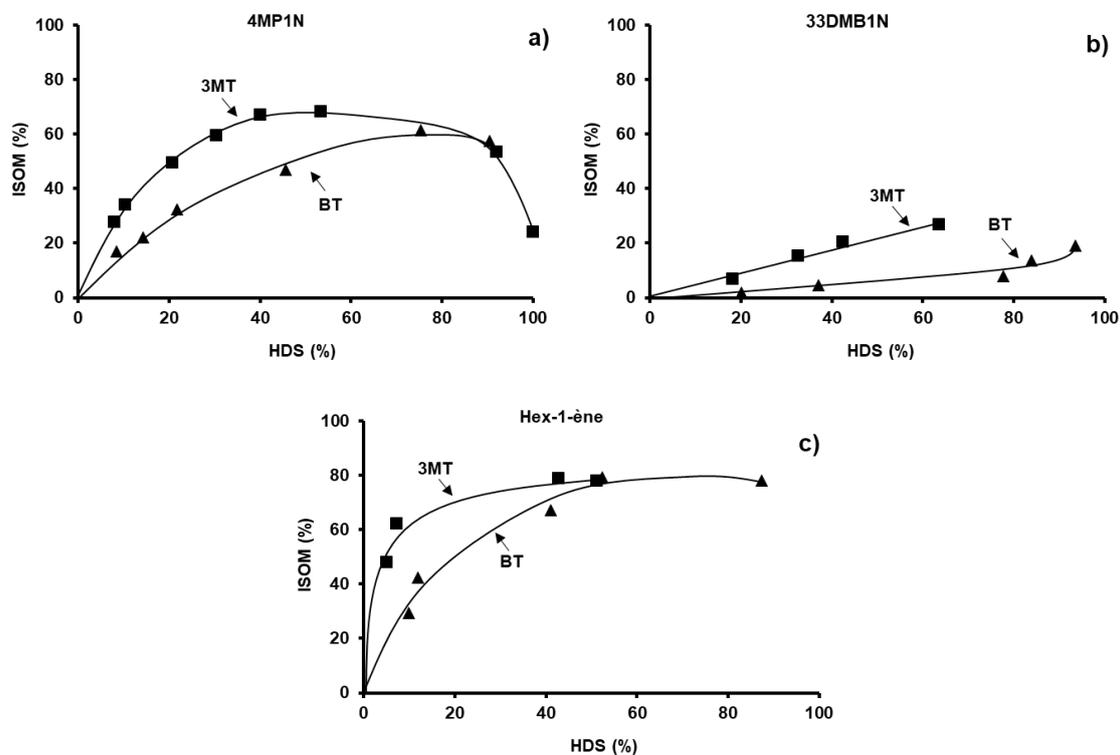


Figure IV-10. Rendement molaire en isomérisation des oléfines en fonction du taux d'HDS de composé soufré. a) 4MP1N, b) 33DMB1N, c) hex-1-ène. ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2/\text{charge} = 360$ NL/L).

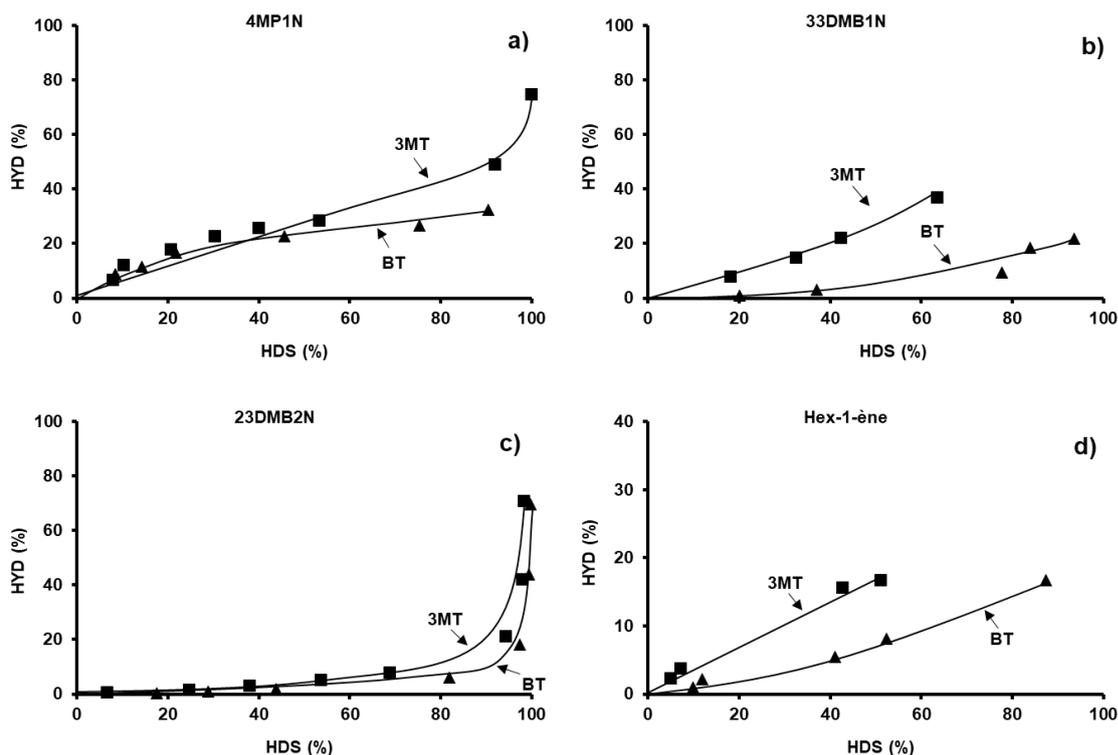


Figure IV-11. Rendement molaire en hydrogénation des oléfines en fonction du taux d'HDS de composé soufré. a) 4MP1N, b) 33DMB1N, c) 23DMB2N et d) hex-1-ène. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

II. 2 - Impact des oléfines sur la transformation des composés soufrés

L'impact négatif des composés soufrés a été mis en évidence. En outre, on observe bien aussi un impact négatif des oléfines sur les composés soufrés. Ces effets sont dus à des compétitions mutuels à l'adsorption de ces molécules sur les sites catalytiques. L'effet inhibiteur des oléfines (23DMB2N, hex-1-ène, 4MP1N, 33DMB1N) sur la transformation du 3MT et du BT est reporté Figure IV-12a et Figure IV-12b, respectivement.

La molécule la plus inhibitrice pour la transformation du 3MT et du BT est la 33DMB1N suivie de la 4MP1N et de l'hex-1-ène, avec le même effet inhibiteur et enfin la 23DMB2N. Ceci montre, donc une adsorption à la surface catalytique plus importante pour le 33DMB1N que pour les autres oléfines. Par conséquent, un effet inhibiteur plus élevé est mis en évidence pour la transformation du 3MT que du BT, car, comme déjà calculé précédemment, le BT ($K_{ads} = 12 \text{ bar}^{-1}$) est plus fortement adsorbé que le 3MT ($K_{ads} = 7,1 \text{ bar}^{-1}$). En effet, pour un temps de contact de 2 s, par exemple, la conversion du 3MT seul est de 78% et en mélange avec le 33DMB1N de 22%. En revanche, la conversion du BT seul est de 84% et en mélange avec le 33DMB1N de 40%. En outre, dans les mêmes conditions, une réduction de 50% est atteinte pour la conversion du 3MT en mélange avec le 23DMB2N, tandis que pour la conversion du BT la diminution est seulement de 10%.

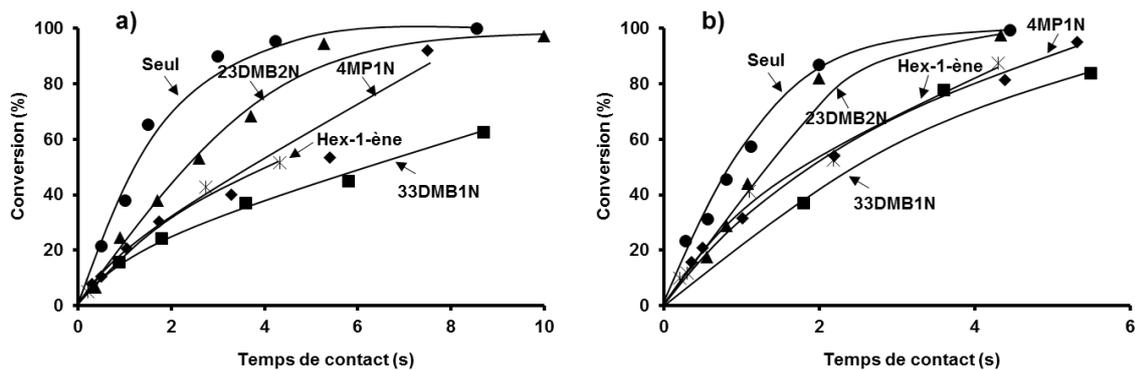


Figure IV-12. Transformation des composés soufrés. Effet de la présence des oléfines. a) 3MT et b) BT. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Les calculs d'activité catalytique à iso-conversion (35%) pour les composés soufrés (Tableau IV-16) montrent une réduction minimale de 45% pour la transformation du 3MT en présence du 23DMB2N et de 77% en présence du 33DMB1N. Cependant, pour la transformation du BT, l'activité diminue de 6,6 pour 4,7 mmol/g.h et 2,9 mmol/g.h en présence du 23DMB2N et du 33DMB1N, respectivement. Ceci, représente une diminution de la réactivité du BT de 32 et 56%, respectivement.

	Oléfine	Activité 3MT (mmol/g.h)	Activité BT (mmol/g.h)
Seul	-	5,2	6,6
Mélange	4MP1N	2,6	4,5
	23DMB2N	2,9	4,7
	33DMB1N	1,2	2,9
	Hex-1-ène	2,1	4,9

Tableau IV-16. Activité catalytique des composés soufrés seuls et en présence des oléfines à iso-conversion. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

De plus, la présence des oléfines n'impacte pas la distribution des produits de la transformation du 3MT. En effet, le rapport entre les C₅ oléfines et l'isopentane, quelle que soit l'oléfine reste constant (Figure IV-13). On peut ainsi conclure que la présence des oléfines a un impact surtout sur la réaction d'hydrodésulfuration, c'est-à-dire la rupture de la liaison C-S.

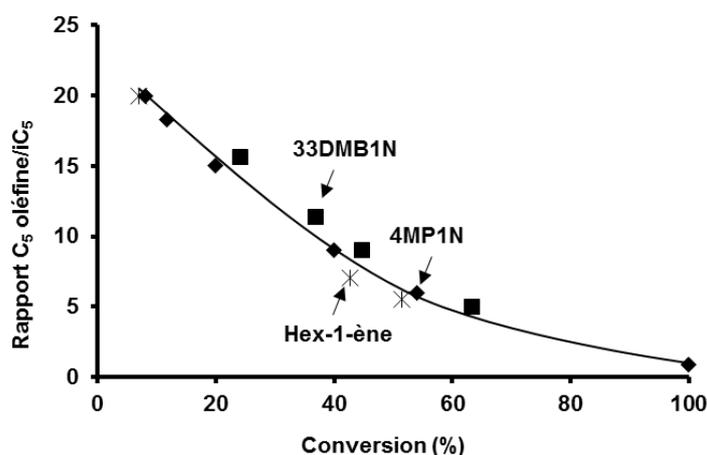


Figure IV-13. Rapport entre les produits d'HDS (C₅ oléfines) et l'isopentane pour la transformation du 3MT. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

III - MODELISATION CINETIQUE

Les résultats expérimentaux ont montré une différence de réactivité entre les oléfines due à la différence entre les structures de chaque molécule. De plus, nous avons observé un effet inhibiteur mutuel entre les oléfines et les composés soufrés. La quantification de ces différents phénomènes a été effectuée à partir du même modèle cinétique que celui utilisé pour les composés soufrés seuls et en mélange en utilisant le formalisme de Langmuir-Hinshelwood. Pour la modélisation des oléfines, deux types de réactions ont été considérées : la réaction d'isomérisation (ISOM) et d'hydrogénation (HYD). Ainsi les considérations suivantes ont été prises en compte :

- 1/ Réactions de compétition entre les molécules adsorbées ;
- 2/ Vitesse de réaction d'ISOM et d'HYD du 23DMB2N, du 33DMB1N, du 4MP1N et de l'hex-1-ène du premier ordre par rapport au composé oléfinique et hydrogène ;
- 3/ Dissociation hétérolytique pour l'adsorption d'H₂ et d'H₂S sur les sites catalytiques ;
- 4/ Addition du premier hydrogène comme l'étape déterminante pour la transformation des oléfines ;
- 5/ Un seul type de site catalytique pour les réactions d'HYD et d'ISOM.

Les étapes élémentaires du modèle mettant en jeu la dissociation hétérolytique d'H₂, pour la réaction d'isomérisation et d'hydrogénation des oléfines sont reportés Schéma IV-8 et Schéma IV-9, respectivement.

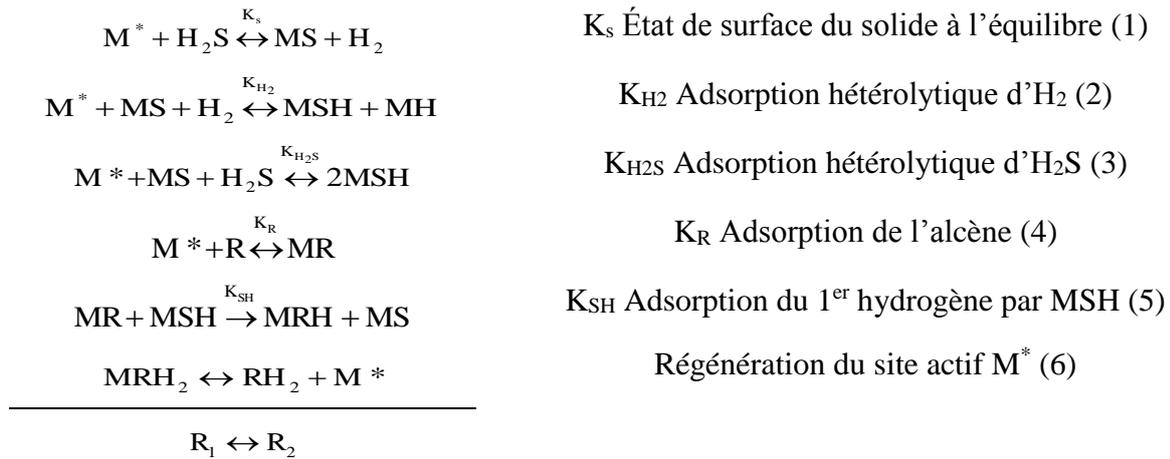


Schéma IV-8. Étapes élémentaires du mécanisme réactionnel d'ISOM des oléfines.

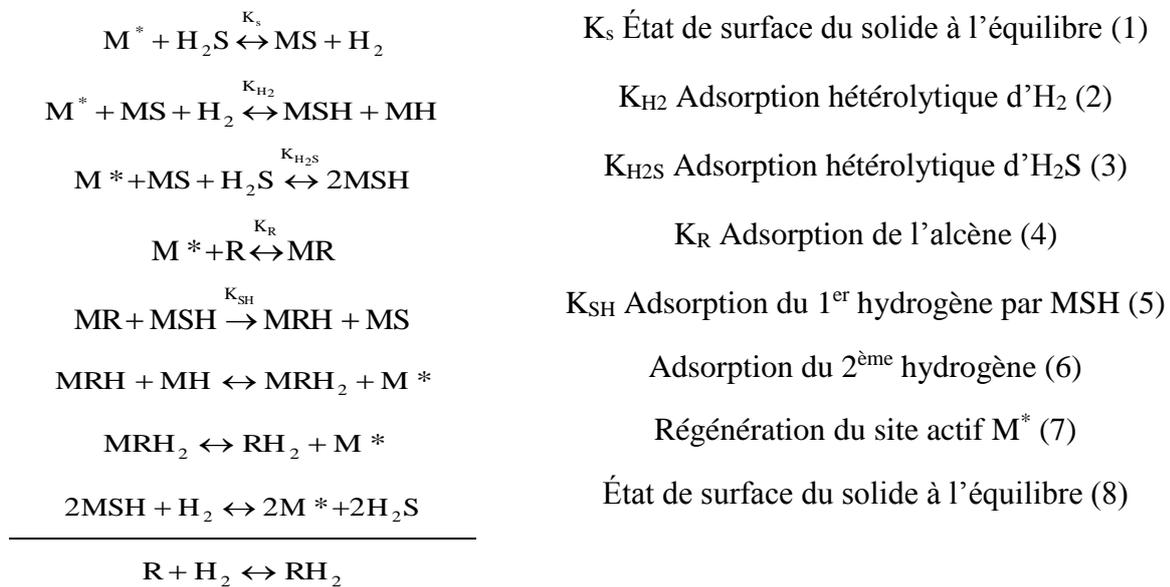


Schéma IV-9. Étapes élémentaires du mécanisme réactionnel d'HYD des oléfines.

A partir des étapes élémentaires, nous avons calculé les constantes d'équilibre à partir des équations suivantes :

$$K_s = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}} \frac{\theta_S}{\theta^*}; K_{H_2} = \frac{\theta_{SH} \theta_H}{P_{H_2} \theta_S \theta^*}; K_{H_2S} = \frac{\theta_{SH}^2}{P_{H_2S} \theta_S \theta^*}; K_R = \frac{\theta_R}{P_R \theta^*} \quad \text{Équation IV-4}$$

En considérant la loi de conservation des sites (Équation IV-5) et les mécanismes réactionnels proposés, la vitesse de la réaction d'ISOM et d'HYD pour les oléfines est donnée par l'Équation IV-6 et Équation IV-7, respectivement.

$$\theta^* + \theta_S + \theta_{SH} + \theta_H + \theta_R = 1 \quad \text{Équation IV-5}$$

$$r_{HDS} = k_{SH(ISO)} \theta_{SH} \theta_R \quad \text{Équation IV-6}$$

$$r_{\text{HYD}} = k_{\text{SH(HYD)}} \theta_{\text{SH}} \theta_{\text{R}} \quad \text{Équation IV-7}$$

Ainsi, la vitesse de la réaction d'isomérisation et d'hydrogénation des oléfines s'expriment selon l'Équation IV-8 et l'Équation IV-9, respectivement.

$$r(T, P_{\text{H}_2\text{S}}, P_{\text{H}_2}) = k_{\text{ISO}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{aISO}}}{RT}} \frac{K_{\text{R}} P_{\text{R}} \sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{H}_2\text{S}}} \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}} P_{\text{H}_2}}}}{\left(1 + K_{\text{R}} P_{\text{R}} + \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}} P_{\text{H}_2}} + \frac{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}} P_{\text{H}_2}}}}{\sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{H}_2\text{S}}}} + \sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{H}_2\text{S}}} \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}} P_{\text{H}_2}}}} \right)^2} \quad \text{Équation IV-8}$$

$$r(T, P_{\text{H}_2\text{S}}, P_{\text{H}_2}) = k_{\text{HYD}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{aHYD}}}{RT}} \frac{K_{\text{R}} P_{\text{R}} \sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{H}_2\text{S}}} \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}} P_{\text{H}_2}}}}{\left(1 + K_{\text{R}} P_{\text{R}} + \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}} P_{\text{H}_2}} + \frac{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}} P_{\text{H}_2}}}}{\sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{H}_2\text{S}}}} + \sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{H}_2\text{S}}} \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}} P_{\text{H}_2}}}} \right)^2} \quad \text{Équation IV-9}$$

Avec K_{R} la constante d'adsorption d'oléfine et P_{R} la pression partielle d'oléfine

III. 1 - Modélisation cinétique des composés oléfiniques seules

A partir des hypothèses proposées en considérant le formalisme de Langmuir-Hinshelwood avec la dissociation hétérolytique d' H_2 et d' H_2S , nous avons effectué la modélisation cinétique pour chaque oléfine en présence de 1000 ppmS d' H_2S en tenant compte de la température de réaction de 250°C et de la pression totale de 20 bar. Les constantes d'adsorption d' H_2S et d' H_2 ont été fixées et sont les mêmes que celles déterminées et utilisées pour la modélisation des composés soufrés seuls et en mélange.

Cette étude a été réalisée pour déterminer les paramètres cinétiques des réactions et les constantes d'adsorption des oléfines seules, afin de mieux comprendre la réactivité de ces composés ainsi que les effets de compétition à l'adsorption sur les sites catalytiques.

Pour la modélisation cinétique de la transformation des oléfines, la somme de tous les produits d'isomérisation a été considérée comme un seul produit. Ainsi deux différents types de réactions ont été considérés :

- 1/ Les réactions d'isomérisation de l'oléfine en regroupant les produits d'isomérisation ;
- 2/ La réaction d'hydrogénation des alcènes.

En tenant compte des résultats expérimentaux, la modélisation a été donc réalisée à partir des schémas réactionnels simplifiés (Schéma IV-10, Schéma IV-11, Schéma IV-12 pour la transformation du 4MP1N, du 33DMB1N et de l'hex-1-ène, respectivement). Enfin, la modélisation de la transformation du 23DMB2N, compte tenu de l'équilibre thermodynamique très rapide avec le 23DMB1N se résume à la formation du 23DMB, produit d'hydrogénation. La formation des produits en très faibles quantités, c'est-à-dire la formation du 3MP à partir du 3MP2N pour la transformation du 4MP1N, n'a pas été prise en compte.

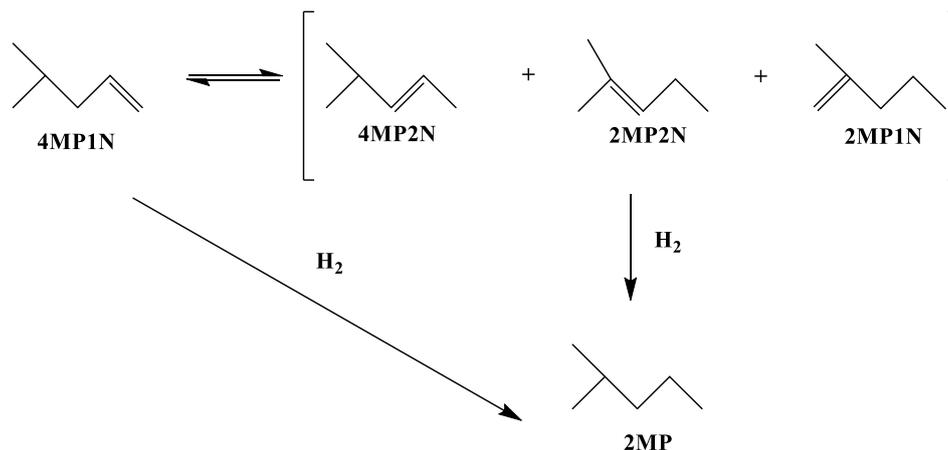


Schéma IV-10. Schéma réactionnel simplifié de la transformation du 4MP1N.

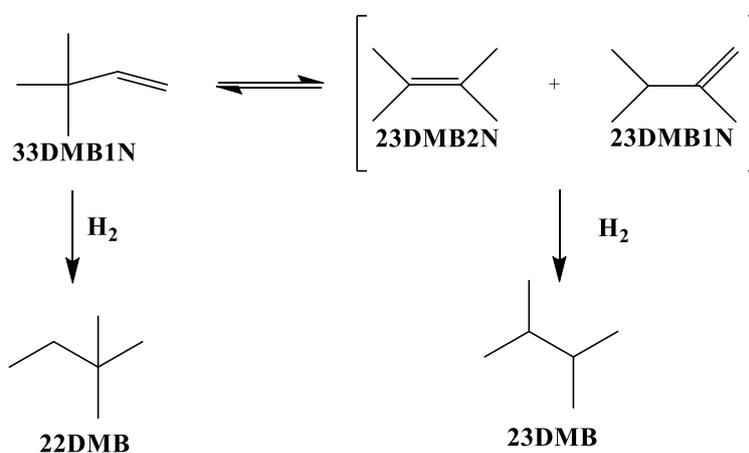


Schéma IV-11. Schéma réactionnel simplifié de la transformation du 33DMB1N.

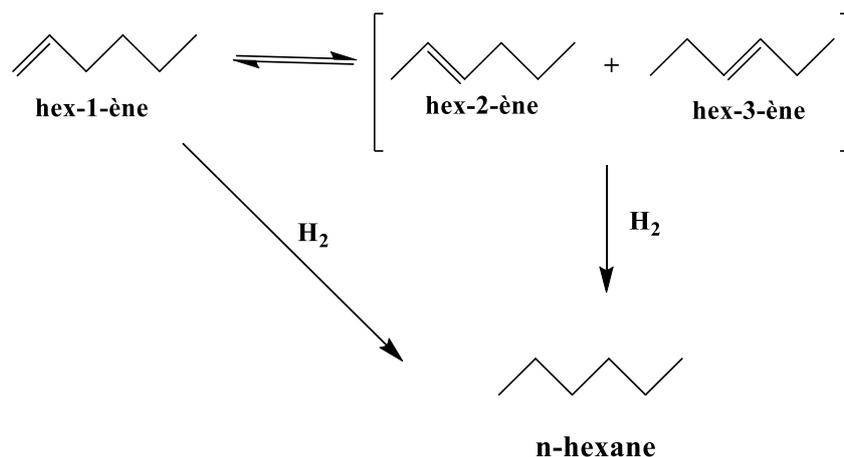
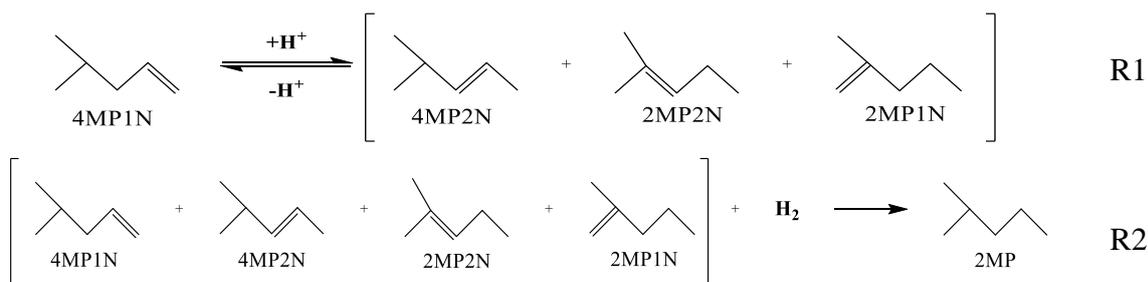


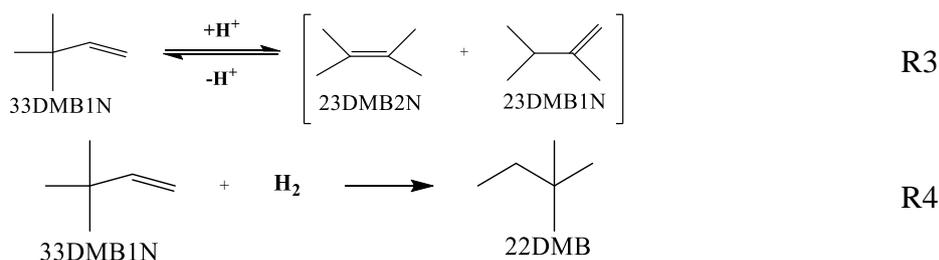
Schéma IV-12. Schéma réactionnel simplifié de la transformation de l'hex-1-ène.

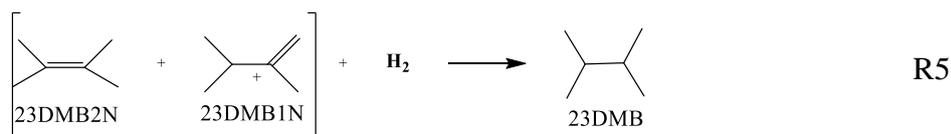
Ainsi, à partir du schéma réactionnel simplifié, les réactions considérées pour la modélisation cinétique du 4MP1N pour l'étape d'isomérisation (R1) et d'hydrogénation (R2) sont reportées ci-dessous.



Pour la transformation du 33DMB1N, trois réactions ont été considérées :

- 1/ La réaction d'isomérisation du 33DMB1N en 23DMB2N et 23DMB1N (R3) ;
- 2/ La réaction d'hydrogénation directe du 33DMB1N pour la formation du produit d'hydrogénation majoritaire 22DMB (R4) ;
- 3/ La réaction d'hydrogénation du 23DMB2N et du 23DMB1N en 23DMB (R5). Cette hydrogénation a uniquement été considérée à partir de la somme des 23DMB2N et 23DMB1N compte tenu de l'équilibre thermodynamique.

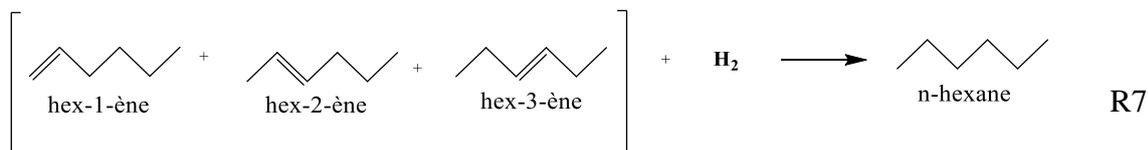
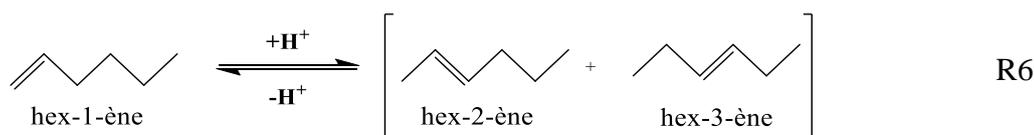




Pour la transformation de l'hex-1-ène, deux réactions principales ont été considérées :

1/ La réaction d'isomérisation de l'hex-1-ène en cis et trans-hex-2-ène et les cis et trans-hex-3-ène (R6) ;

2/ La réaction d'hydrogénation de tous les isomères pour la formation du n-hexane (R7).



A partir du modèle choisi et des différentes réactions considérées, nous avons pu déterminer les paramètres cinétiques de chaque réaction et d'adsorption de chaque oléfine (Tableau IV-17). Les paramètres cinétiques confirment l'ordre de réactivité obtenu expérimentalement. En effet, si l'on compare la constante de réaction d'isomérisation des oléfines, celle de l'hex-1-ène ($k = 2,9\text{E}+08 \text{ h}^{-1}$) est 60% supérieure à celle d'isomérisation du 4MP1N ($k = 1,8\text{E}+08 \text{ h}^{-1}$), suivie de celle du 33DMB2N ($k = 7,0\text{E}+07 \text{ h}^{-1}$), ce qui confirme la plus grande réactivité de l'hex-1-ène par rapport aux autres oléfines. Maintenant, si l'on regarde les réactions d'hydrogénation, on observe que la constante de vitesse la plus élevée est celle du 33DMB1N ($k = 9,8\text{E}+08 \text{ h}^{-1}$), ce qui confirme l'activité hydrogénante la plus importante, suivie de celle du 4MP1N ($k = 1,2\text{E}+08 \text{ h}^{-1}$) puis celle de l'hex-1-ène ($k = 4,4\text{E}+07 \text{ h}^{-1}$). La constante de vitesse d'hydrogénation du 23DMB2N est la plus faible ($k = 3,8.10^7 \text{ h}^{-1}$), ce qui confirme la plus faible réactivité par rapport aux oléfines analysées. De plus, la modélisation cinétique montre que la réaction d'hydrogénation est l'étape déterminante pour la transformation de l'hex-1-ène et du 4MP1N (constantes de vitesse d'hydrogénation inférieures que celles d'isomérisation).

Si l'on compare les constantes d'adsorption des oléfines, nous avons constaté que la plus importante est celle du 33DMB1N ($K_{\text{ads}} = 0,052\text{bar}^{-1}$) suivi du 4MP1N ($K_{\text{ads}} = 0,012\text{bar}^{-1}$), de l'hex-1-ène ($K_{\text{ads}} = 0,0096\text{bar}^{-1}$) et enfin le 23DMB2N ($K_{\text{ads}} = 0,007 \text{ bar}^{-1}$). Ceci montre que l'oléfine la plus adsorbée sur les sites catalytiques est la 33DMB1N.

Oléfine	E_{ads} (kJ/mol)	K_{ads} (bar ⁻¹)	Réaction	k (h ⁻¹)
4MP1N	-54,2	0,012	R1 (ISOM)	1,8E+08
			R2 (HYD)	1,2E +08
33DMB1N	-47,1	0,052	R3 (ISOM)	7,0E +07
			R4 (HYD)	9,8E+08
			R5 (HYD)	3,8E+07
23DMB2N	-52,1	0,007	R5 (HYD)	3,8E+07
Hex-1-ène	-55,3	0,0096	R6 (ISOM)	2,9E+08
			R7 (HYD)	4,4E+07

Tableau IV-17. Paramètres cinétiques pour la transformation des composés oléfiniques. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

Globalement, le modèle utilisé permet de bien rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux en terme de conversion et rendement molaire en produits d'isomérisation et d'hydrogénation. En effet, une bonne adéquation entre les points expérimentaux et les courbes obtenues à partir du modèle a été obtenue, pour la conversion (Figure IV-14a, Figure IV-15a, Figure IV-16a et Figure IV-17, pour l'hex-1-ène, le 4MP1N, le 33DMB1N et le 23DMB2N, respectivement) et la distribution des produits (Figure IV-14b, Figure IV-15b, Figure IV-16b pour l'hex-1-ène, le 4MP1N et le 33DMB1N, respectivement).

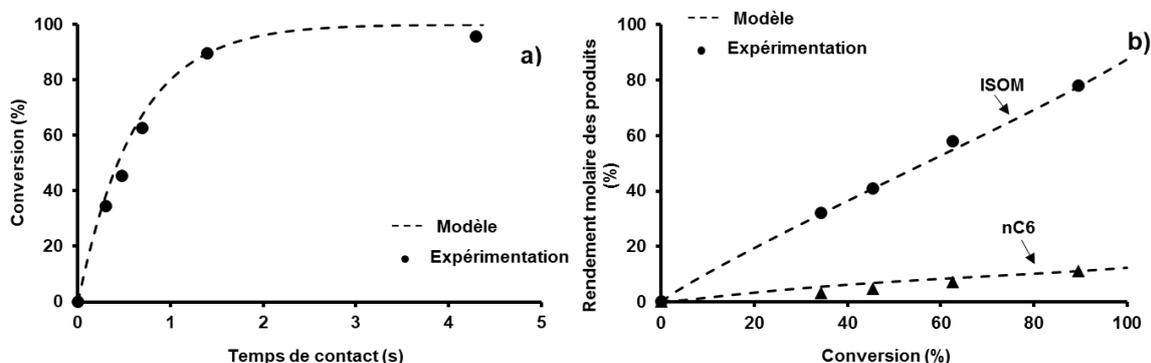


Figure IV-14. Transformation de l'hex-1-ène. Comparaison entre les résultats de la modélisation et les données expérimentales. a) conversion de l'hex-1-ène et b) distribution des produits. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L). *ISOM : somme des produits d'isomérisation : c/t hex-2-ène et c/t hex-3-ène ; nC6 : n-hexane.

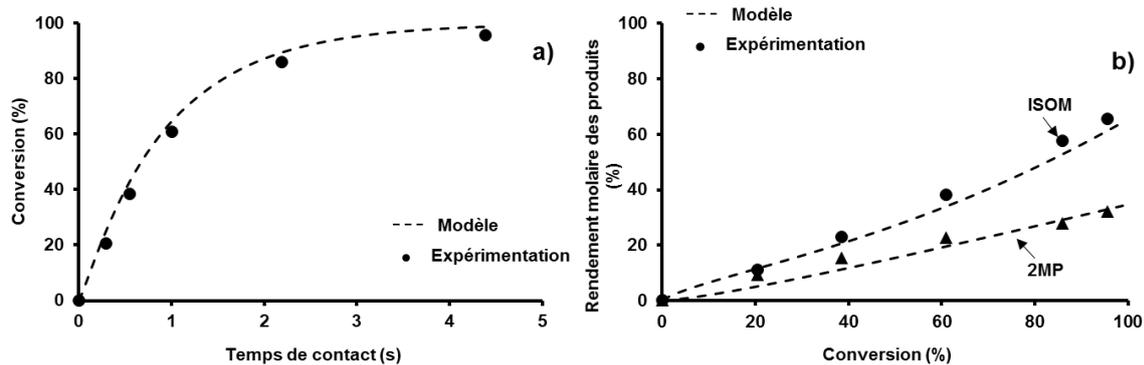


Figure IV-15. Transformation du 4MP1N. Comparaison entre les résultats de la modélisation et les données expérimentales. a) conversion du 4MP1N et b) distribution des produits. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L). *ISOM : somme des produits d'isomérisation : c/t 4MP2N, 2MP1N et 2MP2N ; 2MP : 2-méthylpentane.

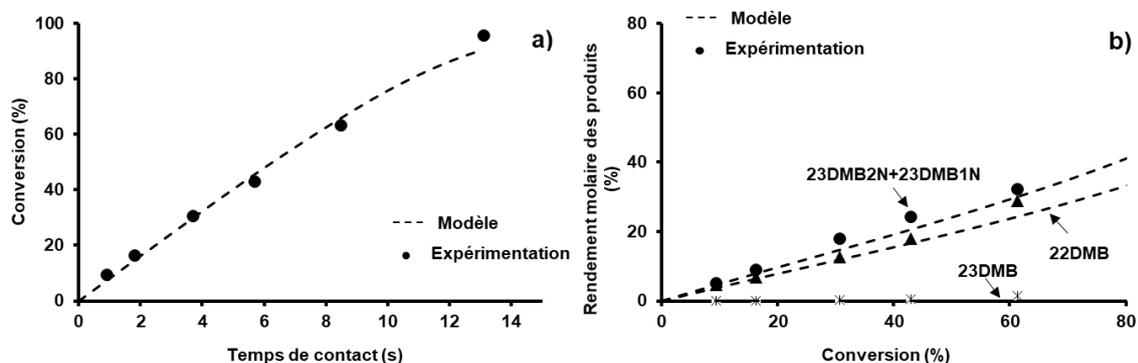


Figure IV-16. Transformation du 33DMB1N. Comparaison entre les résultats de la modélisation et les données expérimentales. a) conversion du 33DMB1N et b) distribution des produits. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

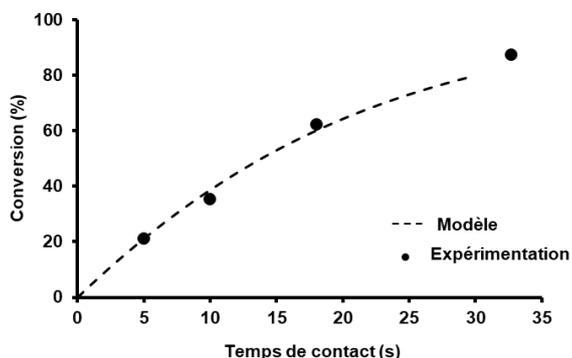


Figure IV-17. Transformation du 23DMB2N. Comparaison entre les résultats de la modélisation et les données expérimentales pour la conversion du 23DMB2N. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L).

III. 2 - Modélisation cinétique des oléfines en mélange avec les composés soufrés

Le même modèle cinétique qui a permis d'expliquer la transformation des composés soufrés et oléfiniques seuls a été utilisé pour rendre compte des phénomènes de compétition entre les oléfines et les composés soufrés. Pour modéliser les effets de compétition mutuels entre les composés soufrés et les oléfines, nous avons ajouté le terme d'inhibition des composés soufrés au dénominateur de l'équation globale de vitesse (Équation IV-10). Ceci correspond au produit de la pression partielle du composé soufré et de la constante d'adsorption calculée par la modélisation de ces composés seuls ($K_{RS} \cdot P_{RS}$). La modélisation a été effectuée en considérant 10 % pds des oléfines en mélange avec 1000 ppmS (sous forme d' H_2S , 3MT ou BT) de composé soufré et les mêmes paramètres obtenus à partir de la modélisation des oléfines seules.

$$r(T, P_{H_2S}, P_{H_2}) = k_{ISO(HYD)} \cdot e^{-\frac{E_{aISO(HYD)}}{RT}} \frac{K_R P_R \sqrt{K_{H_2S} P_{H_2S}} \sqrt{\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}}}}{\left(1 + K_R P_R + K_{RS} P_{RS} + \frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}} + \frac{K_{H_2} P_{H_2} \sqrt{\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}}}}{\sqrt{K_{H_2S} P_{H_2S}}} + \sqrt{K_{H_2S} P_{H_2S}} \sqrt{\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}}} \right)^2} \quad \text{Équation IV-10}$$

RS : 2-méthylthiophène ou benzothiophène

En considérant les mêmes paramètres (constante de vitesse $k_{ISOM(HYD)}$, énergies d'activation et constantes d'adsorptions K_{ads}) déterminés à partir de la modélisation des oléfines et composés soufrés seuls, nous observons une bonne adéquation entre la modélisation et les données expérimentales. Ceci, valide donc le modèle cinétique unique choisi, ainsi que les hypothèses retenues pour la transformation des composés oléfiniques. La comparaison entre les données expérimentales et la modélisation pour la conversion de l'hex-1-ène, du 4MP1N, du 33DMB1N et du 23DMB2N en présence d' H_2S , du 3MT et du BT est reportée Figure IV-18a, Figure IV-18b, Figure IV-18c et Figure IV-18d, respectivement.

La distribution des produits pour la transformation des oléfines en présence du 3MT et BT a été bien modélisée avec les paramètres reportés précédemment. Ainsi, pour la transformation de l'hex-1-ène en présence du 3MT et du BT, la distribution des produits est reportée Figure IV-19a et Figure IV-19b, respectivement.

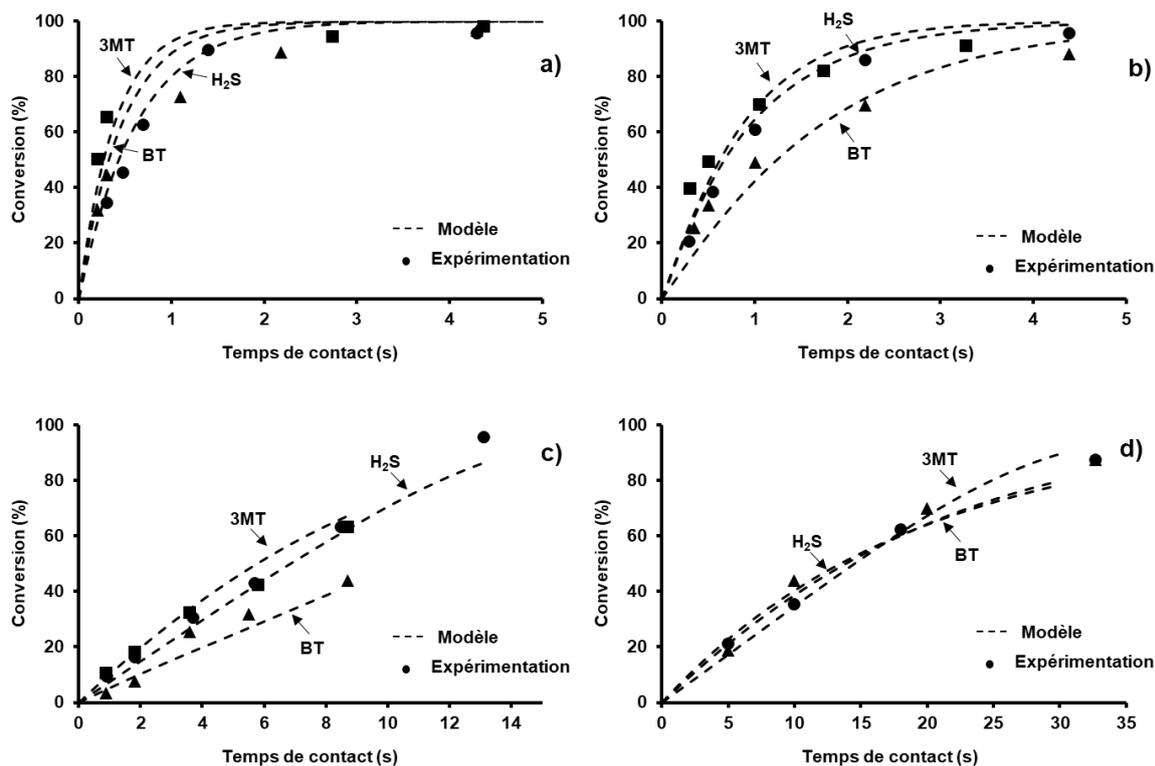


Figure IV-18. Modélisation de la conversion des oléfines en présence d' H_2S , 3MT et BT. a) hex-1-ène, b) 4MP1N, c) 33DMB1N et d) 23DMB2N. ($T = 250^\circ C$, $P = 20$ bar, $CoMo/Al_2O_3$, H_2 /charge = 360 NL/L).

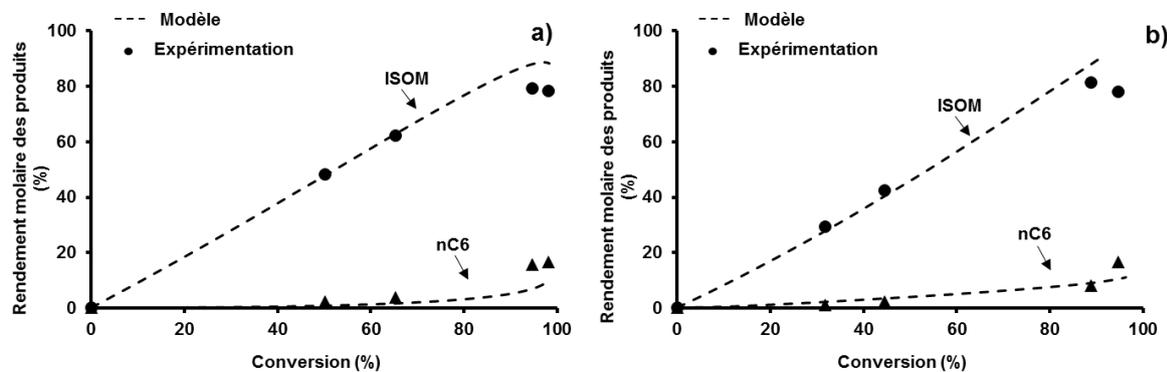


Figure IV-19. Transformation de l'hex-1-ène en présence des composés soufrés. Modélisation pour la distribution des produits en fonction de la conversion. a) En présence du 3MT et b) En présence du BT. ($T = 250^\circ C$, $P = 20$ bar, $CoMo/Al_2O_3$, H_2 /charge = 360NL/L). *ISOM : somme des produits d'isomérisation : c/t hex-2-ène et c/t hex-3-ène ; nC6 : n-hexane.

De la même manière, la distribution des produits pour la transformation du 4MP1N en présence du 3MT et du BT est reportée Figure IV-20a et Figure IV-20b, respectivement et pour la transformation du 33DMB1N reportée Figure IV-21a et Figure IV-21b, respectivement.

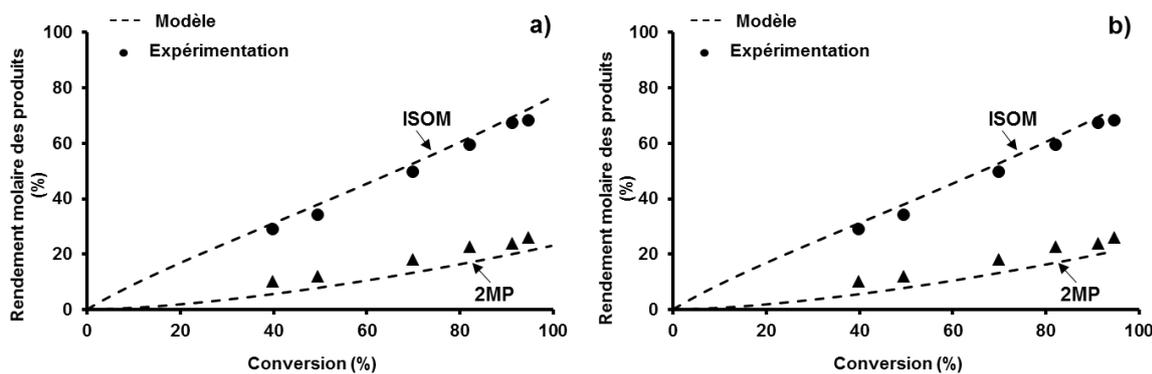


Figure IV-20. Transformation du 4MP1N en présence des composés soufrés. Modélisation pour la distribution des produits en fonction de la conversion. a) En présence du 3MT et b) En présence du BT. ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2/\text{charge} = 360\text{NL}/\text{L}$). *ISOM : somme des produits d'isomérisation : c/t 4MP2N, 2MP1N et 2MP2N.

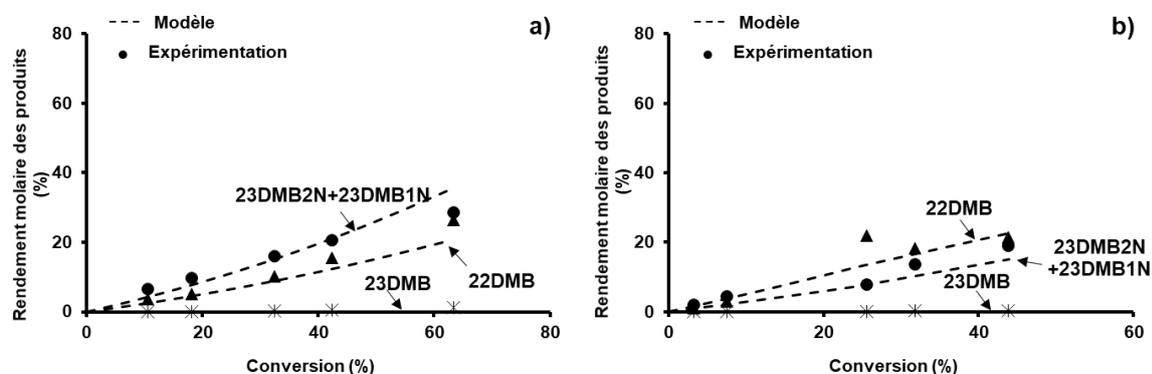


Figure IV-21. Transformation du 33DMB1N en présence des composés soufrés. Modélisation pour la distribution des produits en fonction de la conversion. a) En présence du 3MT et b) En présence du BT. ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2/\text{charge} = 360\text{NL}/\text{L}$).

Ainsi, à partir de la modélisation des composés oléfiniques en mélange avec les composés soufrés, nous avons pu valider le modèle cinétique proposé ainsi que les hypothèses et les paramètres cinétiques et d'adsorption déterminés par la modélisation des oléfines seules.

De la même manière, nous avons modélisé la transformation des composés soufrés en présence des oléfines avec les mêmes paramètres utilisés par la transformation de ces composés soufrés seuls. Une bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et théoriques est observée. Ceci confirme la robustesse du modèle choisi déjà validé par la modélisation du mélange entre le 2MT et le BT et entre les oléfines et le 3MT et le BT. La conversion du 3MT et du BT en présence des différentes oléfines est reportée Figure IV-22a et Figure IV-22b, respectivement.

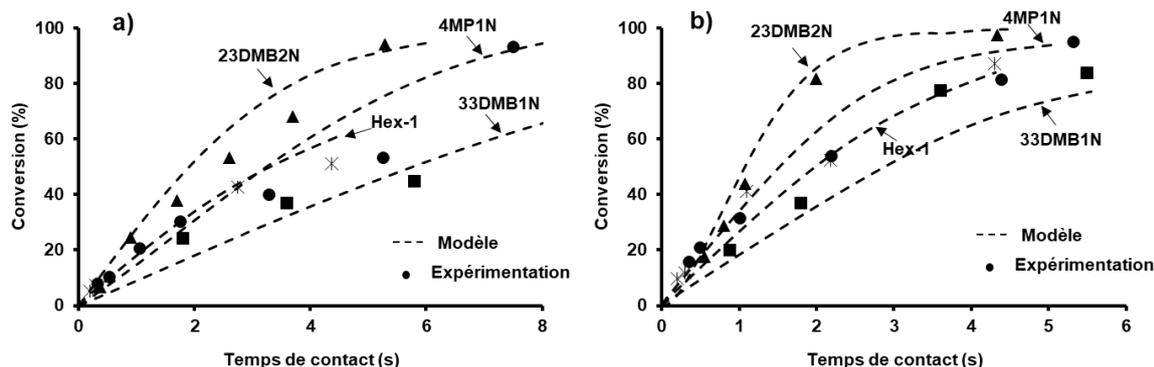


Figure IV-22. Modélisation des composés soufrés en présence des différentes oléfines. a) Transformation du 3MT et b) Transformation du BT. ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{bar}$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2/\text{charge} = 360\text{ NL/L}$).

IV - DISCUSSION

Peu d'informations sont présentées dans la littérature permettant de comparer, selon leur structure, la réactivité de différentes oléfines seules ou en présence de composés soufrés dans les conditions d'hydrodésulfuration (HDS) d'essences de FCC en ayant une approche à la fois expérimentale et théorique (modélisation cinétique). De manière à découpler les phénomènes, ces oléfines ont été étudiées seules puis en présence des composés soufrés (3-méthylthiophène et benzothiophène) dans les conditions opératoires d'HDS ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, sur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

La transformation de l'hex-1-ène, du 4-méthylpent-1-ène, du 3,3-diméthylbut-1-ène et du 2,3-diméthylbut-2-ène a donc été étudiée en présence de 1000 ppmS d' H_2S et en mélange avec le 3-méthylthiophène et le benzothiophène (1000 ppmS). Cette étude a été réalisée pour comparer la réactivité des oléfines et l'impact des composés soufrés sur, plus particulièrement, les réactions d'isomérisation et d'hydrogénation des oléfines. En effet, l'hydrogénation des oléfines conduit à une perte d'indice d'octane des essences, contrairement à l'isomérisation.

Ces deux réactions principales d'isomérisation (squelettale et/ou de position de la double liaison) et d'hydrogénation sont observées pour la transformation de toutes les oléfines et impliquent les propriétés en terme d'acidité de Brønsted du catalyseur, qui interviennent dans la formation des carbocations intermédiaires.

Pour la transformation de l'hex-1-ène, les produits majoritaires sont les produits d'isomérisation de la double liaison (cis et trans hex-2-ène et cis et trans hex-3-ène) qui apparaissent comme des produits primaires. Le n-hexane (produit d'hydrogénation) est formé en quantité beaucoup plus faible. A partir de ces résultats, le schéma réactionnel (Schéma IV-13) a été établi et est en accord avec celui proposé par Dos Santos et. al. [78] ($T = 190^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) et Tu et. al. [92] ($T = 195^{\circ}\text{C}$, $P = 16\text{ bar}$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

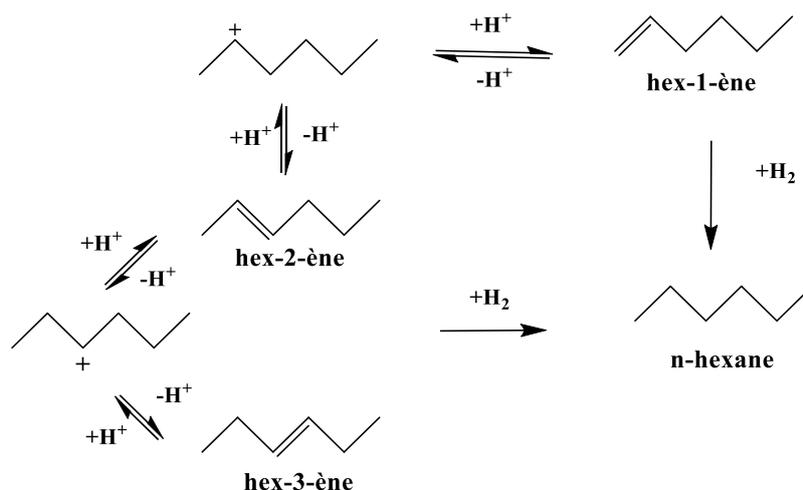


Schéma IV-13. Transformation de l'hex-1-ène. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360NL/L).

En revanche, peu d'informations sont présentes dans la littérature pour la transformation du 4MP1N dans nos conditions opératoires et en présence de catalyseurs sulfures.

Tout comme l'hex-1-ène, les produits d'isomérisation sont majoritaires jusqu'à des conversions proches de 100%. Il faut toutefois indiquer que certains produits, tel que le cis et trans 4-méthylpent-2-ène (4MP2N) apparaissent comme primaires et correspondent à une isomérisation de la double liaison. En revanche, le 2-méthylpent-2-ène - 2MP2N et le 2-méthylpent-1-ène - 2MP1N (formé à partir du 4MP2N en plus faible quantités) apparaissent comme des produits secondaires (Schéma IV-14). Enfin, des quantités très faibles de 3-méthylpent-2-ène (3MP2N) sont formées à partir du 2MP2N par l'intermédiaire d'un cyclopropane protoné. Le principal produit d'hydrogénation est le 2-méthylpentane (2MP) qui apparaît comme un produit primaire de réaction, mais on ne peut pas exclure sa formation à partir du 2MP2N, du 2MP1N et du 4MP2N.

La première étape de transformation du 4MP1N (Schéma IV-14) correspond à la formation d'un carbocation secondaire par addition d'un proton pour conduire à la formation du 4MP2N, produit d'isomérisation de position de la double liaison. La formation du 2MP2N et du 2MP1N est observée par ouverture du cyclopropane protoné formé par isomérisation du carbocation tertiaire à partir du 4MP2N. Le produit d'hydrogénation principal (2MP) peut être formé par l'hydrogénation directe de tous les isomères de double liaison.

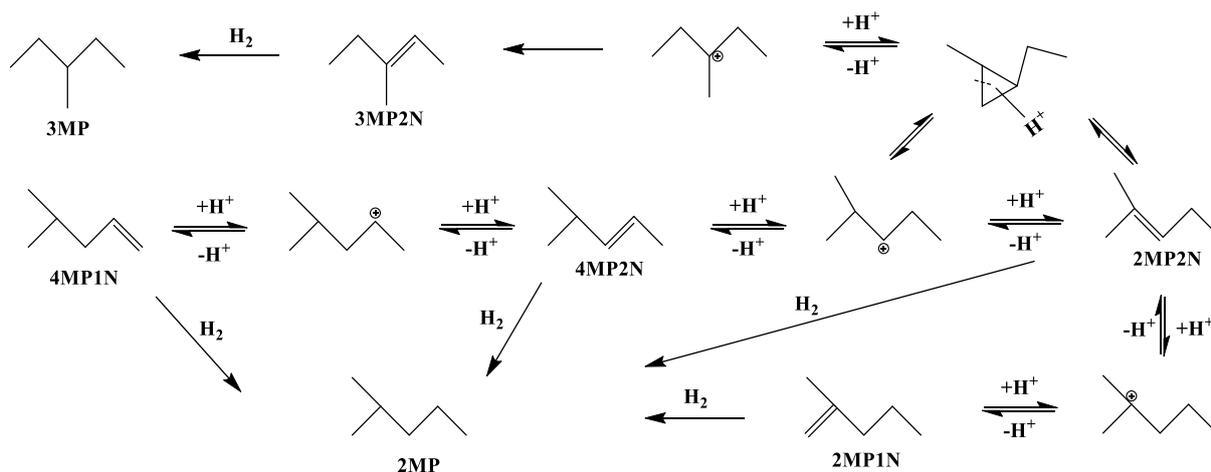


Schéma IV-14. Transformation du 4MP1N. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360NL/L) *4MP2N : cis et trans 4MP2N.

Pour la transformation du 33DMB1N (Schéma IV-15), les produits d'isomérisation (produits primaires), c'est-à-dire le 2,3-diméthylbut-2-ène (23DMB2N) et le 2,3-diméthylbut-1-ène (23DMB1N) sont minoritaires. Ces deux isomères sont à l'équilibre thermodynamique. Le produit majoritaire est le produit d'hydrogénation (2,2-diméthylbutane – 22DMB) et apparaît comme un produit primaire (Schéma IV-15). Les produits d'isomérisation (23DMB2N et 23DMB1N) sont formés à partir du carbocation tertiaire. L'hydrogénation du 23DMB2N et 23DMB1N conduit à la formation du 23DMB comme produit d'hydrogénation qui est minoritaire dans la transformation du 33DMB1N.

Ce schéma réactionnel est en accord avec ceux rapportés dans la littérature dans différentes conditions opératoires par Badawi et. al. [104] (T = 150°C, P = 1 atm, CoMo/Al₂O₃), Irvine et. al. [102] (T = 150°C, P = 1 atm, catalyseur SA2165) et Karmal et. al. [103] (T = 200°C, P = 1 atm, CoMoS non supporté). L'isomérisation squelettale du 33DMB1N se fait par ouverture d'un cyclopropane protoné pour former le 23DMB2N, comme proposé aussi par Irvine et. al. [102].

Conformément aux travaux de D. Mey [141], la transformation du 23DMB2N conduit principalement au 23DMB1N comme produit d'isomérisation où l'équilibre thermodynamique entre les deux isomères est tellement rapide qu'il n'a pas été possible de chiffrer la vitesse de cette étape (Schéma IV-16). Par conséquent le réactif a été considéré comme la somme des deux isomères.

Le 23DMB est le produit d'hydrogénation très majoritaire formé à partir du 23DMB1N comme démontré par D. Mey [141] où la constante de vitesse d'hydrogénation à partir du 23DMB1N serait 10⁵ fois plus importante qu'à partir du 23DMB2N via un carbocation tertiaire.

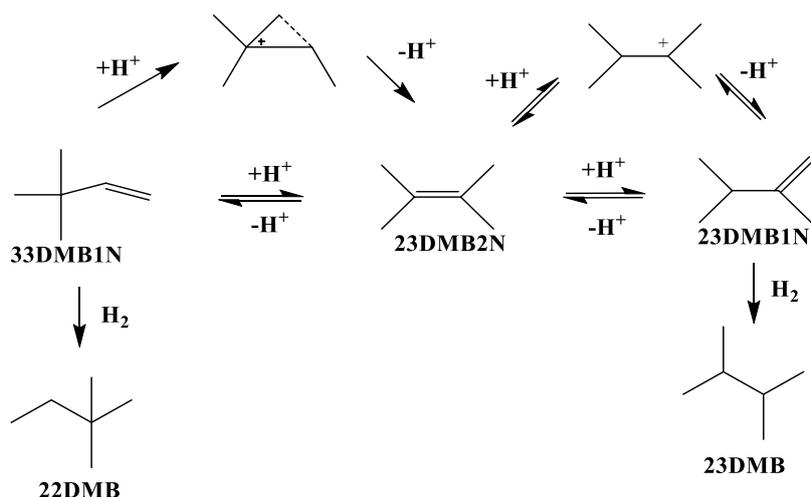


Schéma IV-15. Transformation du 33DMB1N. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360NL/L).

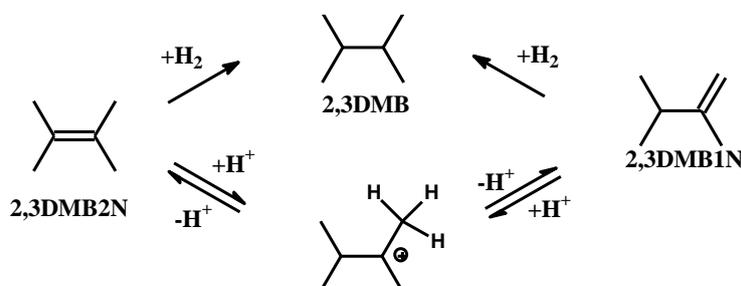


Schéma IV-16. Transformation simplifiée du 23DMB2N. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360NL/L)

Une échelle de réactivité de ces C₆-oléfines a été mise en évidence à partir des données expérimentales. Nous avons considéré la réactivité globale et selon les voies isomérisante et hydrogénante.

Ainsi, l'hex-1-ène est plus réactif globalement et pour l'étape d'isomérisation que le 4MP1N puis le 33DMB1N. Le 23DMB2N n'a pas été considéré car l'étape d'isomérisation n'a pas pu être chiffrée (isomérisation rapide entre 23DMB2N et 23DMB1N à l'équilibre thermodynamique). L'hydrogénation des oléfines suit l'ordre : 33DMB1N > 4MP1N > hex-1-ène > 23DMB2N. Ceci peut s'expliquer d'une part par la position de la double liaison et d'autre part par la stabilité des carbocations impliqués. En effet, la molécule la moins réactive (23DMB2N) a une double liaison interne qui est plus stable qu'une double liaison terminale et donc plus difficile à hydrogéner (Schéma IV-17). Parmi les molécules ramifiées (4MP1N et 33DMB1N), la différence de réactivité de ces oléfines s'explique aussi par la stabilité du carbocation intermédiaire. En effet, la formation d'un carbocation tertiaire (33DMB1N) est plus stable que la formation d'un carbocation secondaire (4MP1N), ce qui fait que le 4MP1N est plus réactif que le 33DMB1N. Enfin, parmi les oléfines, la seule molécule linéaire avec une

double liaison terminale (hex-1-ène) est la moins stable et par conséquent la plus réactive parmi les oléfines analysées. Ces résultats sont en accord avec la littérature, qui confirme que les oléfines avec une double liaison terminale sont plus réactives que les oléfines avec une double liaison interne [19,81].

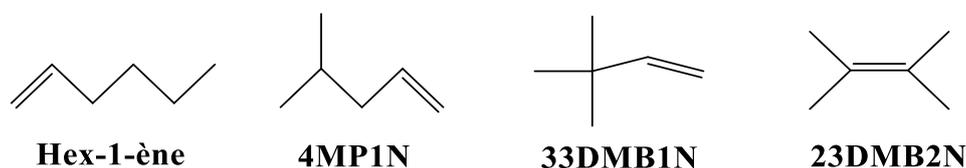


Schéma IV-17. Différence structurelle des oléfines étudiées.

Les énergies d'activation apparentes globales de l'hex-1-ène ($E_a = 80,5$ kJ/mol) et du 4MP1N ($E_a = 81,9$ kJ/mol) qui sont les plus faibles confortent cet ordre de réactivité.

Les schémas réactionnels simplifiés ont été validés par la modélisation cinétique en considérant le même modèle que celui utilisé pour les composés soufrés seuls et en mélange (Schéma IV-18, Schéma IV-19, Schéma IV-20 pour la transformation du 4MP1N, de l'hex-1-ène et du 33DMB1N, respectivement). Pour chaque molécule oléfinique, les étapes déterminantes ont aussi été établies à partir des constantes de vitesse de chaque étape. Ainsi, pour la transformation du 4MP1N et l'hex-1-ène c'est la réaction d'hydrogénation qui est déterminante, contrairement au 33DMB1N et 23DMB2N où c'est la réaction d'isomérisation.

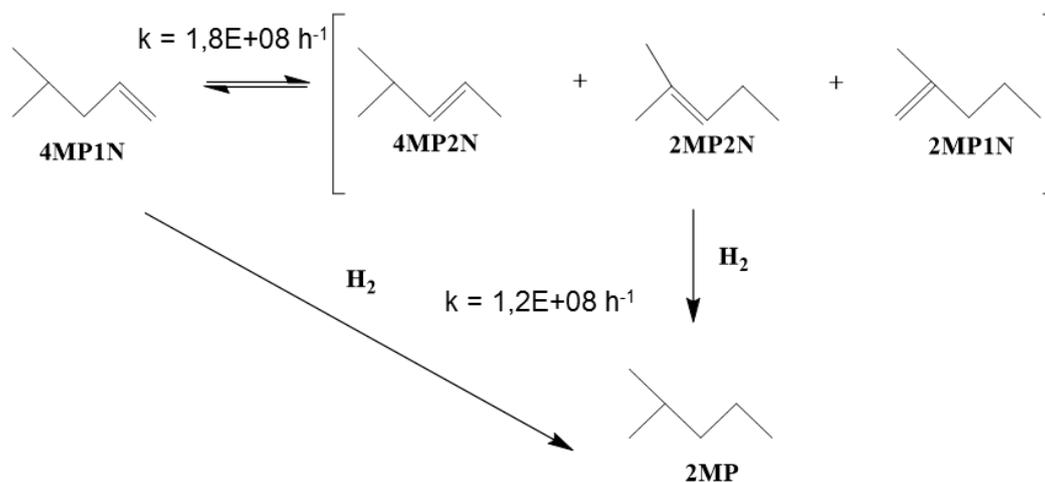


Schéma IV-18. Transformation du 4MP1N avec les paramètres cinétiques.

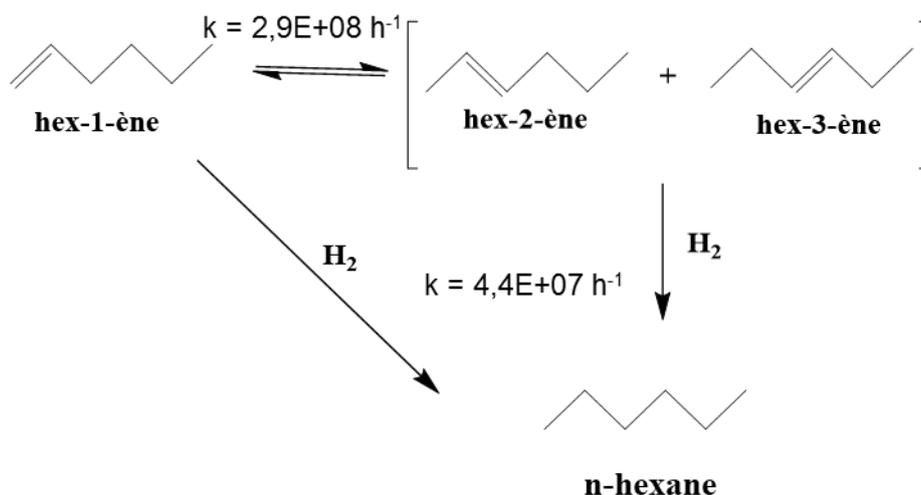


Schéma IV-19. Transformation de l'hex-1-ène avec les paramètres cinétiques.

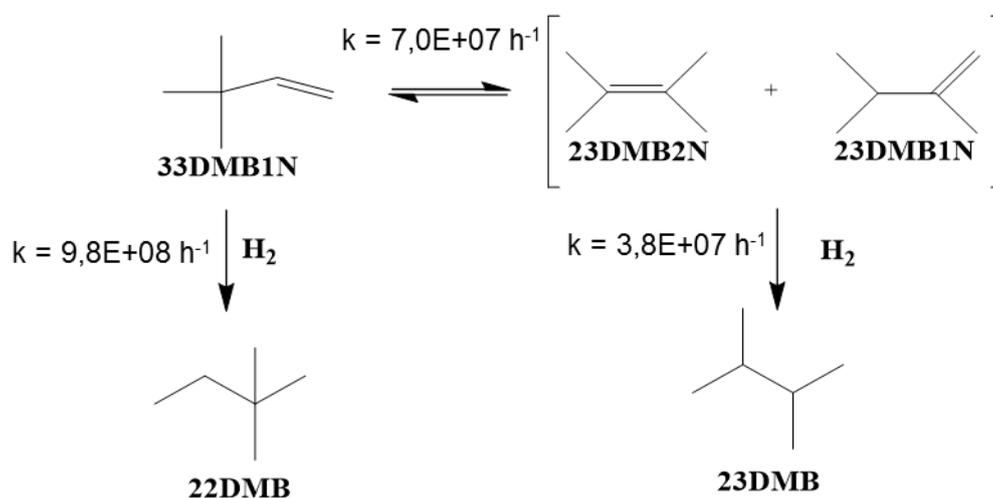


Schéma IV-20. Transformation du 33DMB1N avec les paramètres cinétiques.

Les constantes de vitesse des étapes d'isomérisation et d'hydrogénation confirment bien les résultats expérimentaux, à savoir que la constante pour la réaction d'isomérisation est la plus grande pour l'hex-1-ène puis le 4MP1N et le 33DMB1N (Tableau IV-18). Pour la réaction d'hydrogénation la constante de vitesse est la plus importante pour le 33DMB1N puis le 4MP1N, l'hex-1-ène et le 23DMB2N. Par ailleurs, la constante d'adsorption du 33DMB1N est plus importante que celle du 4MP1N, du 33DMB1N, de l'hex-1-ène et enfin 23DMB2N.

Chapitre IV : Transformation des composés oléfiniques seuls et en mélange avec les composés soufrés

Oléfine	E _{ads} (kJ/mol)	K _{ads} (bar ⁻¹)	K _{ads} x C	Réaction	k (h ⁻¹)	E _{act} totale (kJ/mol)
4MP1N	-54,2	0,012	12	ISOM	1,8E+08	81,9
				HYD	1,2E +08	
33DMB1N	-47,1	0,052	52	ISOM	7,0E +07	94,6
				HYD ¹	9,8E+08	
				HYD ²	3,8E+07	
23DMB2N	-52,1	0,007	7,2	HYD	3,8E+07	-
Hex-1-ène	-55,3	0,0096	9,6	ISOM	2,9E+08	80,5
				HYD	4,4E+07	
3MT	-24,6	10,2	10,2	HDS	5,5E+12	80,1
				HYD	5,8E+12	
BT	-26,6	12,1	12,1	HDS ³	1,9E+13	51,4
				HDS ⁴	3,4E+09	
				HYD	1,2E+13	

Tableau IV-18. Paramètres cinétiques et d'adsorption des composés soufrés et oléfines. (T = 250°C, P = 20 bar, CoMo/Al₂O₃, H₂/charge = 360 NL/L). *K_{ads} x C = produit entre la constante d'adsorption et la concentration de produit (10%pds pour les oléfines). ¹HYD du 33DMB1N en 22DMB, ²HYD du 23DMB2N+23DMB1N en 23DMB, ³HDS du DHBT en EB et ⁴ HDS directe du BT en EB

Lorsque les oléfines sont en mélange avec les composés soufrés dans des concentrations représentatives de celles d'une essence de FCC (10%pds oléfines et 1000 ppmS composé soufré), un effet de compétition mutuel entre eux à la surface du catalyseur a bien été mis en évidence.

D'une manière générale, le BT est le composé soufré qui est le plus inhibiteur (constante d'adsorption la plus grande) par rapport à l'H₂S et le 3MT, quelle que soit la structure de l'oléfine (hex-1-ène, 4MP1N, 33DMB1N et le 23DMB2N). Cependant, cet effet est plus ou moins important selon l'oléfine.

Le 3MT apparaît impacté le moins les oléfines par rapport à H₂S et surtout au BT. Ceci est dû à une constante d'adsorption plus faible pour le 3MT que pour le BT.

Le comportement des composés soufrés est différent vis-à-vis de la transformation du 23DMB2N. En effet, compte tenu des différentes concentrations entre les composés soufrés et de la faible réactivité de cette oléfine, des temps de contact importants ont été appliqués pour obtenir une large gamme de conversions de cette dernière. Dans ces conditions, le BT et le 3MT étaient totalement converti et l'effet observé est identique à celui d'H₂S (coproduit d'hydrodésulfuration).

Pour les autres oléfines, les différences observées s'expliquent très bien à partir des constantes d'adsorption (K_{ads}) des oléfines et des composés soufrés et en tenant compte des différences de concentration (C) entre les oléfines (10% pds) et des composés soufrés (1000 ppmS) dans la charge. Ceci est représenté par le produit $K_{ads} \times C$ (Tableau IV-18).

Tout d'abord, les constantes d'adsorption des composés soufrés sont plus importantes que celles des oléfines, mais en tenant compte des concentrations représentées par le produit $K_{ads} \times C$, on remarque que les différences sont beaucoup atténuées. Ceci permet d'expliquer aussi pourquoi les composés soufrés sont aussi impactés par la présence des oléfines. Le 33DMB1N a l'impact le plus important suivi de l'hex-1-ène, du 4MP1N et enfin du 23DMB2N. Ceci correspond bien à l'ordre décroissant du produit $K_{ads} \times C$.

Des conclusions similaires ont été rapportées par Dos Santos et. al. [78] pour la transformation du 3MT en présence de l'hex-1-ène dans des conditions opératoires proches ($T = 180^\circ\text{C}$, $P = 20$ bar, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$). En effet, dans cette étude, la constante de vitesse d'HDS du 3MT décroît en fonction de la quantité d'oléfine ajoutée. Celle-ci, sans ajout d'oléfine dans la charge, est de $4,4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. En présence d'hex-1-ène, elle est de $2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, ce qui représente une diminution de la transformation du 3MT d'environ 50%. De plus, Morales-Valencia et. al. [91] ont noté une inhibition par différents types d'oléfines de la transformation du 2MT en présence du catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à 270°C et 50 bar. Cette étude a permis d'établir une échelle d'inhibition des oléfines selon leurs structures où l'oct-1-ène est plus inhibiteur que les triméthylpentènes et le cyclohexène pour la transformation du 2MT. De plus, ils ont noté une influence des oléfines surtout sur l'étape d'HDS des composés soufrés car il y a peu d'impact des oléfines sur la distribution des produits (sélectivité des pentènes et pentane sont très proches pour toutes les oléfines étudiées).

L'objectif ultime est de voir le comportement des oléfines, selon leur structure, en fonction du taux d'HDS et plus particulièrement à fort taux d'HDS, pour atteindre les normes de 10 ppmS dans les essences en minimisant la perte d'indice d'octane. Nous avons montré qu'il n'y a plus de différence entre le BT et le 3MT car cela revient à l'effet d' H_2S . Par ailleurs, selon la structure de l'oléfine, les réactions d'isomérisation et surtout d'hydrogénation ne sont pas impactées de la même manière aux mêmes taux d'HDS.

En effet, si l'on compare la conversion totale des oléfines en fonction du taux d'HDS des composés soufrés, on constate que, pour toutes les oléfines, l'effet d'inhibition du BT est plus important que celui du 3MT. Ceci s'explique toujours par la constante d'adsorption plus importante du BT ($K_{ads} = 12 \text{ bar}^{-1}$) que du 3MT ($K_{ads} = 10 \text{ bar}^{-1}$) (Tableau IV-18). En outre, les réactions d'hydrogénation et d'isomérisation sont aussi plus inhibées par le BT que le 3MT. Des observations similaires ont été trouvées par Tu et. al. [92] ($T = 195\text{-}285^\circ\text{C}$, $P = 16$ bar, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) où une diminution de la constante de vitesse d'hydrogénation a été constatée due à la présence du 3MT par rapport à l' H_2S .

L'ordre de réactivité pour les réactions d'isomérisation et d'hydrogénation des oléfines en présence des composés soufrés peut être expliqué par les constantes de vitesse de chaque réaction déterminées par la modélisation cinétique (Tableau IV-18) car ce sont les mêmes paramètres cinétiques qui ont été utilisés lorsque celles-ci sont en mélange. En effet, pour les forts taux d'HDS, l'hydrogénation la plus importante est observée avec le 33DMB1N puis le 4MP1N, l'hex-1-ène et enfin le 23DMB2N. Ceci montre donc qu'à un fort taux d'HDS, les familles d'oléfiniques les plus hydrogénantes sont celles avec une double liaison terminale et non linéaire (33DMB1N et 4MP1N) puis les molécules avec une double liaison terminale et une chaîne linéaire (hex-1-ène) et enfin, la molécule la moins hydrogénante est celle avec une double liaison interne (23DMB2N).

V - CONCLUSION

L'ensemble de ces résultats a permis d'établir l'ordre de réactivité des C₆-oléfiniques dans les conditions d'HDS de FCC en présence d'un catalyseur commercial CoMo/Al₂O₃ et selon leur structure. Ceci est important pour mieux comprendre la transformation des oléfines et donc améliorer l'étape d'hydrodésulfuration des composés soufrés en préservant l'étape d'hydrogénation des oléfines.

Les réactions d'isomérisation et d'hydrogénation ont été observées pour toutes les oléfines. Ainsi, l'hex-1-ène présente la réactivité vis-à-vis de la réaction d'isomérisation la plus importante par rapport au 4MP1N et au 33DMB1N. Le 23DMB2N n'a pas été considéré pour cette réaction car l'équilibre thermodynamique avec le 23DMB1N est très rapidement atteint. Pour la réaction d'hydrogénation, nous avons montré que le 33DMB1N est plus réactif que le 4MP1N, l'hex-1-ène et enfin 23DMB2N.

Lorsque les oléfines et les composés soufrés sont étudiés en mélange dans des proportions correspondantes à celles d'une essence de FCC, on observe une inhibition mutuelle due à des compétitions à l'adsorption entre ces différentes molécules à la surface du catalyseur. L'ensemble de ces résultats a pu être expliqué à partir d'un modèle cinétique unique pour l'ensemble des molécules soufrées et oléfiniques étudiées séparément puis en mélange (constante cinétique et d'adsorption).

Enfin, ces résultats ont permis de mieux comprendre le comportement des oléfines et des composés soufrés en mélange, notamment à fort taux d'HDS. Dans ce cas, ce sont les oléfines possédant la double liaison terminale (33DMB1N puis 4MP1N) et l'hex-1-ène qui sont les plus hydrogénées. Ceci permet d'identifier les types d'oléfiniques qui pourraient conduire à une perte d'indice d'octane dans les conditions d'HDS poussée.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'optimisation du procédé d'hydrodésulfuration profonde des essences issues des fractions du procédé de FCC pour obtenir un pool commercialisable répondant aux normes environnementales en teneur de soufre (10 ppm) en conservant un bon indice d'octane. La coupe essence issue du procédé de FCC contribue à plus de 90% du soufre de la coupe essence finale.

Les aromatiques et les oléfines (C_6 -oléfinés) présents dans les essences ont d'excellentes propriétés en terme d'indice d'octane (résistance à l'auto-inflammation). Cependant, dans les conditions d'hydrodésulfuration, c'est-à-dire, sous pression d'hydrogène, les oléfines peuvent être hydrogénées, conduisant à une perte d'indice d'octane importante. Par ailleurs, les composés soufrés sont principalement présents sous forme de benzothiophènes et d'alkylthiophènes et les oléfines sous forme de C_6 -oléfinés ramifiées ou linéaires avec une double liaison terminale ou substituée.

Il est par conséquent important de comprendre et de déterminer quels sont les composés soufrés les moins réactifs et/ou les plus réfractaires seuls puis en mélange entre eux et en présence d'oléfinés selon leurs structures.

Afin de s'affranchir des complexités des charges réelles, ce travail a été réalisé en utilisant des molécules modèles représentatives de composés soufrés et oléfiniques majoritaires pour chaque famille. Le choix s'est porté sur le benzothiophène (BT), le 2-méthylthiophène (2MT) et le 3-méthylthiophène (3MT) pour les composés soufrés et sur l'hex-1-ène, 4-méthylpent-1-ène (4MP1N), 3,3-diméthylbut-1-ène (33DMB1N) et le 2,3-diméthylbut-2-ène (23DMB2N) pour les oléfines.

De manière à bien comprendre et chiffrer les différents phénomènes mis en jeu (différences de réactivité, effet de compétitions à l'adsorption), ce travail a été abordé par une approche expérimentale couplée à une approche plus théorique par de la modélisation cinétique en utilisant un modèle unique pour l'ensemble des travaux, c'est-à-dire en considérant un formalisme de Langmuir-Hinshelwood, un seul type de site actif et une dissociation hétérolytique d' H_2 et d' H_2S comme déjà bien admis pour ce type de réaction.

Une échelle de réactivité entre les composés soufrés a été établie où le BT est plus réactif que le 3MT et le 2MT. Les schémas réactionnels ont été confirmés et les constantes de vitesse de chaque étape, c'est-à-dire rupture de liaison C-S et hydrogénation des intermédiaires oléfiniques pour le 2MT et le 3MT, chiffrés par la modélisation. Ainsi, l'étape limitante dans les deux cas est la rupture de la liaison C-S. Concernant le BT, nous avons montré que l'éthylbenzène, produit de désulfuration totale, était majoritairement formé à partir de la voie hydrogénante, c'est-à-dire résultant tout d'abord de l'hydrogénation du BT en dihydrobenzothiophène.

Lorsque ces composés sont en mélange (BT+2MT), un effet inhibiteur mutuel est bien mis en évidence, ce qui correspond à des effets de compétition à l'adsorption à la surface du catalyseur. Cependant, la transformation du 2MT est beaucoup plus impactée que celle du BT. Ceci s'explique très bien car la constante d'adsorption du BT est plus importante que celle du

2MT calculée à partir de la modélisation cinétique qui suit bien le même modèle que celui utilisé pour les molécules soufrées étudiées séparément.

La réactivité des oléfines en fonction de leur structure, où deux réactions principales (isomérisation et hydrogénation) ont été observées, a aussi été établie. Ainsi l'hex-1-ène est le plus réactif vis-à-vis de la réaction d'isomérisation, puis le 4-méthylpent-1-ène et enfin le 3,3-diméthylbut-1-ène. Pour la réaction d'hydrogénation, la molécule la plus hydrogénante est le 3,3-diméthylbut-1-ène puis le 4-méthylpent-1-ène, l'hex-1-ène et enfin le 2,3-diméthylbut-2-ène. En effet, nous avons montré que ces différences sont dues principalement à la stabilité des carbocations intermédiaires. De plus, la modélisation a montré que l'étape limitante de la transformation du 4-méthylpent-1-ène et de l'hex-1-ène est la réaction d'hydrogénation (plus faible constante de vitesse), contrairement à la transformation du 3,3-diméthylbut-1-ène où l'étape limitante est la réaction d'isomérisation. Enfin, nous avons considéré une seule réaction pour la transformation du 2,3-diméthylbut-2-ène car un rapide équilibre thermodynamique est atteint entre les isomères, ce qui empêche de mesurer cette étape de transformation.

L'ordre de réactivité n'est pas modifié par la présence des composés soufrés (3MT et BT) mais leur réactivité apparente diminue comme celle des composés soufrés. Ceci peut être expliqué à partir de la modélisation cinétique en utilisant le modèle cinétique unique (c'est-à-dire pour les composés soufrés seuls, les oléfines seules et/ou en mélange) par des phénomènes de compétition à l'adsorption sur la surface du catalyseur.

En effet, à partir des constantes d'adsorption calculées et en tenant compte des concentrations des molécules soufrées et oléfiniques, ces effets ont bien été chiffrés. Le BT est le plus inhibiteur car il a la constante d'adsorption la plus importante, tandis qu'il s'agit du 33DMB1N pour les oléfines.

Ce travail pourrait être poursuivi en étudiant les différentes oléfines en mélange de manière à identifier les molécules les plus réfractaires et/ou les plus inhibitrices. Enfin, l'impact des composés azotés ((alkyl) anilines, indoles) en faible quantité dans les essences de FCC pourrait être étudié avec la même démarche scientifique (expérimentale et théorique). En effet, le modèle cinétique unique mis en place avec les différentes molécules (soufrées et oléfiniques) seules et en mélange pourrait être utilisé pour mettre en évidence les modifications engendrées par la présence de composés azotés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Matsumoto, *Catal. Today* 90 (2004) 183.
- [2] S. Rossini, *Catal. Today* 77 (2003) 467
- [3] P-O.F. Andersson, M. Pirjamali, S.G. Järas, M. Boutonnet-Kizling, *Catal. Today* 53 (1999) 565.
- [4] S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1519.
- [5] J.C. Guibet, « Le raffinage du pétrole », *Technip* (1994) Vol. 1, Chap. 5
- [6] http://transportpolicy.net/index.php?title=Global_Comparison:_Fuels
- [7] F. Can, A. Travert, V. Ruaux, J.-P. Gilson, F. Maugé, R. Hu, R.F. Wormsbecher, *J. Catal.* 249 (2007) 79.
- [8] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, in: *Hydrotreating Catalysis*, Springer Berlin Heidelberg, 1996, pp. 1–269.
- [9] R.M. Cole, D.D. Davidson, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 2711.
- [10] R.M. Casagrande, W.K. Meerbott, A.F. Sartor, R.P. Trainer, *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955) 744.
- [11] Watanabe K, Nagai K., Aratani N., Saka Y., Chiyoda N., Mizutani H., 20th Annual Saudi-Japan Symposium (2010)
- [12] S. Brunet, D. Mey, G. Pérot, C. Bouchy, F. Diehl, *Appl. Catal. Gen.* 278 (2005) 143.
- [13] C. Song, X. Ma, *Appl. Catal. B Environ* 41 (2003) 207.
- [14] I.V. Babich, J.A. Moulijn, *Fuel* 82 (2003) 607
- [15] C. Song, *Catal. Today* 86 (2003) 211
- [16] V. Yankov, D. Stratiev, A. Yalamov, in: 45th International Petroleum Conference (2011), Bratislava, Slovak Republic.
- [17] S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1748
- [18] S. Magyar, J. Hancsók, D. Halló, *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 736
- [19] M. Toba, Y. Miki, T. Matsui, M. Harada, Y. Yoshimura, *Appl. Catal. B Environ.* 70 (2007) 542.
- [20] M. Darlington, *AIChE J.* 20 (1974) 205.
- [21] C.N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, Wiley (1980), page 241.
- [22] M.A.B. Siddiqui, A.M. Aitani, *Pet. Sci. Technol.* 25 (2007) 299.
- [23] Directive of the European Parliament and the Council, Brussels COM, (2001), 11.05.2001, 241.
- [24] *Off. J. Eur. Commun.*, (2003), L76/10, 22/03/2003.
- [25] J.P. Margotin, “10 ppm Sulfur Gasoline Opportunity Analysis, JOP (October-December 2013)
- [26] T.G. Kaufmann, A. Kaldor, G.F. Stuntz, M.C. Kerby, L.L. Ansell, *Catal. Today* 62 (2000) 77.

- [27] W. Liu, W. Jiang, W. Zhu, W. Zhu, H. Li, T. Guo, W. Zhu, H. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 424 (2016) 261
- [28] T.A. Saleh, G.I. Danmaliki, *Proc. Saf. Env. Prot.* 102 (2016) 9.
- [29] F.L. Plantenga, R.G. Leliveld, *Appl. catal. A: Gen.* 248 (2003) 1.
- [30] Largeteau D.; Ross J.; Wisdom L, *J. Pet. Federation of India*, 14, n°2 (2015) 70
- [31] G. Dubin., D. Largeteau, “Advances in Cracked Naphtha Hydrotreating”, AM-14-38, in: AFPM Annual Meeting (March 2014), Orlando, FL.
- [32] B. Flanders, D. Largeteau, A. Pucci, “Addressing Tier 3 Specifications in a Declining Gasoline Market: Options for the Future”, AM-12-08. AFPM Annual Meeting (March 2012), San Diego, CA.
- [33] T.R. Halbert, G.F. Stuntz, G.B. Brignac, J.P. Greeley, E.S. Ellis, T.J. Davis, P. Kamienski, S. Mayo, Akzo Nobel Catalyst Symposium on SCANfining: A Commercially Proven Technology for Low Sulfur Gasoline (June 2001), Noordwijk aan Zee, The Netherlands.
- [34] M. Kalyanaraman; J. Greeley; M. Pena; S. Smyth, *Hydrocarbon engineering*, (2014) 59.
- [35] M. Kalyanaraman; S. Smyth; J. Greeley; M. Pena “SCANFINING™ Technology: A Proven Option for Producing Ultra-Low Sulfur Clean Gasoline”. LARTC 3rd Annual Meeting (April 2014) Cancun, Mexico.
- [36] M.F. Li, G.F. Xia, Y. Chu, *Pet. Proc. Pet.* 34 (2003) 4.
- [37] L.P. Zhao, Y.K. Hu, H. Pang, *Ind. Catal.* 12 (2004) 24.
- [38] D.D. Li, Y.H. Shi, Q. Yang, *Eng. Sci.* 6 (2004) 1.
- [39] L.P. Zhao, Y. Li, J.H. Liu, *Pet. Tec.* 32 (2003) 944.
- [40] J. Gentry, T. Khanmamedov, R.W. Wytcherley, *Chem. Tec. Fuels Oils*, 38 (2002) 150.
- [41] L. Zhao, Y. Chen, J. Gao, Y. Chen, *Front. Chem. Eng. China* 4 (2010) 314.
- [42] H.S. Cerqueira, G. Caeiro, L. Costa, F. Ramôa Ribeiro, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 292 (2008) 1.
- [43] J.C. Guibet, *Carburants et Moteurs*, Technip, Paris (1997) 236.
- [44] Brevet US 6 736 962, ExxonMobil (2004).
- [45] T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 67 (1981) 430
- [46] R.R. Chianelli, G. Berhault, P. Raybaud, S. Kasztelan, J. Hafner, H. Toulhoat, *Appl. Catal. A Gen* 227 (2002) 83.
- [47] J.M. Zabala, P. Grange, B. Delmon, *Comptes rendus Académie des Sciences Séries II C*, 279 (1974) 725.
- [48] H. Hallie, *Oil and Gas Journal* 80 (1982) 69.
- [49] F. Labruyère, P. Dufresne, M. Lacroix, M. Breysse, *Catal. Today* 43 (1998) 11.
- [50] K.I. Tanaka, *Adv. Catal.* 33 (1985) 99.
- [51] S. Siegel, *J. Catal.* 30 (1973) 139.
- [52] S. Kasztelan, L. Jalowiecki, A. Wambeke, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 96 (1987) 1003.
- [53] M. Daage, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 149 (1994) 414.

- [54] G. Berhault, M.P. De La Rosa, A. Mehta, M.J. Yácaman, R.R. Chianelli, *Appl. Catal. A. Gen.* 345 (2008) 80.
- [55] M.P. De La Rosa, S. Texier, G. Berhault, A. Camacho, M.J. Yácaman, A. Mehta, S. Fuentes, J.A. Montoya, F. Murrieta, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 225 (2004) 288.
- [56] G.C. Schuit, B.C. Gates, *AIChE Journal* 19 (1973) 417.
- [57] A.L. Farragher, P. Cosse, *Proc. 5th Int. Cong. Catal.*, Hightower JW (ed) North Holland, Amsterdam (1973) 1301.
- [58] B. Delmon, *Proc. 3rd Int. Conf. on Chemistry and Uses of Molybdenum*, H.F. Barry, P.C.H. Mitchell (eds), Climax Molybdenum Company, 73.
- [59] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Appl. Catal.* 13 (1984) 127.
- [60] J.V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G.H. Olesen, P.G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Bensenbacher, *J. Catal.* 249 (2007) 220.
- [61] P. Raybaud, *Appl. Catal. A: Gen.* 332 (2007) 76.
- [62] J.V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* 197 (2001) 1.
- [63] P.G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J.K. Nørskov, *J. Catal.* 268 (2009) 201.
- [64] R. Prins, V.H.J. De Beer, G.A. Somorjai, *Catal. Re. Sci. Eng.* 31 (1989) 1
- [65] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.* 189 (2000) 129
- [66] H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H. Toulhoat, *J. Catal.* 207 (2002) 76.
- [67] H. Schweiger, P. Raybaud, H. Toulhoat, *J. Catal.* 212 (2002) 33.
- [68] J.F. Paul, S. Cristol, E. Payen, *Catal. Today* 130 (2008) 139.
- [69] J.F. Paul, E. Payen, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 4057.
- [70] S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clémendot, F. Hutschka, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5659.
- [71] M. Sun, J. Adjaye, A.E. Nelson, *Appl. Catal. A: Gen.* 263 (2004) 131.
- [72] E. Krebs, B. Silvi, P. Raybaud, *Catal. Today* 130 (2008) 160.
- [73] A.D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud, *Catal. Today* 130 (2008) 149.
- [74] J.T. Miller, W.J. Reagan, J.A. Kaduk, C.L. Marshall, A.J. Kropf, *J. Catal.* 193 (2000) 123.
- [75] C. Fontaine, Y. Romero, A. Daudin, E. Devers, C. Bouchy, S. Brunet, *Appl. Catal. Gen.* 388 (2010) 188.
- [76] F. Pelardy, C. Dupont, C. Fontaine, E. Devers, A. Daudin, F. Bertoncini, P. Raybaud, S. Brunet, *Appl. Catal. B*, 97 (2010) 323
- [77] A. Daudin, S. Brunet, G. Perot, P. Raybaud, C. Bouchy, *J. Catal.* 248 (2007) 111.
- [78] N. Dos Santos, H. Dulot, N. Marchal, M. Vrinat, *Appl. Catal. Gen.* 352 (2009) 114.
- [79] M. Badawi, L. Vivier, D. Duprez, *J. Mol. Catal. Chem.* 320 (2010) 34.
- [80] Bl. V. Itoua, C. Vladov, P. Ongoka, L. Petrov, *Bulgarian Chemical Communications*, 46, 1, (2014) 120.
- [81] D. Mey, S. Brunet, C. Canaff, F. Maugé, C. Bouchy, F. Diehl, *J. Catal.* 227 (2004) 436.

- [82] H.Y. Zhao, S.T. Oyama, E.D. Naeemi, *Catal. Today* 149 (2010) 172.
- [83] F. Pelardy, A. Daudin, E. Devers, C. Dupont, P. Raybaud, S. Brunet, *Appl. Catal. B: Env* 183 (2016) 317.
- [84] I.A van Parijs, L.H. Hosten, G.F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Prod.* 25 (1986) 437
- [85] J. Devanneaux, J. Maurin, *J. Catal.* 69 (1981) 202.
- [86] H. Wang, R. Prins, *Appl. Catal. Gen.* 350 (2008) 191.
- [87] S. Hatanaka, E. Morita, K. Shimada, *Journ. Japan Pet. Inst.* 50 (2007) 179
- [88] P. Desikan, C.H.Amberg, *Canad. J. Chem.* 41 (1963) 1966.
- [89] E. Olguin Orozco, M. Vrinat, *Appl. Catal. Gen.* 170 (1998) 195.
- [90] R. Prins, M. Egorova, A. Röthlisberger, Y. Zhao, N. Sivasankar, P. Kukula, *Catal. Today* 111 (2006) 84.
- [91] E.M.M.-Valencia, V.G.B.-Medrano, S.A. Giraldo, *Fuel* 153 (2015) 294.
- [92] C. Tu, M. Li, H. Li, Y. Chu, F. Liu, H. Nie, D. Li, *RSC Adv.* (2016), 6, 3317.
- [93] E. M. M.-Valencia, V.G.B. Medrano, S.A. Giraldo, *Fuel* 153 (2015) 294.
- [94] E. Krebs, B. Silvi, A. Daudin, P. Raybaud, *J. Catal.* 260 (2008) 276.
- [95] A.-F. Lamic, A. Daudin, S. Brunet, C. Legens, C. Bouchy, E. Devers, *Appl. Catal. Gen.* 344 (2008) 198
- [96] G. Shi, H. Zhao, L. Song, J. Shen, *Fuel* 22 (2008) 2450.
- [97] R. Ramachandran, F.E. Massoth, *J. Catal* 67 (1981) 248.
- [98] Y. Zhao, J. Wang, H. Chen, Z. Zhang, Y. Fu, J. Shen, *Chin. J. Catal.* 35 (2014) 1402.
- [99] P. Leflaive, J.L. Lemberton, G. Pérot, C. Mirgain, J.Y. Carriat, J.M. Colin, *Appl. Catal. A: Gen.* 227 (2002) 201.
- [100] X. SI, D. Xia, M. Liu, Y. Xiang, Y. Zhou, *Pet. Sci. Tec.* 28 (2010) 797.
- [101] X. SI, D. Xia, M. Liu, Y. Xiang, Y. Zhou, *J. Nat. Gas Chem.* 19 (2010) 185.
- [102] E.A Irvine, C.S. John, C. Kemball, A.J. Pearman, M.A. Day, R.J. Sampson, *J. Catal.* 61 (1980) 326.
- [103] S. Karmal, G. Perot, D. Duprez, *J. Catal.* 130 (1991) 212.
- [104] M. Badawi, L. Vivier, G. Pérot, D. Duprez, *J. Mol. Catal. A :Chemical* 293 (2008) 53.
- [105] G. Pérot, *Prep. Am. Chem. Soc. , Fuel Chem. Div.* 48 (2003) 127.
- [106] A. Travert, H. Nakamura, R. A. van Santen, S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 7084.
- [107] D.J.P.-Martínez, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, S.A. Giraldo, A. Centeno, *Appl. Catal. A : Gen.* 390 (2010) 59.
- [108] E.J.M. Hensen, D.G. Poduval, J.A. Rob van Veen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4202.
- [109] Brevet EP0745660A1, Mitsubishi Oil Corporation, 1996.
- [110] Brevet EP 1 447 436, IFP, 2004.
- [111] J.-S. Choi, F. Maugé, C. Pichon, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, C. Petit-Clair, D. Uzio, *Appl. Catal. Gen.* 267 (2004) 203.
- [112] M.L. Vrinat, *Appl. Catal.* 6 (1983) 137.

- [113] J. Bachelier, M.J. Tilliette, J.C. Duchet, D. Cornet, *J. Catal.* 76 (1982) 300.
- [114] M. Egorova, R. Prins, *J. Catal.* 225 (2004) 417.
- [115] H.C. Lee, J.B. Butt, *J. Catal.* 49 (1977) 320.
- [116] M.E. Bussel, G.A. Somorjai, *J. Catal.* 56 (1979) 363
- [117] S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 5110.
- [118] L. Kaluža, D. Gulková, Z. Vít, M. Zdražil, *Appl. Catal. A : Gen.* 324 (2007) 30.
- [119] L. Kaluža, *React. Kin. Mec. Cat.* 114 (2014) 781.
- [120] Y. Okamoto, K. Ochiai, M. Kawano, K. Kobayashi, T. Kubota, *Appl. Catal. A : Gen.* 226 (2002) 115.
- [121] R. Zhao, C. Yin, H. Zhao, C. Liu, *Fuel Proc. Tec.* 81 (2003) 201.
- [122] M. Zdražil, *Catal. Today* 86 (2003) 151.
- [123] T. Mochizuki, H. Itou, M. Toba, Y. Miki, Y. Yoshimura, *En. & Fuel* 22 (2008) 1456.
- [124] C. Roukoss, D. Laurenti, E. Devers, K. Marchand, L. Massin, M. Vrinat, *C. R. Chimie* 12 (2009) 683.
- [125] T. Klicpera, M. Zdražil, *J. Catal.* 206 (2002) 314.
- [126] M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, *Catal. Today* 86 (2003) 5.
- [127] C.H. Tapia, T. Cortez, R. Zarate, J. Herbert, J.L. Cano, *Stud. Surf. Sc. Catal.* 146 (2003) 685.
- [128] B. Pawelec, R. Mariscal, R.M. Navarro, J.M.C.-Martin, J.K.G. Fierro, *Appl. Catal. A : Gen.* 262 (2004) 155.
- [129] Brevet US 6746598, Enitecnologie-Repsol Petroleo-Elf Antar-AGIP Petroli (2004).
- [130] D.R. Kilanowski, B.C. Gates, *J. Catal.* 62 (1980) 70.
- [131] C.M.C.-Cornejo, G.A.G.-Zarta, C.E.B.-Villareal, D.J.P.-Martínez, S.A.G.-Duarte, *CT&F* 5 (2013) 79.
- [132] J.A. Valla, A.A. Lappas, I.A. Vasalos, *Appl. Catal. A: Gen.* 297 (2006) 90.
- [133] M.P. Heynderickx, J.W. Thybaut, H. Poelman, D. Poelman, G.B. Marin, *Appl. Catal. B* 95 (2010) 26.
- [134] M.-T. Nguyen, M.T.-Fayolle, G.D. Pirngruber, F. Chainet, C. Geantet, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 9278.
- [135] O.A. Olafadehan, S.O. Oghenekaro, *Pet. Sci. Tec.* 26 (2008) 278.
- [136] O.A. Olafadehan, E.U. Okinedo, *Pet. Sci. Tec.* 27 (2009) 239.
- [137] A.A. Lappas, D.T. Patiaka, B.D. Dimitriadis, I.A. Vasalos, *Appl. Catal. A : Gen.* 152 (1997) 7.
- [138] B. Liu, Y. Chai, Y. Li, A. Wang, Y. Liu, C. Liu, *Fuel* 123 (2014) 43.
- [139] F. Pelardy, Thèse de l'université de Poitiers (2010)
- [140] A. Daudin, Thèse de l'université de Poitiers (2006)
- [141] D. Mey, Thèse de l'université de Poitiers (2002)
- [142] M. Barrande, R. Bouchet, R. Denoyel, *Anal. Chem.* 79 (2007) 9115.
- [143] W. He, W. Lv, J. Dickerson, *Gas Transport in Solid Oxide Fuel Cells*, Chap. II, p. 75.

- [144] J.P-Pellitero, P. Ungerer, A. D. Mackie, J. Phys. Chem. B 111 (2007) 4460.
- [145] E.L. Cussler, Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems, Cambridge University Press (2007) p. 122.
- [146] P. Michaud, Thèse de l'université de Poitiers (1997).
- [147] D.R. Stull, E.F. Westrum, G.C. Sinke, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, John Wiley & Sons, United States of America, 1969.
- [148] N. Dos Santos, Thèse de l'université Claude Bernard – Lyon 1 (2008).
- [149] A. Daudin, A.F. Lamic, G. Pérot, S. Brunet, P. Raybaud, C. Bouchy, Catal. Today, 120 (2008) 230.

ANNEXES

Code de programmation

- Transformation du 3-méthylthiophène seul

```
C
$INCLUDE: 'INTFACE.FI'
C
!ms$FixedFormLineSize:132
C
=====
C   Note:
C   To learn more about ReactOp intrinsic functions available from
C   user written subroutines, see ReactOp Help.
C
=====
C   Model name: 2MT -E1-conv(10.05.16)
C
C   Some of intrinsic functions available from the <FCN>
C
C ----- Kinetic Constants -----
C
C 1.  MT + 3H2->PN + H2S
C
C   K = GetRateConstant(1, Temperature)      ! Rate constant
C   ln(Ko) = GetLnK0(1)                      ! [m]
C   E = GetE(1)                              ! kJ/mol
C   K0MT = GetKinParam(1, 6)                 ! 1/bar
C   E0MT = GetKinParam(1, 7)                 ! kJ/mol
C   K0H2 = GetKinParam(1, 8)                 ! 1/bar
C   E0H2 = GetKinParam(1, 9)                 ! kJ/mol
C   K0PN = GetKinParam(1, 10)                ! 1/bar
C   E0PN = GetKinParam(1, 11)                ! kJ/mol
C   K0H2S = GetKinParam(1, 12)              ! 1/bar
C   E0H2S = GetKinParam(1, 13)              ! kJ/mol
C
C 2.  PN + H2->NP
C
C   K = GetRateConstant(2, Temperature)      ! Rate constant
C   ln(Ko) = GetLnK0(2)                      ! [m]
C   E = GetE(2)                              ! kJ/mol
C   K0NP = GetKinParam(2, 6)                 ! 1/bar
C   E0NP = GetKinParam(2, 7)                 ! kJ/mol
C
C ----- Factors and Parameters -----
C
C   Initial Conditions:
C   FMT = GetIniCond(1)                      ! mol/h
C   FH2 = GetIniCond(2)                      ! mol/h
C   FPN = GetIniCond(3)                      ! mol/h
C   FH2S = GetIniCond(4)                     ! mol/h
C   FNP = GetIniCond(5)                      ! mol/h
C   pression = GetIniCond(6)                 ! bar
C
C   Temperature:
C   Temperature = GetTemperature()           ! K
C
C   Constant Factors:
C   d = GetCFactor(1)                        ! m
C
C   Variable Factors:
C   mcata = GetVFactor(1)                    ! g/g
```

```

c
c ----- Arguments of the FCN( X, Y, DY ) Subroutine -----
c
c     Length = X                               ! m
c
c     Integral Responses:
c     FMT = Y(1)                               ! mol/h
c     FH2 = Y(2)                               ! mol/h
c     FPN = Y(3)                               ! mol/h
c     FH2S = Y(4)                              ! mol/h
c     FNP = Y(5)                               ! mol/h
c     pression = Y(6)                          ! bar
c     FMT_final = Y(7)                         ! mol/h
c     FH2_final = Y(8)                         ! mol/h
c     FPN_final = Y(9)                         ! mol/h
c     FH2S_final = Y(10)                       ! mol/h
c     FNP_final = Y(11)                       ! mol/h
c
c     Derivative Responses:
c     FMT' = DY(1)                             ! mol/h/m
c     FH2' = DY(2)                             ! mol/h/m
c     FPN' = DY(3)                             ! mol/h/m
c     FH2S' = DY(4)                           ! mol/h/m
c     FNP' = DY(5)                             ! mol/h/m
c     pression' = DY(6)                       ! bar/m
c
c -----
c
c     SUBROUTINE FCN( X, Y, DY )
c
c     The <FCN> subroutine is used for evaluation of right-hand sides of
c     system of ordinary differential equations.
c
c     General description of arguments of the <FCN> subroutine:
c
c     REAL*8 X           ! argument (Input)
c     REAL*8 Y(*)        ! array of integral responses (Input)
c     REAL*8 DY(*)       ! array of derivative responses (Output)
c -----
c
c $INCLUDE: 'LIMITS.FI'
c
c     Scalar and array arguments
c     DOUBLE PRECISION X, Y(*), DY(*)
c
c     Intrinsic function references
c     INTEGER GetSpeciesCount
c     INTEGER GetStagesCount
c
c     DOUBLE PRECISION GetTemperature
c     DOUBLE PRECISION GetRateConstant
c     DOUBLE PRECISION GetRateConstantE
c     DOUBLE PRECISION GetLnK0
c     DOUBLE PRECISION GetLnK0E
c     DOUBLE PRECISION GetE
c     DOUBLE PRECISION GetEE
c     DOUBLE PRECISION GetHeat
c     DOUBLE PRECISION GetKinParam
c     DOUBLE PRECISION GetIniCond
c     DOUBLE PRECISION GetCFactor
c     DOUBLE PRECISION GetVFactor

```

```

c Local scalars
c   INTEGER nMaxComp, nMaxStage, nStage
c   DOUBLE PRECISION Temperature

c Local arrays
c   DOUBLE PRECISION K (MAXSTAGE)
c   DOUBLE PRECISION Ke (MAXSTAGE)
c   DOUBLE PRECISION R (MAXSTAGE)
c   DOUBLE PRECISION P, T
c   DOUBLE PRECISION R1, R2
c   DOUBLE PRECISION RMT, RH2, RPN, RH2S, RNP
c   DOUBLE PRECISION FMT, FH2, FPN, FH2S, FNP
c   DOUBLE PRECISION KMT, KH2, KPN, KH2S, KNP
c   DOUBLE PRECISION Kin1, Kin2
c   DOUBLE PRECISION Drifor1, Drifor2
c   DOUBLE PRECISION Adss, Adsh
c   DOUBLE PRECISION Ftot
c   DOUBLE PRECISION d, mcata

c Number of components
c   nMaxComp = GetSpeciesCount ()

c Number of reaction stages
c   nMaxStage = GetStagesCount ()

c Reactor temperature
c   Temperature = GetTemperature ()

c Rate constants and equilibrium constants at reactor temperature
c   DO nStage = 1, nMaxStage
c     K(nStage) = GetRateConstant( nStage, Temperature )
c     Ke(nStage) = GetRateConstantE( nStage, Temperature )
c   ENDDO

c Rates of reaction of species (DY) and rates of reaction stages (R)
c   CALL GetRates( K, Ke, Y, DY, R )

d=GetCFactor(1)
mcata=GetVFactor(1)

T=GetTemperature ()
P=GetIniCond(6)

FMT=GetIniCond(1)
FH2=GetIniCond(2)
FPN=GetIniCond(3)
FH2S=GetIniCond(4)
FNP=GetIniCond(5)

KMT=GetKinParam(1,6)*exp(GetKinParam(1,7)*1000/(8.31415*T))
KH2=GetKinParam(1,8)*exp(GetKinParam(1,9)*1000/(8.31415*T))
KPN=GetKinParam(1,10)*exp(GetKinParam(1,11)*1000/(8.31415*T))
KH2S=GetKinParam(1,12)*exp(GetKinParam(1,13)*1000/(8.31415*T))
KNP=GetKinParam(2,6)*exp(GetKinParam(2,7)*1000/(8.31415*T))

Ftot=Y(1)+Y(2)+Y(3)+Y(4)+Y(5)

Kin1=exp(GetLnK0(1)-GetE(1)*1000/(8.31415*T))

```

```

Kin2=exp(GetLnK0(2)-GetE(2)*1000/(8.31415*T))

Drifor1=(KMT*Y(1)*P/Ftot)*((KH2S*Y(4)*P/Ftot)**0.5)*0.3240
Drifor2=(KPN*Y(3)*P/Ftot)*((KH2S*Y(4)*P/Ftot)**0.5)*0.3240

Adss=1+KMT*Y(1)*P/Ftot+0.105+((KH2*Y(2))*P/Ftot*0.3240*(1/((KH2S*Y(4)*P/Ftot)**0.5)))+(0.105*KH2S*Y(4)*P/Ftot)**0.5)
Adsh=1+KPN*Y(3)*P/Ftot+0.105+((KH2*Y(2))*P/Ftot*0.3240*(1/((KH2S*Y(4)*P/Ftot)**0.5)))+(0.105*KH2S*Y(4)*P/Ftot)**0.5)

R1=Kin1*Drifor1/Adss**2
R2=Kin2*Drifor2/Adsh**2

RMT=-R1
RH2=-3*R1-R2
RPN=R1-R2
RH2S=R1
RNP=R2

DY(1)=RMT*3.14159*d**2/4*mcata
DY(2)=RH2*3.14159*d**2/4*mcata
DY(3)=RPN*3.14159*d**2/4*mcata
DY(4)=RH2S*3.14159*d**2/4*mcata
DY(5)=RNP*3.14159*d**2/4*mcata

DY(6)=0

Y(7)=Y(1)
Y(8)=Y(2)
Y(9)=Y(3)
Y(10)=Y(4)
Y(11)=Y(5)

RETURN
END

```

```

c
c -----
c
c   SUBROUTINE Points( nMaxComp, X, Y, DY )
c
c   The <Points> subroutine may be useful to store additional
c   information in the output points.
c
c   Arguments of the <Points> subroutine:
c
c   INTEGER nMaxComp      ! the number of components (Input)
c   REAL*8 X              ! argument (Input)
c   REAL*8 Y(*)           ! array of integral responses (Input/Output)
c   REAL*8 DY(*)          ! array of derivative responses (Input/Output)
c -----
c
c   Scalar and array arguments
c   INTEGER nMaxComp
c   DOUBLE PRECISION X, Y(*), DY(*)
c   CALL FCN(X,Y,DY)
c   RETURN
c   END
c -----

```

- Transformation de l'hex-1-ène en mélange avec le 3-méthylthiophène

```

c
$INCLUDE: 'INTFACE.FI'
c
!ms$FixedFormLineSize:132
c
=====
====
c   Note:
c       To learn more about ReactOp intrinsic functions available from
c       user written subroutines, see ReactOp Help.
c
=====
====
c
c   Model name: Hex-1 (20.03.2017)
c
c   Some of intrinsic functions available from the <FCN>
c
c ----- Kinetic Constants -----
c -----
c
c   1. AK->ISO
c
c       K = GetRateConstant(1, Temperature)           ! Rate constant
c       ln(Ko) = GetLnK0(1)                           ! [m]
c       E = GetE(1)                                    ! kJ/mol
c       KOAK = GetKinParam(1,5)                       ! 1/bar
c       EOAK = GetKinParam(1,6)                       ! kJ/mol
c       KOISO = GetKinParam(1,7)                      ! 1/bar
c       EOISO = GetKinParam(1,8)                      ! kJ/mol
c
c   2. AK + ISO + H2->MP
c
c       K = GetRateConstant(2, Temperature)           ! Rate constant
c       ln(Ko) = GetLnK0(2)                           ! [m]
c       E = GetE(2)                                    ! kJ/mol
c       KOH2 = GetKinParam(2,7)                       ! 1/bar
c       EOH2 = GetKinParam(2,8)                       ! kJ/mol
c       KOMP = GetKinParam(2,9)                       ! 1/bar
c       EOMP = GetKinParam(2,10)                      ! kJ/mol
c       KOH2S = GetKinParam(2,11)                    ! 1/bar
c       EOH2S = GetKinParam(2,12)                    ! kJ/mol
c       KOMT = GetKinParam(2,13)                      ! 1/bar
c       EOMT = GetKinParam(2,14)                     ! kJ/mol
c
c ----- Factors and Parameters -----
c -----
c
c   Initial Conditions:
c       FAK = GetIniCond(1)                           ! mol/h
c       FISO = GetIniCond(2)                          ! mol/h
c       FH2 = GetIniCond(3)                           ! mol/h
c       FMP = GetIniCond(4)                           ! mol/h
c       FH2S = GetIniCond(5)                          ! mol/h
c       FMT = GetIniCond(6)                           ! mol/h
c       pression = GetIniCond(7)                     ! bar
c
c
c   Temperature:
c       Temperature = GetTemperature()                 ! K

```

```

c
c   Constant Factors:
c     d = GetCFactor(1)                ! m
c
c   Variable Factors:
c     mcata = GetVFactor(1)            ! g/g
c
c ----- Arguments of the FCN( X, Y, DY ) Subroutine -----
c -----
c     Length = X                        ! m
c
c   Integral Responses:
c     FAK = Y(1)                        ! mol/h
c     FISO = Y(2)                       ! mol/h
c     FH2 = Y(3)                        ! mol/h
c     FMP = Y(4)                        ! mol/h
c     FH2S = Y(5)                       ! mol/h
c     FMT = Y(6)                        ! mol/h
c     pression = Y(7)                   ! bar
c     FAK_final = Y(8)                  ! mol/h
c     FISO_final = Y(9)                 ! mol/h
c     FH2_final = Y(10)                 ! mol/h
c     FMP_final = Y(11)                 ! mol/h
c     FH2S_final = Y(12)                ! mol/h
c     FMT_final = Y(13)                ! mol/h
c
c   Derivative Responses:
c     FAK' = DY(1)                      ! mol/h/m
c     FISO' = DY(2)                     ! mol/h/m
c     FH2' = DY(3)                      ! mol/h/m
c     FMP' = DY(4)                      ! mol/h/m
c     FH2S' = DY(5)                     ! mol/h/m
c     FMT' = DY(6)                      ! mol/h/m
c     pression' = DY(7)                 ! bar/m
c
c -----
c
c     SUBROUTINE FCN( X, Y, DY )
c
c   The <FCN> subroutine is used for evaluation of right-hand sides
of
c   system of ordinary differential equations.
c
c   General description of arguments of the <FCN> subroutine:
c
c   REAL*8 X                ! argument (Input)
c   REAL*8 Y(*)              ! array of integral responses (Input)
c   REAL*8 DY(*)             ! array of derivative responses (Output)
c -----
c -----
c $INCLUDE: 'LIMITS.FI'
c
c   Scalar and array arguments
c     DOUBLE PRECISION X, Y(*), DY(*)
c
c   Intrinsic function references
c     INTEGER GetSpeciesCount
c     INTEGER GetStagesCount

```

```

    DOUBLE PRECISION GetTemperature
c    DOUBLE PRECISION GetRateConstant
c    DOUBLE PRECISION GetRateConstantE
    DOUBLE PRECISION GetLnK0
c    DOUBLE PRECISION GetLnK0E
    DOUBLE PRECISION GetE
c    DOUBLE PRECISION GetEE
c    DOUBLE PRECISION GetHeat
    DOUBLE PRECISION GetKinParam
    DOUBLE PRECISION GetIniCond
    DOUBLE PRECISION GetCFactor
    DOUBLE PRECISION GetVFactor

c Local scalars
c    INTEGER nMaxComp, nMaxStage, nStage
    DOUBLE PRECISION Temperature

c Local arrays
    DOUBLE PRECISION K (MAXSTAGE)
    DOUBLE PRECISION Ke (MAXSTAGE)
    DOUBLE PRECISION R (MAXSTAGE)
    DOUBLE PRECISION P, T
    DOUBLE PRECISION R1, R2
    DOUBLE PRECISION RAK, RISO, RH2, RMP, RH2S, RMT
    DOUBLE PRECISION FAK, FISO, FH2, FMP, FH2S, FMT
    DOUBLE PRECISION KAK, KISO, KH2, KMP, KH2S, KMT
    DOUBLE PRECISION Kin1, Kin2
    DOUBLE PRECISION Drifor1, Drifor2
    DOUBLE PRECISION Ads, Adst, Ads1, Ads0
    DOUBLE PRECISION Ftot
    DOUBLE PRECISION d, mcata

c Number of components
c    nMaxComp = GetSpeciesCount ()

c Number of reaction stages
c    nMaxStage = GetStagesCount ()

c Reactor temperature
    Temperature = GetTemperature ()

c Rate constants and equilibrium constants at reactor temperature
c    DO nStage = 1, nMaxStage
c        K(nStage) = GetRateConstant( nStage, Temperature )
c        Ke(nStage) = GetRateConstantE( nStage, Temperature )
c    ENDDO

c Rates of reaction of species (DY) and rates of reaction stages
(R)
    CALL GetRates( K, Ke, Y, DY, R )

    d=GetCFactor(1)
    mcata=GetVFactor(1)

    T=GetTemperature ()
    P=GetIniCond(7)

    FAK=GetIniCond(1)
    FISO=GetIniCond(2)

```

```

FH2=GetIniCond(3)
FMP=GetIniCond(4)
FH2S=GetIniCond(5)
FMT=GetIniCond(6)

KAK=GetKinParam(1,5)*exp(GetKinParam(1,6)*1000/(8.31415*T))
KISO=GetKinParam(1,7)*exp(GetKinParam(1,8)*1000/(8.31415*T))
KH2=GetKinParam(2,7)*exp(GetKinParam(2,8)*1000/(8.31415*T))
KMP=GetKinParam(2,9)*exp(GetKinParam(2,10)*1000/(8.31415*T))
KH2S=GetKinParam(2,11)*exp(GetKinParam(2,12)*1000/(8.31415*T))
KMT=GetKinParam(2,13)*exp(GetKinParam(2,14)*1000/(8.31415*T))

Ftot=Y(1)+Y(2)+Y(3)+Y(4)+Y(5)

Kin1=exp(GetLnK0(1)-GetE(1)*1000/(8.31415*T))
Kin2=exp(GetLnK0(2)-GetE(2)*1000/(8.31415*T))

Drifor1=(KAK*Y(1)*P/Ftot)*((KH2S*Y(5)*P/Ftot)**0.5)*0.3240
Drifor2=(KISO*Y(2)*P/Ftot)*((KH2S*Y(5)*P/Ftot)**0.5)*0.3240

Ads=1+KAK*Y(1)*P/Ftot+0.105+((KH2*Y(3))*P/Ftot*0.3240*(1/((KH2S*Y(5))*P/Ftot)**0.5))+((0.105*KH2S*Y(5))*P/Ftot)**0.5
Ads0=Ads+KMT*Y(6)*P/Ftot

Adst=1+KISO*Y(1)*P/Ftot+0.105+((KH2*Y(3))*P/Ftot)*0.3240*(1/((KH2S*Y(5))*P/Ftot)**0.5))+((0.105*KH2S*Y(5))*P/Ftot)**0.5
Adsl=Adst+KMT*Y(6)*P/Ftot

R1=Kin1*Drifor1/Ads0**2
R2=Kin2*Drifor2/Adsl**2

RAK=-R1-R2
RISO=R1-R2
RH2=-R2
RMP=R2
RH2S=0
RMT=0

DY(1)=RAK*3.14159*d**2/4*mcata
DY(2)=RISO*3.14159*d**2/4*mcata
DY(3)=RH2*3.14159*d**2/4*mcata
DY(4)=RMP*3.14159*d**2/4*mcata
DY(5)=RH2S*3.14159*d**2/4*mcata
DY(6)=RMT*3.14159*d**2/4*mcata

DY(7)=0

Y(8)=Y(1)
Y(9)=Y(2)
Y(10)=Y(3)
Y(11)=Y(4)
Y(12)=Y(5)
Y(13)=Y(6)

RETURN
END
c
c -----
-----
c

```

```

      SUBROUTINE Points( nMaxComp, X, Y, DY )
c
c   The <Points> subroutine may be useful to store additional
c   information in the output points.
c
c   Arguments of the <Points> subroutine:
c
c   INTEGER nMaxComp      ! the number of components (Input)
c   REAL*8 X              ! argument (Input)
c   REAL*8 Y(*)           ! array of integral responses (Input/Output)
c   REAL*8 DY(*)          ! array of derivative responses
c   (Input/Output)
c -----
c -----
c
c   Scalar and array arguments
c   INTEGER nMaxComp
c   DOUBLE PRECISION X, Y(*), DY(*)
c   CALL FCN(X,Y,DY)
c   RETURN
c   END
c
c -----
c -----

```


RESUME

Une des voies privilégiées pour réduire la teneur en soufre dans les essences commerciales est l'hydrodésulfuration sélective (HDS) des essences issues du procédé de FCC. Une essence étant composée d'un mélange de composés soufrés (1000 ppm) et d'oléfines (20-40%*wt*), il est important de comprendre leur transformation de manière à améliorer l'HDS tout en minimisant l'hydrogénation (HYD) des oléfines. Par conséquent, la transformation de plusieurs molécules modèles soufrées (2-méthylthiophène, 3-méthylthiophène et le benzothiophène) et oléfiniques (hex-1-ène, 4-méthylpent-1-ène, 3,3-diméthylbut-1-ène et 2,3-diméthylbut-2-ène) a été étudiée dans les conditions opératoires d'HDS.

Par une approche expérimentale couplée à de la modélisation cinétique, nous avons établi une échelle de réactivité entre les composés soufrés d'une part et les oléfines d'autre part. Le benzothiophène est le composé le plus réactif, mais aussi celui qui est le plus inhibiteur pour la transformation des autres composés soufrés. Concernant les oléfines, l'hex-1-ène est la plus réactive par rapport aux autres oléfines ramifiées. Lorsque ces composés sont en mélange, on constate des inhibitions mutuelles plus au moins conséquentes selon la structure des composés modèles. Ces effets qui résultent de compétitions à l'adsorption entre les molécules à la surface du catalyseur ont été modélisés et quantifiés (constantes cinétique et d'adsorption) à partir d'un modèle unique en considérant le formalisme de Langmuir-Hinshelwood.

SUMMARY

A preferred route to reduce the sulfur content on the commercial gasoline is the selective hydrodesulfurization (HDS) process of FCC gasoline. A typical gasoline is composed by a mixture of sulfur (1000 ppm) and olefins (20-40%*wt*) compounds. Therefore, it is important to understand their transformation in order to improve the HDS and minimizing the olefin hydrogenation (HYD). Consequently, the transformation of various sulfur (2-methylthiophene, 3-methylthiophene and benzothiophene) and olefins (hex-1-ene, 4-methylpent-1-ene, 3,3-dimethylbut-1-ene and 2,3-dimethylbut-2-ene) has been studied under HDS operating conditions.

By experimental and theoretical (kinetic modeling) approaches, a reactivity scale has been established between the sulfur compounds on one hand and olefins compounds on the other hand. The benzothiophene is the most reactive compound. However it is the most inhibitor compound for the transformation of others sulfur compounds. Regarding the olefins, the hex-1-ene is the most reactive compound among the others branched compounds. A mutual inhibition has been observed when those compounds are studied in mixture according with their structures. These effects result from competitive adsorption between the molecules on the catalyst surface. These results could be modeled and quantified (adsorption and kinetic constants) from a unique model considering the Langmuir-Hinshelwood formalism.

MOTS CLES

1. Hydrodésulfuration
2. Hydrogénation
3. Oléfines
4. Compétition à l'adsorption
5. Alkylthiophènes
6. Modélisation cinétique