

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE FRANCHE – COMTÉ

ÉCOLE DOCTORALE CARNOT – PASTEUR
SPÉCIALITÉ CHIMIE

Par Angélique JALLAIS

**RÉACTIVITÉ DE COMPOSÉS ARSÉNIÉS SUR DES MASSES DE
CAPTATION ET RÔLE DE LA PHASE ACTIVE**

Soutenue le 11 décembre 2019

Composition du Jury :

Mme. Sylvette BRUNET	Directrice de recherche CNRS, Université de Poitiers	Présidente
Mme. Carole LAMONIER	Professeur, Université de Lille	Rapporteuse
M. Samuel MIGNARD	Professeur, Université de Poitiers	Rapporteur
M. Guy DE WEIRELD	Professeur, Université de Mons	Examineur
M. Igor BEZVERKHYY	Chargé de recherche CNRS, Université de Bourgogne	Directeur de thèse
M. Michel THOMAS	Docteur Ingénieur de recherche, IFPEN, Solaize	Co-encadrant
M. Antoine HUGON	Docteur Ingénieur de recherche, IFPEN, Solaize	Co-encadrant

*À mon frère,
À mes parents*

« Entre
Ce que je pense
Ce que je veux dire
Ce que je crois dire
Ce que je dis
Ce que vous avez envie d'entendre
Ce que vous croyez entendre
Ce que vous entendez
Ce que vous avez envie de comprendre
Ce que vous croyez comprendre
Ce que vous comprenez
Il y a dix possibilités qu'on ait des difficultés à communiquer.
Mais essayons quand même... »

L'encyclopédie du savoir relatif et absolu

Bernard Weber

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier M. Denis Guillaume (anciennement directeur de la direction Catalyse, Biocatalyse et Séparation, IFP Energies nouvelles) et Mme. Julia Magne-Drisch (directrice du département Séparation, IFP Energies nouvelles) pour m'avoir permis d'intégrer IFP Energies nouvelles pendant ces trois années de thèse et m'avoir fait confiance pour la réalisation de ces travaux.

J'adresse mes vifs remerciements aux Professeurs Carole Lamonier et Samuel Mignard pour avoir accepté et pris le temps de juger mes travaux de thèse en la qualité de rapporteurs, à la Directrice de recherche Sylvette Brunet pour avoir présidé le jury lors de ma soutenance, ainsi qu'au Professeur Guy de Weireld pour avoir été examinateur.

Je tiens à remercier chaleureusement mes encadrants : le Docteur Igor Bezverkhyy, chargé de recherche CNRS au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne et directeur de cette thèse, les Docteurs Michel Thomas et Antoine Hugon, ingénieurs de recherche et co-encadrants au sein d'IFP Energies nouvelles. Travailler avec eux, et malgré la distance pour Igor, m'a permis d'évoluer tant d'un point de vue scientifique que personnel. Leur façon d'aborder la science, leur « sagesse » et leurs ambitions m'ont énormément inspiré et je leur en suis extrêmement reconnaissante.

Un grand merci à toutes les personnes du département Séparation que j'ai rencontrées lors de cette thèse et particulièrement à Sandra, Aurélie et Anthony qui ont été, chacun leur tour, mes référents d'unité, mes guides spirituels et mes lumières au bout du tunnel quand la T066 ou la T236 n'en faisait qu'à leurs têtes.

J'embrasse chaleureusement tous ceux que j'ai pu côtoyer et qui ont illuminé mes journées par leur gentillesse et leur soutien, tous les aficionados des pauses cafés avec qui j'ai toujours eu énormément de plaisir à papoter, débattre ou partager les blagues les plus grivoises : Danielle, J-P, Hélène, Morgane, Laetitia, Thierry, Nicolas et Nicolas, Fabrice, Marc, Sonia, Alexandre, Norbert, David, Christine, Maria, Valentin, Julien, Emma, Elise.

Merci à toutes les personnes du département Physique et Analyse pour leur expertise, leur patience et leur gentillesse : Marine Collaudin, Nathalie Crozet, Isabelle Cléménçon, Olivier

Delpoux, Thomas Coquet, Sébastien Selles, Nathalie Texier, Sylvain Carbonneaux, Denis Gasquet, Denis Roux.

Je tiens à remercier particulièrement Nathalie et Marie-Claude du secrétariat de R06, qui tout au long de ces trois années m'ont toujours été d'une grande sympathie ainsi que d'une grande aide pour réaliser différentes démarches administratives.

Je souhaite également remercier toutes les personnes que j'ai côtoyées depuis mon arrivée en stage à IFPEN et qui m'ont permis d'avancer. Merci à Arnold Lambert et au département GMD de m'avoir accueilli il y a 4 ans. Merci à Nicolas Laloué pour son aide et sa contribution à l'élaboration de mon modèle cinétique. Merci à mes deux stagiaires Léonor et Zoé pour leur travail de qualité et leur sympathie.

Un merci tout particulier à ceux avec qui j'ai partagé mon bureau : Izabel et Kévin lors de mes deux premières années de thèse, puis Sharmin Salsifis Paupiette et Thibaut, probablement la meilleure team de soutien que j'aurais pu espérer pour terminer ma thèse. Nos discussions palpitantes et votre bonne humeur me manqueront.

Milles mercis à tous les doctorants qui ont partagés mon quotidien. Merci à Damien, mon ex-président pour la vie, coéquipier de rabattage à l'heure du déjeuner et 1^{er} pilier de pause à 16h. Merci pour ton humour si décalé dans lequel je me retrouve à 200 % et pour ton rire si communicatif (même si j'ai dû perdre en ouïe à chaque oreille après 3 ans). Merci à Ana Teresa, partenaire de congrès, scientifique que j'admire et amie que j'estime, le 2^{ème} pilier des pauses à 16h. Nos discussions 9GAG, ton optimisme et ton soutien constant ont fait de nos pauses une vraie bouffée d'air frais. Merci à Audrey, que j'aurais aimé garder sur Lyon bien plus longtemps ! Ton charisme, ta fonce-attitude, et ton soutien m'ont permis d'affronter les moments les plus durs de cette thèse avec légèreté.

Merci également à tous les autres thésards et anciens thésards que j'ai côtoyés au long de ces trois années : Sophie et Charlotte (les « anciennes », toujours pleines de bons conseils), Coralie (à nos soirées mémorables), Julie, Lina, Carole, Larissa, Alexis, Adrien, Lauriane, David, Maxime, Alexandre, Charlie, Elsy, Laureline, Marisa, Etienne, Caroline, Ana Rita, Céline, ...

Mes remerciements les plus sincères sont pour ma famille :

À mes parents, qui ont toujours été là pour m'écouter et me soutenir à travers les épreuves de la vie. Vous qui avez toujours cru en moi bien mieux que moi-même sans jamais douter de mes qualités et de mes compétences. Vous qui avez accepté de me voir partir si loin de si nombreuses fois. Après tous les efforts que vous avez fournis pour m'élever, m'apporter tous ce dont j'ai besoin et me donner les armes pour voler de mes propres ailes, ma réussite est également la vôtre.

À toi, Alexandre, car malgré les 7 ans et les 500 km qui nous séparent, je sais que je pourrais toujours compter sur toi. Je suis extrêmement fière de l'homme que tu es devenu et j'espère que notre complicité perdurera encore de nombreuses décennies.

À ma grand-mère, inconditionnellement fière de sa petite-fille, merci d'être venue spécialement jusqu'à Lyon pour me soutenir et m'encourager.

À mes grands-parents défunts, qui sont partis sans même savoir que je me lancerai dans cette aventure, j'espère vous rendre fiers là où vous êtes.

À ma belle-famille, Nathalie, Jean-Louis, Isabelle, Luc, Laure, Emile et Ninon, pour m'avoir soutenu, conseillé et me faire partager vos moments familiaux si ressourçant quand je suis si loin de mes proches.

À Paul, pour avoir partagé une grande partie de ma vie en thèse pendant que lui-même démarrait la sienne, et d'avoir tenu bon. Merci d'avoir toujours cru en moi. Merci pour ta patience face à mes sautes d'humeur et à mon stress, pour ton attention lors des répétitions de communications orales que tu commençais à connaître par cœur, pour ton soutien dans les moments difficiles et les baisses de moral, pour ton aide quand je m'arrachais les cheveux sur mes modèles cinétiques. Merci pour ta bienveillance et ton amour.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	17
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART ET OBJECTIFS.....	23
1. Introduction.....	27
2. Contexte	27
2.1. Généralités sur le raffinage.....	27
2.2. Le craquage catalytique	29
2.3. Les procédés d'hydrotraitement.....	31
3. Développement de masses de captation pour l'arsenic	34
3.1. Généralités sur l'arsenic.....	34
3.2. Empoisonnement des catalyseurs d'hydrodésulfuration	35
3.3. Masses existantes dans l'industrie.....	39
3.4. Mécanisme des réactions de captation	41
4. Préparation des masses de captation.....	44
4.1. Généralités sur la synthèse	44
4.2. Synthèse par imprégnation.....	45
4.3. Post traitement et activation	47
5. Cristallochimie des solides étudiés.....	49
6. Bilan de l'état de l'art.....	51
7. Objectifs et méthodologie proposée	52
CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES.....	55
1. Introduction.....	59
2. Synthèse des masses de captation et des catalyseurs étudiés.....	59
2.1. Description du support utilisé.....	59
2.2. Synthèse des masses de captation	59
2.3. Synthèse d'un solide mixte actif en HDS et HDAs.....	62
2.4. Activation par sulfo-réduction	62
3. Appareillage expérimental	63
3.1. Description de l'unité.....	63
3.2. Préparation des charges réactionnelles.....	64

3.3.	Déroulement d'un test.....	67
4.	Méthodes d'analyses	68
4.1.	Volumétrie d'adsorption/désorption d'azote à 77 K :	68
4.2.	Diffraction des rayons X (DRX) :	70
4.3.	Fluorescence X (FX)	71
4.4.	Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)	72
4.5.	Chimisorption d'hydrogène	72
4.6.	Microscopie électronique en transmission (MET)	73
4.7.	Analyse par spectrométrie à rayons X à énergie dispersive (EDX).....	74
5.	Validation de l'appareillage des tests catalytiques.....	74
5.1.	Détermination de l'erreur sur les résultats.....	74
5.2.	Méthode d'échantillonnage.....	78
5.3.	Tests à blanc.....	79
5.4.	Détermination des $t_{=0}$ et C_0 expérimentaux.....	80
5.5.	Transferts internes et externes.....	81
5.6.	Conditions de température et de pression partielle en hydrogène	85
6.	Conclusion du chapitre II.....	88

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL..... 91

1.	Introduction.....	95
2.	Caractérisation du solide de référence.....	95
2.1.	Caractérisation après calcination.....	95
2.2.	Caractérisation après sulfo-réduction	101
3.	Réactivité de la triphénylarsine avec une masse de captation	106
3.1.	Réactivité vis-à-vis du nickel sulfuré	106
3.2.	Schémas réactionnels et thermodynamique des réactions.....	119
3.3.	Réactivité comparée du nickel réduit Ni^0 et de l'oxyde de nickel seuls.....	125
3.4.	Influence du taux de conversion du solide sur la réactivité.....	127
3.5.	Influence de la nature du ligand dans le composé arsénié.....	131
4.	Etablissement d'un modèle cinétique	133
4.1.	Modèles simples d'ordre 0 et 1	134

4.2.	Modèle d'ordre intermédiaire	135
4.3.	Modèle de réactivité de surface	140
4.4.	Détermination des énergies d'activation	145
5.	Conclusion du chapitre III.....	147

**CHAPITRE IV : INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES OPERATOIRES SUR LA
CAPTATION DE L'ARSENIC.....151**

1.	Introduction.....	155
2.	Influence des paramètres liés à la synthèse de la masse de captation	155
2.1.	Influence de la teneur en nickel sur la masse de captation	156
2.2.	Influence du support.....	160
3.	Réactivité de charges complexes.....	165
3.1.	Réactivité du 3-méthylthiophène seul	166
3.2.	Réactivité d'un mélange arsenic / soufre	168
3.3.	Réactivité d'une charge complexe : arsenic, soufre, oléfine	172
4.	Association d'un catalyseur à une masse de captation.....	175
4.1.	Mise en évidence de l'empoisonnement des catalyseurs d'HDS.....	175
4.2.	Efficacité de l'association entre un catalyseur et une masse de captation	178
5.	Conclusion du chapitre IV.....	180

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES185

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES193

ANNEXES199

Estimation des temps caractéristiques de transfert	201
Sources et données pour les calculs thermodynamiques	205
Méthode d'Euler	213

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le durcissement des normes environnementales a permis d'abaisser, au cours des dernières années, les teneurs maximales en différents composés organiques et hétéroatomes que peuvent contenir les carburants. Le soufre notamment, responsable de la formation de gaz dangereux pour l'environnement, a vu sa teneur maximale autorisée diminuer (pour atteindre la valeur de 10 ppm dans les essences et gazoles en Europe). Les industriels doivent donc améliorer régulièrement leurs procédés de purification et les rendre capables de traiter des charges pétrolières de plus en plus complexes. En raffinerie, la coupe essence possédant la plus forte teneur en soufre est celle issue des unités de craquage catalytique (FCC). Des unités d'hydrodésulfuration sont donc utilisées en aval des unités de FCC afin d'abaisser la teneur en soufre. Ces unités font appel généralement à des catalyseurs associant un sulfure de métal (Ni, Co, Mo) à un support alumine ou silice.

En raison de la raréfaction des sources de pétrole et de la diversification de ses origines, des bruts de plus en plus riches en arsenic sont traités en raffinerie. Cet arsenic est présent sous la forme de composés organométalliques à des concentrations allant jusqu'à 500 ppb et peut se retrouver dans les coupes pétrolières envoyées en hydrodésulfuration. Plusieurs études récentes ont démontré la capacité de l'arsenic à venir empoisonner des catalyseurs d'hydrotraitement de façon irréversible. En conséquence, celui-ci réduit drastiquement leur durée de vie, posant un problème économique aux raffineurs. Une solution a été de développer des masses de captation dans le but de piéger l'arsenic, et de les placer en amont des catalyseurs d'hydrotraitement. Ces masses sont généralement composées de nickel supporté sur alumine, sous forme sulfure du fait de la présence de sulfure d'hydrogène dans le réacteur d'hydrodésulfuration, notamment lors de l'étape d'activation du catalyseur.

Le phénomène de captation de l'arsenic par ces masses a été très peu étudié dans la littérature. Au début des années 2000, une équipe de recherche a proposé un début de mécanisme réactionnel entre l'arsenic sous forme de triphénylarsine (AsPh_3) et de nickel réduit (Ni^0). A notre connaissance, aucuns travaux depuis n'ont été réalisés pour étudier la réactivité de ce composé dans des conditions opératoires plus proches des conditions industrielles, notamment en termes de température, et surtout avec une phase au nickel sulfuré. Cette thèse poursuit

donc deux objectifs liés à la compréhension du phénomène de captation de l'arsenic par le nickel sulfuré :

Le premier objectif concerne la description de la réactivité et du mécanisme de transformation de la triphénylarsine par une masse de captation synthétisée au laboratoire (produits de dégradation, phases formées, etc.). Plus particulièrement, il s'agit de comprendre quelles sont les étapes clés qui permettent la libération de l'atome d'arsenic du composé organique de départ pour sa captation par une phase active supportée sur une alumine.

Le second objectif est d'étudier l'influence de différents paramètres opératoires sur la captation de l'arsenic : teneur en métal, surface spécifique de l'alumine, composition de la charge (présence de composés soufrés et d'oléfines). Il s'agit de comprendre comment ces paramètres opératoires influencent le piégeage de l'arsenic et la cinétique de cette réaction.

Le premier chapitre de ce mémoire propose une étude bibliographique de la littérature existante dans le domaine de ces recherches afin d'en déterminer le cadre. Le chapitre II décrit le matériel, les protocoles et les méthodes d'analyses employées au cours de la thèse ainsi que les tests de validation de l'appareillage nécessaire pour travailler dans des conditions opératoires optimales. Le chapitre III est consacré à l'étude expérimentale de la réactivité de la triphénylarsine avec une masse de captation au nickel sulfuré ainsi qu'à sa modélisation cinétique. Le chapitre IV présente l'étude de plusieurs paramètres opératoires liés à la synthèse de la masse de captation ou à la charge à traiter, afin de mieux comprendre lesquels sont critiques dans l'élaboration et l'utilisation des masses de captation au nickel. Finalement, ce manuscrit se termine par les conclusions de ces travaux de thèse et propose des perspectives.

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART ET OBJECTIFS

1. Introduction	27
2. Contexte	27
2.1. Généralités sur le raffinage	27
2.2. Le craquage catalytique	29
2.2.1. Généralités sur le raffinage	29
2.2.2. Le procédé de craquage catalytique	30
2.3. Les procédés d'hydrotraitement	31
2.3.1. Les différents types d'hydrotraitements	31
L'hydrodésazotation (HDN)	31
L'hydrogénation des oléfines (HDO)	31
L'hydrogénation des composés aromatiques (HDA)	32
2.3.2. Le procédé et les catalyseurs d'hydrodésulfuration	32
Le procédé PrimeG+	33
Composition des catalyseurs d'hydrodésulfuration	34
Promotion des catalyseurs	34
3. Développement de masses de captation pour l'arsenic	34
3.1. Généralités sur l'arsenic	34
3.2. Empoisonnement des catalyseurs d'hydrodésulfuration	35
3.3. Masses existantes dans l'industrie	39
Cas particulier du procédé PrimeG+	40
3.4. Mécanisme des réactions de captation	41
4. Préparation des masses de captation	44
4.1. Généralités sur la synthèse	44
4.2. Synthèse par imprégnation	45
4.3. Post traitement et activation	47
4.3.1. Séchage	47
4.3.2. Calcination	48
4.3.3. Réduction	48
4.3.4. Sulfo-réduction	48
5. Cristallochimie des solides étudiés	49
6. Bilan de l'état de l'art	51
7. Objectifs et méthodologie proposée	52

1. INTRODUCTION

Ce premier chapitre est dédié à l'établissement des bases théoriques de cette étude de la réaction de transformation de molécules organiques arséniées par des masses de captation à base de nickel sulfuré. Il présente en premier lieu le contexte de ces travaux, c'est-à-dire le raffinage du pétrole brut et les procédés en lien avec la désarsénification. Il traite ensuite du phénomène d'empoisonnement des catalyseurs en général et du développement des masses de captation pour l'industrie. Une troisième partie présente les différentes méthodes de synthèse de ces solides ainsi que les étapes de post traitement nécessaires à leur utilisation. Finalement, quelques informations générales sur la cristallographie des solides étudiés sont données dans une quatrième partie. Ce chapitre termine en exposant les objectifs de ces travaux de thèse ainsi que la méthodologie mise en place pour les atteindre.

2. CONTEXTE

2.1. GENERALITES SUR LE RAFFINAGE

Depuis le début du 20ème siècle jusqu'à aujourd'hui, les besoins en énergie connaissent une croissance soutenue. Malgré le développement de nouvelles sources d'énergie renouvelables et de technologies dites « propres », les techniques d'exploitation et de raffinage du pétrole doivent continuellement être améliorées afin de permettre aux grands exploitants de s'adapter face au défi du développement durable.

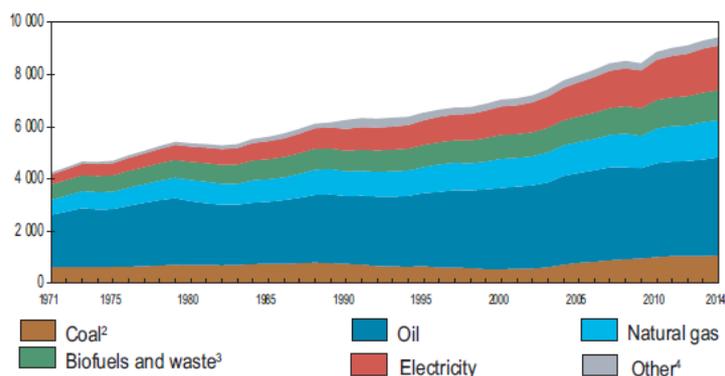


Figure 1 : Evolution de la consommation d'énergie mondiale entre 1971 et 2014 en Mtep ^[1]

La Figure 1 montre que le pétrole reste prédominant avec 48 % de la consommation d'énergie mondiale en 1973 et 41 % en 2015, soit une baisse de seulement 7 % en 40 ans. On peut noter que l'électricité a gagné en importance en termes de consommation grâce au développement au siècle dernier d'installations de production et de transformation de sources de type

nucléaires ou hydrauliques. La part des énergies renouvelables a augmenté avec l'arrivée de nouvelles technologies pour la valorisation de la biomasse et des déchets.

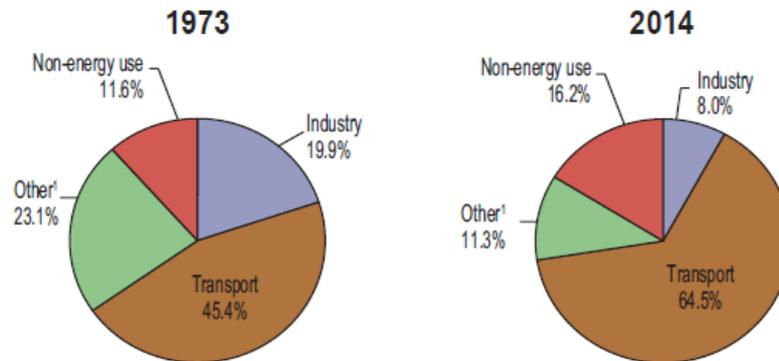


Figure 2 : Evolution des secteurs consommateurs de pétrole entre 1971 et 2014 ^[1]

En 2014, la production de pétrole brut atteint 4030 millions de tonnes annuelles, satisfaisant pas moins de 98 % des besoins en énergie des transports ^[2]. Le secteur des transports est d'ailleurs, comme le montre la Figure 2 ci-dessus, le premier consommateur de pétrole, et sa part ne cesse d'augmenter, avec un gain de 19.1 % en une quarantaine d'années.

Le pétrole brut est un mélange complexe d'hydrocarbures allant de 1 à plus de 50 atomes de carbone, présentant une large gamme de volatilité. On distingue également trois grandes familles : les hydrocarbures saturés (n/iso alcanes), les hydrocarbures naphténiques (cycles de 5 à 6 atomes de carbone) et les hydrocarbures aromatiques (cycles benzéniques). Les proportions en différentes molécules varient d'un brut à un autre et dépendent du type de matière organique présente au moment du dépôt ainsi que de son histoire géologique ^[2,3].

Ces hydrocarbures renferment, en plus du carbone et de l'hydrogène, d'autres éléments tels que le soufre, l'oxygène, l'azote, des métaux (nickel, vanadium, plomb, mercure, etc.), considérés comme des impuretés.

Tableau 1 : Composition massique atomique d'un pétrole brut ^[2]

Composition du pétrole brut	% massique
Carbone	83 à 87
Hydrogène	10 à 14
Soufre	0,05 à 6
Azote	0,1 à 2,0
Oxygène	0,05 à 1,5
Métaux	0,005 à 0,015
Sels minéraux	0,002 à 0,02

La production de carburants propres est un des enjeux majeurs de l'industrie pétrolière, qui doit sans cesse innover afin de faire face à la sévèrisation des législations. En Europe, des spécifications déterminent les teneurs maximales en différents composés organiques et hétéroatomes que peuvent contenir les carburants. La limite pour le soufre par exemple, est fixée à 10 ppm car sa présence dans les coupes pétrolières mène, par combustion, à la formation de SO₂ qui est dangereux pour l'environnement. Le soufre présent dans les carburants peut également venir empoisonner les catalyseurs des pots catalytiques et poser un problème économique (nécessité de renouvellement son système catalytique plus fréquemment) ^[4,5].

2.2. LE CRAQUAGE CATALYTIQUE

2.2.1. GENERALITES SUR LE RAFFINAGE

Le raffinage du pétrole, qui permet de transformer le pétrole brut en produits pétroliers d'utilisation courante, peut être décrit par les opérations suivantes :

- La séparation du brut en différentes fractions à travers diverses opérations telles que la distillation atmosphérique, la distillation sous vide, et éventuellement l'extraction par solvant.
- La transformation chimique de ces fractions pour former des produits de bases qui serviront dans l'élaboration de produits finaux tels que l'essence et les intermédiaires pour la pétrochimie.
- L'amélioration de la qualité des fractions séparées afin de répondre à la réglementation sur les produits finaux (ex. la teneur maximale en soufre autorisée dans l'essence).

- La conversion des fractions lourdes en fractions plus légères. Les fractions légères nouvellement formées doivent cependant souvent subir une étape d'amélioration et/ou de purification pour respecter les normes.
- La préparation des produits finaux par mélange de différentes coupes et éventuellement par adjonction d'additifs.

La Figure 3 donne un aperçu des différentes opérations de raffinage citées précédemment.

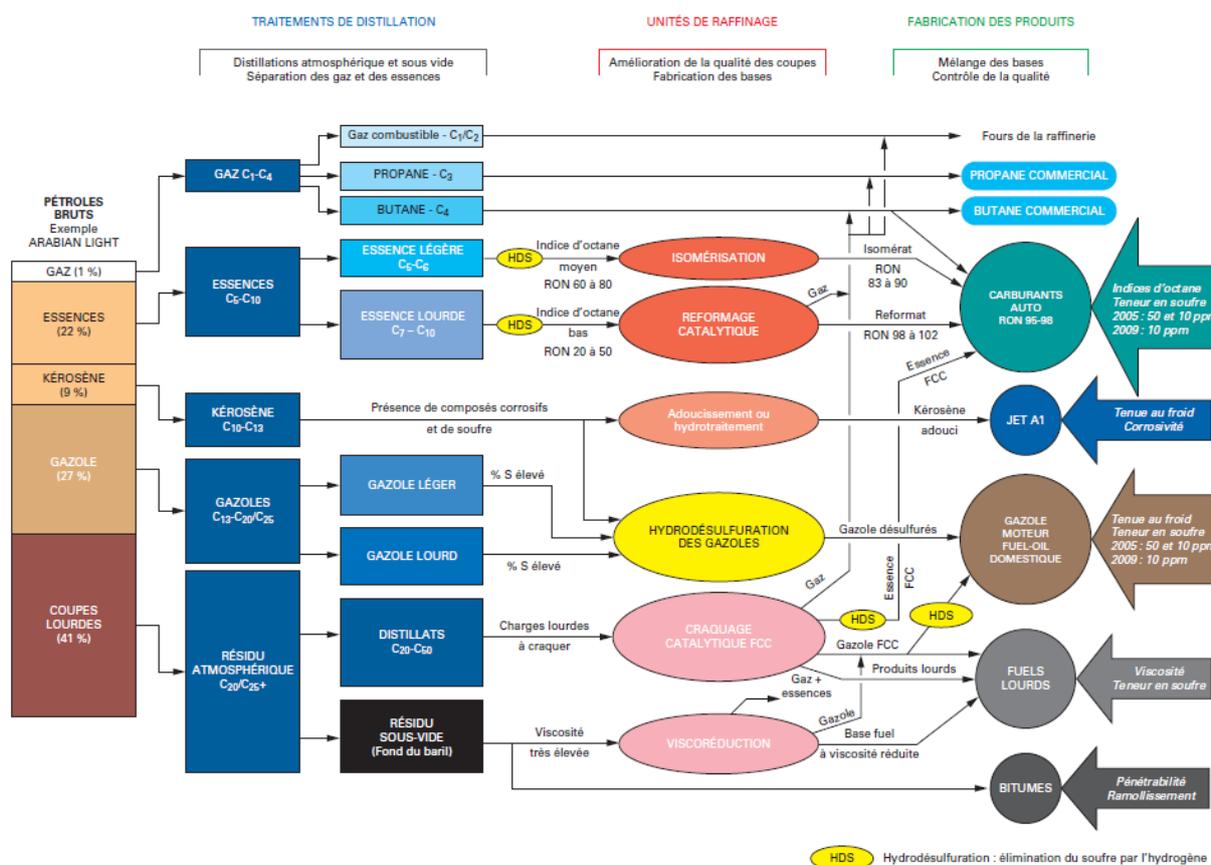


Figure 3 : Schéma simplifié des opérations de raffinage [2]

2.2.2. LE PROCÉDE DE CRAQUAGE CATALYTIQUE

Le craquage catalytique en lit fixe a été développé dans les années 1920 par Eugène Houdry, mais de nombreuses améliorations y ont été apportées depuis, notamment le développement du craquage sur lit fluidisé. À la fin du procédé, les produits de craquage sont séparés, donnant lieu à cinq coupes différentes : l'essence, composée d'oléfines pouvant être utilisées en pétrochimie ; les naphthas (point d'ébullition entre 160 et 220 °C), les gazoles légers (point d'ébullition entre 160 et 360 °C), les distillats sous vide (point d'ébullition entre 360 et 550 °C) et enfin les résidus, de point d'ébullition supérieur à 550 °C. Ce procédé permet d'obtenir

des oléfines légères, à fort indice d'octane, à partir d'hydrocarbures lourds (point d'ébullition > 350 °C) ^[6]. Les rendements du procédé de craquage catalytique sont d'environ 30 à 60 % pour l'essence, suivi de 10 à 20 % pour les gazoles légers et 10 à 15 % pour les gazoles lourds. Cependant, la coupe essence provenant du craquage catalytique apporte plus de 90 % du soufre susceptible d'être présent dans la coupe essence. Les raffineurs doivent donc mettre en place des procédés en aval pour désulfurer cette charge afin de pouvoir vendre l'essence sur le marché ^[7].

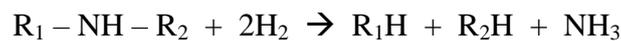
2.3. LES PROCEDES D'HYDROTRAITEMENT

2.3.1. LES DIFFERENTS TYPES D'HYDROTRAITEMENTS

Les procédés d'hydrotraitement consistent à faire réagir une charge pétrolière sur un catalyseur spécifique sous pression d'hydrogène. L'objectif de ces procédés est d'éliminer les impuretés présentes, soit afin de mettre cette charge aux spécifications requises en terme de qualité ou d'émissions (pour le soufre en particulier), soit afin de préparer la charge pour une autre unité de conversion (isomérisation, reformage, craquage catalytique, hydrocraquage) pour laquelle le catalyseur utilisé est sensible aux impuretés (soufre pour les métaux, azote pour les catalyseurs acides, métaux pour les catalyseurs de tout type) ^[6,8].

L'hydrodésazotation (HDN)

Le pétrole brut contient des espèces azotées, principalement sous la forme d'hydrocarbures aromatiques ou non, tels que la pyridine, l'aniline, l'indole, l'acridine, la pyrrole, la dibenzacridine, etc. Il n'existe pas de spécifications concernant l'azote dans les gazoles, cependant, lors de la combustion, la présence d'azote dans l'essence conduit à la formation d'oxydes d'azote NO_x responsables de problèmes environnementaux et de santé publique. De plus, ces composés sont des inhibiteurs des réactions d'hydrotraitement et des poisons pour les catalyseurs, c'est pourquoi il est nécessaire de les éliminer en amont d'autres procédés ^[9].



L'hydrogénation Des oléfines (HDO)

Cette réaction permet d'hydrogéner les oléfines présentes dans les charges à traiter. En effet, les coupes issues du reformage peuvent contenir des traces d'oléfines, or les usages chimiques des hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène et les xylènes (BTX) imposent une très grande pureté quant à la teneur en oléfines (< 20 ppm) ^[10]. De plus, des catalyseurs d'HDO possédant une grande sélectivité pour l'hydrogénation des di-oléfines en mono-

oléfines peuvent être obtenus à l'aide d'une sulfuration partielle du catalyseur. Cette sélectivité permet d'éviter la formation de gommages et de résines dans les charges destinées à la coupe essence, tout en maintenant un haut indice d'octane, pour lequel les dérivés benzéniques et les mono-oléfines sont nécessaires.



L'hydrogénation des composés aromatiques (HDA)

Cette réaction permet d'hydrogéner les composés aromatiques et naphtho-aromatiques afin de les transformer en composés naphthéniques et ainsi augmenter l'indice de cétane de la charge. Un exemple de réaction d'hydrogénation aromatique est donné en Figure 4.

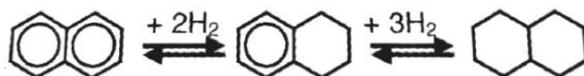
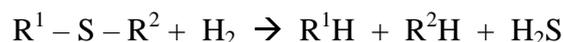


Figure 4 : hydrogénation du naphthalène ^[3]

2.3.2. LE PROCEDE ET LES CATALYSEURS D'HYDRODESULFURATION

L'hydrodésulfuration consiste en la transformation du soufre contenu dans les molécules des coupes pétrolières concernées en H₂S, sous forte pression d'hydrogène, sur des catalyseurs spécifiques et à des températures entre 300 et 400 °C ^[11]. Les produits obtenus sont des hydrocarbures légers ainsi que du gaz contenant de l'H₂S.



Du fait de la large variété de composés soufrés présents dans les coupes pétrolières, tous ne réagissent pas de la même façon. La Figure 5 présente la réactivité relative en hydrodésulfuration de plusieurs composés en fonction de leur taille ainsi que les types de composés pouvant être retrouvés dans les différentes coupes pétrolières.

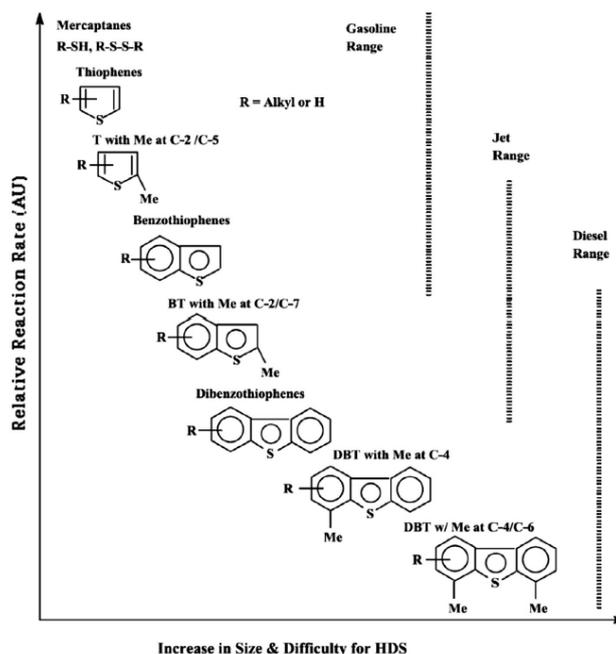


Figure 5 : Vitesse de réaction relative en fonction de la taille des composés soufrés [9]

Le procédé PrimeG+

PrimeG+ est un procédé développé par Axens pour répondre à la problématique de désulfuration des essences de FCC. Il permet un taux de désulfuration de la charge très élevé tout en conservant un indice d'octane haut et en réduisant la quantité de dioléfines présentes dans la charge (précurseur de gomme). La Figure 6 donne un aperçu simplifié de PrimeG+.

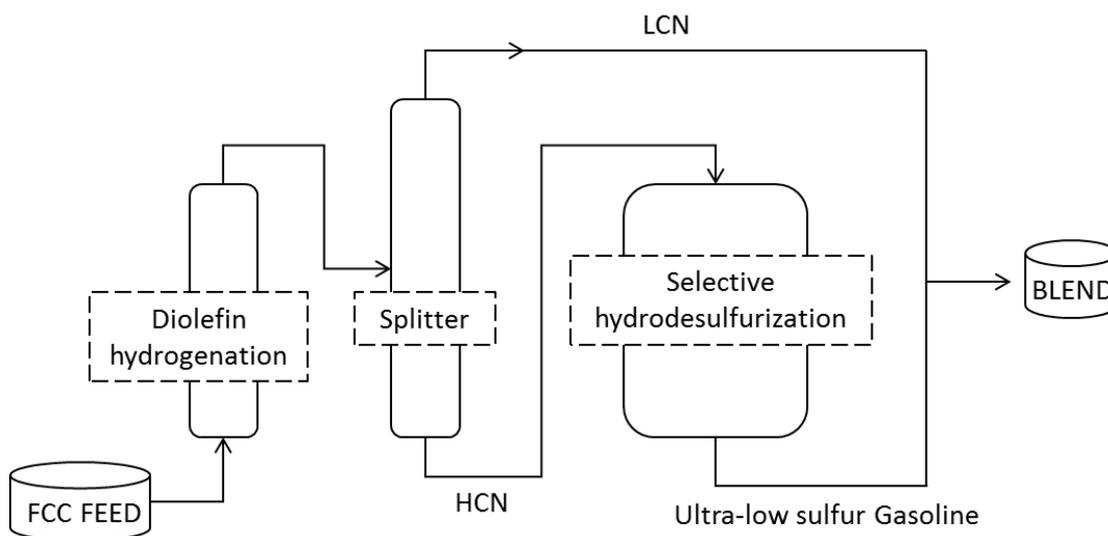


Figure 6 : Schéma simplifié du procédé PrimeG+™

La première étape consiste en une hydrogénation sélective des dioléfines contenues dans la charge ainsi qu'un alourdissement des mercaptans présents. Un splitter sépare ensuite la charge en deux flux. Les LCN (Light Cracked Naphta), qui ne contiennent plus de soufre,

sont directement sortis de l'unité pour être mélangés à d'autres coupes. Les HCN (Heavy Cracked Naphta) sont dirigés vers un deuxième réacteur pour une désulfuration en profondeur. Selon le brut, l'essence issue du FCC peut contenir de l'arsenic, qui est un poison pour les catalyseurs d'hydrodésulfuration de l'unité. Une masse de piégeage située à l'entrée du réacteur d'hydrodésulfuration assure une rétention élevée de l'arsenic en limitant autant que possible les réactions parasites telles que l'hydrogénation des oléfines de la charge [12].

Composition des catalyseurs d'hydrodésulfuration

Les catalyseurs d'hydrodésulfuration sont généralement constitués d'une phase active sulfure sous la forme de molybdène ou de tungstène, promue par du cobalt ou du nickel. Ces phases sulfures sont supportées sur une alumine γ de surface spécifique élevée afin d'augmenter la dispersion des métaux et ainsi le nombre de sites actifs exposés [6].

Promotion des catalyseurs

Le cobalt et le nickel sont utilisés comme « promoteurs » dans les catalyseurs d'HDS en association avec le molybdène et le tungstène. Les compositions les plus fréquentes sont CoMo, NiMo et NiW. Généralement, si l'HDS a lieu dans des unités à faible pression, la phase utilisée est plutôt CoMo. En revanche, dans des unités haute pression ou l'objectif recherché est un gain de densité et d'indice de cétane, (réactions d'hydrogénation), la phase NiMo est la plus utilisée.

Les catalyseurs d'hydrotraitement sont actifs dans des conditions de réaction non seulement réductives mais également sulfurantes, du fait de la présence d'une quantité non négligeable de composés soufrés présents dans la charge à traiter. De ce fait, la phase active du catalyseur ne peut rester purement à l'état métallique [3]. Les catalyseurs sous forme oxyde doivent être sulfurés en amont de leur utilisation afin de transformer la phase oxyde en phase sulfure.

3. DEVELOPPEMENT DE MASSES DE CAPTATION POUR L'ARSENIC

3.1. GENERALITES SUR L'ARSENIC

Bien que souvent associé à un métal, l'arsenic est classé dans le tableau périodique des éléments comme un métalloïde et appartient au groupe 15 (anciennement groupe V_B). Ses principaux états de valence sont +3, +5 et -3. Un seul isotope stable de l'arsenic d'une masse atomique de 75 a été observé jusqu'à présent. Sa configuration électronique est la suivante : [Ar] 3d¹⁰ 4s² 4p³.

L'arsenic est un élément très répandu sur la planète avec une abondance d'environ 5 g/t et plus de 150 minéraux naturels contenant de l'arsenic ont été répertoriés. Le Tableau 2 présente quelques exemples ^[13].

Tableau 2 : Minéraux contenant de l'arsenic présents à l'état naturel ^[13]

Nom	Formule	Nom	Formule
Loellingite	FeAs ₂	Sperrylite	PtAs ₂
Saffrolite	CoAs ₂	Arsenopyrite	FeAsS
Nickéline	NiAs	Cobaltite	CoAsS
Rammelsbergite	NiAs ₂	Enargite	Cu ₃ AsS ₄
Realgar	AsS	Gersdorffite	NiAsS
Orpiment	As ₂ S ₃	Glaucodot	(Co,Fe)AsS

3.2. EMPOISONNEMENT DES CATALYSEURS D'HYDRODESULFURATION

Traditionnellement, la désactivation des catalyseurs d'hydrotraitement est classifiée en quatre catégories ^[14] :

- le blocage des pores du catalyseur par la formation de coke, empêchant les réactifs d'atteindre les sites actifs.
- le frittage des feuillettes de MoS₂.
- l'empoisonnement des sites actifs par des espèces très fortement absorbées, souvent présentes dans les charges moyennes et lourdes.
- l'empoisonnement par dépôt de métaux, souvent présents dans les résidus, sur les sites actifs.

Si l'empoisonnement par exemple par des composés azotés est réversible, l'empoisonnement par les métaux en revanche entraîne une modification de la structure et une désactivation irréversible du catalyseur. Les métaux les plus présents dans les pétroles bruts sont le vanadium et le nickel, mais plusieurs études ont montrés l'influence néfaste d'une faible quantité d'arsenic sur la durée de vie des catalyseurs d'hydrotraitement. Les composés organiques arséniés réagissent en effet rapidement dans les conditions d'hydrotraitement pour être décomposés et adsorbés à la surface du catalyseur, au début du lit catalytique. Un gradient en arsenic est généralement observé entre le haut et le bas du réacteur d'hydrodésulfuration ^[15,16].

La diversification des sources de pétroles bruts qui peuvent contenir de plus hautes teneurs en impuretés métalliques entraîne, depuis une quarantaine d'années, une augmentation du phénomène d'empoisonnement des catalyseurs par l'arsenic. Celui-ci est présent dans les charges pétrolières sous la forme de composés organométalliques, à des teneurs entre 5 et 500 ppb selon l'origine du brut. L'identification des espèces arsénées est cependant difficile compte tenu de la large gamme de points d'ébullition des charges pétrolières brutes ^[17].

La coupe Essence de FCC a une gamme de points d'ébullition comprise entre environ 25 et 200-220 °C. Dans le cas du Procédé PrimeG+, c'est la coupe lourde qui est traitée dans la section HDS et la gamme de points d'ébullition est comprise entre environ 65 et 220 °C. Il est donc possible d'estimer quelles molécules sont présentes en fonction de leur température d'ébullition calculée à partir d'une méthode de type contribution de groupe proposée dans la littérature ^[18]. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Composés organiques arsénés susceptibles d'être présents dans les essences de FCC

Composé	Température d'ébullition calculée (°C)	Composé	Température d'ébullition calculée (°C)
AsPrH ₂	70,0	AsPr ₂ H	151,6
AsMeEtH	72,1	AsEt ₂ Pr	162,3
AsMe ₂ Et	85,6	AsMePr ₂	162,3
AsBuH ₂	98,9	AsPhH ₂	166,6
AsEt ₂ H	100,8	AsEtPr ₂	184,4
AsMePrH	100,8	AsMePhH	189,9
AsMe ₂ Pr	113,2	AsBu ₂ H	195,9
AsMeEt ₂	113,2	AsMe ₂ Ph	199,6
AsEtPrH	127,1	AsPr ₃	205,3
AsEt ₃	138,6	AsEtPhH	210,5

Me = méthyle ; Et = éthyle ; Pr = propyle ; Bu = butyle

On voit en particulier qu'il n'est pas possible d'avoir plus d'un groupement phényle sur l'atome d'arsenic pour se trouver dans la bonne gamme de points d'ébullition.

Le phénomène d'empoisonnement des catalyseurs par l'arsenic est un sujet relativement nouveau et très peu exposé dans la littérature avant les années 2000. En 1984, Nielsen et Villadsen décrivent l'empoisonnement des catalyseurs de nickel présents dans les réacteurs de

vapo-reformage catalytique ainsi que les réacteurs de méthanation dans les unités de synthèse de l'ammoniac. L'arsenic sous forme d'oxyde arsénieux (As_2O_3) et issu d'impuretés présentes dans les oxydes de zinc, réagirait avec l'hydrogène pour former différentes espèces arséniées. L'arsenic s'accumulerait ensuite dans les conduits ou bien serait transporté jusque sur les lits de catalyseurs contenant du nickel, où il serait alors chimisorbé de manière irréversible sur la surface du métal, inhibant de ce fait son action catalytique.

Les auteurs ont montré que le traitement de catalyseurs supportés contenant 14 % pds de nickel par des solutions de concentrations en As_2O_5 variables permet d'obtenir différentes phases arséniées. Lorsque la concentration en arsenic est haute, la phase majoritaire est $NiAs$, et lorsque la concentration est la plus faible, la phase majoritaire est Ni_5As_2 . La phase $Ni_{11}As_8$ est également observée [19].

En 1985, Merryfield et al. ont étudié l'empoisonnement à l'arsenic sur des catalyseurs à base de CoMo. En comparant l'activité en hydrodésulfuration entre un catalyseur $CoMo/Al_2O_3$ imprégné à 3,9 % massique avec de l'arsenic (puis calciné et sulfuré) et un catalyseur industriel empoisonné à 3,6 % d'arsenic, ils ont montré que la présence d'arsenic avait une influence forte sur l'activité des catalyseurs d'hydrodésulfuration (voir Figure 7).

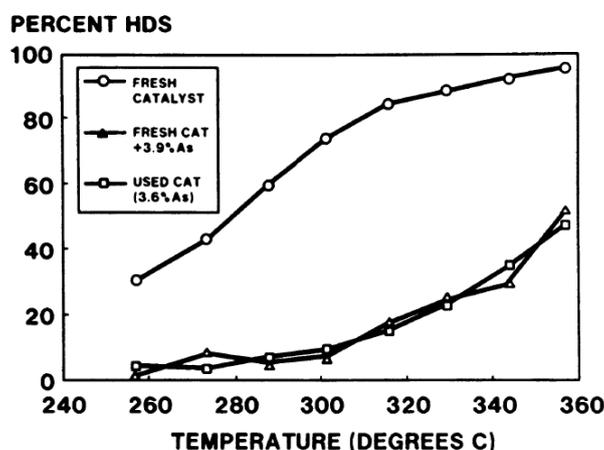


Figure 7 : Comparaison de l'activité HDS d'un catalyseur préparé en laboratoire à 3,9 % d'As et d'un catalyseur industriel empoisonné à 3,6 % d'As [20]

En 1993, Sarrazin et al. expliquent que lors du traitement des coupes naphthas et des distillats lourds par craquage catalytique (FCC), un craquage trop sévère peut conduire à la transformation de composés arséniés lourds en hydrocarbures et en arsine (AsH_3). Cette dernière espèce peut ensuite, en étant transportée par la coupe C3, venir empoisonner les catalyseurs d'hydrogénation sélective nécessaires à l'hydrogénation du méthylacétylène et de propadiène formés lors du FCC à partir du propylène.

Il a été montré qu'après injection d'une charge contaminée par l'arsenic, le nombre de cycles d'une unité d'hydrogénation est réduit de 20 % par rapport à son nombre de cycle initial ^[17].

Au début des années 2000, une étude menée par Didillon et al. sur une unité de démercurisation/déarsénification développée par IFPEN vient confirmer les études précédentes. Il est possible de voir sur le Tableau 4 que lorsque la quantité d'arsenic dans la charge est multipliée par 10, la durée de vie du catalyseur est divisée par 6 ^[21,22].

Tableau 4 : Impact de l'As sur le nombre de cycles d'un catalyseur d'hydrogénation des essences ^[21]

As in the Gasoline (ppb)	Cycle length (month)
10	12
50	5-7
100	2-4

Les auteurs ont développé un modèle cinétique afin de prédire les performances de l'unité en utilisant l'équation suivante :



Il s'agit d'un modèle d'ordre 1 en arsenic, d'où l'on peut extraire l'équation suivante :

$$[\text{As}] = e^{\left(-\frac{k \times m}{F}\right)} \times [\text{As}]_0$$

Avec,

- [As] : concentration en arsenic dans le liquide (µg/L)
- [As]₀ : concentration en arsenic dans la charge initiale (µg/L)
- k : constant de vitesse d'absorption (h⁻¹)
- F : flux molaire (mol/h)

L'empoisonnement de catalyseurs d'hydrotraitement contenant du molybdène et du nickel a également été étudié en 2003 par Puig-Molina, Nielsen et al. ^[23]. En utilisant l'analyse EXAFS sur des catalyseurs ayant subi un empoisonnement par quelques ppb d'arsenic pendant plusieurs années, ils ont montré que l'arsenic était coordonné à deux atomes d'oxygène des feuillettes de MoS₂. Cependant, ces résultats sont probablement dûs à la réoxydation du catalyseur sous air. Après résulfuration de l'échantillon, c'est-à-dire dans des conditions plus proches des conditions opératoires des catalyseurs dans l'industrie, ils ont montrés que

l'arsenic, le nickel et le molybdène étaient coordonnés au soufre, sans pour autant observer de liaisons As – Ni. Le modèle en Figure 8 donné par les auteurs montre les positions relatives des atomes dans le catalyseur après l'étape de sulfuration. La désactivation des catalyseurs NiMoP/alumine pourrait donc être causée par la formation de liaison Ni – S – As sur les bords des feuillets Ni – Mo – S ^[23].

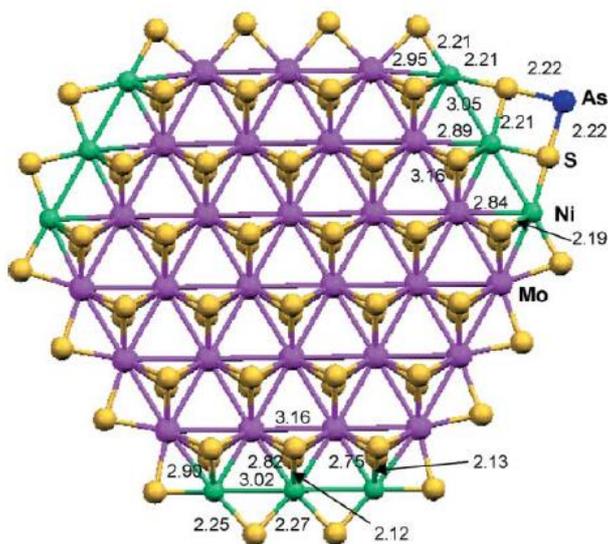


Figure 8 : Modèle structurel de feuillet de MoS₂ tronqué avec un atome d'arsenic coordonné sur un bord. Distances données en Å ^[23].

Les énergies de liaison de l'arsenic dans des catalyseurs d'hydrotraitement de type NiMoS/alumine ont également été étudiées par calculs DFT (Density Functional Theory) en utilisant des composés modèles tels que AsH₃, AsMe₃, AsEt₃ et AsPh₃. Il a été montré que ces espèces étaient adsorbées de manière plus favorable sur les bords pleinement promus Ni(100)Mo et Ni(100)S. De plus, l'adsorption interviendrait à travers l'échange d'électrons depuis les composés arséniés vers la surface du catalyseur. Il a été montré par ces calculs que l'arsenic pouvait être localisé sur les bords Ni – Mo – S (1010) et bloquer le site actif NiMoS en faisant un pont avec deux atomes de soufre ^[24]. Ces résultats sont cohérents avec l'étude EXAFS proposée plus tôt. Finalement, il a été montré que l'arsenic pouvait également s'incorporer dans les feuillets de NiMoS en se substituant à des atomes de nickel ou de soufre situés sur les bords Ni(100)S et Ni(100)Mo.

3.3. MASSES EXISTANTES DANS L'INDUSTRIE

Pour parer au problème de l'empoisonnement à l'arsenic, des « gardes » ont été installées en amont des réacteurs d'hydrotraitement. Il s'agit de solides à base de métaux de transition (Mo,

Fe, Co, Ni, Cu) sous forme oxyde ou sulfure et qui possèdent une capacité à chimisorber en grande quantité l'arsenic présent dans le flux d'hydrocarbures ^[22,25,26].

Dans les années 1990, Procatalyse (actuellement Axens) commercialise MEP 191, un catalyseur à base de PbO supporté sur alumine et utilisé dans une unité pour piéger l'arsine présente dans le gaz naturel ^[27]. Un autre catalyseur, MEP 841 est également commercialisé pour le piégeage de l'arsenic sous forme de composés organiques liquides. Celui-ci opère sous pression d'hydrogène et à des températures entre 160 et 200 °C ^[17].

Le procédé RAM II (Removal of Arsenic and Mercury) (voir Figure 9) développé par Axens permet l'élimination des composés organiques de mercure, d'arsenic et éventuellement de plomb en deux étapes. La première étape nécessite un passage de la charge à traiter sur le catalyseur d'hydrogénolyse CMG 841 en présence d'hydrogène. Ce catalyseur permet l'hydrogénolyse des composés organomercurés et la captation de l'arsenic. La deuxième étape consiste en la capture du mercure sur la masse CMG 273.

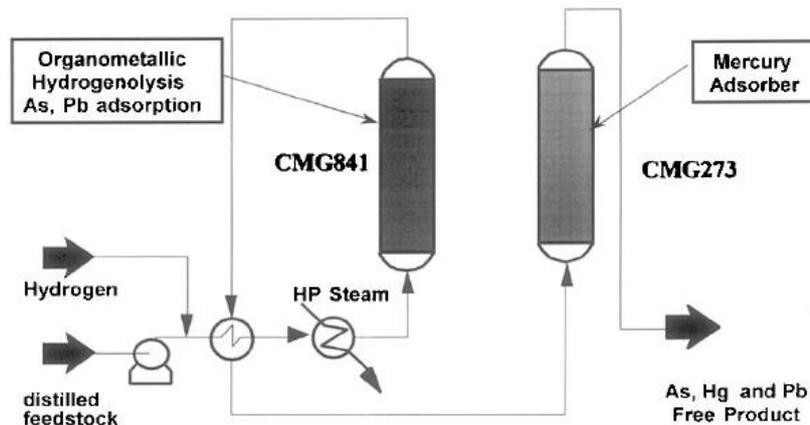


Figure 9 : IFPEN RAM II process ^[21]

Un procédé similaire, RAM III, permet l'hydrogénolyse des composés mercurés ainsi que la capture de l'arsenic pour des charges destinées à l'hydrotraitement. Le catalyseur utilisé est le CMG 406 ^[28].

Cas particulier du procédé PrimeG+

Dans le procédé PrimeG+ décrit précédemment, les essences formant le flux entrant sont issues du FCC. Selon l'origine du brut, ces essences peuvent contenir de l'arsenic et sont susceptibles d'empoisonner les catalyseurs d'hydrodésulfuration du deuxième réacteur. Deux solutions sont envisagées pour ce procédé. La première consiste à placer une masse de captation directement au niveau du catalyseur d'hydrodésulfuration. Dans cette option, la masse de captation prend la place d'une partie du catalyseur d'HDS. Elle doit donc non

seulement être active dans les conditions du procédé, mais également si possible, avoir une activité en HDS afin de maintenir une même activité avec un volume en catalyseur diminué. Une seconde option consiste à placer la masse de captation avant le réacteur dédié à l'hydrodésulfuration. Cette option, bien que plus coûteuse car nécessitant la mise en place d'un réacteur supplémentaire, permettrait de faire travailler le solide dans des conditions de températures et de pression différentes de celles utilisées pour l'HDS.

3.4. MECANISME DES REACTIONS DE CAPTATION

Au début des années 2000, Ryndin et al. ont investigué l'empoisonnement par l'arsenic sous forme de triphénylarsine d'un catalyseur à base de nickel réduit (Ni^0) supporté sur alumine à des températures comprises entre 30 et 170 °C et sous 12 bar d'hydrogène. Ils ont montré qu'à faible température les liaisons As-Ph sont hydrogénolysées, menant à la formation d'un fragment $Ni_2[AsPh_x]_y$ greffé à la surface du nickel. La structure du fragment ne dépend pas de la taille des particules de nickel, en revanche, lorsque la taille des particules de nickel augmente, le recouvrement de la surface du nickel diminue fortement. À plus haute température, un alliage de NiAs est observé en DRX. Les auteurs font l'hypothèse que la formation de cet alliage a lieu en plusieurs étapes : après l'hydrogénolyse des liaisons As-Ph, les fragments conduiraient progressivement à la formation d'atomes esseulés d'arsenic, qui migreraient ensuite rapidement dans les particules de nickel pour former une phase amorphe intermédiaire. Cette phase intermédiaire se transformerait ensuite progressivement en un alliage de nickeline NiAs (voir Figure 10) [15,29].

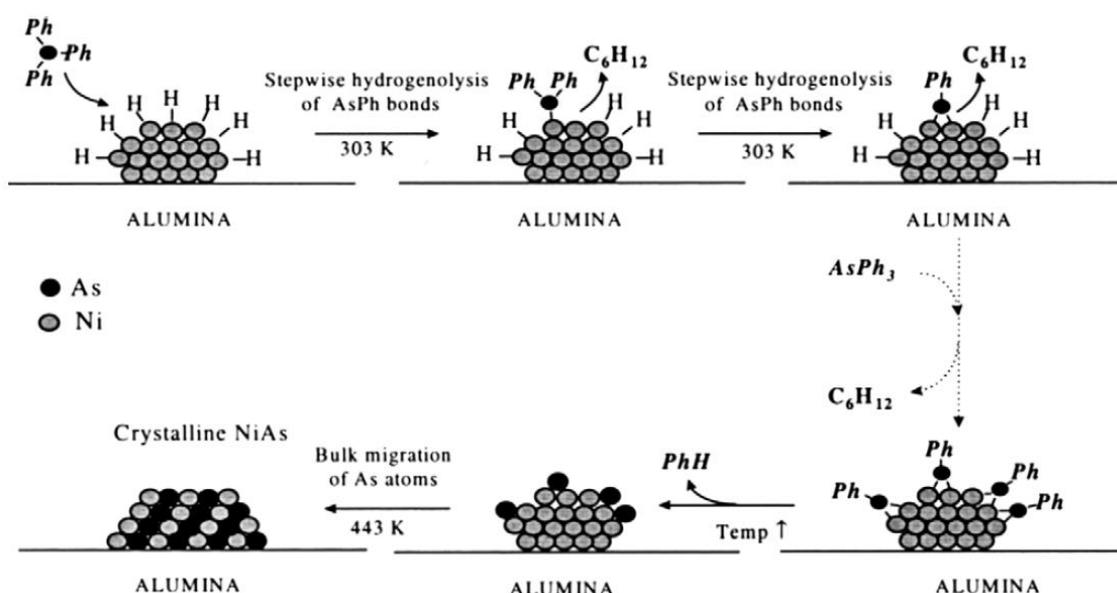


Figure 10 : Mécanisme réactionnel proposé pour expliquer la captation de l'arsenic par un catalyseur de nickel réduit supporté sur alumine [15]

Dans une seconde étude, les auteurs réussissent à identifier l'existence de deux régimes réactionnels lors de la captation de l'arsenic par le nickel réduit. Le premier régime dit « rapide » aurait lieu jusqu'à ce que la quantité d'arsenic fixée à la surface du nickel atteigne un ratio de 0,45 As/Ni. Ce ratio ne dépendrait ni de la température de réaction ni de la pression en hydrogène dans le réacteur. Un deuxième régime dit « lent » aurait ensuite lieu, permettant d'atteindre un taux de conversion deux fois plus élevé que pour le régime précédent (voir Figure 11).

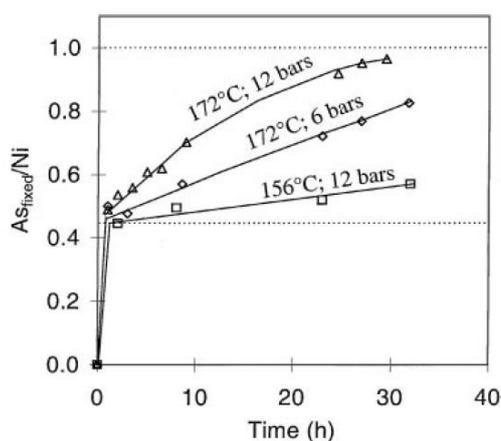


Figure 11 : Influence de la température et de la pression totale sur la quantité d'arsenic fixé à la surface du Ni/Al₂O₃ en fonction du temps de réaction ^[30]

Les caractérisations des solides par DRX et par mesures de magnétisme permettent aux auteurs de formuler l'hypothèse suivante : lorsque $As/Ni < 0,45$ (régime rapide), la consommation d'AsPh₃ est indépendante de la concentration initiale en AsPh₃ ainsi que de la pression en hydrogène. La réaction limitante à ce moment-là est la diffusion des atomes de la surface métallique vers le bulk du nickel. En revanche, lorsque $As/Ni > 0,45$ (régime lent), des phases NiAs_x hydrogénéolysent toujours l'AsPh₃ cependant la vitesse de réaction est 100 fois plus faible qu'en régime rapide et la constante de vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration en AsPh₃ et en hydrogène. La réaction limitante dans ce régime serait donc l'hydrogénéolyse de AsPh₃ (voir Figure 12) ^[30].

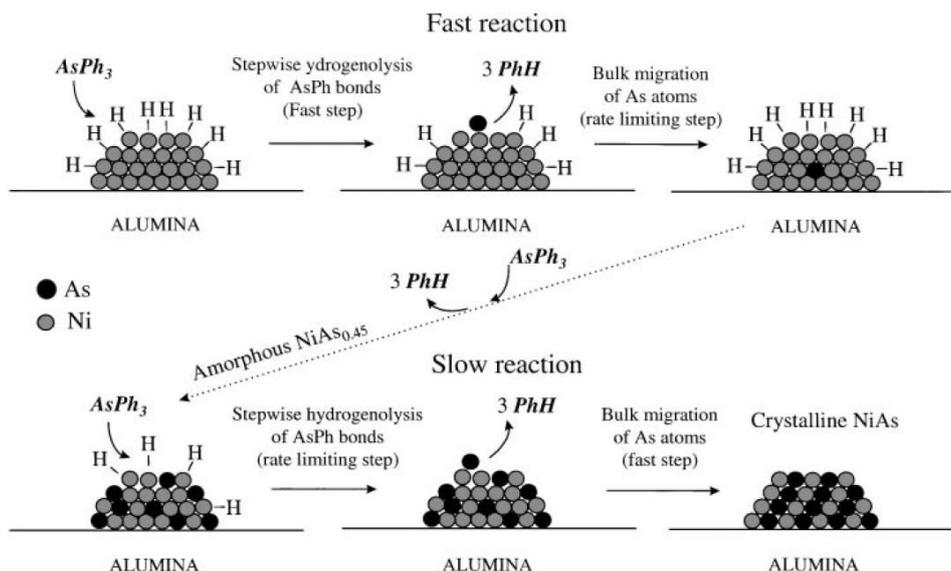


Figure 12 : Second mécanisme réactionnel proposé pour expliquer la capture de l'arsenic par un catalyseur de nickel réduit supporté sur alumine ^[30].

Par la suite, la même équipe a étudié l'influence de la dispersion des particules de nickel à la surface de l'alumine sur la capture de l'arsenic issu de l'AsPh₃. Ils ont montrés qu'à 30 °C, la réaction s'arrête lorsque toutes les particules de nickel sont recouvertes de fragments As-Ph. De plus, lorsque la dispersion du métal augmente, la quantité de fragments fixés augmente également (voir Figure 13).

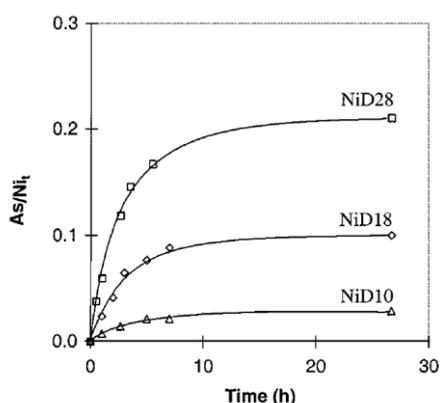


Figure 13 : Cinétique de réaction d'AsPh₃ à 100 °C sous 12 bar d'H₂ sur Ni/Al₂O₃ avec 28 %, 18 % et 10 % de dispersion du nickel sur le support [31]

Les auteurs font l'hypothèse suivante : les fragments As-Ph sont adsorbés « à plat » sur les faces des particules de nickel, autant par l'arsenic que par le groupement phényle, occupant une surface d'un certain nombre d'atomes ; sur les bords, les fragments As-Ph sont adsorbés linéairement ; et enfin, sur les toutes petites particules, les groupements phényle ne sont pas du tout adsorbés à la surface (voir Figure 14).

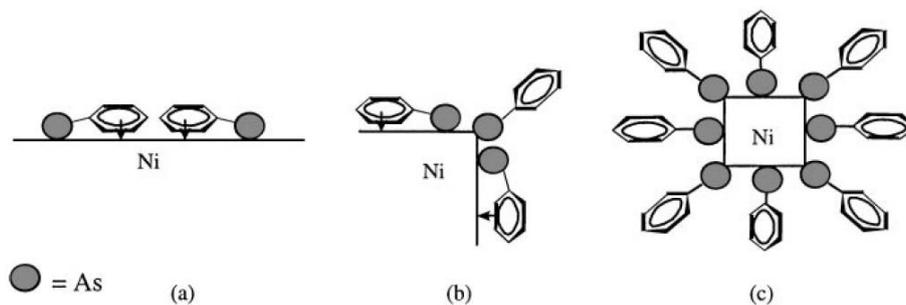
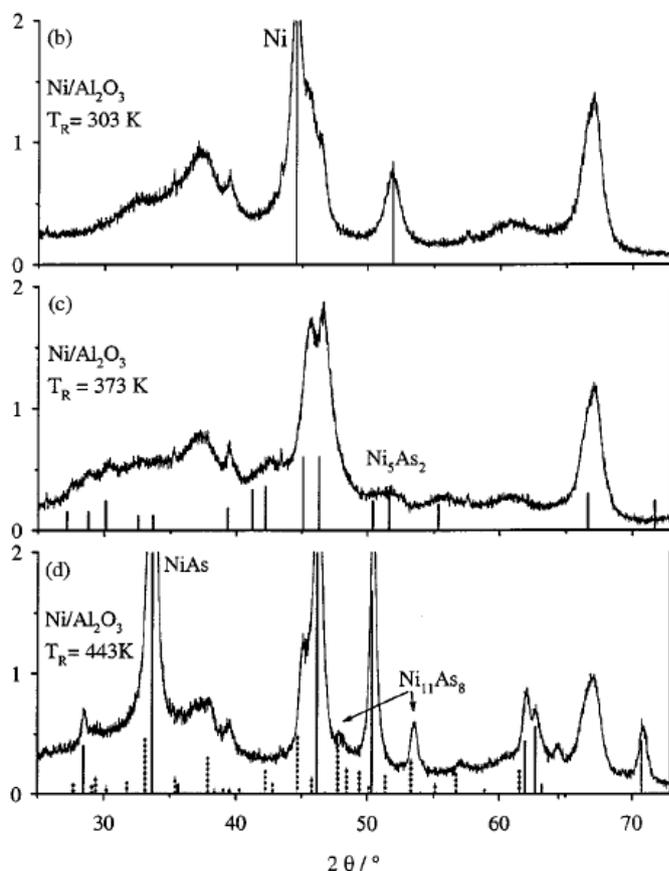


Figure 14 : Proposition de modèles pour l'adsorption des fragments As-Ph sur la surface de Ni/Al₂O₃ [31]



Ils ont également montré qu'à plus haute température, les atomes d'As migrent à l'intérieur des particules de nickel pour former une phase intermétallique. À 100 °C, une phase Ni₅As₂ très peu cristallisée est formée et à 170 °C c'est une phase NiAs bien définie qui est obtenue (voir Figure 15) [31].

Figure 15 : Diffractogrammes du catalyseur Ni/alumine après réaction à 30 °C (b), 100 °C (c) et 170 °C (d)

4. PREPARATION DES MASSES DE CAPTATION

4.1. GENERALITES SUR LA SYNTHÈSE

Il existe un grand nombre de catalyseurs développés pour répondre aux activités industrielles (conditions opératoires, type de réactions, etc.). Les métaux sont généralement déposés sur un support souvent très poreux de type silice ou alumine et dont la taille des particules peut

varier d'une très fine poudre à des extrudés ou des billes de plusieurs millimètres. Le support est souvent inerte et permet la stabilité thermique et mécanique du catalyseur.

Les trois piliers d'un catalyseur sont : une forte activité catalytique, une bonne sélectivité pour le ou les produits désirés ainsi qu'une bonne stabilité assurant un long temps de cycle du réacteur (sans arrêt ou remplacement). Les performances et la stabilité d'un catalyseur dépendent notamment de la densité, de la nature et de l'accessibilité des sites actifs, l'accessibilité étant déterminée par l'architecture poreuse du support.

Une forte densité de sites actifs, c'est-à-dire un grand nombre de particules de phase active en contact avec le support, permet, pour un même volume de catalyseur, d'augmenter son activité. Cette propriété a son importance dans le cadre d'utilisation dans l'industrie de réacteurs de taille limitée. La densité au niveau local, c'est-à-dire la distance entre les particules à la surface du support, joue également un rôle important dans la stabilité du catalyseur.

La nature des sites actifs possède un rôle important dans l'activité du catalyseur, aussi appelée fréquence de rotation (ou turn-over frequency). Elle est déterminée par la composition (type du métal, promoteurs, phase bimétallique, etc.), la taille ainsi que la forme des particules. La nature des sites actifs peut également influencer la stabilité du catalyseur.

Certaines réactions sont sensibles à l'emplacement des sites actifs sur les particules de phase active, notamment les sites de faible coordination que l'on trouve sur les défauts, dans les coins, les marches ou les bords des particules.

Dans le cas des masses de captation, les problématiques sont les mêmes que pour des catalyseurs, à la différence que ces solides sont généralement sacrificiels et donc consommés au cours de la réaction. La durée de vie d'une masse de captation est donc définie par sa capacité maximale à piéger des impuretés avant d'être inactive. Une bonne maîtrise de la synthèse de ces solides est primordiale afin d'obtenir une phase active supportée avec des caractéristiques bien définies et donc efficace (dispersion, type de phase cristalline, etc.)

4.2. SYNTHÈSE PAR IMPREGNATION

Il existe deux techniques majeures utilisées dans l'industrie pour la préparation de catalyseurs et de masses de captation supportées : la précipitation et l'imprégnation, cependant, de nouvelles méthodes font leur apparition. Dans la majorité des cas, le point de départ de la synthèse est un précurseur de métal, souvent sous la forme d'un sel inorganique. Malgré un nombre important de publications scientifiques dans le domaine de la préparation de

catalyseurs supportés, de nombreux mécanismes fondamentaux de la synthèse ne sont pas encore bien compris. Il a été décidé pour ces travaux de thèse d'utiliser la méthode par imprégnation, c'est donc celle-ci qui sera décrite ici.

Lors de la préparation de catalyseurs ou de masses de captation d'hydrotraitement par la méthode d'imprégnation, les composés actifs sont dispersés à la surface d'un support, généralement une alumine γ ou une silice alumine. Les précurseurs de la phase active sont des métaux sous forme de sels ou d'oxyde, dissous dans l'eau pour former une solution d'imprégnation. Un additif peut être introduit au moment de l'imprégnation afin d'augmenter la solubilité du sel métallique dans le solvant et/ou afin de modifier les propriétés chimiques de la solution d'imprégnation^[32]. Certains acides comme l'acide orthophosphorique^[33] ou encore certaines molécules organiques^[34] peuvent être utilisés comme additifs.

La première étape de la synthèse consiste à mettre en contact le support avec une solution de métal précurseur. Lorsque le précurseur est introduit à l'intérieur du support et diffuse dans les pores, une interaction a lieu entre les espèces présentes et les sites actifs du support. Il existe deux méthodes majeures pour l'imprégnation :

- L'imprégnation « en excès » : le support est immergé dans un volume d'imprégnation bien supérieur à son volume poreux. Une agitation permet d'améliorer l'échange entre la solution et le support. L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque les différentes espèces ont diffusé à l'intérieur des pores. La quantité de phase active est donc contrôlée ici par l'équilibre support/solution établi au cours du temps. La quantité de métal déposée est contrôlée par les propriétés du support et par la quantité de phase active présente dans la solution d'imprégnation. Cette méthode permet de synthétiser des solides avec une phase active homogène et bien dispersée à la surface du support. Elle ne permet cependant pas d'atteindre de fortes teneurs en métal.
- L'imprégnation « à sec » : le support est « mouillé » avec une solution d'imprégnation de volume égal au volume poreux total du support. Une fois la solution de précurseur mise en contact avec le support, celle-ci va migrer dans les pores par diffusion capillaire. Ce type d'imprégnation conduit parfois à une déposition hétérogène et peu dispersée des particules de phase active sur le support. En effet, la déposition a lieu en premier à l'intérieur des pores du support pendant le séchage, en même temps que l'évaporation du solvant. De plus, si les limites de solubilité de certaines espèces sont atteintes, un phénomène de précipitation peut avoir lieu, entraînant une faible dispersion du métal^[35].

Dans le cas d'une forte interaction précurseur/support, le profil de concentration dans le support imprégné est généralement non constant. Néanmoins, il est possible de manipuler les conditions d'équilibre en changeant la chimie à l'interface entre le support et la solution d'imprégnation.

L'étape suivante, appelée maturation, consiste à placer le support imprégné dans un « dessiccateur », sous pression saturante de solvant (afin d'éviter l'évaporation du solvant et la précipitation du sel). Cette étape va permettre d'assurer la bonne migration des espèces dans les pores. Au niveau moléculaire, tous les phénomènes physico-chimiques qui se produisent durant l'imprégnation vont continuer à se développer jusqu'à atteindre un équilibre ou bien jusqu'à l'étape de séchage. Ces deux premières étapes de préparation ont une grande influence sur la quantité de précurseur actif présent dans les pores, son profil de concentration dans les grains ainsi que sur son environnement chimique ^[32].

4.3. POST TRAITEMENT ET ACTIVATION

Après l'imprégnation du support, il est nécessaire d'effectuer plusieurs étapes de post traitement et d'activation afin que le catalyseur ou la masse de captation soient opérationnels. Le séchage permet d'éliminer le solvant en excès à l'intérieur du solide alors que la calcination, la sulfuration et la réduction permettent de transformer le précurseur de la phase active de sa forme oxyde vers sa forme active sulfurée ou réduite. Il est important de noter que les conditions opératoires du post traitement ont une influence significative sur la structure finale de la phase active et donc sur l'activité et la sélectivité finale du catalyseur.

4.3.1. SECHAGE

Le séchage permet d'éliminer le solvant du support. Pendant cette étape, le support mouillé est placé à une température proche de la température d'ébullition du solvant. Cette étape est complexe puisque lors de l'évaporation du solvant, un gradient de température peut être créé, et plusieurs phénomènes thermiques tels que des transferts de chaleur par conduction, convection, radiation, etc. peuvent se produire. De plus, lors de l'évaporation progressive du solvant, la concentration des espèces précurseurs augmente dans la solution encore présente dans la porosité. Si la limite de solubilité est atteinte, l'espèce précurseur précipite. Des agents chélatants (acide carboxylique, citrique, lévulinique, etc.) peuvent être utilisés afin d'augmenter la viscosité de la solution au fur et à mesure que l'eau s'évapore et augmenter la dispersion finale de la phase active. Cet agent chélatant agit comme un ligand entre les différentes espèces métalliques ^[36].

4.3.2. CALCINATION

Après l'étape de séchage, il est possible de soumettre le solide à un traitement haute température appelé calcination afin d'enlever totalement les ions ou composés organiques encore présents dans la porosité. Les ions NH_4^+ et NO_3^- sont par exemple convertis en ammoniac et en oxydes d'azote lors de traitements entre 400 et 500 °C [37]. Lors de cette étape, à haute température et sous un flux d'air, les métaux passent alors sous forme d'oxyde. La calcination influence directement les propriétés texturales du catalyseur telles que la surface spécifique, le volume poreux et la distribution des pores. Elle peut entraîner un frittage (augmentation de la taille des particules) et une modification de la structure cristalline des oxydes présents [3].

4.3.3. REDUCTION

Dans le cas où le solide serait utilisé sous sa forme réduite, après l'étape de calcination celui-ci est placé sous atmosphère réductrice (souvent un flux d'hydrogène) à des températures variables selon la nature du métal. Pour du nickel supporté sur alumine par exemple, une étape de 12 à 16h à 450 °C sous hydrogène est souvent réalisée avant la réaction, directement dans le réacteur [15,29,31].

4.3.4. SULFO-REDUCTION

Dans le cas d'un solide utilisé sous sa forme sulfure, la dernière étape est l'étape de sulfuration. Le solide calciné est placé sous atmosphère sulfo-réductrice (souvent un mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$) à des températures comprises entre 300 et 450 °C.

Dans le cas de catalyseurs d'hydrotraitement contenant du molybdène par exemple, la sulfuration permet de passer d'une espèce $\text{Mo}^{\text{VI}}_x\text{O}_y$ dispersée à la surface du support, dans lequel le Mo est dans un environnement octaédrique entouré d'oxygène, à des particules MoS_2 dans lequel le molybdène est à l'état d'oxydation IV, dans un environnement prismatique entouré de soufre. C'est lors de cette étape que sont formés les feuillets hexagonaux de MoS_2 promus par le cobalt ou le nickel. Des phases non désirées sont également susceptibles d'apparaître (voir Figure 16).

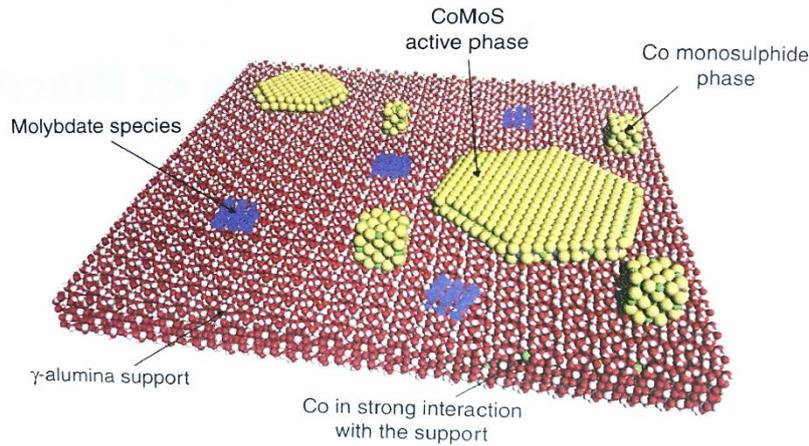


Figure 16 : Vue schématique d'un catalyseur CoMoS supporté sur alumine [3]

Il existe un grand nombre de procédures de sulfuration mais elles peuvent être classées en différentes catégories : sulfurations en phase gaz/sulfurations en phase liquide ou pré-sulfuration ; in-situ (lorsque le catalyseur est introduit sous forme oxyde et sulfuré avant le cycle catalytique dans l'unité) ou ex-situ (le catalyseur est sulfuré avant son introduction dans l'unité) [24,38]

Dans le cas des masses de captation au nickel, après l'étape de calcination le solide obtenu présente une phase NiO supportée sur alumine. Les travaux de Bezverkhyy et al. ont montré que différentes phases cristallines à base de nickel et de soufre peuvent être obtenues en fonction de la température de sulfo-réduction, de la composition du mélange gazeux utilisé (généralement H_2/H_2S), de la présence ou non d'un palier supplémentaire sous H_2 en fin d'étape, etc. Dans les conditions envisagées pour ces travaux de thèse, trois phases ont été identifiées comme susceptibles de se former lors de l'étape de sulfo-réduction : NiS (millérite), NiS (NiAs type) et Ni_3S_2 [39].

La phase NiS existe sous deux formes : une forme millérite qui cristallise dans un système trigonal et le NiS dit « type NiAs » qui cristallise comme la nickéline dans un système hexagonal avec le soufre au centre de prismes trigonaux. La phase Ni_3S_2 appelée hazelwoodite cristallise elle dans un système trigonal.

5. CRISTALLOCHIMIE DES SOLIDES ETUDIÉS

Il a été vu précédemment que les masses de captation qui ont été développées pour parer au problème de l'empoisonnement à l'arsenic sont généralement composées de nickel supporté sur alumine. Dans le cas du procédé PrimeG+, lorsque la masse de captation est placée dans le

même réacteur que le catalyseur d'HDS, celle-ci travaille dans une atmosphère riche en sulfure d'hydrogène et il est donc admis que le nickel est sous forme sulfure. De nombreux composés contenant de l'arsenic sont susceptibles d'être rencontrés. Une liste non exhaustive peut être réalisée à partir de bases de données minéralogiques disponibles en accès libre sur internet.

Les deux principaux sulfures d'arsenic décrits dans la littérature sont $\text{AsS}/\text{As}_4\text{S}_4$ (réalgar) et As_2S_3 (orpiment). Les sulfo-arséniures de nickel mentionnés sont NiAsS (Gersdorffite) et Ni_4AsS_2 (Vozhminite). La Figure 17 présente le diagramme de phase du mélange Ni-As proposé par Singleton et Nash ^[40].

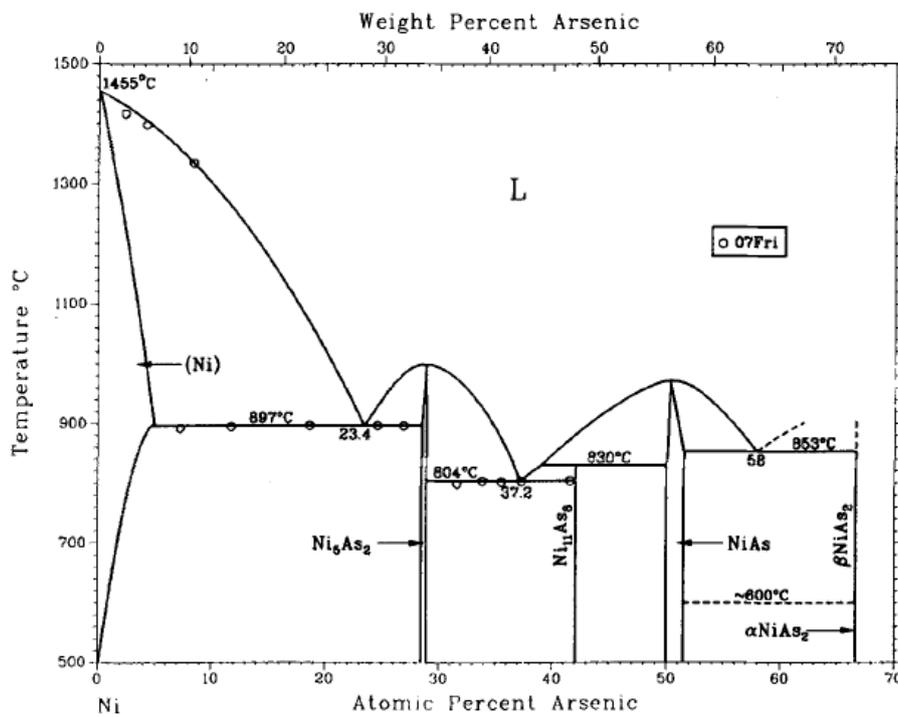


Figure 17 : Diagramme de phase Ni-As ^[40]

Il est important de mentionner que l'une des phases de nickel susceptible de se former lors de l'étape d'activation par sulfo-réduction de la masse de captation (NiS) possède une structure cristallographique très similaire à la phase NiAs (nickéline). Comme le montre la Figure 18, le nickel compose la structure hexagonale et l'arsenic est présent au centre de prismes trigonaux.

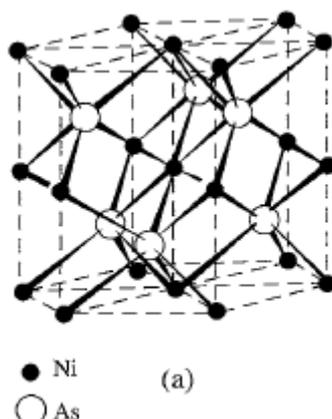


Figure 18 : Structure cristallographique du NiAs ^[41]

Les paramètres de maille des deux espèces sont également très proches :

Tableau 5 : Paramètres de mailles comparés de NiS et NiAs

Paramètres	NiAs	NiS (« type nickéline »)
a (Å)	3,60	3,42
c (Å)	5,00	5,30
Volume d'une maille (Å ³)	56,3	53,7
Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)	17,20	16,87

6. BILAN DE L'ETAT DE L'ART

Dans le domaine du raffinage du pétrole brut, de nombreux contaminants doivent être éliminés des charges à transformer. Parmi eux l'arsenic, sous forme de composés organiques arséniés, présent à des teneurs allant de 5 à 500 ppb selon l'origine du brut. L'empoisonnement des catalyseurs par l'arsenic a déjà été décrit plusieurs fois dans la littérature depuis le milieu du 20^{ème} siècle. Depuis, des masses de captation ont été développées pour parer le problème.

Ce sont généralement des métaux de transition (Mo, Fe, Co, Ni, Cu), sous forme oxyde ou sulfure, et qui possèdent une capacité à chimisorber en grande quantité l'arsenic présent dans le flux d'hydrocarbures. Les réactions mises en œuvre dans ce type de procédé sont encore méconnues mais l'état de l'art nous renseigne sur le mécanisme probable de la réaction de transformation de la triphénylarsine vis-à-vis du nickel réduit. Les liaisons carbone – arsenic

seraient hydrogénéolysées en surface puis l'atome d'arsenic migrerait dans le réseau pour former une nouvelle phase, la nickéline.

Ces masses de captation peuvent être préparées assez facilement par la méthode d'imprégnation à sec, largement utilisée dans l'industrie. Pour cela, un précurseur métallique sous forme de sel ou d'oxyde est dissous dans l'eau pour former une solution d'imprégnation qui est ensuite déposée sur un support, généralement une alumine. Après cette étape, les solides obtenus subissent une étape de maturation, nécessaire pour assurer la bonne migration des espèces chimiques dans les pores du support, une étape de séchage, qui permet d'éliminer le solvant du support et une étape de calcination, qui permet d'obtenir la phase oxyde.

Dans le cas où les masses de captation sont placées directement au niveau du catalyseur d'hydrodésulfuration dans le réacteur, celles-ci subissent une pression en sulfure d'hydrogène, ce qui implique que leur phase active est sous forme sulfure lors de leur utilisation. Cependant, jusqu'ici, aucune étude dans la littérature ne traite des réactions de désarsénification par des métaux de transition sous forme sulfure.

7. OBJECTIFS ET METHODOLOGIE PROPOSEE

Le but de ce travail est donc d'éclaircir le phénomène de captation de l'arsenic par le nickel sulfuré. La description du mécanisme réactionnel représente un grand intérêt pour la compréhension des étapes clés qui permettent la libération de l'atome d'arsenic du composé organique de départ pour sa captation par une phase active supportée. De plus, l'étude de l'influence de différents paramètres tels que la teneur en métal sur la phase active, le type de support, la composition de la charge (présence de composés soufrés et d'oléfines) doit permettre de comprendre comment ces paramètres influencent le piégeage de l'arsenic et la cinétique de cette réaction.

Dans un premier temps, une étude méthodologique a pour objectifs de fixer plusieurs paramètres expérimentaux (vitesse d'agitation, température, pression d'hydrogène, taille de grains, etc.) afin de travailler en régime chimique et non en présence de limitations diffusionnelles, mais également d'estimer l'erreur expérimentale sur les résultats. Cette étude est réalisée en examinant la réactivité de la triphénylarsine sur un solide commercial à base de nickel, actif en désarsénification.

Le second axe de ces travaux de thèse consiste à synthétiser des masses de captation au laboratoire afin de disposer de solides présentant des paramètres structuraux variables et contrôlés. Un solide de « référence » est ensuite choisi pour réaliser l'étude de la réaction de transformation de la triphénylarsine seule avec le nickel sous sa forme sulfure, réduite ou oxydée. Les effets du taux de conversion de la phase active et de la nature des ligands arséniés sont également examinés avec ce même solide. Parallèlement à l'étude expérimentale, le mécanisme réactionnel est investigué à travers une approche mathématique à l'aide de la modélisation cinétique.

Le troisième axe de la thèse porte sur l'influence de paramètres susceptibles d'être critiques dans l'élaboration et l'utilisation des masses de captation au nickel. Il s'agit des paramètres de synthèse de la masse de captation, tel que le type de support alumine utilisé et la teneur en métal. Mais également, l'impact de la composition de la charge à traiter sur l'efficacité de la masse de captation. Finalement, les effets de compétition entre les réactions d'hydrodésulfuration et de désarsénification lorsque la masse de captation est placée à proximité du catalyseur sont investigués.

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

1. Introduction	59
2. Synthèse des masses de captation et des catalyseurs étudiés.....	59
2.1. Description du support utilisé	59
2.2. Synthèse des masses de captation	59
2.3. Synthèse d'un solide mixte actif en HDS et HDAs	62
2.4. Activation par sulfo-réduction	62
3. Appareillage expérimental	63
3.1. Description de l'unité.....	63
3.2. Préparation des charges réactionnelles.....	64
3.2.1. Préparation d'une charge arsénée simple	65
3.2.2. Préparation d'une charge arsénée complexe	66
3.3. Déroulement d'un test.....	67
4. Méthodes d'analyses	68
4.1. Volumétrie d'adsorption/désorption d'azote à 77 K :	68
4.2. Diffraction des rayons X (DRX) :	70
4.3. Fluorescence X (FX)	71
4.4. Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)	72
4.5. Chimisorption d'hydrogène	72
4.6. Microscopie électronique en transmission (MET)	73
4.7. Analyse par spectrométrie à rayons X à énergie dispersive (EDX).....	74
5. Validation de l'appareillage des tests catalytiques.....	74
5.1. Détermination de l'erreur sur les résultats.....	74
5.1.1. Erreur analytique.....	75
5.1.2. Erreur expérimentale	76
5.2. Méthode d'échantillonnage.....	78
5.3. Tests à blanc.....	79
5.4. Détermination des $t_{=0}$ et C_0 expérimentaux.....	80
5.5. Transferts internes et externes.....	81
5.5.1. Transfert interne	81
5.5.2. Transfert externe.....	83
5.6. Conditions de température et de pression partielle en hydrogène.....	85
6. Conclusion du chapitre II.....	88

1. INTRODUCTION

Ce chapitre présente dans une première partie les protocoles de synthèse employés pour la préparation des différents solides utilisés pour l'étude. Une seconde partie expose l'appareillage expérimental à disposition, la préparation des charges réactionnelles utilisées ainsi que le déroulement d'un test standard. Une troisième partie présente les méthodes d'analyses employées pour caractériser les solides avant et après test, ainsi que les effluents liquides et gazeux. Enfin, la quatrième partie est consacrée à la validation de l'appareillage.

2. SYNTHÈSE DES MASSES DE CAPTATION ET DES CATALYSEURS ETUDIÉS

2.1. DESCRIPTION DU SUPPORT UTILISÉ

Le support qui a été employé pour la synthèse des différents solides lors de cette thèse est une alumine γ mésoporeuse. Cette alumine a l'avantage de posséder un seul type de porosité (volumes micro ou macroporeux $< 0,01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), ce qui simplifie notre système. Elle se présente sous la forme d'extrudés de 2 à 3 mm de long, eux-mêmes constitués de cristallites de plaquettes de quelques nanomètres de diamètre. Ses caractéristiques texturales sont détaillées dans le tableau suivant :

Tableau 6 : Caractéristiques texturales de l'alumine utilisée pour la synthèse de solides

Surface spécifique par la méthode BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	269
Volume mésoporeux par adsorption de N_2 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,75
Taille moyenne des mésopores (nm)	10
Volume de reprise en eau* ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,78

*Le volume de reprise en eau (VRE) de l'alumine correspond au volume maximal d'eau qu'il est possible d'introduire expérimentalement sur le support pour mouiller tous les grains.

2.2. SYNTHÈSE DES MASSES DE CAPTATION

Plusieurs masses de captation ont été préparées au laboratoire à partir du support alumine commercial et d'après un protocole de synthèse par imprégnation à sec utilisé couramment à l'IFPEN.

Les solides obtenus ont été identifiés avec le code « A-#³#²#¹ » (# compris entre 0 et 9) tel que :

- #¹ : correspond au numéro de lot d'un solide (celui-ci peut être préparé par lot d'environ 50 g à la fois et nécessite donc parfois d'être « re-préparé » pour être testé dans de nouvelles conditions).

- #² : correspond à une variation de la phase active du solide (ex. : teneur en métal)

- #³ : correspond à une variation du support du solide (ex. : volume poreux)

Exemple : le premier lot de solide utilisé pour les tests de référence, de teneur cible 14 % massique en nickel, a été identifié par le code A101. Les lots suivants ont été identifiés par les codes A102, 103, 104 etc. Un autre solide, préparé à partir d'un support différent, mais avec une teneur identique, a été identifié comme A201, et ses re-préparations A202, 203, 204 etc.

Pour obtenir une masse m_f de solide final imprégné à la teneur X_{Ni} en nickel, le protocole d'imprégnation à sec suivant a été utilisé :

- Une masse $m_{support}$ d'alumine broyée et tamisée à la taille recherchée est placée dans un drageoir rotatif.
- Une masse $m_{precursor}$ de nitrate de nickel hexahydraté est introduite dans un ballon puis recouverte d'un volume V_{eau} d'eau distillée sous agitation magnétique jusqu'à la dissolution totale du sel.
- La solution d'imprégnation est placée dans une ampoule à décanter puis est additionnée lentement au support. Pendant toute la durée de l'addition de la solution, le support est en mouvement grâce drageoir tournant et à une agitation manuelle à la spatule. Cela permet de répartir le volume de la solution sur l'ensemble du support et de laisser le temps nécessaire au support pour absorber la solution.

La détermination des masses de support alumine, d'eau et de précurseur a été faite à partir des calculs suivants :

$$m_{support} = (1 - X_{Ni}) \times m_f$$

$$V_{eau} = m_{Support} \times V_{VRE} \times 0,95$$

$$m_{\text{précurseur}} = \frac{X_{\text{Ni}} \times m_f}{M_{\text{Ni}}} \times M_{\text{précurseur}}$$

Avec :

- m_{support} : masse d'alumine (g)
- X_{Ni} : teneur massique en nickel dans le solide (après imprégnation, séchage et calcination, Ni sous forme de NiO)
- m_f : masse finale de solide imprégné (g)
- V_{eau} : volume d'eau maximum à utiliser pour la préparation de la solution de précurseur (cm^3)
- $m_{\text{précurseur}}$: masse de précurseur de nickel sous forme hydratée (g)
- V_{VRE} : volume de reprise en eau du support (cm^3)
- M_{Ni} : masse molaire du nickel ($58,963 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- $M_{\text{précurseur}}$: masse molaire du nitrate de nickel hexahydraté ($290,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Après la synthèse, trois étapes de post traitement sont nécessaires : la maturation, le séchage et la calcination. Le mécanisme ainsi que l'étude de l'influence des paramètres de ces quatre étapes ont été discutés au chapitre précédent (Chapitre 1, section Préparation des masses de captation : Influence du post-traitement).

Maturation : Le drageoir contenant le solide imprégné est déposé dans un dessiccateur dont le fond est rempli d'eau permutée. Le tout est fermé de façon étanche, de manière à ce que le solide soit sous pression saturante d'eau afin d'éviter l'évaporation du solvant (eau). La durée de maturation est fixée à 24 h.

Séchage : Le drageoir contenant solide est placé dans une étuve ventilée maintenue à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ et est ainsi séché, au minimum une nuit. L'essentiel de l'eau est alors éliminé.

Calcination : Le solide sec est versé dans une colonne en verre, placé ensuite dans un four de calcination. Celle-ci est effectuée en lit traversé par un flux d'air comprimé (air extérieur purifié et comprimé) avec un débit de $1,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{solide}}^{-1}$. Le solide est chauffé à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ à raison de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minute}$ et cette température est maintenue pendant 2 h.

Remarque : la teneur cible d'un élément dans un solide ou un catalyseur est donnée pour le solide obtenu après l'étape de calcination, c'est-à-dire lorsque les métaux sont à l'état d'oxydes. Par exemple, un solide indiqué à 14 % massique de nickel contient cette teneur lorsqu'il est sous la forme NiO/Al₂O₃.

2.3. SYNTHÈSE D'UN SOLIDE MIXTE ACTIF EN HDS ET HDAS

Un catalyseur a été préparé en laboratoire de manière à obtenir un solide mixte de type « NiCoMoP » supporté sur alumine, combinant les propriétés d'HDS de la phase cobalt molybdène et les propriétés d'HDAs de la phase nickel. Pour cela, un catalyseur commercial fourni par la société Axens a été ré-imprégné avec une solution de nitrate de nickel à la concentration désirée. Le solide a ensuite subi les trois étapes de post traitement (maturation, séchage, calcination) dans les mêmes conditions que les masses de captation.

2.4. ACTIVATION PAR SULFO-REDUCTION

Les masses de captation ainsi que les catalyseurs d'hydrodésulfuration sont vendus dans le commerce et livrés forme d'oxydes car cet état garanti leur stabilité à l'air. Ils sont ensuite activés par une étape de sulfo-réduction, généralement directement dans le réacteur où ils vont être utilisés.

Pour notre étude, cette étape a été réalisée sur un banc dédié, selon le protocole suivant :

Le solide calciné est introduit dans une colonne en acier raccordée à l'unité de sulfo-réduction. Après un test de fuite d'une nuit pour vérifier l'étanchéité de l'installation, le protocole suivant est appliqué :

- Rampe de 5 °C/minute jusqu'à 200 °C sous un mélange H₂/H₂S (15 % vol. H₂S) à 1 nL.h⁻¹.g_{solide}⁻¹
- Palier de 2 h
- Rampe de 5 °C/minute jusqu'à 350 °C
- Palier de 1 h
- Redescence à 200 °C puis coupure de l'H₂S
- Palier de 2 h sous H₂ à 1 nL.h⁻¹.g_{solide}⁻¹
- Redescence à température ambiante

La colonne est ensuite ouverte dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon (teneur en H₂O et O₂ < 10 ppm) et le solide à l'état sulfure est stocké jusqu'à son utilisation.

3. APPAREILLAGE EXPERIMENTAL

Afin d'étudier la réactivité de composés arséniés sur divers solides dans des conditions de pression et de température proches des conditions industrielles, les tests catalytiques ont été réalisés dans un réacteur de type Robinson-Mahoney. Cette partie décrit le protocole qui a été élaboré en début de thèse concernant la préparation des charges réactionnelles, la réalisation des tests expérimentaux ainsi que le post traitement des solides.

3.1. DESCRIPTION DE L'UNITE

L'équipement de test est illustré sur la figure suivante. Il se compose d'un réacteur de 500 cm³ dans lequel est placé un panier en tôle perforée pour contenir le solide, d'un système d'agitation, d'une boucle de prélèvement, d'un pot de charge et d'un réservoir de gaz.

Afin d'éviter que la réaction ne démarre alors que l'unité de test n'a pas encore atteint les valeurs de température et de pression désirées, la charge réactionnelle fraîchement préparée est placée dans le pot de charge, un réservoir qu'il est possible d'isoler du réacteur par une vanne. Le volume de la charge réactionnelle est donc limité au volume du pot de charge, soit 30 cm³. Cette solution vient s'ajouter au solvant déjà présent dans le réacteur lors du lancement du test. Le volume total de liquide dans le réacteur lors d'un test est d'environ 250 cm³ (à température et pression ambiante).

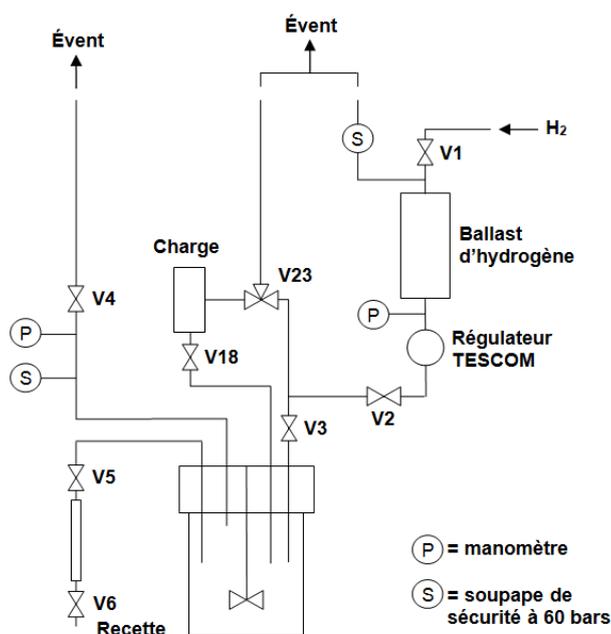


Figure 19: schéma de principe de l'unité expérimentale utilisée

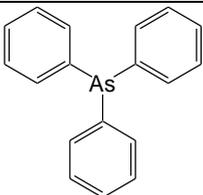
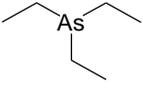
3.2. PREPARATION DES CHARGES REACTIONNELLES

Peu de composés organiques arséniés sont disponibles dans le commerce. Les plus courants sont la triméthylarsine (TMA), la triéthylarsine (TEA) ainsi que la triphénylarsine (TPA). Le choix d'utiliser principalement la triphénylarsine (et occasionnellement la triéthylarsine) a été fait pour différentes raisons :

- la facilité d'achat (coût, disponibilité, rapidité d'approvisionnement).
- la simplicité d'utilisation en comparaison à la triméthylarsine : en effet, ce composé possède une température d'ébullition très inférieure à notre gamme de températures expérimentales et pourrait être évaporé en partie lors du prélèvement.
- la stabilité vis-à-vis de l'oxydation (la triméthylarsine et la triéthylarsine doivent être conservées sous atmosphère inerte).

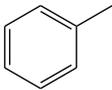
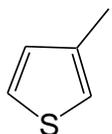
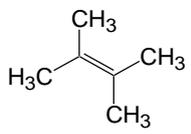
Bien que la TPA ne soit pas présente dans les essences, la comparaison entre TPA et TEA permet de juger de la réactivité des groupements alkyles ou aryles. Les caractéristiques des deux composés arséniés retenus sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 7 : Caractéristiques des réactifs arséniés utilisés

Nom :	Triphénylarsine	Triéthylarsine
Formule brute :	$(C_6H_5)_3As$	$(C_2H_5)_3As$
Structure chimique :		
Masse molaire (g.mol ⁻¹) :	306,2	162,1
Point d'ébullition :	360 °C	140 °C
Pictogrammes de sécurité :		

Lors de ces travaux de thèse, deux types de charges réactionnelles ont été étudiées : des charges simples avec uniquement un précurseur arsénié dissout dans du toluène, et des charges complexes où un composé arsénié a été mélangé à un composé soufré et à une oléfine, toujours dans le toluène. Les caractéristiques du solvant ainsi que des composés soufrés et oléfiniques utilisés sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 8 : Caractéristiques du solvant et des réactifs soufrés et oléfiniques utilisés

Nom :	Toluène	3-Méthylthiophène	2,3-Diméthyl-2-butène
Formule brute :	C ₇ H ₈	C ₅ H ₆ S	C ₆ H ₁₂
Structure chimique :			
Masse molaire (g.mol⁻¹) :	92,14	98,17	84,16
Point d'ébullition :	110,6 °C	114 °C	73 °C
Pictogrammes de sécurité :			

Le toluène a été choisi comme solvant pour sa facilité d'utilisation mais également car la triphénylarsine y est très soluble. Le 3-méthylthiophène et le 2,3-diméthyl-2-butène ont été sélectionnés car ils sont couramment utilisés lors de l'étude de réactivité de catalyseurs d'hydrodésulfuration.

3.2.1. PREPARATION D'UNE CHARGE ARSENIÉE SIMPLE

Ce paragraphe décrit la préparation d'une charge « simple », c'est à dire ne contenant qu'un précurseur arsénié et du toluène. La masse de composé arsénié à solubiliser dans les 30 cm³ de solvant pour obtenir la concentration recherchée dans le réacteur est calculée d'après l'équation suivante :

$$m_{As} = V_f \times [As]_{finale} \times M_{As}$$

Avec :

- m_{As} : masse de composé arsénié (g)
- V_f : volume final de liquide dans le réacteur après ajout de la charge (0,250 L)
- [As]_{finale} : concentration en composé arsénié recherchée pour l'expérience (mol.L⁻¹)
- M_{As} : masse molaire du composé arsénié (g.mol⁻¹)

La masse calculée de composé arsénié est versée dans un ballon contenant 30 mL de toluène puis placée sous agitation magnétique jusqu'à complète dissolution. La solution concentrée ainsi préparée est placée dans le pot de charge isolé du réacteur jusqu'au démarrage du test. Lors d'un test utilisant une charge simple, 220 mL de toluène sont introduits directement dans

le réacteur au moment du chargement du solide en boîte à gants. Le volume total de charge réactionnelle est donc de 250 mL.

3.2.2. PREPARATION D'UNE CHARGE ARSENIÉE COMPLEXE

Ce paragraphe décrit la préparation d'une charge « complexe », c'est-à-dire un mélange contenant une molécule arséniée, une molécule soufrée (le 3-méthylthiophène) et une oléfine (le 2,3-diméthyl-2-butène). La masse de composé arsénié est calculée de la même façon qu'au paragraphe précédent. La masse de composé soufré est calculée à partir de l'équation suivante :

$$m_{3MT} = V_f \times [As]_{finale} \times M_{3MT} \times R_{S/As}$$

Avec,

- m_{3MT} : masse de 3-méthylthiophène (g)
- V_f : volume final de liquide dans le réacteur après ajout de la charge (0,250 L)
- $[As]_{finale}$: concentration en précurseur arsénié recherchée pour l'expérience (mol.L^{-1})
- M_{3MT} : masse molaire du 3-méthylthiophène ($98,2 \text{ g.mol}^{-1}$)
- $R_{S/As}$: rapport molaire soufre/arsenic

Lors des tests avec une charge complexe, le pot de charge contient uniquement le composé soufré et le composé arsénié. L'oléfine est placée directement avec le toluène dans le réacteur au moment du chargement du solide en boîte à gants. La quantité d'oléfine à introduire dans le réacteur est calculée de façon à représenter environ 10 % massique du mélange lors du démarrage du test (lorsque la charge concentrée est mélangée avec le liquide dans le réacteur).

On peut calculer :

$$m_{oléfine} = 0,1 \times (m_{As} + m_S + m_{Solvant})$$

La quantité de toluène est ajustée de telle sorte que le volume total soit d'environ 250 cm^3 en prenant en compte les masses volumiques des réactifs arséniés, soufrés et oléfiniques utilisés :

$$V_{Solvant} = 250 - \left(\frac{m_{As}}{1,395} + \frac{m_S}{1,016} + \frac{m_{oléfine}}{0,708} \right)$$

Avec,

- $m_{oléfine}$: masse d'oléfine (g)
- $m_{Solvant}$: masse de toluène (g)

- $V_{\text{Oléfine}}$: volume d'oléfine (cm^3)
- m_{As} : masse de précurseur arsénié (g)
- V_{As} : volume de précurseur arsénié (cm^3)
- m_{S} : masse de 3-méthylthiophène (g)
- V_{S} : volume de 3-méthylthiophène (cm^3)

La masse choisie de 3-méthylthiophène est versée dans un ballon, puis la masse de composé arsénié calculée est additionnée au sous agitation magnétique et jusqu'à complète dissolution. La solution ainsi préparée est placée dans le pot de charge isolé du réacteur jusqu'au démarrage du test.

Enfin, afin de vérifier que la solution à introduire dans le pot de charge est à la bonne concentration, 0,6 mL sont prélevés à l'aide d'une micropipette et mélangés à 4,4 mL de toluène de façon à reproduire la dilution des 30 mL de charge concentrée en arsenic dans le réacteur contenant 220 mL de solvant. Ce mélange est ensuite analysé par chromatographie en phase gaz.

3.3. DEROULEMENT D'UN TEST

Comme vu précédemment, avant le début d'un test, la charge réactionnelle concentrée est introduite dans le pot de charge relié au réacteur et isolé par une vanne. Afin d'éviter tout contact avec l'air, le solide à l'état sulfuré est chargé dans le réacteur en boîte à gants puis recouvert de toluène ou de mélange toluène/oléfine selon le type de charge utilisée. Le réacteur est ensuite transporté sur l'unité et plusieurs purges à l'hydrogène sont réalisées afin de chasser tout l'air présent à l'intérieur. L'unité est ensuite mise à chauffer pour atteindre la température de consigne.

Au début du test, une fois la température de consigne atteinte, la vanne du pot de charge est ouverte et les réactifs sont entraînés par une légère surpression de gaz jusque dans le réacteur. Quelques secondes seulement sont considérées suffisantes pour que la charge soit en contact avec le solide. La pression en hydrogène est ensuite ajustée de manière à atteindre 35 bar de pression totale. La montée en pression est presque instantanée. C'est à cet instant que le chronomètre est lancé et que le $t_{=0}$ est fixé.

Des prélèvements de la phase liquide sont effectués à 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90 et 120 minutes pour être analysés par chromatographie en phase gazeuse. Avant chaque prélèvement, deux purges de la ligne d'échantillonnage sont réalisées afin d'éliminer le liquide contenu dans les lignes lors du prélèvement précédent. Le volume total de la boucle de prélèvement étant proche de 0,3 mL, environ 10,8 mL de liquide sortent du réacteur au cours d'un test. Cela représente moins de 5 % du volume réactionnel total, c'est pourquoi l'hypothèse a été faite que cette perte n'a pas d'influence sur le système et que le montage pouvait être assimilé à un réacteur parfaitement fermé.

À la fin du test, le réacteur est dépressurisé, déconnecté de l'unité puis transporté pour être déchargé en boîte à gants. Environ 50 mL de liquide sont prélevés et conservés pour analyse. Le solide usagé est placé dans un entonnoir Büchner, lavé deux fois consécutives avec 50 mL de toluène afin d'éliminer les réactifs encore présents dans la porosité, puis filtré sous vide. Finalement, le solide usagé sec est placé dans une colonne et chauffé sous un flux d'azote à 150 °C pendant 2 h afin d'éliminer le solvant encore présent. Une fois ce protocole de lavage terminé, les solides usagés sont conservés sous atmosphère inerte.

4. METHODES D'ANALYSES

L'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux synthétisés ainsi que des solides après réaction avec un composé arsénié a été nécessaire pour obtenir des informations sur leur structure, leur morphologie, leur composition, leur environnement chimique, etc. De même, l'analyse des effluents liquides et gazeux a permis de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de cette étude. Ici sont présentées les différentes méthodes d'analyses utilisées ainsi que les informations que nous avons souhaité obtenir grâce à elles.

4.1. VOLUMETRIE D'ADSORPTION/DESORPTION D'AZOTE A 77 K :

Cette analyse d'adsorption de molécules de gaz (dans notre cas l'azote) dans un matériau est une technique très utilisée pour la caractérisation des matériaux poreux. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77,4 K (température d'ébullition de l'azote liquide) permettent d'obtenir des données essentielles comme la surface spécifique, la taille des mésopores, la distribution de la taille des mésopores et les volumes micro- et mésoporeux accessibles. Dans ces travaux de thèse, les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été obtenues sur un appareil ASAP 2020 de Micromeritics après un prétraitement de 2 h à 350 °C.

Concrètement, après une étape de dégazage nécessaire pour éliminer les composés adsorbés à la surface, l'isotherme d'adsorption est obtenue en augmentant graduellement la pression d'azote ; les pores les plus petits se remplissent les premiers, puis le gaz se condense dans les pores de tailles croissantes jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante pour laquelle tout le volume poreux est rempli d'azote liquide.

Le volume poreux total peut être calculé en convertissant le volume d'azote gazeux adsorbé à P/P_0 maximum (V_a) en volume adsorbé liquide (V_T) avec l'équation suivante :

$$V_T = 1,5468 \times 10^{-3} \times V_a$$

A partir de la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller), il est possible de calculer la surface spécifique du solide analysé en appliquant l'équation BET dans le domaine de P/P_0 compris entre environ 0,1 et 0,3 :

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \times \frac{P}{P_0}$$

Avec,

- V : volume chimisorbé
- P : pression d'équilibre
- P_0 : pression de vapeur saturante
- C : constante BET caractéristique de la chaleur d'adsorption du couple adsorbat-adsorbant
- V_m : volume de la monocouche ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)

Le tracé de $P/V(P_0 - P)$ en fonction P/P_0 permet d'accéder à $V_m = 1/(\alpha + \beta)$ et $C = ((\alpha/\beta) + 1)$ avec α : pente et β : ordonnée à l'origine de la droite. La surface BET est alors calculée à l'aide de la formule :

$$S_{BET} = \frac{N \cdot A \cdot V_m \times 10^{-20}}{m \cdot V_M}$$

Avec,

- m : masse de solide analysée
- A : aire occupée par une molécule d'adsorbat ($0,162 \text{ \AA}^2$ pour N_2)
- N : nombre d'Avogadro
- V_M : volume molaire ($22\,414 \text{ cm}^3/\text{mol}$)

Enfin, la méthode BJH (Barrett, Joyner, Halenda) permet le calcul de la répartition des diamètres des pores en se basant sur l'analyse pas à pas de la branche de désorption de l'isotherme et en utilisant l'équation de Kelvin :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{f \cdot \gamma_0 \cdot V_L}{R \cdot T \cdot (r_p - t)}$$

Avec,

- f : facteur de forme (= 2 pour la branche de désorption)
- γ_0 : tension de surface à l'interface (= $8,85 \cdot 10^{-5}$ N/cm pour l'azote à 77 K)
- V_L : volume molaire de l'adsorbat à l'état liquide (= $34,65 \text{ cm}^3$ pour N_2)
- R : constante des gaz parfaits (= $8,31441 \text{ J/mol/K}$)
- r_p : rayon des pores
- t : épaisseur du film adsorbé à la pression P

4.2. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) :

Cette analyse est une méthode de caractérisation qui a été utilisée pour l'identification des phases cristallines et la détermination de la taille moyenne des cristallites observées.

Cette méthode consiste en une illumination d'un échantillon par un faisceau de rayons X qui sont diffractés au contact du cristal et renvoyés dans des directions spécifiques. La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de l'Angström, ce qui est proche de la distance entre les plans atomiques d'un solide. Un diffractogramme de rayons X est obtenu à partir des interférences constructives des rayons X diffractés par une famille de plans parallèles.

En comparant la position des pics du diffractogramme à des bases de données (par exemple les fiches JCPDS), il est possible d'identifier les phases cristallines présentes dans un solide. Un logiciel adapté permet l'identification automatique à l'aide de comparaison des positions et intensités des pics, avec l'emploi de critères de tri sur les éléments contenus dans l'échantillon. L'analyse DRX peut également renseigner sur la taille des cristallites grâce à la formule de Scherrer qui permet de relier la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à l'épaisseur d'un cristal tel que :

$$L_{hkl} = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)}$$

Avec,

- L_{hkl} : taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl)
- K : constante (on prendra $K = 1$ avec β_1 et $K = 0,9$ pour $\beta_{1/2}$)
- λ : longueur d'onde
- β : largeur de la raie en radians (β_1 largeur intégrale de la raie ; $\beta_{1/2}$ largeur à mi-hauteur)
- 2θ : angle de Bragg au sommet de la raie

Dans ces travaux, les analyses DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro (radiation Cuivre $K\alpha$ à $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) avec une géométrie Bragg-Brentano et équipé d'un détecteur X'célerator. Le pas angulaire a été fixé à $0,033^\circ$ et un pas de temps d'acquisition de 500 s.

4.3. FLUORESCENCE X (FX)

Cette analyse a pour objectif de quantifier la teneur des éléments constitutifs d'un solide ou d'un liquide (pourcentage atomiques et massiques des éléments). La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire. Elle repose sur le principe selon lequel, lorsqu'un matériau est soumis à un flux d'électrons, une partie de l'énergie incidente est transférée à des atomes de la matière. Ils passent alors de leur état fondamental à un état excité. Or, l'état excité est instable et l'atome tend à revenir à l'état fondamental par des transitions électroniques. Une énergie est ainsi libérée sous forme d'un photon X (ou d'un électron Auger) caractéristique de l'élément chimique impliqué. Dans le cas d'un échantillon composé, l'intensité d'une radiation caractéristique d'un élément croît avec la concentration de cet élément dans l'échantillon. Cependant, la loi de proportionnalité n'est pas vérifiée au-delà d'une certaine concentration limite ou bien s'il y a interférence entre le rayonnement caractéristique de l'élément et la matrice. Il faut alors faire intervenir des calculs de correction prenant compte ces effets de matrice.

Pour ces travaux, l'analyse par fluorescence X a été utilisée pour mesurer les teneurs en nickel, cobalt, molybdène, arsenic et soufre. Deux méthodes ont été utilisées, la première dite quantitative (pour le nickel, le cobalt, le molybdène dans les solides et soufre dans les liquides) a permis d'obtenir des teneurs avec une erreur d'environ 4 % puisque les calculs de corrections d'effet pour ces éléments sont déjà bien maîtrisés. Une seconde méthode dite semi-quantitative a permis d'obtenir les teneurs en arsenic et soufre dans les solides mais avec une incertitude de 20 % du fait des interférences entre l'arsenic et la matrice.

L'appareil utilisé pour ces travaux de thèse est un spectromètre de fluorescence X à dispersion en longueur d'onde Perform'X de chez Thermo Fisher Scientific.

4.4. SPECTROMETRIE A PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF (ICP)

Cette analyse permet de déterminer les teneurs en éléments dans les matériaux. Les échantillons solides subissent d'abord une minéralisation complète par une attaque acide ou basique. Ils sont alors mis en solution et le dosage est effectué sur un appareil d'émission atomique à plasma et couplage inductif. La méthode consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon, ainsi, les électrons des atomes de la matière à analyser passent à un niveau énergétique supérieur. Le retour à l'état stable se fait avec émission d'un rayonnement caractéristique de la transition. L'ensemble des raies émises par un corps excité constitue un spectre et les spectres de raies qui caractérisent les atomes permettent l'analyse de l'élément. La relation de Lomakin permet de relier l'intensité d'une raie au nombre d'atomes qui l'ont produite. Ainsi, à partir de cette méthode et d'un étalonnage pour chaque élément, il est possible de déterminer la concentration d'un élément dans un échantillon.

Dans notre cas, ce sont les effluents liquides en fin de tests qui ont été analysés par cette méthode afin de déterminer la teneur massique en arsenic dans la charge en fin de réaction. Ces teneurs ont été obtenues avec une précision sur l'analyse de l'ordre de 5 %. L'appareil utilisé est un ICP optique Arcos de la marque Spectro.

4.5. CHIMISORPTION D'HYDROGENE

Alors que la surface spécifique peut être déterminée par adsorption physique, la phase active des solides sous forme métallique peut être étudiée par chimisorption d'un adsorbat dans des conditions de température et de pression autorisant la formation d'une monocouche à la surface du métal. Lors de l'adsorption chimique, il y a transfert ou mise en commun d'électrons, ainsi, elle peut être dite dissociative, c'est-à-dire que les atomes constituant la molécule sonde sont dissociés. Dans le cas du dihydrogène, un atome de métal de surface va être lié à un atome d'hydrogène, menant à la stœchiométrie :

$$n_{\text{métal de surface}} = 2 \times n_{\text{dihydrogène}}$$

Ainsi, lorsque la teneur en métal est connue pour un échantillon, cette méthode permet de calculer le rapport du nombre d'atomes de métal disponibles en surface sur le nombre d'atomes de métal total, c'est-à-dire la dispersion. Avant chaque analyse, une étape d'activation est effectuée qui a pour objectif de mettre le site actif sous sa forme réactive, dans le cadre de ces travaux, sous la forme métallique. Les échantillons ont donc subi une

réduction à 410 °C pendant 16 h puis un prétraitement sous vide à 350 °C pendant 3 h. L'appareil utilisé pour l'analyse par chimisorption d'hydrogène lors de ces travaux est un Triflex de la marque Micromeritics.

4.6. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)

La microscopie électronique à transmission permet d'observer des particules de l'ordre du nanomètre. Un faisceau d'électrons est focalisé à l'aide de lentilles magnétiques puis transmis à travers un échantillon très mince (de 10 à 100 nm), entraînant des effets d'interactions entre les électrons et les éléments de l'échantillon. Selon l'épaisseur, la densité ou encore la nature chimique locale de cet échantillon, les électrons sont plus ou moins absorbés. On observe ainsi en plaçant le détecteur dans le plan image une image agrandie de la zone soumise au faisceau d'électrons. Le mode diffraction est basé lui sur le comportement ondulatoire des électrons. Lorsque cette onde rencontre une phase cristalline, il y a alors diffraction : l'onde est déviée et la direction de l'onde diffractée dépend de la nature et de l'agencement des particules du cristal. En recueillant plusieurs faisceaux diffractés dans le plan focal, on obtient alors un cliché de diffraction de l'échantillon.

Il est possible d'analyser les échantillons avec deux modes de champs : clair ou sombre. En champs clair, l'écran est placé dans le plan image et un diaphragme d'objectif est placé dans le plan focal de manière à sélectionner uniquement le faisceau transmis en ligne droite par l'échantillon. Ce sont donc uniquement les électrons non diffractés qui formeront l'image sur l'écran. Les zones de l'échantillon diffractant fortement le faisceau apparaissent donc les plus sombres. En champs sombre, un diaphragme est placé dans le plan focal, on peut sélectionner un faisceau diffracté particulier pour former l'image. L'image est donc formée uniquement par les électrons diffractés à un angle particulier. Les zones de l'image qui diffractent à des angles différents apparaissent sombres. De même, en l'absence d'échantillon, tout le faisceau est transmis, il n'y a pas de diffraction et l'image est sombre, d'où le nom : champ sombre. L'utilisation de modes différents permet d'obtenir des clichés avec le contraste le plus adapté pour différencier au mieux les particules de phase active et le support d'un échantillon, ainsi que pour estimer la taille des objets observés.

Deux microscopes ont été utilisés lors de ces travaux de thèse. Le premier dans les locaux d'IFPEN est un JEOL FEG-2100F avec une tension d'accélération de 200 kV et le second au laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne est un JEOL JEM-2100F avec une tension d'accélération de 200 kV.

4.7. ANALYSE PAR SPECTROMETRIE A RAYONS X A ENERGIE DISPERSIVE (EDX)

L'EDX est une technique de microanalyse chimique qui peut être utilisée conjointement avec un microscope électronique à transmission (MET). Cette analyse est basée sur la spectrométrie des rayons X caractéristiques émis par un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons incident focalisé. La mesure de l'énergie des rayonnements caractéristiques renseigne sur la nature des éléments contenus dans le volume analysé. L'intensité mesurée (nombre de photons collectés) pour une énergie donnée, est reliée à la concentration massique de l'élément concerné dans le volume analysé. Le principe de cette méthode d'analyse est le même que celui de la fluorescence X. Cette méthode peut servir à déterminer la composition élémentaire de particules individuelles ou bien à faire ressortir par cartographie la distribution spatiale d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image.

Dans le cas de ces travaux de thèse, cette analyse a été réalisée à Dijon à l'aide du microscope électronique à transmission utilisé au laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne.

5. VALIDATION DE L'APPAREILLAGE DES TESTS CATALYTIQUES

La première partie de ces travaux de thèse a consisté en une étude méthodologique qui a eu pour objectifs de fixer certains paramètres expérimentaux (vitesse d'agitation, température, pression d'hydrogène, taille de grains, etc.) mais également d'estimer l'erreur expérimentale.

La quantité minimale de solide à utiliser lors d'un test a été fixée à 3 g au début des expérimentations de façon à récupérer suffisamment de solide en fin de test pour réaliser toutes les analyses nécessaires.

Cette étude méthodologique a été réalisée en étudiant la réactivité de la triphénylarsine sur un solide à base de nickel actif en hydrodésarsénification et fourni par la société Axens. Les différents tests ont été réalisés avec une charge arséniée concentrée de façon à obtenir un rapport molaire As/Ni = 1, et en utilisant 3 g de solide à chaque test.

5.1. DETERMINATION DE L'ERREUR SUR LES RESULTATS

Comme vu précédemment, pour suivre l'avancement de la réaction au cours du temps, des prélèvements de la phase liquide dans le réacteur sont réalisés à intervalles réguliers. Ces prélèvements sont ensuite analysés par chromatographie en phase gaz afin d'obtenir la

concentration en réactifs et/ou en produits. Leur concentration est ensuite tracée en fonction du temps.

L'erreur d'une valeur est une estimation de la fluctuation des résultats que l'on peut obtenir pour cette valeur, par conséquent, connaître la marge d'erreur permet de pouvoir donner une incertitude à un résultat et de conclure de façon plus juste sur des résultats expérimentaux. Un intervalle de confiance à 95 % a été choisi lors de ces travaux.

Pour la suite des calculs, les relations mathématiques suivantes ont été utilisées :

Ecart-type :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n |x_i - X|^2}{n}}$$

Intervalle de confiance à 95 % :

$$\Delta x = 1,96 \times \left(\frac{\sigma}{\sqrt{n}}\right)$$

Pourcentage d'erreur :

$$E (\%) = \frac{\Delta x}{X}$$

Avec,

- x_i : une valeur de la série
- X : la moyenne des valeurs de la série
- n : le nombre de valeurs mesurées

5.1.1. ERREUR ANALYTIQUE

Estimer l'erreur d'une valeur obtenue par l'analyse par chromatographie en phase gaz d'un échantillon renseigne sur la sensibilité de l'appareil vis-à-vis d'un composé.

Afin de déterminer la précision de l'analyse de la triphénylarsine, six solutions de concentrations variables (contenues dans la gamme de concentrations utilisées lors de la thèse) ont été préparées puis analysées chacune dix fois. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 9 : Détermination de l'incertitude sur les concentrations des solutions préparées au laboratoire

Solution n°	Concentration moyenne (mmol/L)	Ecart-type	Δx (mmol/L)	Erreur (%)
1	1,29	0,03	0,02	1,3
2	2,72	0,05	0,03	1,1
3	7,14	0,12	0,08	1,1
4	14,84	0,22	0,14	0,9
5	20,69	0,31	0,19	0,9
6	28,67	0,22	0,13	0,5

Plus la concentration est faible, plus le pourcentage d'erreur sur la mesure est élevé. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à faible concentration il est plus difficile de délimiter avec précision le pic d'acquisition du signal. Pour ces travaux de thèse, une précision de 1 % pour l'analyse par chromatographie en phase gaz de la triphénylarsine a été retenue.

5.1.2. ERREUR EXPERIMENTALE

L'erreur expérimentale comprend les erreurs liées à la préparation de la charge mais également à l'utilisation du montage expérimental et l'erreur sur l'analyse. Il est possible d'obtenir une estimation de l'erreur expérimentale en étudiant la répétabilité sur plusieurs essais.

La transformation de la triphénylarsine par un solide commercial actif en HDS a été suivie lors de quatre tests, réalisés dans des conditions identiques (voir Figure 20). La légère différence de concentration à $t_{=0}$ peut être expliquée par l'erreur expérimentale lors de la préparation de la charge réactionnelle (pesée du réactif, mesure du volume de solvant, etc.).

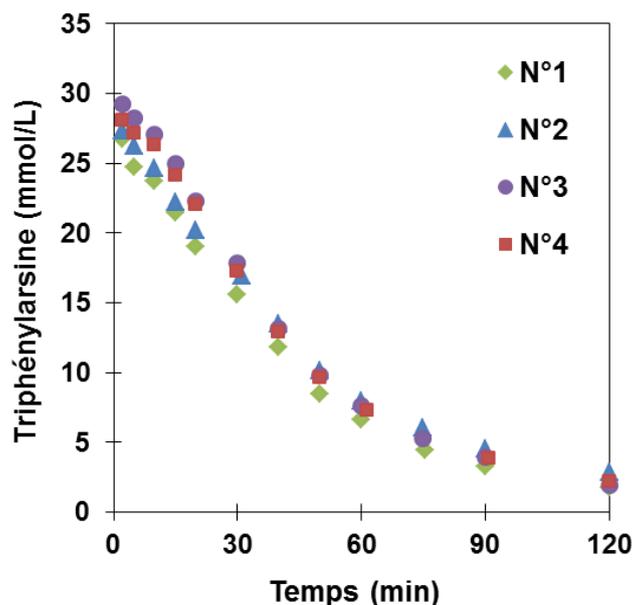


Figure 20 : Evolution de la concentration en triphénylarsine au cours du temps (3 g solide, $r_{\text{mol As/Ni}} = 1$, $D_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $230 \text{ }^\circ\text{C}$)

A partir des résultats des quatre tests, des valeurs de variations de concentration moyenne pour chaque prélèvement ont pu être calculées. Comme le montre le Tableau 10, l'erreur sur la mesure n'est pas constante avec la valeur de concentration : plus le taux de conversion de la triphénylarsine dans le réacteur augmente, plus l'incertitude sur la concentration augmente.

Les essais n'ayant pas été réalisés dans des conditions strictement identiques (température de la pièce, lot de réactif différent, erreur expérimentale lors de la pesée, etc.), il est possible de supposer que ces petites différences peuvent avoir une influence sur la cinétique de la réaction, notamment à forte conversion, et explique l'augmentation progressive de l'erreur.

Tableau 10 : Incertitude sur les concentrations des prélèvements dans le réacteur

Prélèvement (min)	Concentration moyenne (mmol/L)	Δx (mmol/L)	Erreur (%)
2	27,8	1,2	4
5	26,8	1,2	5
10	25,5	1,2	6
15	23,3	1,3	7
20	21,1	1,2	7
30	16,9	0,7	5
40	12,6	0,7	6
50	9,2	0,8	7
60	7,2	0,6	7
75	5,2	0,7	15
90	3,9	0,4	12
120	2,3	0,4	22

A partir des résultats obtenus, un pourcentage d'erreur moyen de 6 % a été retenu pour le tracé des courbes de concentrations en triphénylarsine. Cette valeur n'est normalement valide que dans les conditions opératoires utilisées lors de ces essais, cependant, afin d'éviter de consacrer trop de temps à des essais de répétabilité, il a été considéré que le pourcentage d'erreur obtenu dans cette partie était valable pour le reste de nos conditions opératoires. Par extension, la même valeur d'incertitude de 6 % a été retenue pour la triéthylarsine.

Le même exercice a été réalisé afin de déterminer le pourcentage d'erreur pour les concentrations en différents produits réactionnels tels que le benzène ($\pm 6\%$), le thiophenol ($\pm 15\%$) et le diphenylsulfide ($\pm 12\%$).

5.2. METHODE D'ECHANTILLONNAGE

Une des étapes de la validation de l'appareillage a été de vérifier que la température ainsi que la méthode de prélèvement utilisée au cours du test n'avaient pas d'influence sur la concentration en triphénylarsine dans un échantillon. Pour cela, un mélange triphénylarsine/toluène a été placé directement dans le réacteur vide de tout solide, puis celui-ci a été mis à chauffer progressivement jusqu'à 230 °C. Des prélèvements ont été réalisés à différentes températures ainsi que via diverses méthodes de prélèvements. Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus :

Tableau 11 : Influence de la température et de la méthode d'échantillonnage sur la concentration mesurée de triphénylarsine

Température (°C)	Méthode d'échantillonnage	Concentration en triphénylarsine (mmol/L)
80	directe ¹	30,4 ± 1,8
130	directe ¹	30,1 ± 1,8
180	directe ¹	29,9 ± 1,8
230	directe ¹	29,8 ± 1,8
230	après 10 minutes ²	29,9 ± 1,8
230	directe avec refroidissement à la glace ³	29,4 ± 1,8

¹ : Le volume entre les deux vannes d'échantillonnage est rempli après deux purges puis directement transféré dans un tube à essai.

² : Le volume entre les deux vannes d'échantillonnage est rempli puis laissé à refroidir pendant 10 minutes avant d'être transféré dans un tube à essai.

³ : De la glace est préalablement disposée autour du volume d'échantillonnage de manière à le refroidir puis celui-ci est rempli après deux purges et directement transféré dans un tube à essai.

Compte tenu de l'incertitude, les résultats indiquent que la méthode de prélèvement, le fait de refroidir la ligne ou bien d'attendre quelques minutes, n'a pas d'influence sur la concentration en triphénylarsine dans l'échantillon. Pour la suite des travaux, les échantillons ont été récupérés par prélèvement direct.

5.3. TESTS A BLANC

Deux tests à blanc ont été réalisés en injectant une charge arséniée simple dans le réacteur contenant uniquement de l'alumine, et en prélevant plusieurs échantillons au cours du temps, en suivant le protocole de test défini plus tôt dans ce chapitre. Ces tests ont permis de vérifier que la présence seule d'alumine ne permettait pas la transformation de la triphénylarsine dans nos conditions.

La Figure 21.a. présente les résultats obtenus pour une charge dite « faiblement concentrée » (qui correspondrait à un ratio molaire As/Ni de 0,1 si l'on utilisait 3 g de solide commercial au lieu de l'alumine). Il apparaît que la concentration chute d'environ 0,2 mmol/L entre le

premier point à 2 minutes et le point à 10 minutes, ce qui représente environ 10 % de la concentration initiale. La Figure 21.b. présente les résultats obtenus pour une charge dite « fortement concentrée » (qui correspondrait à un ratio As/Ni de 1 si l'on utilisait 3 g de solide commercial au lieu de l'alumine). Cette fois, la concentration reste constante tout au long des 2 h.

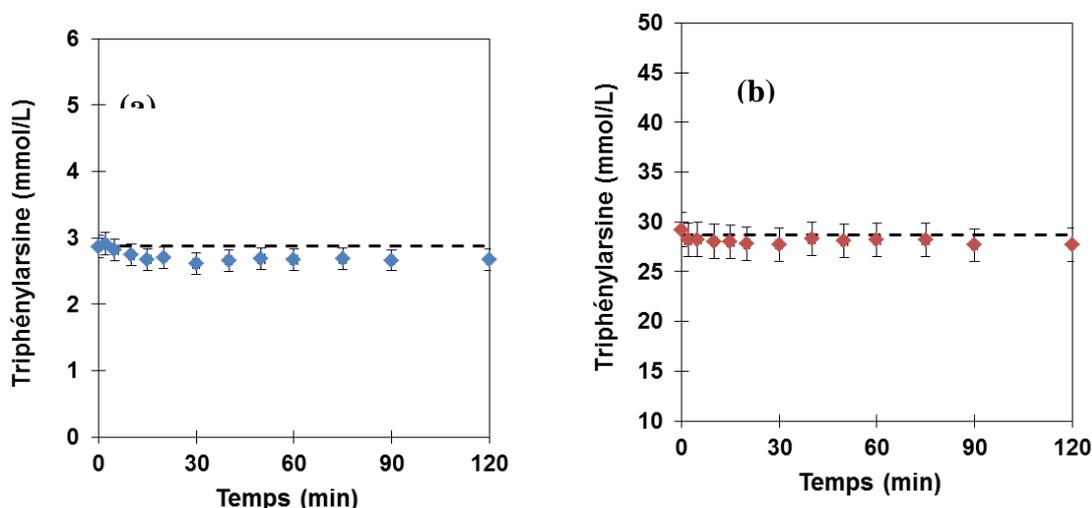


Figure 21 : Evolution de la concentration en triphénylarsine au cours du temps sur 3 g d'alumine. La ligne pointillée représente la concentration théorique. (a) faible concentration, (b) forte concentration

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer la diminution de la concentration dans le premier cas : une adsorption du réactif à la surface de l'alumine, ou encore l'atteinte de l'équilibre phase liquide/phase gazeuse pour la triphénylarsine dans le réacteur. Ce phénomène abaisserait significativement la concentration de celle-ci dans la phase liquide dans le premier cas, mais ne serait pas visible dans le second cas car trop faible par rapport à la concentration dans la phase liquide. Ces résultats confirment que l'alumine seule possède une activité négligeable en HDAs.

5.4. DETERMINATION DES $T_{=0}$ ET C_0 EXPERIMENTAUX

Comme vu en 3.3, au début d'un test, les réactifs sont entraînés par une légère surpression de gaz jusque dans le réacteur et la pression en hydrogène est ajustée de manière à atteindre 35 bar de pression totale. C'est à cet instant que le chronomètre est lancé et que le $t_{=0}$ expérimental est fixé.

Initialement, un premier prélèvement à 30 secondes était effectué et la valeur de concentration mesurée en réactif à cet instant était définie comme le point « C_0 ». Or, lors des premiers essais, plusieurs difficultés ont été rencontrées.

Tout d'abord, un écart important a pu être mesuré entre la concentration de la solution préparée avant son introduction dans le réacteur et la concentration mesurée après 30 secondes. Par exemple, une solution mesurée à 29 mmol/L avant son introduction dans le réacteur a été mesurée à 28 mmol/L environ 30 s après l'injection via le pot de charge. Le cas inverse avec une concentration plus élevée après 30 s qu'avant l'introduction dans le réacteur a également été observé plusieurs fois et permet d'écarter l'hypothèse du passage de la triphénylarsine dans la phase gaz.

Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer ce phénomène :

- Une mauvaise manipulation lors des prélèvements à la micropipette de la charge concentrée avant sa dilution dans le toluène. Pour rappel, 0,6 mL de charge concentrée sont mélangés à 4,4 mL de toluène de façon à reproduire la dilution des 30 mL de charge concentrée en arsenic dans le réacteur contenant 220 mL de solvant.
- Un nombre insuffisant de purges du volume entre les deux vannes qui constituent la boucle de prélèvement, avant le prélèvement en lui-même.
- Une homogénéité pas encore atteinte dans le réacteur après 30 s.

Pour parer à ce problème, le prélèvement à 30 s a été remplacé par un prélèvement à 2 min qui a été défini comme le nouveau « C_0 ». Le nombre de purges pour ce premier prélèvement a été porté à 6 (au lieu de 2 comme pour les prélèvements suivants).

5.5. TRANSFERTS INTERNES ET EXTERNES

Cette partie a été consacrée à l'étude de l'influence de la granularité des solides et de la vitesse d'agitation, notamment pour évaluer l'importance relative des transferts internes et externes. En effet, lorsque la vitesse d'agitation dans le réacteur est trop faible ou bien si les grains de solides sont trop gros, l'apport des espèces réactives par diffusion peut être plus lent que la cinétique chimique, on parle alors de régime diffusionnel. Dans ce cas, c'est la diffusion des espèces qui régit la vitesse d'évolution du système, ce qui ne permet pas de juger du rôle de la phase active sur la captation de l'arsenic. Dans un cas moins extrême, les phénomènes diffusionnels peuvent avoir des temps caractéristiques assez proches de celui de la réaction, et venir interférer avec la mesure ; on parle alors de régime intermédiaire ou d'impact de limitation diffusionnelles.

5.5.1. TRANSFERT INTERNE

Le transfert interne correspond à la diffusion des réactifs de la surface externe du grain jusqu'aux sites actifs, en passant à travers la porosité du grain (voir Figure 22).

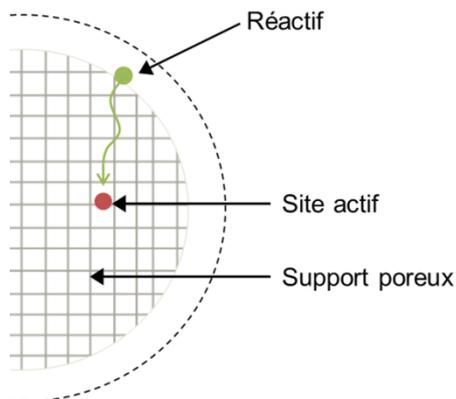


Figure 22 : Schéma du phénomène de diffusion à l'intérieur de la porosité du grain

Le solide utilisé pour la réalisation des essais méthodologiques a été reçu sous sa forme commerciale, à savoir des billes de diamètre compris en 2 et 4 mm. Ces billes ont été broyées puis tamisées à différentes tailles afin d'étudier l'influence de la granularité des grains sur la vitesse de réaction de captation de l'arsenic.

Les résultats obtenus en faisant réagir ces solides avec une charge arsénisée concentrée (de façon à obtenir un rapport molaire $As/Ni = 1$, et en utilisant 3 g de solide à chaque test) sont présentés dans la figure suivante :

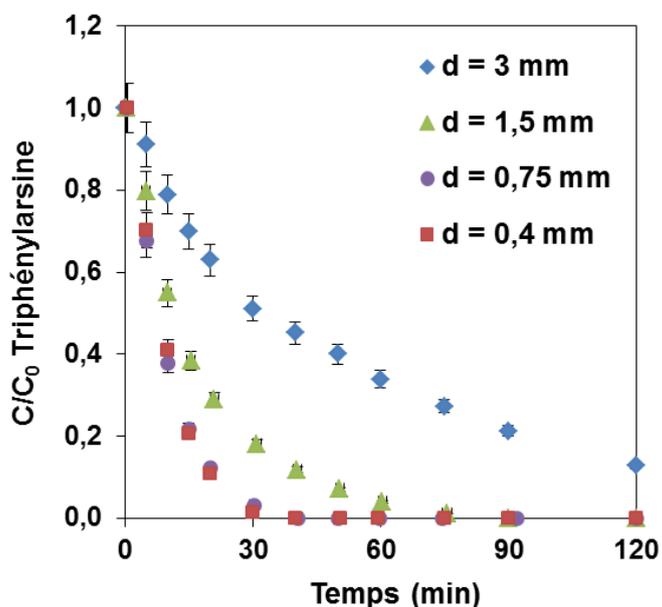


Figure 23 : Evolution de la concentration relative en triphénylarsine au cours du temps en fonction de taille des grains de solide (3 g solide commercial, $r_{mol} As/Ni = 1$, 250 °C)

Les résultats mettent en évidence l'influence très importante de la taille des grains sur la cinétique de la réaction. Cependant, en dessous de 0,75 mm de diamètre moyen, la taille des grains n'a plus d'influence sur la vitesse de disparition de l'arsenic.

Il est possible d'estimer le temps caractéristique de diffusion dans la porosité à partir de relations mathématiques disponibles dans la littérature (détail des calculs en annexe). Les résultats obtenus après application numérique sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 12 : Temps caractéristiques de transfert de la triphénylarsine à 250 °C

Diamètre des grains (mm)	Temps caractéristique de diffusion (s)
3	133
1,5	33
0,75	8
0,4	2

Dans les conditions expérimentales considérées, le transfert interne apparaît comme ayant un fort impact. La taille des grains pour la suite des travaux de thèse a donc été fixée à 0,7 mm (solides broyés et tamisés entre 0,6 et 0,8 mm). En effet, à partir de cette taille, le temps caractéristique de transfert est très faible devant le temps de réaction et il est possible de considérer que l'arsenic est présent dans toute la porosité du grain pour réagir avec la phase active dès quelques secondes après $t=0$.

5.5.2. TRANSFERT EXTERNE

Le transfert externe correspond à la diffusion des réactifs dans le film stagnant autour du grain de solide dans le réacteur (voir Figure 24).

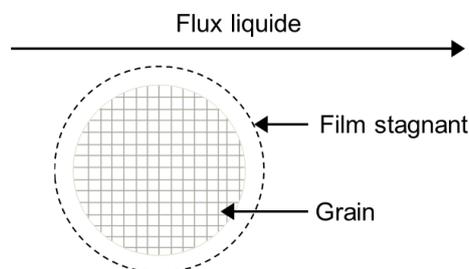


Figure 24 : Schéma du phénomène de transfert externe autour du grain

Plus l'agitation dans le réacteur est forte, plus l'épaisseur du film stagnant autour du grain est faible. Dans notre système, la canne d'agitation est équipée de trous à hauteur du ciel gazeux

dans le réacteur, ce qui produit un refoulement de gaz au niveau des pales d'agitation immergées dans la solution. Le refoulement de gaz n'apparaît que lorsque la vitesse d'agitation atteint 500 rotations par minute.

Trois vitesses d'agitation ont été étudiées pour notre système afin de voir son influence sur la réaction : 100, 500 et 1000 rotations par minute.

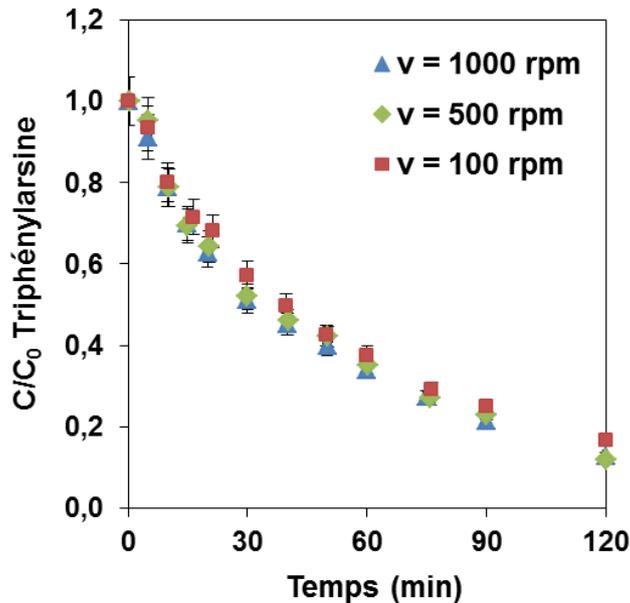


Figure 25 : Evolution de la concentration relative en triphénylarsine au cours du temps en fonction de la vitesse d'agitation (3 g solide commercial, $D_{\text{grain}} = 3 \text{ mm}$; $r_{\text{mol As/Ni}} = 1$, 250 °C)

Comme le montre la Figure 25, l'écart de concentration en triphénylarsine pour les réactions réalisées à trois vitesses d'agitation différentes est faible, bien que celles-ci aient été réalisées sur des solides avec une taille de grain importante de 3 mm.

Il est possible d'estimer le temps caractéristique de transfert dans le film entourant le grain de solide à partir de relations disponibles dans la littérature (détail des calculs en annexe). Les résultats obtenus après application numérique sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 13 : Temps caractéristiques de transfert de la triphénylarsine dans le film stagnant à 250 °C

Vitesse d'agitation (rpm)	Temps caractéristique de transfert (s)
100	0,7
500	0,3
1000	0,2

Il apparaît que la vitesse d'agitation n'a pas d'impact sur notre système réactionnel même à une valeur très faible de rotation par minute. En effet, les temps caractéristiques de transferts sont tellement faibles qu'il est possible d'admettre que le temps de diffusion de la triphénylarsine du film stagnant vers la surface du grain est négligeable par rapport à d'autres temps caractéristiques. Pour la suite de ces travaux, une vitesse de rotation de 1000 rotations par minutes a été retenue.

5.6. CONDITIONS DE TEMPERATURE ET DE PRESSION PARTIELLE EN HYDROGENE

Dans les procédés industriels, la masse de captation de l'arsenic est placée en tête de réacteur, juste avant les catalyseurs d'HDS, elle doit donc être active dans les mêmes conditions de température et de pression que ces derniers. Pour ces travaux de thèse, le choix a été de rester proche de ces conditions, c'est-à-dire de travailler proche de 250 °C et à une pression totale de 35 bar.

Une première série d'essais a été accomplie afin de déterminer quelle température permettait de réaliser la conversion de la triphénylarsine de tel sorte que celle-ci varie de 0 à 100 % en environ 2 h. Les résultats obtenus présentés en Figure 26 montrent qu'à 250 °C, la transformation de la triphenylarsine est très rapide, et après environ 30 min, tous le réactif est consommé. A 210 °C, la vitesse réactionnelle est trop faible pour permettre transformer tout notre réactif en 2 h. Pour la suite des travaux, la température intermédiaire de 230 °C a été retenue.

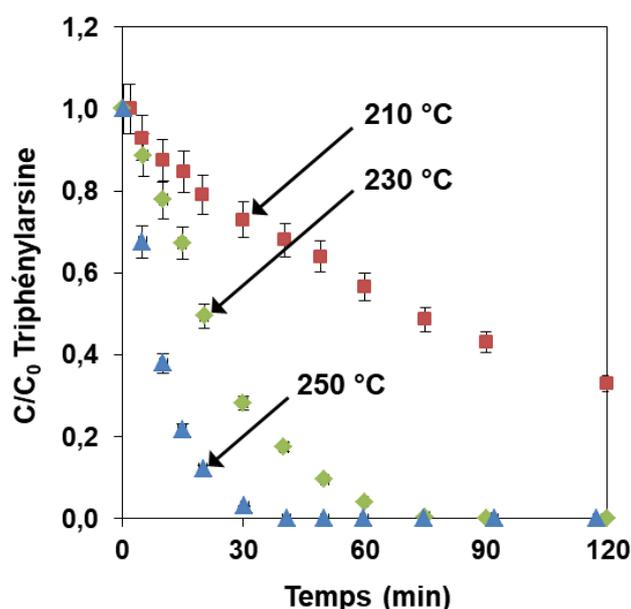


Figure 26 : Evolution de la concentration relative en triphénylarsine au cours du temps en fonction de la température (3 g solide commercial, $D_{\text{grain}} = 3 \text{ mm}$; $r_{\text{mol As/Ni}} = 1$)

Bien que la température de test ait été fixée pour la majorité des tests, quelques expérimentations ont été réalisées à plus basse ou plus haute température (par exemple pour calculer des valeurs d'énergies d'activation). Or, la pression initiale dans le réacteur après l'étape de chauffe dépend de la température de consigne puisque le solvant y est déjà présent. La pression totale de test étant fixée 35 bar, la pression partielle en hydrogène est ajustée au moment du $t=0$ jusqu'à atteindre 35, juste après l'injection de la charge, et peut donc varier d'un test à l'autre selon la température, qui modifie la tension de vapeur du toluène, comme l'illustre la Figure 27. Ainsi, en fonction des tests, la pression partielle en hydrogène peut varier de 19 à 26 bar.

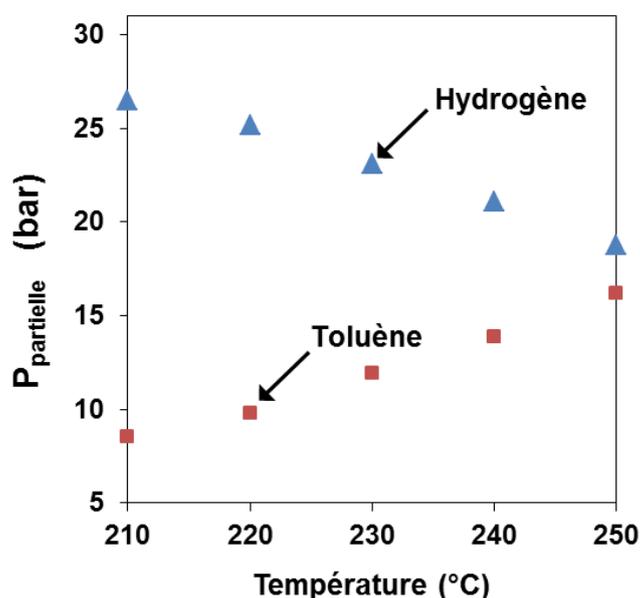


Figure 27 : Pression partielle en solvant après la chauffe (rouge) et pression partielle en hydrogène à injecter dans le réacteur (bleu) en fonction de la température de test

Une série de tests à différentes pressions partielles en hydrogène a été réalisée afin de voir à partir de quelle valeur celle-ci possède un effet sur notre système réactionnel, et afin de vérifier que l'hydrogène n'est pas un réactif limitant dans nos conditions de tests (entre 210 °C et 250 °C, avec une pression totale de 35 bar).

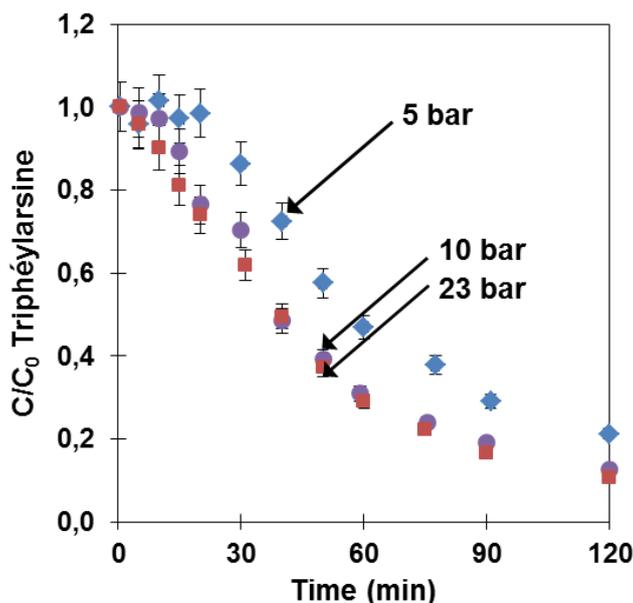


Figure 28 : Evolution de la concentration relative en triphénylarsine au cours du temps en fonction de la pression partielle en hydrogène dans le réacteur (3 g solide commercial, $D_{\text{grain}} = 0,7$ mm ; $r_{\text{mol As/Ni}} = 1$, 230 °C)

Comme le montrent ces résultats, la variation de concentration de la triphénylarsine dans le milieu est identique à 10 et 23 bar. Les essais précédents ayant été réalisés entre 19 et 23 bar, il est possible de considérer que dans ces conditions, l'hydrogène n'est pas un réactif limitant. La même validation a été réalisée à partir du suivi de l'évolution en produits.

A partir de tables de solubilité de l'hydrogène dans le toluène, il est possible de calculer la quantité d'hydrogène dissous dans le solvant dans nos conditions expérimentales. D'après les travaux de James J. et al., la fraction molaire d'hydrogène dans le toluène est égale à 0,025 à 230 °C et 35 bar ^[42], ce qui représente 0,06 mole pour un réacteur rempli avec 250 mL de toluène. Or, si l'on considère que 3 atomes d'hydrogène sont nécessaires pour rompre les 3 liaisons arsenic/carbone de la triphénylarsine, cela représente 0,01 mole d'hydrogène à fournir (pour un essai réalisé avec un ratio molaire As/Ni de 1, avec 3 g de solide à une teneur de 14 % en nickel). Dans ces conditions, l'hydrogène est présent en excès dans le solvant.

En conclusion, la température de test idéale pour permettre de convertir la triphénylarsine au maximum en 2 h a été fixée à 230 °C pour la suite. De plus, il a été mis en évidence qu'au-delà de 10 bar, la pression partielle en hydrogène n'a plus d'influence sur la vitesse de la réaction dans ces conditions opératoires.

6. CONCLUSION DU CHAPITRE II

Ce second chapitre a permis de poser les bases de ce travail de thèse. Il présente les protocoles de synthèse employés pour la préparation des solides, ainsi que l'appareillage expérimental à disposition et son utilisation. Les différentes méthodes d'analyses employées ont été présentées et une brève description de chacune a été donnée. Finalement, une partie du travail a été consacré à la recherche des conditions opératoires les plus appropriées, c'est-à-dire à la recherche d'une température et d'une pression optimales, tout en veillant à s'affranchir des phénomènes de diffusion.

En résumé, la méthode de préparation choisie a été l'imprégnation à sec pour toutes les synthèses de solides, et les réactions de captage de composés arséniés (triphénylarsine ou triéthylarsine) ont été réalisées dans un réacteur de type Robinson-Mahoney. La température de test retenue a été 230 °C, soit 23 bar d'hydrogène pour une pression totale de 35 bar, avec des solides broyés à 0,7 mm et une vitesse d'agitation de 1000 rotations par minutes.

Ces travaux préliminaires achevés, la suite des travaux de thèse a porté sur l'étude expérimentale de la réactivité de composés arséniés avec le nickel sulfuré supporté sur alumine. C'est l'objet du chapitre suivant.

**CHAPITRE III : ETUDE
EXPERIMENTALE ET MODELISATION
CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA
TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE
DE CAPTATION AU NICKEL**

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

1. Introduction	95
2. Caractérisation du solide de référence	95
2.1. Caractérisation après calcination	95
2.1.1. Volumétrie d'adsorption/désorption d'azote à 77 K	96
2.1.2. Diffraction des rayons X	97
2.1.3. Chimisorption d'hydrogène	98
2.1.4. Microscopie électronique en transmission	99
2.1.5. Fluorescence X	100
2.1.6. Conclusion	101
2.2. Caractérisation après sulfo-réduction	101
2.2.1. Fluorescence X	102
2.2.2. Spectrométrie à rayons X à énergie dispersive (EDX)	103
2.2.3. Diffraction des rayons X	103
2.2.4. Conclusion	105
3. Réactivité de la triphénylarsine avec une masse de captation	106
3.1. Réactivité vis-à-vis du nickel sulfuré	106
3.1.1. Evolution des concentrations en réactif et produits au cours du temps	106
3.1.2. Influence de la concentration initiale en AsPh ₃	110
3.1.3. Bilans matière	115
3.1.4. Bilan matière sur le carbone :	116
3.1.5. Bilan matière sur l'arsenic :	116
3.1.6. Bilan matière sur le soufre :	117
3.1.7. Conclusion	118
3.2. Schémas réactionnels et thermodynamique des réactions	119
3.2.1. Schémas réactionnels	119
3.2.2. Etude thermodynamique	122
3.3. Réactivité comparée du nickel réduit Ni ⁰ et de l'oxyde de nickel seuls	125
3.4. Influence du taux de conversion du solide sur la réactivité	127
3.5. Influence de la nature du ligand dans le composé arsénié	131
4. Etablissement d'un modèle cinétique	133
4.1. Modèles simples d'ordre 0 et 1	134
4.2. Modèle d'ordre intermédiaire	135
4.3. Modèle de réactivité de surface	140
4.4. Détermination des énergies d'activation	145

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE
LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION
AU NICKEL

4.4.1. Conclusion	146
5. Conclusion du chapitre III.....	147

1. INTRODUCTION

Ce chapitre est composé de trois parties et présente les résultats obtenus lors de l'étude expérimentale de la réactivité de la triphénylarsine avec une masse de captation au nickel. Une première partie expose les résultats de caractérisation après synthèse et après l'étape d'activation par sulfo-réduction de la masse de captation utilisée. La seconde partie détaille les résultats obtenus lors des essais de réactivité entre la triphénylarsine et le nickel sous sa forme sulfure, réduite ou oxydée. L'effet du taux de conversion de la phase active et de la nature des ligands arséniés est également discuté. Suite à cette discussion, plusieurs équations réactionnelles sont alors proposées et une étude thermodynamique vient compléter les hypothèses énoncées. Finalement, la dernière partie présente deux modèles cinétiques qui ont été établis pour proposer un mécanisme réactionnel.

Les tests décrits ci-après ont été réalisés dans un réacteur de type Robinson-Mahoney, dans les conditions définies lors des travaux présentés dans le chapitre précédent. Pour rappel, la température de test est fixée à 230 °C, sous 23 bar d'hydrogène pour une pression totale de 35 bar, la vitesse d'agitation est fixée à 1000 rotations par minutes et la taille moyenne des grains de solide est fixée à 0,7 mm. Après l'introduction de la charge réactionnelle arséniée dans le réacteur, douze prélèvements sont réalisés et analysés par chromatographie en phase gaz. Le premier prélèvement réalisé 2 min correspond à la concentration « C_0 ».

2. CARACTERISATION DU SOLIDE DE REFERENCE

Comme cela a été décrit dans le chapitre précédent, plusieurs masses de captation pour l'arsenic ont été préparées au laboratoire à partir d'une alumine γ mésoporeuse et d'après un protocole de synthèse par imprégnation à sec d'une solution de nitrate de nickel. Après imprégnation, ces solides ont subi plusieurs étapes de post-traitement, à savoir la maturation, le séchage, la calcination ainsi qu'une étape d'activation par sulfo-réduction. Ces masses de captation ont été caractérisées après l'étape de calcination ainsi qu'après l'étape de sulfo-réduction, par plusieurs méthodes d'analyses dont le principe a été détaillé dans le chapitre II.

2.1. CARACTERISATION APRES CALCINATION

Cette section présente les résultats des caractérisations réalisées après l'étape de calcination (quand le solide est sous forme oxyde), pour les quatre lots du solide utilisé comme référence

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

(A-101, A-102, A-103, A-104), c'est-à-dire avec une teneur cible de 14 % massique de nickel supporté sur alumine (soit 17,8 % de NiO et 2,4 mmol/g_{solide}). Les quatre lots ont été préparés de manière similaire, mais à des dates différentes.

2.1.1. VOLUMETRIE D'ADSORPTION/DESORPTION D'AZOTE A 77 K

Les quatre solides ont tout d'abord été analysés par volumétrie d'adsorption/désorption d'azote à 77 K. La Figure 29 représente les isothermes obtenues. Ceux-ci sont de type IV, c'est-à-dire caractéristiques des solides présentant des mésopores. Une boucle d'hystérésis de type H1 est observée. Celle-ci est souvent associée à des solides constitués d'agglomérats conduisant à des distributions étroites de tailles de pores.

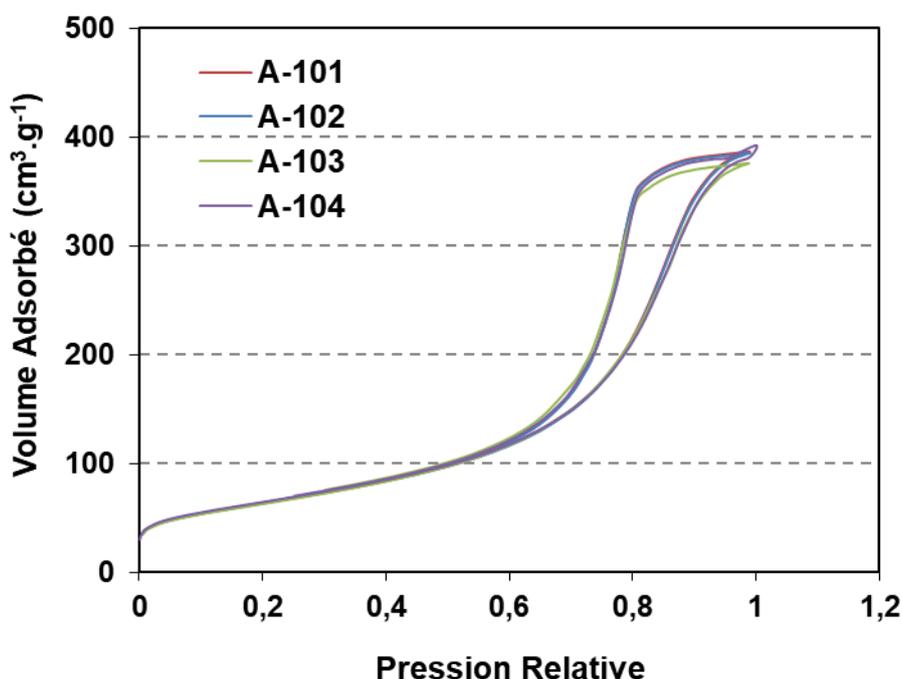


Figure 29 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K des quatre solides A-101 à A-104.

Le volume mésoporeux, la taille moyenne des pores ainsi que la surface spécifique ont été calculés en utilisant les relations décrites dans le chapitre précédent. Les résultats ont été regroupés dans le tableau suivant :

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE
LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION
AU NICKEL

Tableau 14 : Données obtenues par volumétrie d'adsorption/désorption d'azote à 77 K

Solide	Volume mésoporeux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille moyenne des mésopores (nm)	Surface spécifique par la méthode BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
A-101	0,60	9	230
A-102	0,60	9	227
A-103	0,58	9	224
A-104	0,61	10	230

Les quatre lots de la masse de captation utilisée comme référence présentent des caractéristiques texturales identiques malgré leurs dates de préparation différentes.

2.1.2. DIFFRACTION DES RAYONS X

Les solides ont été caractérisés par DRX afin de déterminer quelles sont les phases cristallines présentes après l'étape de calcination, ainsi que la taille de leurs cristallites. La Figure 30 montre le diffractogramme obtenu pour le 1^{er} lot de solide préparé (A-101).

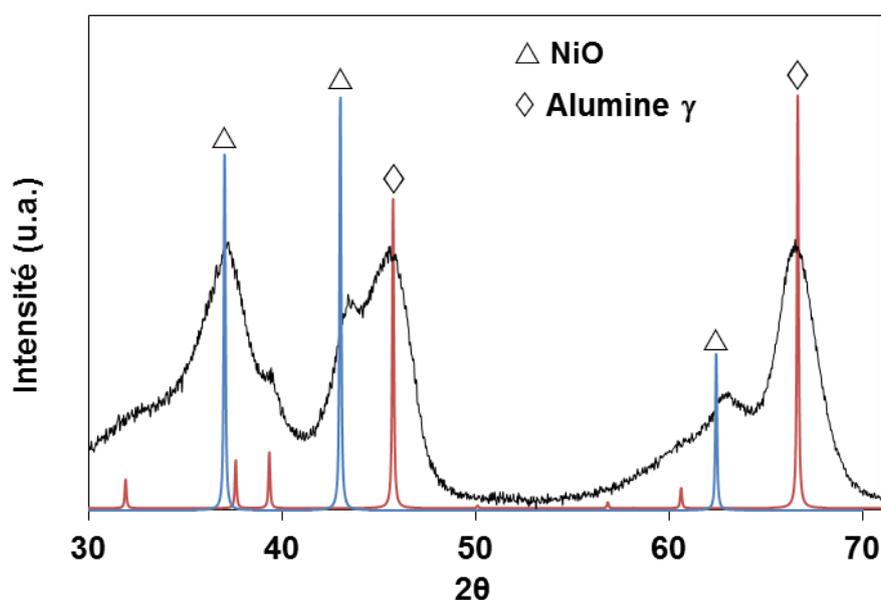


Figure 30 : Diffractogramme du solide de référence A-101 et diffractogrammes théoriques de l'alumine γ (◇) et de la phase NiO (Δ)^[43]

Les diffractogrammes obtenus pour les quatre solides sont identiques. Seules deux phases ont été identifiées : la bunsenite (oxyde de nickel) et l'alumine gamma. Il est difficile de déterminer avec précision la taille des cristallites de l'oxyde de nickel. En effet, le signal du nickel est faible et la proximité entre les raies du NiO et de l'alumine oblige à réaliser une déconvolution afin d'isoler chaque contribution. En moyenne, la taille des cristallites de NiO

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

est estimée à $4 \pm 0,8$ nm. Il est important de noter que la méthode DRX moyenne la taille des cristallites et donc qu'il est possible d'avoir en réalité plusieurs populations de cristallites plus ou moins grosses.

2.1.3. CHIMISORPTION D'HYDROGENE

Les quatre lots de solide ont été analysés par chimisorption d'hydrogène afin d'estimer la dispersion de la phase active de nickel supportée sur l'alumine. A partir des travaux de Bergeret et Gallezot ^[44], en considérant les particules comme des sphères, il est possible d'estimer leur diamètre à partir de la valeur de dispersion obtenue par analyse.

$$d = 6 \times \frac{V_m}{a_m} \times \frac{1}{D}$$

Avec,

- d : diamètre des particules de Ni^0 (Å)
- V_m : volume occupé par un atome dans le bulk ($10,95 \text{ \AA}^3$ pour l'atome de nickel)
- a_m : surface projetée occupée par un atome ($6,51 \text{ \AA}^2$ pour l'atome de nickel)
- D : dispersion des particules (%)

Graphiquement, on obtient la figure suivante :

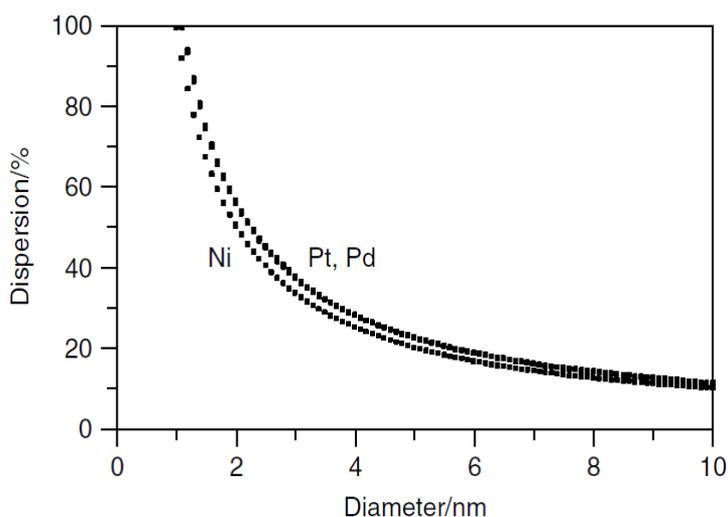


Figure 31 : Evolution de la taille des particules de métal réduit en fonction de la dispersion pour le Nickel, Platine et Palladium ^[44]

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

A partir du rapport des volumes molaires du nickel réduit ($6,59 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) et de l'oxyde de nickel ($10,97 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), il est possible de recalculer une taille de particules d'oxyde. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 15 : Données obtenues par chimisorption d'hydrogène

Solide	Dispersion de Ni ⁰ (%)	Taille des particules Ni ⁰ (nm)	Taille des particules NiO (nm)
A-101	13 ± 2	7,8 ± 1,2	12 ± 2
A-102	11 ± 1	9,2 ± 0,8	15 ± 2
A-103	14 ± 2	7,2 ± 0,1	12 ± 2
A-104	13 ± 2	7,8 ± 1,2	13 ± 2

En moyenne, la taille des particules calculée à partir des valeurs de dispersion est de 13 ± 2 nm, c'est-à-dire trois fois plus que la valeur moyenne obtenue par analyse DRX. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cet écart. Tout d'abord, avant l'étape de chimisorption, les solides sont réduits sous un flux d'hydrogène pendant 16 h à 410 °C, ce qui signifie que la valeur mesurée correspond à la dispersion du nickel réduit Ni⁰ supporté sur l'alumine, et non la dispersion réelle de l'oxyde. Pendant la réduction, il est possible que les petites particules d'oxyde de nickel s'agglomèrent et forment de plus gros objets. Ensuite, comme cela a été expliqué dans la section précédente, il est difficile de déterminer avec précision la taille des cristallites de l'oxyde de nickel par DRX, celle-ci est donc probablement sous-estimée.

2.1.4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

Des clichés des solides après l'étape de calcination ont été réalisés par microscopie électronique en transmission en champs clair avec diaphragme objectif.

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

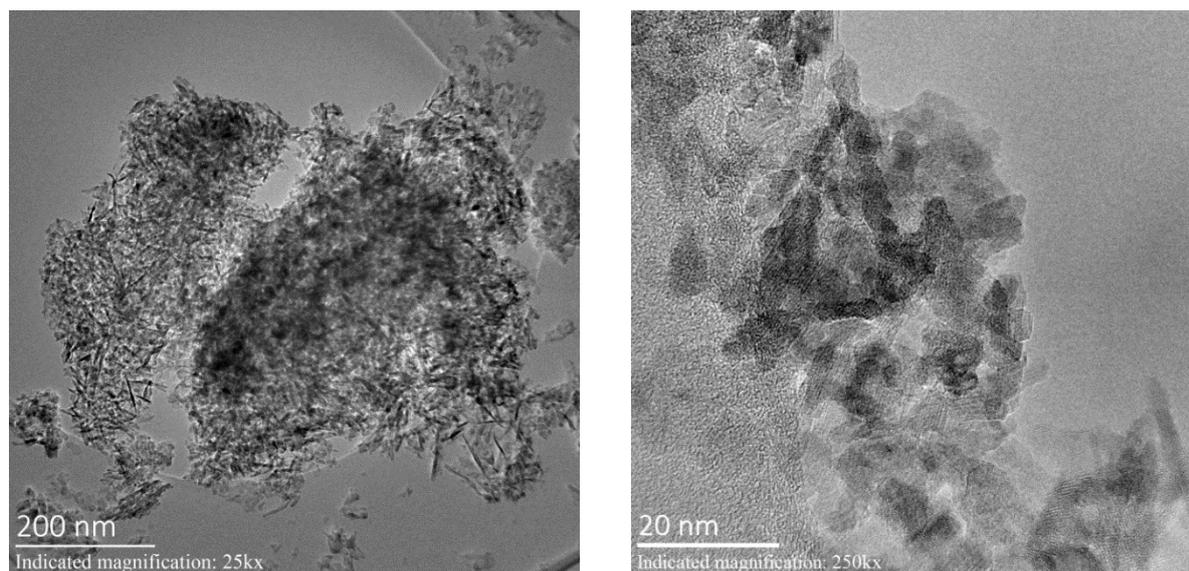


Figure 32 : Clichés de microscopie électronique en transmission en champs clair

On observe que le support alumine se présente sous la forme de plaquettes de l'ordre de une à plusieurs dizaines de nanomètres. Il est difficile de bien observer la phase d'oxyde de nickel car elle se présente sous la forme de particules très nombreuses, intimement mélangées entre les plaquettes de support et formant des amas. Le contraste entre le nickel et l'alumine est trop faible pour observer avec précision les limites de chaque particule et rend la détermination de leur taille très approximative. L'analyse par microscopie ne permet pas de donner d'informations supplémentaires permettant de trancher sur la taille des particules d'oxyde de nickel.

2.1.5. FLUORESCENCE X

Les solides ont ensuite été caractérisés par fluorescence X afin de déterminer leur teneur en nickel et de comparer avec la teneur cible de 14 % massique fixée lors de la synthèse. Les résultats obtenus pour les quatre lots sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 16 : Données obtenues par fluorescence X

Solide	Teneur en nickel (% m/m)	± (% m/m)
A-101	13,4	0,4
A-102	13,6	0,4
A-103	14,2	0,4
A-104	14,1	0,4

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

Les valeurs obtenues pour les quatre solides sont proches de la teneur cible (moyenne de 13,8 % m/m). Une légère différence de teneur est observée entre les solides préparés en début ou en fin de thèse. Cela peut éventuellement s'expliquer par l'utilisation de lots de nitrate de nickel différents.

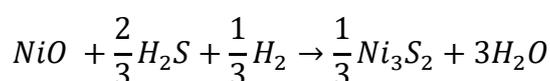
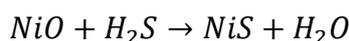
2.1.6. CONCLUSION

Les caractérisations réalisées sur les quatre lots du solide utilisé comme référence donnent des résultats similaires. Peu importe la date de la synthèse, après l'étape de calcination, les solides obtenus sont de type mésoporeux, avec une distribution étroite de taille de pores autour de 9 nm. L'analyse par fluorescence X indique que la teneur massique cible en nickel est atteinte, avec une moyenne de 13,8 % m/m. Les phases observées en DRX sont l'alumine gamma ainsi que la bunsenite (l'oxyde de nickel). La taille des cristallites de NiO n'a pas pu être déterminée avec précision, elle se situerait néanmoins autour d'une dizaine de nanomètres. Finalement, la dispersion du nickel (après réduction) pour les quatre solides est en moyenne de 13 %.

2.2. CARACTERISATION APRES SULFO-REDUCTION

L'objectif de cette partie est de présenter les résultats des caractérisations obtenues après l'étape d'activation par sulfo-réduction pour le solide de référence A-104, notamment la nature des phases formées ainsi que la teneur en soufre.

Tout d'abord, comme cela a été décrit dans le chapitre II, la sulfuration de l'oxyde de nickel supporté sur alumine est réalisée par un mélange H₂/H₂S (15 % vol. H₂S) à 350 °C (623 K), suivie d'une redescende en température sous H₂ pur. D'après les travaux de Bezverkhyy et al., les deux phases Ni₃S₂ et NiS (NiAs type) peuvent être formées dans ces conditions ^[39]. Les deux réactions de sulfo-réduction suivantes sont considérées :



CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE
LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION
AU NICKEL

Thermodynamiquement, il est possible de calculer les variations d'énergies libres et d'enthalpies des deux réactions à partir de la relation ci-dessous. Les données pour les espèces pures sont issues de la littérature [45].

$$\Delta_r G^0/H^0(T) = \Delta_f G^0/H^0(T)_{Produits} - \Delta_f G^0/H^0(T)_{Réactifs}$$

Les valeurs calculées à 600 Kelvin (327 °C) sont reportées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Variations d'énergies libres et d'enthalpie des réactions de sulfo-réduction du NiO

Réaction	$\Delta_r H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r G^0$ (kJ.mol ⁻¹)
NiO → NiS	-70,90	-68,13
NiO → Ni ₃ S ₂	-63,74	-68,49

Ces calculs permettent de confirmer que la formation des deux composés est possible dans nos conditions. Les valeurs étant très proches, aucune des réactions ne semble favorisée par rapport à l'autre.

2.2.1. FLUORESCENCE X

Tout d'abord, le solide a été caractérisé par fluorescence X afin de déterminer son nouveau pourcentage massique en nickel, et également par analyse élémentaire afin de connaître sa teneur massique en soufre. Afin d'obtenir une moyenne de teneur en soufre après activation, quatre échantillons du solide de référence ont été activés par sulfo-réduction à des dates différentes puis chacun a été analysé par C.H.O.N.S.

Tableau 18 : Résultats des analyses par FX et C.H.O.N.S.

Teneur en nickel par FX (% m/m)	13,3	± 0,4
Teneur en soufre par C.H.O.N.S. (% m/m)	5,7	± 0,3

A partir de ces données, il est possible de calculer la masse de soufre dans le solide après activation par sulfo-réduction en utilisant la relation suivante :

$$m_S = \frac{m_{Ni} \times \%_S}{\%_{Ni}}$$

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

Avec,

- m_S : masse de soufre (g)
- m_{Ni} : masse de nickel (g)
- $\%_S$: teneur massique en soufre (% m/m)
- $\%_{Ni}$: teneur massique en nickel après sulfo-réduction (% m/m)

Pour un échantillon de 3 g de solide de référence (NiO/alumine à 14 % m/m), c'est-à-dire contenant 7,2 mmol de nickel, 0,183 g de soufre (= 5,70 mmol) sont obtenus après l'étape d'activation, ce qui représente un ratio molaire S/Ni = 0,79.

2.2.2. SPECTROMETRIE A RAYONS X A ENERGIE DISPERSIVE (EDX)

Dans le cadre d'une analyse par microscopie électronique en transmission, une analyse EDX du solide après sulfo-réduction a été effectuée afin de mesurer le pourcentage atomique en éléments constituant l'échantillon. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 19 : Résultat de l'analyse EDX

Aluminium (% atomique)	29,6
Nickel (% atomique)	4,4
Soufre (% atomique)	3,5

D'après ces résultats, le ratio atomique S/Ni après sulfo-réduction est de 0,79. Cette valeur est en accord avec le ratio obtenu précédemment par analyse élémentaire.

2.2.3. DIFFRACTION DES RAYONS X

Le solide a ensuite été analysé par DRX afin de déterminer les phases cristallines formées. Dans un premier temps, afin de ne pas oxyder la phase active lors de l'analyse, la cellule de DRX a été préparée en boîte à gants sous atmosphère inerte et recouverte d'un scotch Kapton, garantissant l'étanchéité de la cellule. La Figure 33 présente le diffractogramme obtenu.

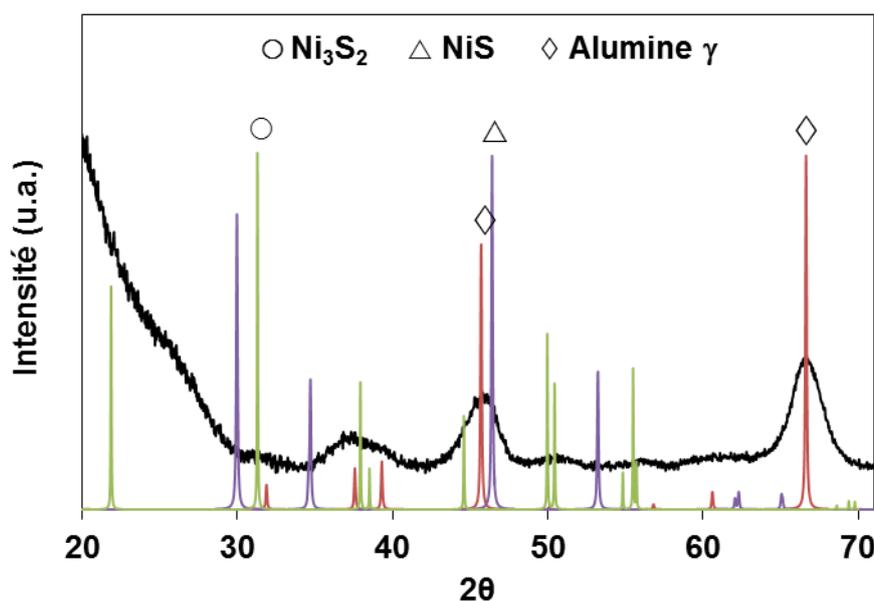


Figure 33 : Diffractogramme du solide de référence A-101 après sulfo-réduction et diffractogrammes théoriques de l'alumine γ (\diamond) de la phase NiS (Δ) et de la phase Ni_3S_2 (\circ)^[43]

La phase alumine gamma est facilement identifiable grâce aux pics à 46 et 66 °2 θ . En revanche, l'utilisation de scotch Kapton entraîne l'apparition d'un très large pic à 20 °2 θ et réduit fortement l'intensité des pics de diffraction et rend impossible l'identification de la phase nickel-soufre.

Pour obtenir des résultats plus précis, une sulfo-réduction a été réalisée in-situ dans un équipement de DRX, de manière à s'affranchir du scotch Kapton. Les conditions d'activation (débits, paliers de température, rampes, etc.) ont été fixées de manière à s'approcher le plus possible d'une sulfo-réduction réalisée sur le banc du laboratoire. La Figure 34 présente le diffractogramme ainsi obtenu.

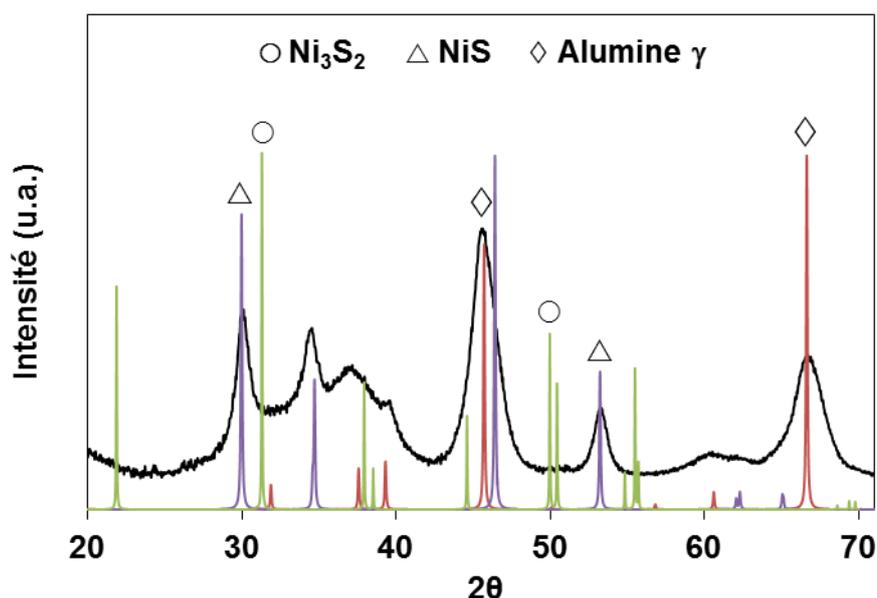


Figure 34 : Diffractogramme du solide de référence A-102 après sulfo-réduction in-situ et diffractogrammes théoriques de l'alumine γ (\diamond) de la phase NiS (Δ) et de la phase Ni_3S_2 (\circ)^[43]

Cette fois, en plus des pics spécifiques de l'alumine gamma à 46 et 66 °2 θ , il est possible d'identifier des pics spécifiques de la phase NiS hexagonale à 30 et 53 °2 θ . En revanche, l'attribution de pics à la phase Ni_3S_2 n'est pas possible. La taille des cristallites de NiS a été calculée à partir de la raie à 53 °2 θ et estimée à $9 \pm 0,9$ nm. Le même calcul à partir de la raie à 30 °2 θ donne la valeur de $8,3 \pm 0,8$ nm. Une taille moyenne de 87 Å a été retenue pour la suite.

2.2.4. CONCLUSION

La teneur en soufre du solide de référence après sulfo-réduction a été mesurée par analyse élémentaire ainsi que par analyse EDX. Les deux méthodes indiquent qu'après activation, le solide présente un rapport molaire S/Ni d'environ 0,8. Cependant, ce rapport ne correspond pas à une stœchiométrie de phase de type Ni_3S_2 (S/Ni = 0,66), ni de phase NiS hexagonale (S/Ni = 1). L'hypothèse d'un mélange $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiS}$ est peu probable car cela signifierait que la phase Ni_3S_2 est présente à plus de 50 %, alors même qu'elle n'est pas observée en DRX. L'hypothèse retenue est plutôt qu'une partie de l'oxyde de nickel présent initialement n'est pas transformé lors de l'étape de sulfo-réduction et que la phase α -NiS coexiste avec environ 20 % de NiO sous la forme de très petites particules de quelques nanomètres (et donc peu visibles en DRX), en forte interaction le support. Pour rappel, la phase NiS hexagonale cristallise dans une structure où le nickel occupe les sommets du réseau hexagonal et où le

soufre est au centre des prismes trigonaux formés par le nickel. Le NiO cristallise dans une structure cubique avec les ions Ni^{2+} et O^{2-} occupent les sites octaédriques.

3. REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION

La première partie de ce chapitre a permis de présenter les résultats des caractérisations des différents lots de la masse de captation qui ont été synthétisés. Cette seconde partie développe les résultats obtenus lors de la réaction entre la triphénylarsine et ces solides et propose un mécanisme ainsi que des équations réactionnelles en accord avec les observations réalisées lors des tests. La concentration en arsenic dans la charge utilisée pour les essais est volontairement exagérée par rapport à la concentration réelle dans un brut (quelques centaines de ppb) afin d'obtenir des concentrations en produits réactionnels suffisantes pour être mesurables ainsi que pour pouvoir observer plus facilement d'éventuelles phases cristallisées par DRX.

3.1. REACTIVITE VIS-A-VIS DU NICKEL SULFURE

3.1.1. EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN REACTIF ET PRODUITS AU COURS DU TEMPS

Dans un premier temps, un test a été réalisé en faisant réagir 3 g de masse de captation (14 % m/m de nickel à l'état oxyde, supporté sur alumine) avec un mélange de triphénylarsine dans du toluène, à une concentration de 28,6 mmol/L (2500 ppm massique en arsenic). Le ratio molaire As/Ni dans le système réactionnel est alors de 1. La Figure 35 présente la courbe d'évolution de la triphénylarsine au cours du temps pour cet essai.

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

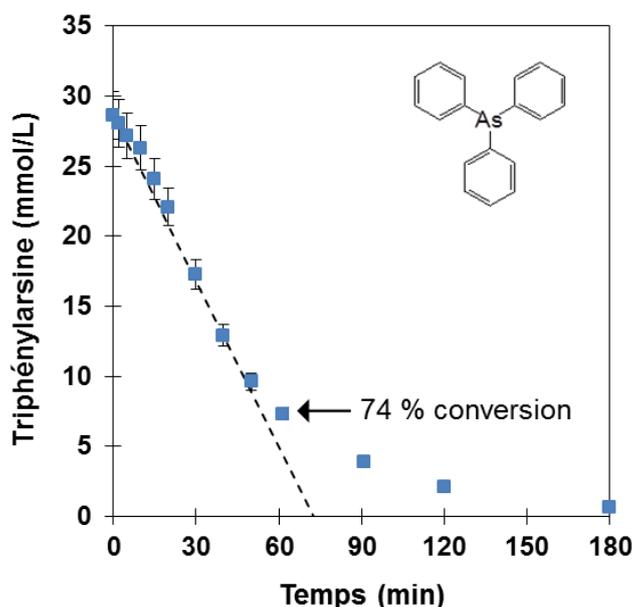


Figure 35 : Evolution de la concentration en triphénylarsine au cours du temps. La ligne pointillée représente une évolution théorique linéaire de la concentration en arsenic. ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $[\text{AsPh}_3]_0 = 28,6 \text{ mmol/L}$, $n_{\text{Nickel}} = 7,2 \text{ mmol}$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $r_{\text{molaire As/Ni}} = 1$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

La diminution de la concentration en triphénylarsine dans le réacteur est linéaire jusqu'à 60 min), puis diminue de façon non linéaire. La vitesse apparente moyenne de consommation de la triphénylarsine sur la dernière partie est de $0,060 \pm 0,003 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$, c'est-à-dire que la réaction est en moyenne 6 fois plus lente que sur la pente initiale.

Un épaulement est observé au début de la réaction, entre 2 et 10 min. Tout d'abord, la possibilité de limitations diffusionnelles a été évoquée, mais comme cela a été vu dans le chapitre II, dans nos conditions expérimentales et avec une taille de grain comprise entre 0,6 et 0,8 mm, le transfert interne apparaît comme ayant peu d'impact sur la cinétique globale de la réaction. L'homogénéité de la charge au bout de 10 min peut également être évoquée. Là encore, comme vu au chapitre précédent, la vitesse et le mode d'agitation permettent d'atteindre une homogénéité dans notre système au bout de quelques secondes. Une autre hypothèse suggère que cet épaulement soit lié à la chimie de la réaction, c'est-à-dire qu'une courte période d'induction de la réaction soit nécessaire avant d'atteindre un régime cinétique stationnaire.

Lors de la réaction, trois produits de transformation de la triphénylarsine ont été identifiés dans le réacteur à l'aide d'une analyse par chromatographie en phase gaz couplée à analyse de spectrométrie de masse : le benzène (majoritaire), le thiophénol ainsi que le diphenylsulfure.

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

La Figure 36 et la Figure 37 présentent l'évolution du réactif ainsi que des produits réactionnels au cours du temps.

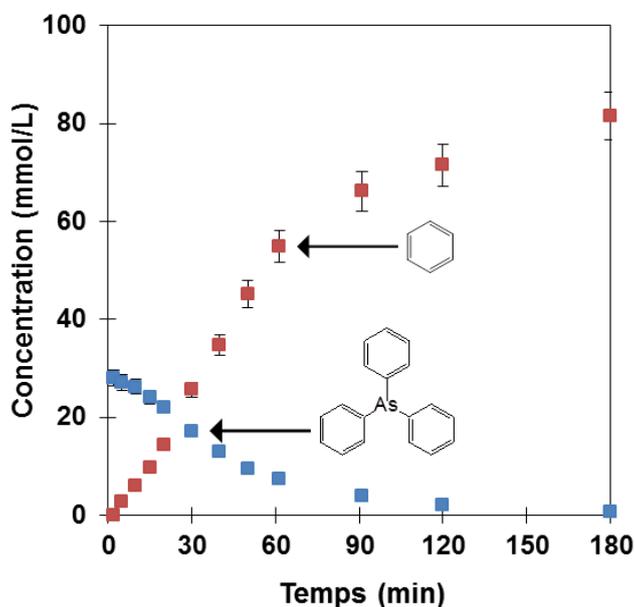


Figure 36 : Evolution des concentrations en triphénylarsine (bleu) et benzène (rouge) au cours du temps ($V_{\text{charge}} = 250$ mL, $[\text{AsPh}_3]_0 = 28,6$ mmol/L, $n_{\text{Nickel}} = 7,2$ mmol, $d_{\text{grain}} = 0,7$ mm, $r_{\text{molaire As/Ni}} = 1$, $T = 230$ °C)

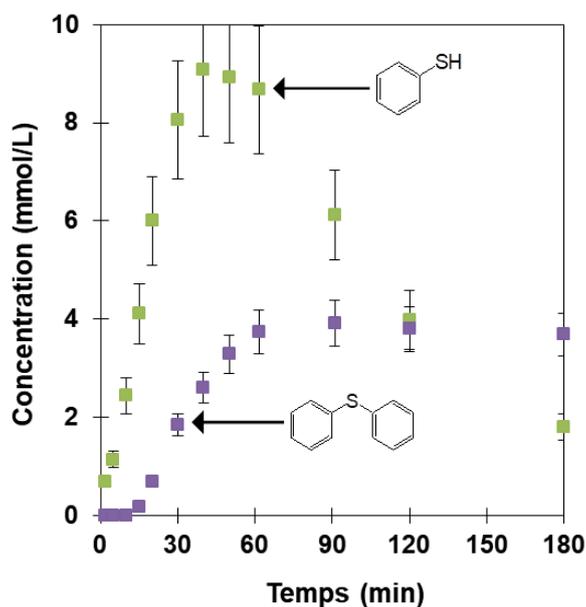


Figure 37 : Evolution des concentrations en thiophénol (vert) et diphénylsulfure (violet) au cours du temps ($V_{\text{charge}} = 250$ mL, $[\text{AsPh}_3]_0 = 28,6$ mmol/L, $n_{\text{Nickel}} = 7,2$ mmol, $d_{\text{grain}} = 0,7$ mm, $r_{\text{molaire As/Ni}} = 1$, $T = 230$ °C)

Dans ces conditions expérimentales, le réactif (Figure 36) est transformé à 100 % au bout de 3 h. Le benzène (Figure 36) et le thiophénol (Figure 37) apparaissent comme des produits primaires puisqu'ils sont présents dès le début de la réaction. Le benzène est formé tout au

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

long de la réaction mais une rupture de pente est observée à hauteur de 60 min, c'est-à-dire autour de 75 % de conversion de la triphénylarsine. La concentration en thiophénol dans le milieu augmente rapidement et présente un pic à 40 min puis sa concentration diminue rapidement à partir de 60 min de réaction. Le diphénylsulfure (Figure 37) apparaît comme un produit secondaire puisqu'il n'est présent dans le milieu réactionnel qu'à partir de 15 min. Sa concentration augmente jusqu'à atteindre un plateau à environ 60 min également.

Ce test a été réalisé deux fois supplémentaires afin de vérifier la répétabilité des résultats. La distribution des produits est identique pour les trois tests et la rupture de pente, le pic et l'atteinte du plateau sont des éléments observés à chaque fois après 60 min de réaction.

A la fin du test, le solide usagé lavé et séché a été analysé par DRX afin d'identifier les phases cristallines nouvellement formées. Afin de ne pas oxyder l'échantillon lors de l'analyse, la cellule de DRX a été préparée en boîte à gants sous atmosphère inerte et recouverte d'un scotch Kapton. Le diffractogramme obtenu est présenté sur la Figure 38 :

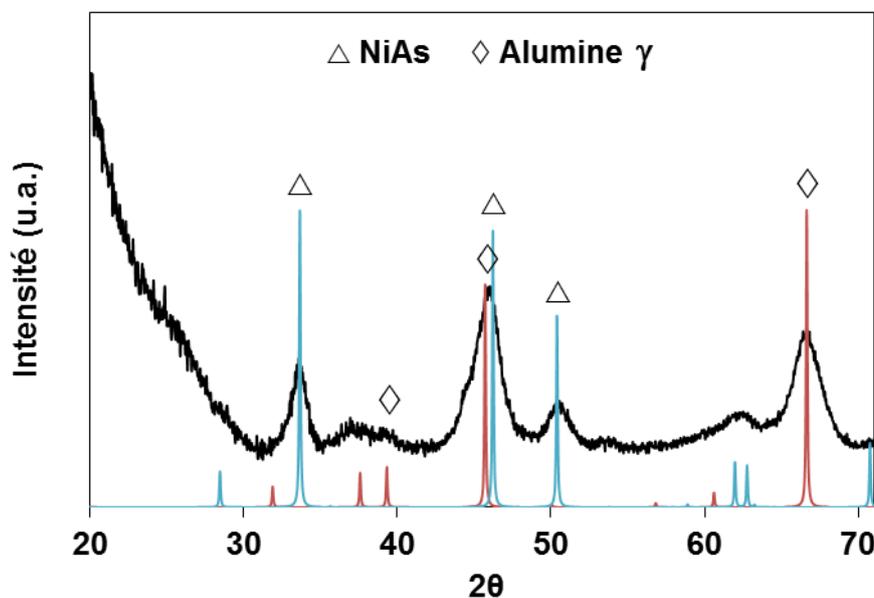


Figure 38 : Diffractogramme du solide après réaction avec la triphénylarsine et diffractogrammes théoriques de l'alumine γ (\diamond) et de la phase NiAs (\triangle)^[43]

Malgré un signal amoindri à cause du scotch Kapton (pic à 20 °2θ), il est possible d'observer des pics caractéristiques de la phase nickeline (NiAs) ainsi que de l'alumine du support. Le calcul de la taille des cristallites de NiAs a été fait à partir de la raie à 34 °2θ. La taille moyenne des cristallites est estimée à $7 \pm 0,7$ nm. Ce résultat est inférieur de 20 % par rapport à la taille des cristallites de NiS mesurées lors de la DRX in-situ (calculées à 8,7 nm) malgré

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

un volume cristallin proche pour les deux espèces ($56,3$ et $53,7 \text{ \AA}^3$ pour NiAs et NiS hexagonal respectivement). Cependant, aucune étude à ce jour n'a évalué l'impact du signal du scotch Kapton sur les mesures de tailles, il est donc possible que celles-ci soient sous-évaluées.

3.1.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN AsPh_3

Des tests similaires ont été réalisés en faisant varier la concentration initiale en triphénylarsine et en gardant la même quantité de solide (le ratio molaire As/Ni dans le système varie alors de 0,1 à 3 en fonction des essais). La Figure 39 présente les résultats obtenus pour des tests effectués avec un ratio molaire As/Ni supérieur à 1.

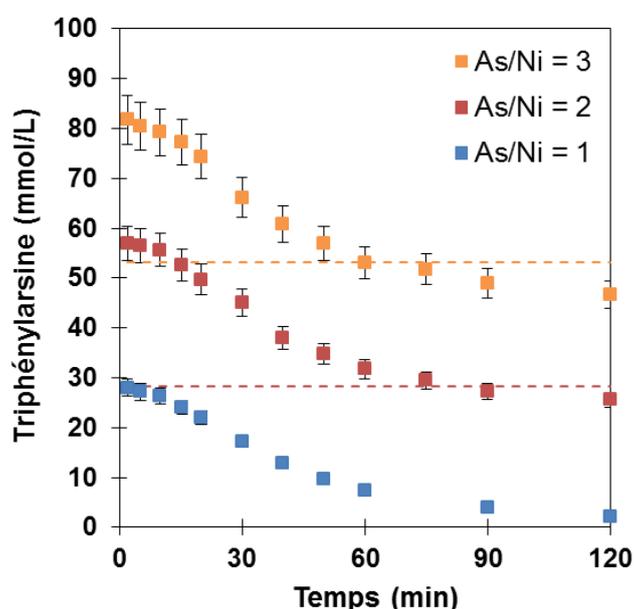


Figure 39 : Evolution de la concentration en triphénylarsine au cours du temps pour les ratios molaires As/Ni de 1 (bleu), 2 (rouge) et 3 (orange). Les traits pointillés correspondent à la concentration théorique minimum que peut atteindre le système si l'arsenic réagit avec une stœchiométrie 1:1 avec le nickel. ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $n_{\text{Nickel}} = 7,2 \text{ mmol}$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

Pour les tests réalisés avec un ratio molaire initial As/Ni supérieur à 1, l'épaulement en début de réaction est toujours observé. Cet épaulement serait lié à une courte période d'induction de la réaction avant d'atteindre un régime cinétique stationnaire et on suppose que plus il y a de réactif, plus ce régime est long à atteindre.

Dans ces tests, la triphénylarsine dans le réacteur est transformée jusqu'à atteindre un palier à environ 100 % de conversion pour As/Ni = 1, environ 60 % de conversion pour le ratio As/Ni = 2 et environ 60 % de conversion pour le ratio As/Ni = 3. La stœchiométrie maximum atteinte semble être d'environ 1, ce qui suggère que le composé final est du type NiAs. Dans

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

le cas du ratio $As/Ni = 3$, il semblerait que la triphénylarsine réagisse avec une légère sur-stoechiométrie, suggérant que la phase NiAs peut décomposer la triphénylarsine.

Comme le montrent les différents graphiques de la Figure 40, les produits formés au cours de la réaction sont obtenus avec des sélectivités molaires similaires en fonction du taux de conversion du solide, autant à des ratios molaires $As/Ni > 1$ que pour le test réalisé à un ratio molaire As/Ni de 1. Le benzène est obtenu comme produit primaire majoritaire, le thiophénol comme produit primaire et le diphenylsulfure comme produit secondaire.

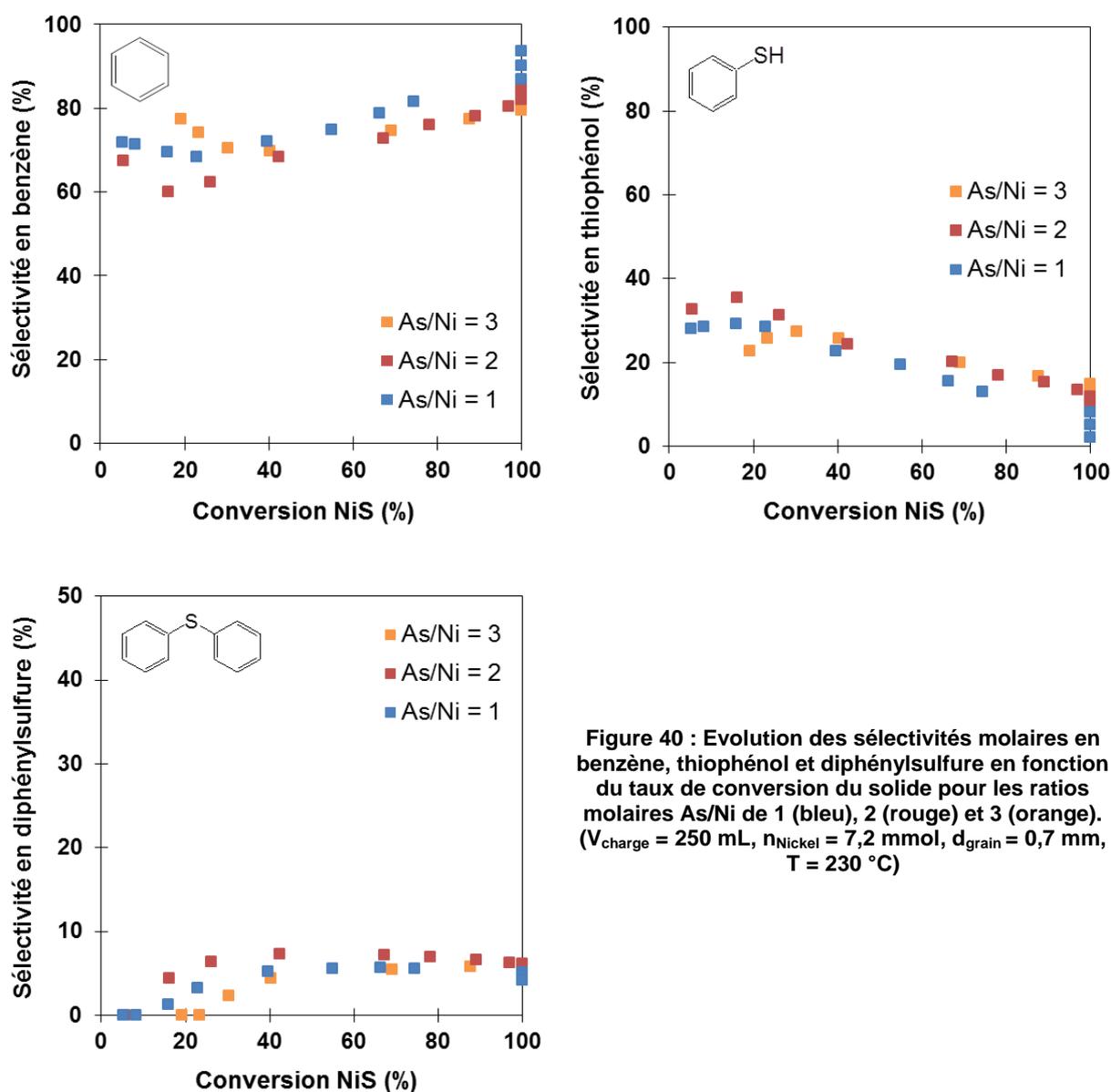


Figure 40 : Evolution des sélectivités molaires en benzène, thiophénol et diphenylsulfure en fonction du taux de conversion du solide pour les ratios molaires As/Ni de 1 (bleu), 2 (rouge) et 3 (orange). ($V_{charge} = 250$ mL, $n_{Nickel} = 7,2$ mmol, $d_{grain} = 0,7$ mm, $T = 230$ °C)

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

La Figure 41 présente les résultats obtenus pour des tests effectués avec un ratio molaire As/Ni inférieur à 1.

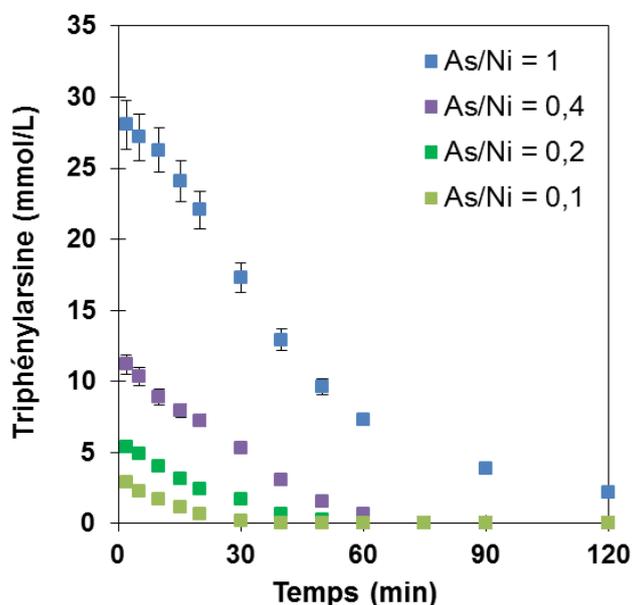


Figure 41 : Evolution de la concentration en triphénylarsine au cours du temps pour les ratios molaires As/Ni inférieurs ou égaux à 1. (V_{charge} = 250 mL, n_{Nickel} = 7,2 mmol, d_{grain} = 0,7 mm, T = 230 °C)

Lors de ces essais, la triphénylarsine est transformée à 100 % en moins de 2 h lorsque le ratio molaire As/Ni dans le système est inférieur à 1. Cette fois-ci, la sélectivité molaire des produits est tracée en fonction de la conversion en triphénylarsine, le solide étant trop peu transformé au cours du temps. Pour le rapport As/Ni = 0,1, la concentration initiale en triphénylarsine étant initialement faible (2,9 mmol/L), il est difficile de mesurer des concentrations en produits autres que le benzène, ce qui rend impossible la comparaison des sélectivités en différents produits.

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

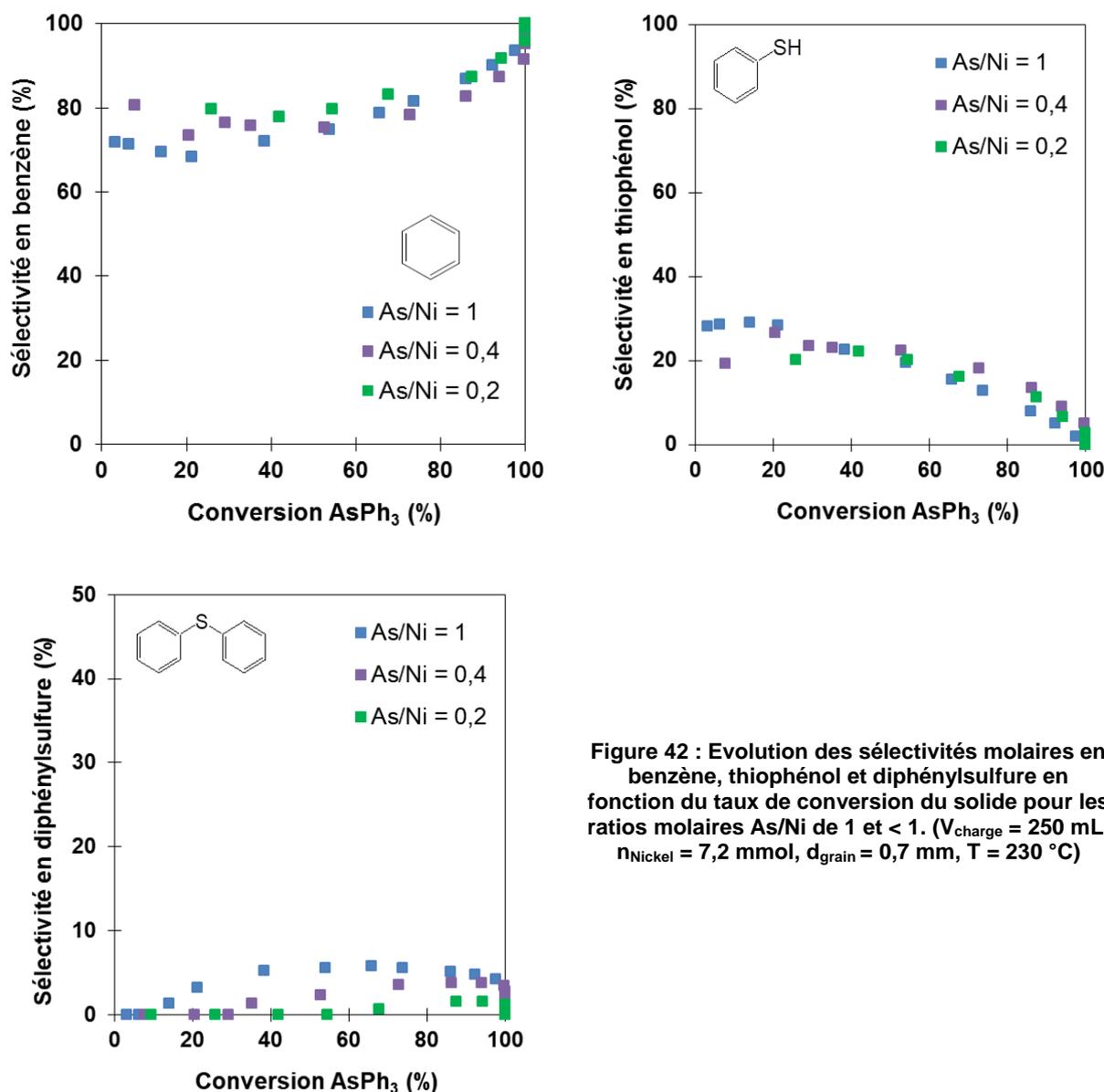


Figure 42 : Evolution des sélectivités molaires en benzène, thiophénol et diphenylsulfure en fonction du taux de conversion du solide pour les ratios molaires As/Ni de 1 et < 1. ($V_{charge} = 250 \text{ mL}$, $n_{Nickel} = 7,2 \text{ mmol}$, $d_{grain} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

Les résultats montrent que la sélectivité en benzène et en thiophénol en fonction de l'avancement de la réaction est identique pour les ratios molaires As/Ni de 1 ou moins. Pour la sélectivité en diphenylsulfure, on observe que celle-ci augmente plus rapidement lorsque la concentration initiale en réactif augmente. Cette différence pourrait s'expliquer par la formation d'un intermédiaire pour donner le diphenylsulfure, et dont la formation serait favorisée par une concentration plus élevée en triphénylarsine.

Finalement, les résultats présentés ci-dessus pour les différents ratios molaires montrent que globalement la quantité initiale de triphénylarsine dans le réacteur n'a pas d'influence sur la sélectivité des produits formés au cours de la réaction.

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE
LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION
AU NICKEL

Les solides usagés ont été lavés, séchés et analysés par DRX. Les cellules d'analyse ont été préparées en boîte à gants sous atmosphère inerte et recouverte d'un scotch Kapton afin d'éviter une ré-oxydation. Le Tableau 20 regroupe les résultats obtenus.

Tableau 20 : Résultats des analyses DRX

Test n°	[AsPh ₃] ₀ (mmol/L)	Ratio initial As/Ni (mol/mol)	Phases observées après réaction	Taille des cristallites NiAs (Å)
1	28,6	1	γ-Al ₂ O ₃ ; NiAs	70 ± 7
2	11,4	0,4	γ-Al ₂ O ₃ ; NiAs (traces)	-
3	5,7	0,2	γ-Al ₂ O ₃	-
4	2,9	0,1	γ-Al ₂ O ₃	-
5	1,1	0,04	γ-Al ₂ O ₃	-
6	57,2	2	γ-Al ₂ O ₃ ; NiAs	67 ± 7

L'alumine du support est identifiée dans tous les échantillons mais l'utilisation de scotch Kapton rend l'identification des pics d'autres espèces plus difficile du fait d'une forte atténuation du signal (voir Figure 33). En effet, dans les six cas, la phase NiS présente initialement n'a pas été observée. La nickeline (NiAs) est identifiée dans plusieurs échantillons, ceux avec la concentration initiale en arsenic la plus importante. Aucune autre phase mixte Arsenic/Nickel n'a été observée, même lorsque le ratio molaire As/Ni dépasse 1.

Aucune phase sulfure n'ayant été observée par DRX, des analyses EDX des solides après réaction ont été effectuées afin de mesurer le pourcentage atomique en soufre et arsenic dans l'échantillon (Tableau 21). Pour rappel, le pourcentage atomique de soufre sur les solides avant réaction est de 3,5 %.

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE
LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION
AU NICKEL

Tableau 21 : Résultats de l'analyse par EDX des solides après réaction

Test n°	[AsPh ₃] ₀ (mmol/L)	Ratio initial As/Ni (mol/mol)	% As (atom.)	% Soufre (atom.)
1	28,6	1	3,8	0,7
2	11,4	0,4	1,8	1,7
3	5,7	0,2	1	2,2
4	2,9	0,1	0,5	2,8
5	1,1	0,04	0,2	3,1

Les résultats du Tableau 21 montrent que plus la concentration en arsenic dans la charge initiale est élevée, plus la quantité d'arsenic fixée sur le solide en fin de réaction est importante. De plus, la Figure 43 indique que la somme des quantités de soufre et d'arsenic sur les solides en fin de tests est globalement constante. Ces résultats révèlent bien que le soufre et l'arsenic sont échangés au cours de la réaction.

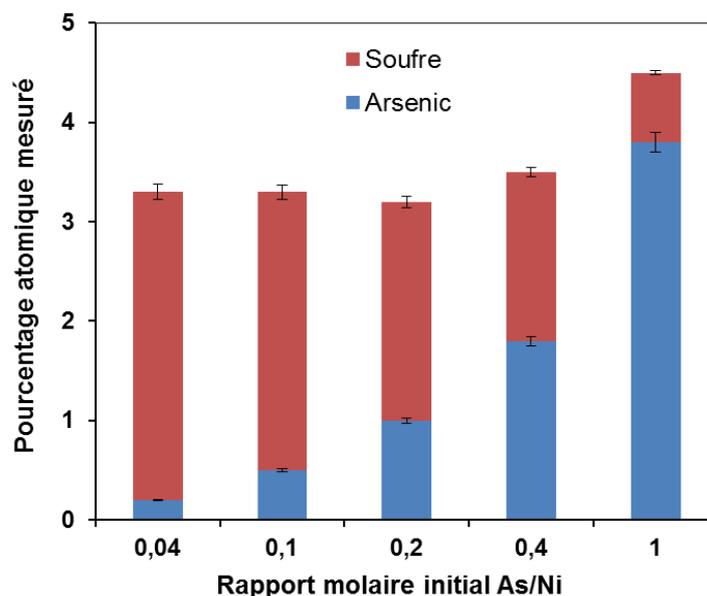


Figure 43 : Pourcentage atomique en soufre et arsenic en fin de réaction par EDX

3.1.3. BILANS MATIERE

A partir des résultats d'analyses de la charge et des solides en fin de réaction des cinq tests précédents, des bilans matière sur le carbone, l'arsenic et le soufre ont été établis afin de voir la répartition de ces différents éléments.

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

3.1.4. BILAN MATIERE SUR LE CARBONE :

Les bilans matière sur le carbone ont été établis à partir des concentrations en triphénylarsine, benzène, thiophénol et diphénylsulfure mesurées dans la charge par chromatographie phase gaz.

Tableau 22 : Bilans matière sur le carbone réactif et produits

Test n°	Teneur initiale (mmol)	Teneur finale (mmol)	Bilan (%)
1	127,8 ± 7,7	119,3 ± 7,2	93 ± 9
2	51,5 ± 3,1	56,1 ± 3,4	109 ± 11
3	25,7 ± 1,5	26,1 ± 1,6	101 ± 10
4	13,0 ± 0,8	12,5 ± 0,7	96 ± 10
5	5,1 ± 0,3	5,5 ± 0,3	107 ± 11

Les résultats du Tableau 22 montrent qu'il est possible de ne prendre en compte que les concentrations en réactif et benzène, thiophénol et diphénylsulfure pour nos calculs puisque grâce à ces valeurs, le bilan sur le carbone pour les cinq tests atteint 100 %. Une très faible quantité de carbone a été mesurée par analyse élémentaire sur certains solides après réaction, lavage et séchage (environ 2 % de la masse finale du solide). Ces valeurs peuvent correspondre au cokage du solide lors de la réaction de captation.

3.1.5. BILAN MATIERE SUR L'ARSENIC :

Les bilans matière sur l'arsenic ont été établis à partir de la concentration initiale en arsenic dans la charge mesurée par chromatographie en phase gaz, ainsi qu'à partir des mesures de teneurs en arsenic par ICP et FX respectivement dans le liquide et le solide en fin de test. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 23.

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE
LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION
AU NICKEL

Tableau 23 : Bilans matière sur l'arsenic

Test n°	Teneur initiale (mmol) (GC-FID)	Teneur finale (mmol)		Bilan (%)
		Liquide (ICP)	Solide (FX)	
1	7,2 ± 0,4	0,8 ± 0,04	6,1 ± 1,2	96 ± 19
2	2,9 ± 0,2	non détecté	2,7 ± 0,5	95 ± 19
3	1,4 ± 0,1	non détecté	1,4 ± 0,3	98 ± 19
4	0,7 ± 0,04	non détecté	0,7 ± 0,1	101 ± 20
5	0,3 ± 0,02	non détecté	0,3 ± 0,06	99 ± 20

Les résultats obtenus montrent que l'arsenic n'est plus présent dans la charge en fin de réaction, mais qu'il est retrouvé intégralement sur le solide à l'exception du test avec la concentration la plus élevée. L'erreur importante sur le bilan final est due à l'erreur sur la mesure en fluorescence X. En effet cette analyse ne peut être réalisée que de manière semi-quantitative, ce qui implique une incertitude de 20 % sur la mesure.

3.1.6. BILAN MATIERE SUR LE SOUFRE :

Les bilans matière sur le soufre ont été établis à partir de la teneur initiale en soufre sur le solide après sulfo-réduction, mesurée par analyse élémentaire, ainsi qu'à partir des teneurs dans la charge et sur le solide en fin de test, par EDX. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Bilans matière sur le soufre

Test n°	[AsPh ₃] ₀ (mmol/L)	S _{ini.} sur le solide (mmol)	S _{final} (mmol)		Bilan (%)
			S _{liquide}	S _{solide}	
1	28,6	5,5 ± 0,5	1,94 ± 0,05	1,1 ± 0,1	55 ± 5
2	11,4	5,6 ± 0,5	0,22 ± 0,01	2,8 ± 0,3	54 ± 5
3	5,7	5,5 ± 0,5	non détecté	3,6 ± 0,4	66 ± 7
4	2,9	5,5 ± 0,5	non détecté	4,6 ± 0,5	84 ± 8
5	1,1	5,5 ± 0,5	non détecté	5,1 ± 0,5	93 ± 9

Dans le cas du soufre le bilan matière n'atteint pas 100 %. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer ces résultats. Tout d'abord, une courte étude a permis de constater que la présence

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

d'arsenic dans la charge entraînait un sous-dosage de la teneur en soufre par fluorescence X du liquide. Ensuite, il a été montré précédemment que l'arsenic remplace le soufre du solide au cours de la réaction. Dans le cas d'un solide très peu converti (test n°5), le bilan sur le soufre est proche de 100 % puisque celui-ci est toujours majoritairement sur le solide, pour autant, le soufre n'est pas présent dans le liquide. C'est pourquoi l'hypothèse a été faite que le soufre est transformé au cours de la réaction en grande partie en sulfure d'hydrogène.

Afin de vérifier la présence d'H₂S, de nouveaux tests ont été réalisés et à la fin de chacun, une poche de gaz a été remplie et analysée par chromatographie gaz et détecteur FPD. Le montage expérimental tel que décrit dans le chapitre II n'étant pas prévu pour prélever directement dans le ciel gazeux, le remplissage de poches de gaz a été difficile à mettre en place (problèmes de fuites, d'étanchéité, etc.). Bien que les analyses mettent en évidence la présence d'H₂S, les valeurs de concentrations obtenues ne sont pas représentatives des concentrations réelles dans le milieu. Les résultats obtenus pour le soufre permettent cependant de conclure qu'une proportion importante de celui-ci est présente en fin de réaction sous forme de sulfure d'hydrogène principalement en phase gazeuse.

3.1.7. CONCLUSION

Les résultats obtenus indiquent que lorsque la triphénylarsine réagit avec le nickel sulfuré supporté sur alumine, les produits obtenus sont principalement le benzène (produit primaire), le thiophénol (produit primaire) ainsi que le diphénylsulfure (produit secondaire). La variation de la concentration initiale en triphénylarsine n'entraîne pas de modification de la sélectivité pour ces produits. Ensuite, il a été vu qu'une mole d'arsenic peut réagir avec une mole de nickel au maximum, formant ainsi une stœchiométrie finale de phase de 1. Les analyses DRX confirment ces résultats puisque la nickeline est la seule phase arsénifiée observée sur les solides en fin de réaction. Finalement, l'analyse de la composition des masses de captation en fin de test ainsi que les bilans matières révèlent que l'arsenic et le soufre sont échangés lors de la réaction, et que le soufre ainsi libéré du solide est présent dans la charge liquide sous forme de thiophénol et de diphénylsulfure, mais également en grande partie dans la phase gaz sous forme d'H₂S.

3.2. SCHEMAS REACTIONNELS ET THERMODYNAMIQUE DES REACTIONS

3.2.1. SCHEMAS REACTIONNELS

La section précédente a montré en quels composés la triphénylarsine se décompose lors de la captation de l'arsenic par le nickel sulfuré, mais également comment sont répartis les éléments arsenic, soufre et carbone en fin de réaction. Plusieurs équations réactionnelles sont proposées dans cette nouvelle sous-partie afin d'expliquer ces observations. Pour plus de praticité, la Figure 44, qui présente l'évolution des concentrations en réactif et produits au cours du temps, est représentée à nouveau ci-dessous.

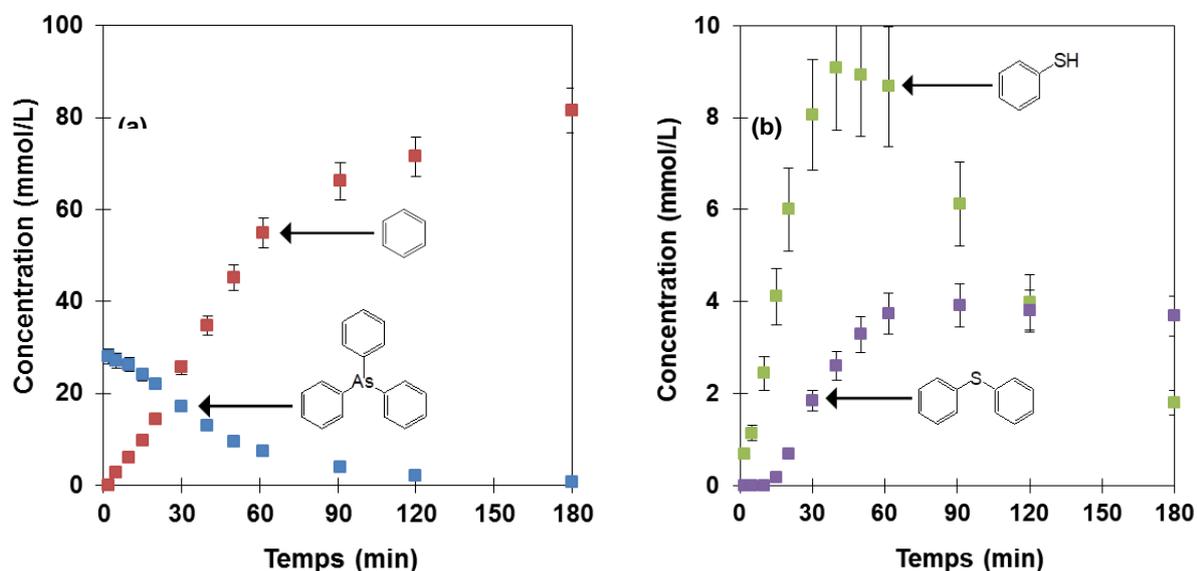


Figure 44 : Evolution des concentrations en triphénylarsine (a), benzène (a), thiophénol (b) et diphénylsulfure (b) au cours du temps ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $[\text{AsPh}_3]_0 = 28,6 \text{ mmol/L}$, $n_{\text{Nickel}} = 7,2 \text{ mmol}$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $r_{\text{molaire As/Ni}} = 1$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

Un changement dans la cinétique d'apparition des réactifs est observé à partir d'environ 60 min. Les analyses du solide après sulfo-réduction ayant montré que le taux de soufre sur le nickel total est seulement de 80 %, l'hypothèse est faite que les 20 % restant de la masse de captation sont sous forme de particules de NiO. Le changement de régime correspond alors à la disparition d'une phase par rapport à une autre, modifiant ainsi la réaction limitante.

L'évolution des concentrations en benzène et thiophénol indiquent que ces produits sont des produits primaires de la réaction de transformation de la triphénylarsine. Les équations suivantes sont proposées pour expliquer leur formation.

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

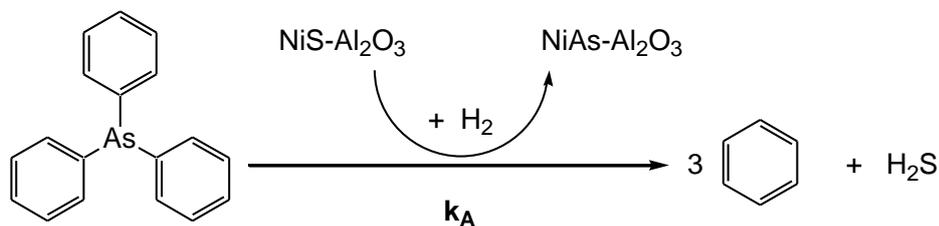


Figure 45 : Réaction A

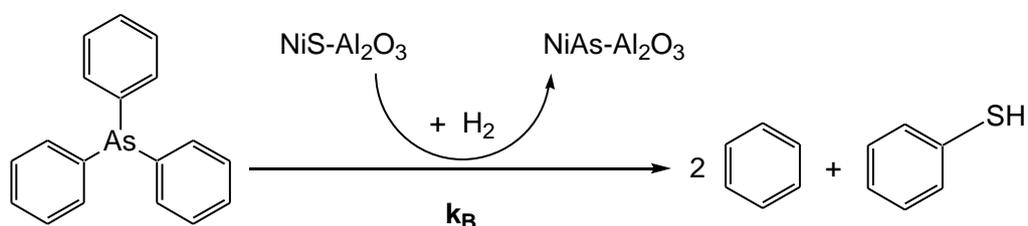
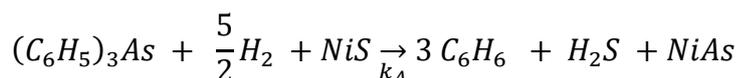


Figure 46 : Réaction B

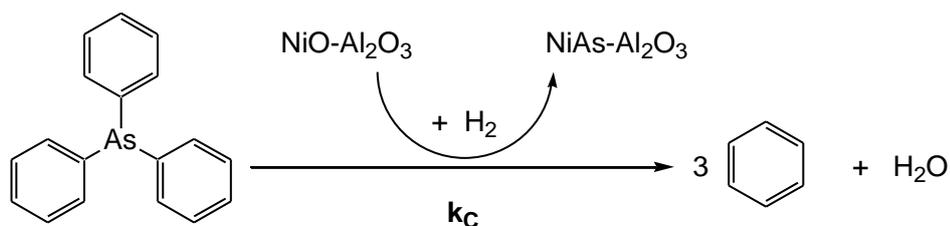
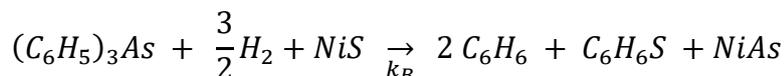
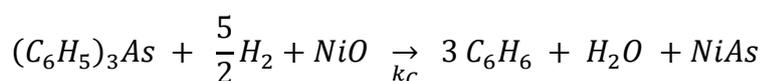


Figure 47 : Réaction C



Dans les réactions A et B, la triphénylarsine réagit avec la phase active NiS et l'hydrogène pour donner du benzène et du sulfure d'hydrogène ou bien du benzène et du thiophénol. Il est probable que ces deux réactions interviennent en même temps et qu'une mole de triphénylarsine puisse mener à la formation simultanée de benzène, de thiophénol et de sulfure d'hydrogène. Une fois la rupture des liaisons Arsenic – Carbone faite, l'atome d'arsenic migre dans la phase active NiS et forme par substitution de l'atome de soufre la

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

nouvelle phase nickeline. En parallèle, comme l'illustre la réaction C, la même réaction mais avec de l'oxyde de nickel a lieu : la triphénylarsine réagit pour donner du benzène, de l'eau et un atome d'arsenic disponible pour former NiAs.

La désulfuration du thiophénol en benzène est envisagée à travers la réaction D décrite dans la Figure 48 suivante.

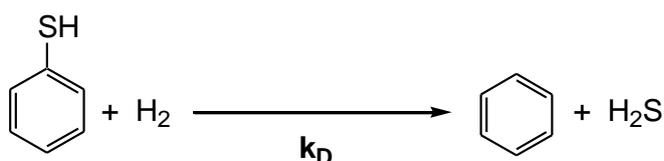
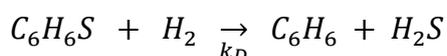


Figure 48 : Réaction D



Le diphenylsulfure est identifié comme un produit secondaire de la réaction car il n'apparaît qu'à partir d'environ 15 min. Il est probable que la triphénylarsine réagisse avec le nickel sulfuré et l'hydrogène pour donner une molécule de diphenyldisulfure qui se décompose ensuite en diphenylsulfure et H₂S.

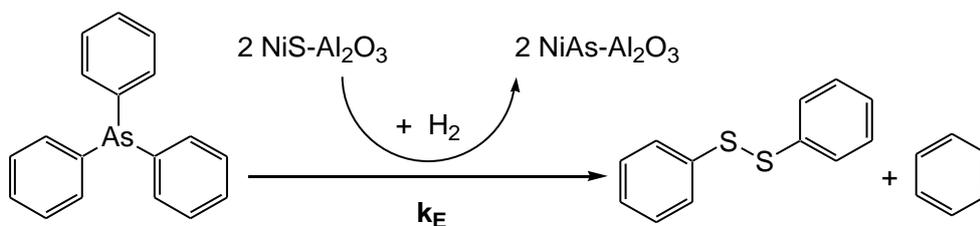
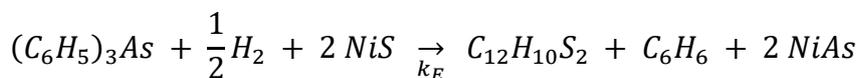


Figure 49 : Réaction E



CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

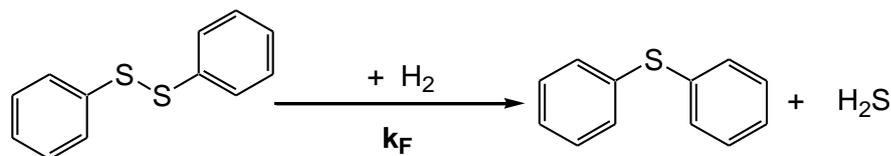
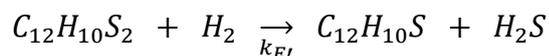


Figure 50 : Réaction F



Après environ 40 min, la concentration en thiophénol atteint un maximum puis, à partir de 60 min, celle-ci diminue rapidement. La vitesse de formation du benzène est ralentie et la concentration en diphénylsulfure atteint un plateau. L'hypothèse est faite selon laquelle après environ 60 min, la phase active NiS a presque disparu. Le benzène est alors produit uniquement par la réaction C. Le thiophénol n'est plus produit et disparaît selon la réaction D. La concentration en diphénylsulfure reste stable, d'où l'observation d'un plateau.

Intuitivement, la réaction de transformation de la triphénylarsine avec la phase active NiS semble plus rapide qu'avec la phase NiO. En effet, comme cela a été discuté dans le chapitre I, les structures cristallines des composés NiS et NiAs sont identiques (Ni octaédrique, S et As au centre de sites en prismes trigonaux) avec des paramètres des mailles très proches.

Lors de la réaction, l'atome d'arsenic passe à l'état d'oxydation -3^[46]. Initialement, on suppose qu'il forme trois liaisons covalentes avec ses ligands phényles, ce qui le placerait à l'état d'oxydation -3. Il ne subirait donc pas de changement d'état d'oxydation au cours de la réaction. En revanche, l'atome de nickel, qu'il soit initialement sous la forme de NiS ou NiO, passe de l'état d'oxydation +2 à +3 au cours de la réaction.

3.2.2. ETUDE THERMODYNAMIQUE

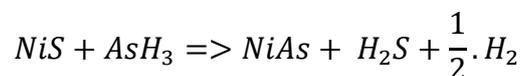
Le but de cette partie est de vérifier que la thermodynamique autorise bien les réactions proposées pour la formation du benzène, du thiophénol et du diphénylsulfure. Le détail des données thermodynamiques et des sources utilisées est disponible en annexe.

On propose de calculer les variations d'énergies libres et d'enthalpies des diverses réactions à partir de la relation suivante :

$$\Delta_r G^0/H^0(T) = \Delta_f G^0/H^0(T)_{Produits} - \Delta_f G^0/H^0(T)_{Réactifs}$$

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE
LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION
AU NICKEL

Les données thermodynamiques pour la triphénylarsine étant peu nombreuses, on se propose de vérifier les valeurs d'énergies libres et d'enthalpies pour la réaction de désarsénification de l'arsine AsH_3 tel que :



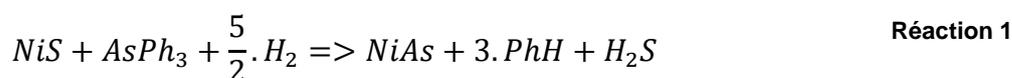
Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 25 : Energies libres et enthalpies de la réaction de désarsénification de l'arsine

Température (K)	$\Delta_r H^0(T)$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r G^0(T)$ (kJ.mol ⁻¹)
298,15	-72,4	-84,5
300	-72,3	-84,6
400	-70,6	-88,9
500	-69,2	-93,7

Les valeurs des $\Delta_r G^0(T)$ calculées, fortement négatives, montrent que la formation de NiAs est très favorable dans nos conditions de température (500 K).

Pour les réactions avec la triphénylarsine, il est uniquement possible de calculer les enthalpies de réaction, ainsi qu'une valeur d'énergie libre à laquelle il faudrait retrancher la valeur d'énergie libre de formation de la triphénylarsine (TPA) manquante. Trois équations sont considérées :



CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE
LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION
AU NICKEL

Les valeurs calculées à 298,15 K sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 26 : Energies libres et enthalpies de la réaction de désarsénification de la triphénylarsine

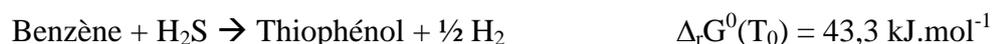
Réaction n°	$\Delta_r H^0(T)$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r G^0(T)$ (kJ.mol ⁻¹)
1	-174,4	358,2 - ΔG_{TPA}^0
2	-138,9	401,3 - ΔG_{TPA}^0
3	-95,0	432,7 - ΔG_{TPA}^0

Les valeurs des $\Delta_r H^0(T)$ calculées montrent que la dégradation de la triphénylarsine est très favorable est plutôt favorisée par une forte température. Même si il est impossible de conclure sur la spontanéité des réactions proposées, l'observation expérimentale des composés de dégradations comme le benzène, le thiophénol et le diphénylsulfure suggère fortement que ces réactions sont possibles thermodynamiquement.

Concernant les réactions secondaires, la dégradation du diphényldisulfure en diphénylsulfure est indiquée comme favorable par la thermodynamique puisque le $\Delta_r G^0$ dans nos conditions de température (503 K) est égal à -66,6 kJ.mol⁻¹

La réaction de combinaison de deux molécules de thiophénol avec de l'hydrogène pour former du benzène et du sulfure d'hydrogène est plus difficile à juger car le $\Delta_r G^0$ calculé à 503 K vaut -6,7 kJ.mol⁻¹, or selon la méthode de calcul de l'énergie libre de formation du thiophénol (et notamment le type de soufre, gazeux ou solide), celle-ci peut varier suffisamment pour obtenir un $\Delta_r G^0$ légèrement négatif.

L'hypothèse de la présence de certaines réactions a été écartée grâce au calcul de l'énergie libre, notamment les réactions suivantes :



CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

Les calculs thermodynamiques réalisés ici ont permis de valider ou de rejeter l'hypothèse de plusieurs réactions proposées dans le mécanisme de dégradation de la triphénylarsine. Le manque de données sur ce composé limite cependant la détermination des énergies libres de formation des produits primaires observés lors des expérimentations.

3.3. REACTIVITE COMPAREE DU NICKEL REDUIT Ni^0 ET DE L'OXYDE DE NICKEL SEULS

Dans cette partie, la réactivité de la triphénylarsine avec le nickel à l'état sulfure est comparée avec le nickel réduit et le nickel à l'état d'oxyde. Comme cela a été discuté dans le chapitre I, les masses de captation utilisées dans l'industrie sont généralement placées dans le même réacteur, en amont des catalyseurs d'hydrodésulfuration. Ainsi placées, les masses de captation sont sous atmosphère riche en sulfure d'hydrogène ce qui laisse supposer que la phase active est sous forme sulfure, c'est pourquoi nos travaux sont principalement centrés sur cette phase active. Or, au début des années 2000, l'équipe de Ryndin et al. a travaillé sur la réaction d'hydrogénolyse de la triphénylarsine par le nickel supporté sur alumine. Dans ces études, le nickel était à l'état réduit ^[15,29,30]. De plus, comme cela a été mis en évidence lors des analyses du solide décrites précédemment, une partie de l'oxyde de nickel présent initialement n'est pas réduit lors de l'étape de sulfo-réduction et la phase NiS coexiste avec environ 20 % de NiO sous la forme de très petites particules de quelques nanomètres.

Afin de comparer la réactivité d'une masse de captation avec une phase active sous forme réduite, sulfure ou oxyde, trois solides ont été synthétisés en suivant le protocole décrit dans le chapitre II puis ont subi une étape de prétraitement particulière (voir Tableau 27). Les trois solides ont été préparés de façon à obtenir une teneur en nickel de 14 % massique à l'état oxyde.

Tableau 27 : Récapitulatif des solides utilisés

Support	Prétraitement	Phase active	Etat d'oxydation du nickel
	-	NiO	+2
γ -Al ₂ O ₃	Sulfo-réduction (sous H ₂ /H ₂ S)	NiS	+2
	Réduction (sous H ₂)	Ni	0

La Figure 51 permet de comparer l'activité de ces trois phases :

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

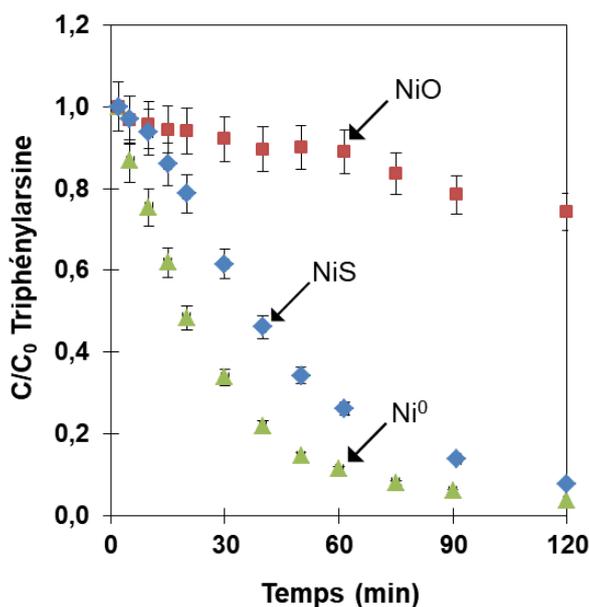


Figure 51 : Evolution de la concentration relative en triphénylarsine au cours du temps avec NiO, NiS, Ni⁰ (V_{charge} = 250 mL, [AsPh₃]₀ = 28,6 mmol/L, n_{Nickel} = 7,2 mmol, d_{grain} = 0,7 mm, r_{molaire} As/Ni = 1, T = 230 °C)

Après 3 h de réaction, pour les solides à base de Ni⁰ et de NiS, toute la triphénylarsine est transformée. Il est difficile de comparer les résultats obtenus pour le nickel réduit aux résultats obtenus précédemment par Ryndin et al. car les conditions de température, de pression ainsi que la concentration initiale sont très différentes [15,29,30]. De plus, la durée de test est ici de quelques heures contre plusieurs dizaines dans leurs travaux.

Les résultats précédents montrent que lorsque la triphénylarsine réagit avec le nickel à l'état réduit sa concentration dans le milieu diminue au cours du temps de manière exponentielle. Dans le cas de l'oxyde de nickel, la concentration diminue de façon linéaire, mais la variation de la conversion au cours du temps est très faible. Il est difficile de savoir si cette diminution est linéaire jusqu'à atteindre zéro ou non.

En terme de produits, la concentration en benzène a été mesurée au cours du temps pour les tests réalisés avec le nickel réduit Ni⁰ et l'oxyde de nickel et comparée au test réalisé avec la phase active NiS. Seul le benzène a été comparé car en l'absence de soufre, le thiophénol et le diphénylsulfure ne sont pas formés avec Ni⁰ et NiO. La Figure 52 présente l'évolution du rapport molaire benzène formé/triphénylarsine consommée dans le milieu pour les trois phases actives.

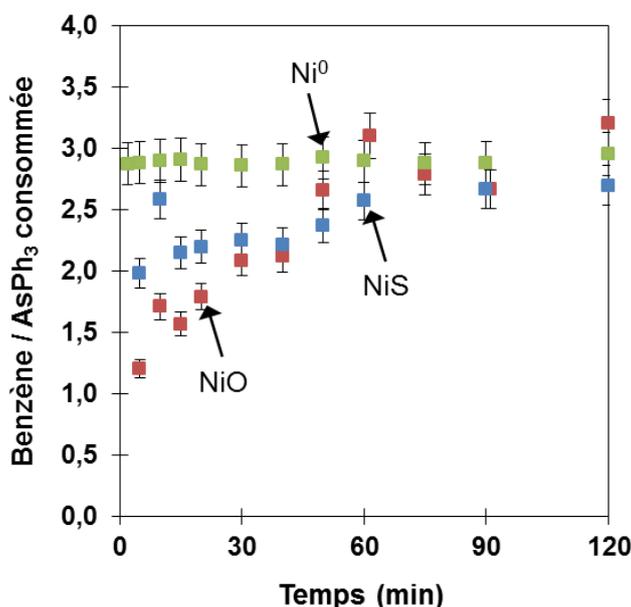


Figure 52 : Evolution du rapport molaire benzène formé/ triphénylarsine consommée au cours du temps avec NiO, NiS, Ni⁰. ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $[\text{AsPh}_3]_0 = 28,6 \text{ mmol/L}$, $n_{\text{Nickel}} = 7,2 \text{ mmol}$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $r_{\text{molaire As/Ni}} = 1$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

Pour le nickel à l'état réduit, on observe que chaque mole de triphénylarsine transformée est retrouvée sous forme de trois moles de benzène dès le début de la réaction. Pour l'oxyde de nickel par contre, jusqu'à environ 60 min, la concentration en benzène dans le milieu ne suffit pas à expliquer la diminution de la concentration en triphénylarsine. Une analyse par GC-MS de la charge en fin de réaction pour ce test a mis en évidence la présence de différents hydrocarbures tels que le xylène, l'éthylbenzène, et le biphényle. On suppose que ces mêmes composés sont formés pendant la réaction et donc que l'on ne retrouve pas toute la concentration consommée en triphénylarsine sous forme de benzène.

3.4. INFLUENCE DU TAUX DE CONVERSION DU SOLIDE SUR LA REACTIVITE

Les résultats précédents ont montré que la triphénylarsine peut être transformée par une masse de captation au nickel sulfuré et qu'un échange à lieu entre les atomes d'arsenic et les atomes de soufre. Cependant, il est possible de supposer qu'au fur et à mesure de la réaction, la surface des particules va s'appauvrir en soufre et s'enrichir en arsenic, provoquant un ralentissement de la réaction du à la plus faible disponibilité du soufre.

Pour tester cette hypothèse, une première série de test a été réalisée en faisant varier la concentration initiale en triphénylarsine, en gardant identique la masse de solide dans le

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

réacteur en début de test (le ratio molaire As/Ni varie alors de 0,04 à 1). On a alors $[Ni]_0$ constant et $[AsPh_3]$ variable. La Figure 53 présente les résultats obtenus.

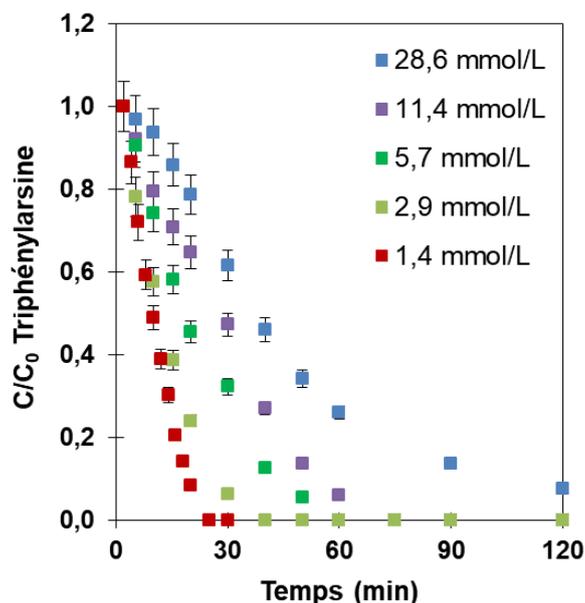


Figure 53 : Evolution de la concentration relative en triphénylarsine au cours du temps pour différentes concentrations initiales. ($V_{charge} = 250$ mL, $n_{Nickel} = 7,2$ mmol, $d_{grain} = 0,7$ mm, $T = 230$ °C)

Ensuite, les mêmes points ont été réutilisés mais cette fois en superposant les différents essais, en faisant coïncider les concentrations à $t=0$ pour les courbes avec $As/Ni < 1$ avec les points de concentrations correspondantes sur la courbe à $As/Ni = 1$.

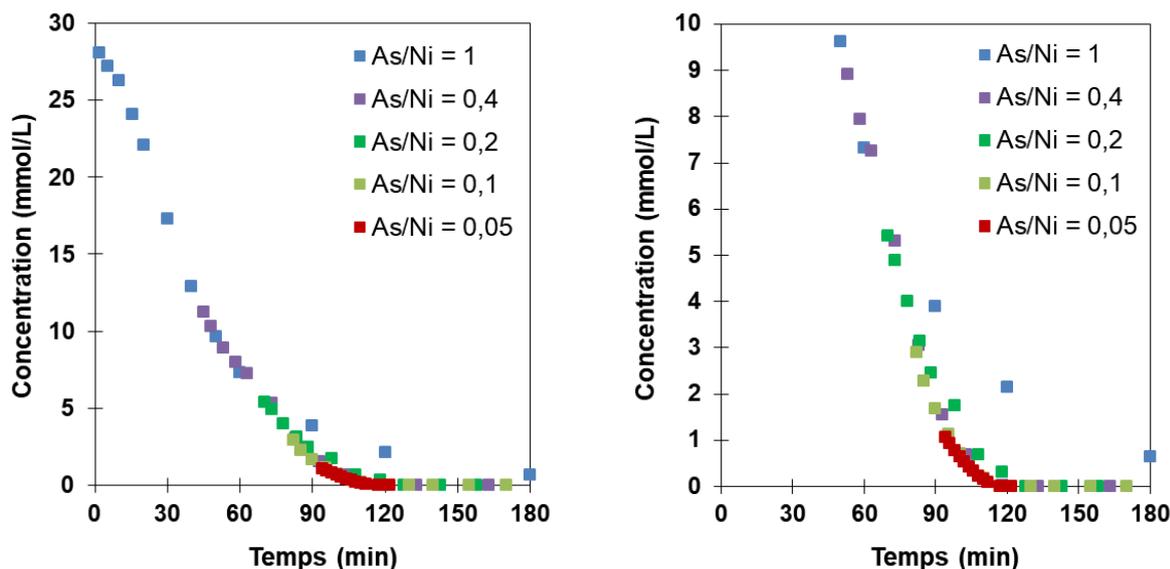


Figure 54 : Evolution de la concentration en triphénylarsine au cours du temps pour différentes concentrations initiales. ($V_{charge} = 250$ mL, $n_{Nickel} = 7,2$ mmol, $d_{grain} = 0,7$ mm, $T = 230$ °C)

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

On observe que les points se superposent et qu'un décrochement est visible à environ 90 min entre les données à $As/Ni = 1$ et les données avec un ratio molaire As/Ni plus faible.

Il a été vu précédemment qu'une mole d'arsenic fixée correspondait à une mole de soufre évacuée du solide. Donc plus la triphénylarsine est consommée, plus la masse de captation est usée. Dans les tests avec un ratio molaire As/Ni inférieur à 1, le taux de conversion maximum du solide est proportionnel à la quantité de triphénylarsine convertie, c'est-à-dire 40 % pour le ratio $As/Ni = 0,4$, 20 % pour le ratio $As/Ni = 0,2$ etc.

Si les points se superposent malgré la conversion progressive de la masse de captation, cela signifie que la vitesse de transformation du réactif n'est pas dépendante du taux de transformation du solide, au moins lorsque celui-ci est inférieur ou égal à 40 %. Cela indique également que jusqu'à 40 % de conversion, l'échange soufre/arsenic est très rapide et n'est pas l'étape limitante du mécanisme réactionnel.

Un autre type d'expérience a été réalisée pour investiguer l'effet du taux de conversion de la masse de captation sur sa réactivité. Un test a été effectué en injectant quatre fois une faible quantité de triphénylarsine toutes les 2 h (3 mmol, soit environ 1000 ppm d'arsenic dans 250 mL), sur 6 g de solide de référence (14 % m/m de nickel à l'état oxyde supporté sur alumine). Deux heures ont été attendues entre les injections afin de laisser le temps à toute la triphénylarsine de réagir.

La Figure 55 présente l'évolution de la conversion en triphénylarsine au cours du temps, ainsi que la conversion en phase active au nickel. Le calcul de la conversion en nickel est réalisé en se basant sur les résultats précédents, à savoir qu'une mole de triphénylarsine transformée correspond à une mole de phase active au nickel (NiO ou NiS confondus) consommée. Au bout des quatre injections, soit 8 h de test, environ 70 % de la phase active est transformée.

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

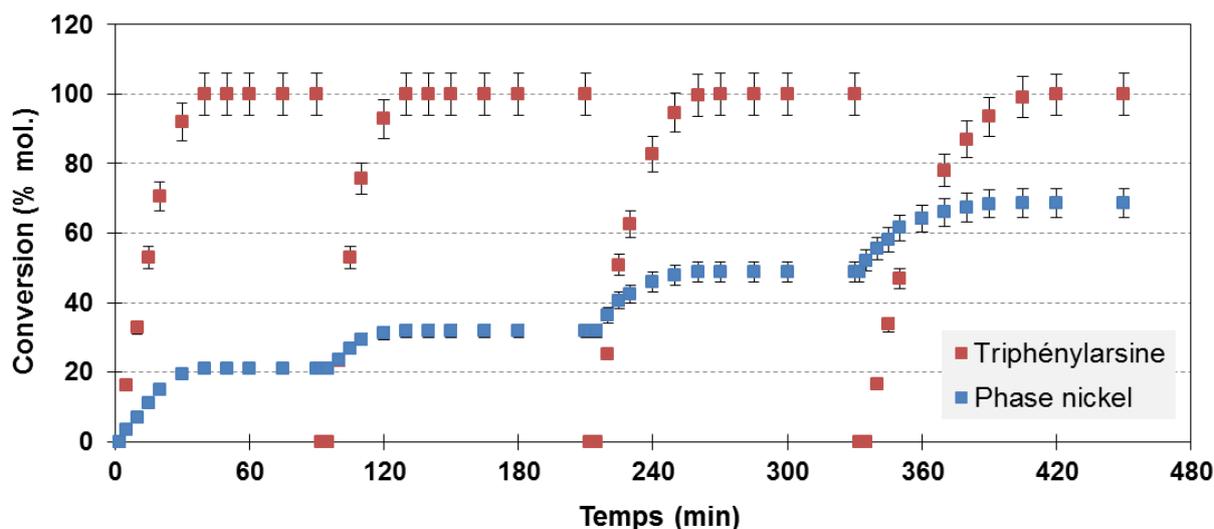


Figure 55 : Evolution de la conversion molaire en triphénylarsine et en phase active au nickel au cours du temps. ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $[\text{AsPh}_3]_0 = 12 \text{ mmol/L}$, $n_{\text{Nickel}} = 14,3 \text{ mmol}$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

La Figure 56 compare l'évolution de la conversion en triphénylarsine dans le milieu en superposant les courbes obtenues pour les 2 h suivant chaque injection. Pour les deux premiers cycles, la vitesse de conversion est identique. A la fin du 2^{ème} cycle, la phase active est convertie à environ 35 %, pourtant, lors du 3^{ème} cycle, la vitesse de conversion est quasiment identique à celle des deux premier cycles. Finalement, lors du 4^{ème} cycle, qui débute alors que la phase active est convertie à environ 50 %, une différence de vitesse de transformation du réactif est observée.

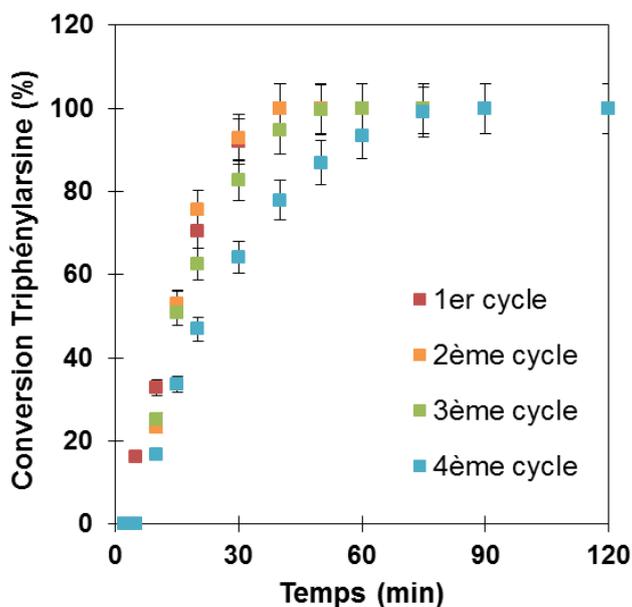


Figure 56 : Evolution de la conversion en triphénylarsine au cours du temps pour les quatre injections. ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $[\text{AsPh}_3]_0 = 12 \text{ mmol/L}$, $n_{\text{Nickel}} = 14,3 \text{ mmol}$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

Ces résultats sont en accord avec les tests précédents, c'est-à-dire qu'avant 40 % de conversion, la cinétique de la réaction ne dépend pas du taux de transformation du solide. Un test similaire mais avec suffisamment de cycles pour atteindre 100 % de conversion devrait permettre de mieux comprendre comment le taux de conversion affecte la vitesse de transformation de la triphénylarsine au cours du temps.

3.5. INFLUENCE DE LA NATURE DU LIGAND DANS LE COMPOSE ARSENIE

Dans les travaux réalisés précédemment, le réactif utilisé a toujours été la triphénylarsine. Ce composé a été sélectionné pour sa disponibilité dans le commerce, sa simplicité d'utilisation ainsi que sa stabilité vis-à-vis de l'oxydation. Cependant, une large variété de composés arséniés différents sont présents dans les essences de FCC et la triphénylarsine n'est pas représentative de l'ensemble. Des études menées en interne chez IFP Energies Nouvelles ont révélé que les composés organiques arséniés sont en réalité plutôt composés d'un atome d'arsenic relié à un mélange de ligands phényles, éthyles ou méthyles.

Comme la nature d'un ligand peut impacter très fortement la cinétique et la sélectivité d'une réaction, pour ces travaux de thèse, des tests ont été effectués en remplaçant la triphénylarsine par la triéthylarsine. Ces tests ont été réalisés en faisant réagir 3 g de solide (14 % m/m de nickel à l'état oxyde supporté sur alumine) avec un mélange de triphénylarsine ou de triéthylarsine dans le toluène à une concentration cible de 28,6 mmol/L (2500 ppm massique en arsenic). Le ratio molaire As/Ni dans le système réactionnel est alors de 1. La Figure 57 présente les résultats obtenus.

Bien que les charges initiales aient été préparées de façon à obtenir une concentration en arsenic de 28,6 mmol/L, la concentration initiale pour la charge à base de triéthylarsine est généralement supérieure d'environ 20 % dans tous les tests où elle est utilisée. Une hypothèse est que la charge est préparée en boîte à gants et que la quantité de triéthylarsine à utiliser est prélevée par mesure de volume et non de masse du réactif (la boîte à gants n'étant pas équipée d'une balance de précision), ce qui rendrait la mesure moins précise et donc l'erreur sur la concentration plus importante.

La température d'ébullition de la triéthylarsine étant de 140 °C, il est possible qu'une partie du réactif soit présent dans le réacteur dans la phase gazeuse plutôt que liquide, mais ce

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

phénomène devrait faire diminuer la concentration en réactif mesurée dans la charge, et non l'augmenter.

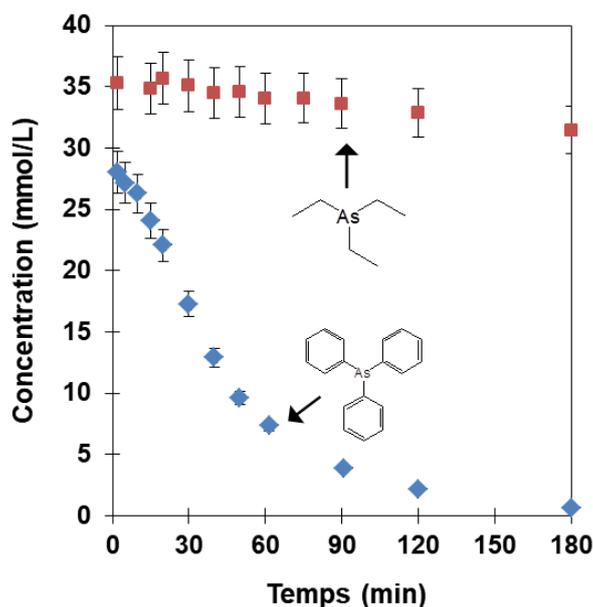


Figure 57 : Evolution de la concentration en triphénylarsine (bleu) et en triéthylarsine (rouge) au cours du temps ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $n_{\text{Nickel}} = 7,2 \text{ mmol}$, $r_{\text{molaire As/Ni}} = 1$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

A $230 \text{ }^{\circ}\text{C}$, la triéthylarsine est très peu transformée : seulement 10 % de la quantité initiale est convertie après 3 h. La vitesse initiale de transformation de la triphénylarsine est de $0,42 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$, soit environ 20 fois plus grande que pour la triéthylarsine ($\approx 0,02 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$).

Un essai a été réalisé en augmentant la température au maximum des capacités du montage expérimental, afin de voir s'il était possible d'atteindre la même conversion que pour la triphénylarsine. La Figure 58 présente les résultats obtenus.

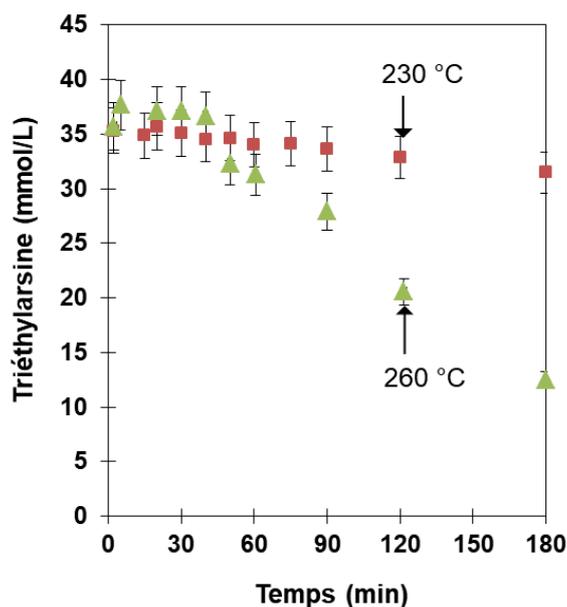


Figure 58 : Evolution de la concentration en triéthylarsine au cours du temps à 230 °C (rouge) et à 260 °C (vert) ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $n_{\text{Nickel}} = 7,2 \text{ mmol}$, $r_{\text{molaire As/Ni}} = 1$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$)

A 260 °C, la triéthylarsine est convertie à 65 % après 180 min, c'est-à-dire toujours 35 % de moins que pour la triphénylarsine, malgré 30 °C de plus.

Ces résultats mettent en évidence l'impact très important de la nature du composé arsénié sur la cinétique de la réaction. Lorsque celle-ci est réalisée avec la triéthylarsine, il est possible de supposer que l'étape de rupture des liaisons Arsenic – Carbone est limitante par rapport aux étapes d'adsorption du réactif ou de diffusion de l'arsenic dans le réseau du nickel. Cette étape de rupture de liaison Arsenic – Carbone serait dans le cas de la triphénylarsine facilitée par la formation d'un intermédiaire phényle, stabilisé par résonance électronique, plus stable qu'un intermédiaire éthyle. Une des suites à donner à ces travaux pourrait être d'évaluer la réactivité de la triméthylarsine, probablement encore moins réactive que la triéthylarsine, des substituants méthyle sur l'arsenic étant très probables dans les composés arséniés présents dans une charge réelle.

4. ETABLISSEMENT D'UN MODELE CINETIQUE

Les parties précédentes de ce chapitre ont montré que la triphénylarsine peut réagir dans les conditions expérimentales testées avec le nickel à l'état sulfure, de même qu'avec l'oxyde de nickel, présent à hauteur de 20 % molaire dans la masse de captation qui a été synthétisée. De plus, lors de la réaction, le soufre présent initialement est échangé avec l'arsenic pour former la nickéline NiAs.

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

Dans cette partie, les deux modèles qui ont été élaborés à partir de ces observations et des données expérimentales récoltées au cours de la thèse sont présentés. Ils doivent permettre de mieux comprendre le mécanisme réactionnel ayant lieu.

La méthode d'Euler a été utilisée pour la résolution des équations différentielles et le calcul de l'évolution des concentrations modélisées de triphénylarsine au cours du temps. Plus de détails sur l'utilisation de cette méthode sont donnés en annexe.

4.1. MODELES SIMPLES D'ORDRE 0 ET 1

Dans un premier temps des modèles cinétiques simples d'ordre 0 et 1 en triphénylarsine ont été utilisés pour décrire les résultats obtenus.

Dans le cas d'un d'ordre 0, il est possible d'écrire :

$$\frac{d[AsPh_3]}{dt} = -\frac{dx}{dt} = k_0$$

Ce qui donne après intégration :

$$[AsPh_3]_t - [AsPh_3]_0 = -k_0 t$$

$$[AsPh_3]_t = -k_0 t + [AsPh_3]_0$$

Dans le cas d'un d'ordre 1, il est possible d'écrire :

$$\frac{d[AsPh_3]}{dt} = k_1 \times [AsPh_3]$$

Ce qui donne après intégration :

$$[AsPh_3]_t = [AsPh_3]_0 \times \exp(-k_1 \times t)$$

La Figure 59 présente la superposition de ces modèles et des résultats expérimentaux obtenus pour un ratio molaire initial As/Ni = 1.

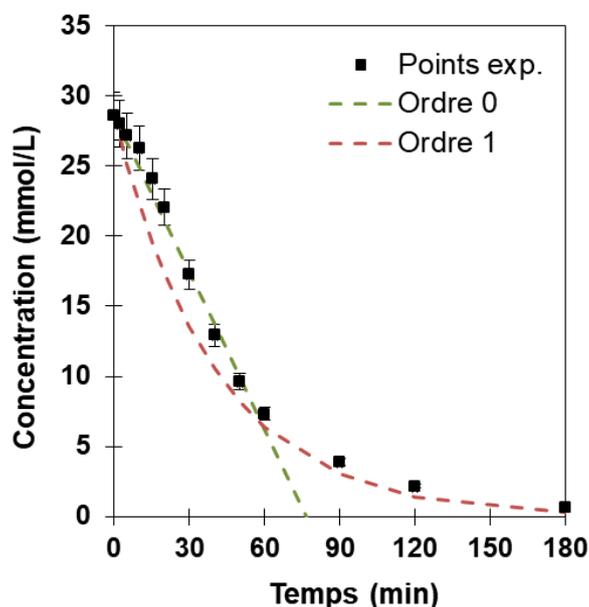


Figure 59 : Evolution de la concentration expérimentale et modélisée en triphénylarsine au cours du temps. ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $n_{\text{Nickel}} = 7,2 \text{ mmol}$, $\text{As/Ni} = 1$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

L'ordre 0 permet de décrire la première partie de la courbe mais n'est plus pertinent après 60 min. L'ordre 1 permet de décrire la fin de la courbe mais ne permet pas de décrire la zone linéaire en début de réaction. A partir de ces résultats il est possible de conclure que des modèles simples d'ordre 0 et 1 ne permettent pas de représenter nos résultats. Des modèles plus complexes doivent être développés.

4.2. MODELE D'ORDRE INTERMEDIAIRE

Pour ce modèle, la première hypothèse consiste à considérer que les étapes d'adsorption du réactif et de désorption des produits à la surface du solide sont très rapides devant l'étape limitante de la réaction. Elles ne sont alors pas prises en compte.

La seconde hypothèse consiste à regrouper les étapes successives d'hydrogénolyse des liaisons C – As en une étape globale de transformation de la triphénylarsine pour donner trois ligands phényles et un atome d'arsenic à la surface de la phase active, NiS ou NiO.

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE
LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION
AU NICKEL

Par simplification, les différents produits de réactions sont rassemblés sous la dénomination de « produits ». Les étapes de réaction entre la triphénylarsine et les phases active NiS et NiO peuvent alors s'écrire tel que :

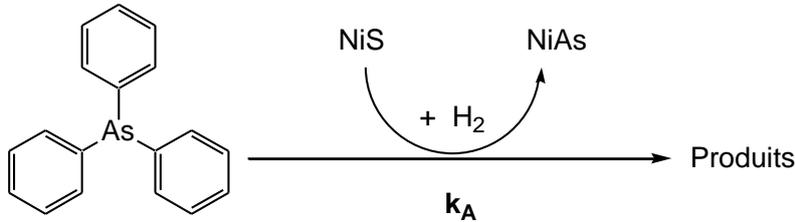


Figure 60 : Réaction A

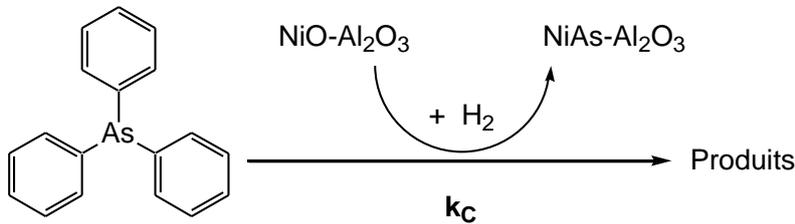


Figure 61 : Réaction C

L'équation générale de transformation de la triphénylarsine peut alors s'écrire :

$$\frac{d[AsPh_3]}{dt} = -k_A \times [AsPh_3]^a \times [NiS]^b \times [H_2]^c - k_C \times [AsPh_3]^d \times [NiO]^e \times [H_2]^f$$

Comme cela a été montré dans le chapitre II, dans nos conditions opératoires, l'hydrogène porte un ordre 0. L'équation devient :

$$\frac{d[AsPh_3]}{dt} = -k_A \times [AsPh_3]^a \times [NiS]^b - k_C \times [AsPh_3]^c \times [NiO]^d$$

En ce qui concerne la phase active NiS, il a été vu que l'étape d'échange entre le soufre et l'arsenic au sein du réseau est très rapide. On fait la simplification dans ce modèle que la quantité de soufre disponible à chaque instant est constante au cours du temps, c'est-à-dire que l'on ne tient pas compte de l'effet du taux de conversion du solide sur la cinétique. De plus, on fait l'hypothèse que la quantité de soufre à la surface des particules est

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE
LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION
AU NICKEL

proportionnelle à la dispersion de la phase active. Enfin, les termes correspondants à la phase NiS et la phase NiO sont pondérés par leurs fractions molaires initiales sur solide frais (ici 0,8 pour NiS et 0,2 pour NiO). On peut alors écrire :

$$\frac{d[AsPh_3]}{dt} = -0,8. k_A \times [AsPh_3]^a \times [NiS_{Surface}]_{t=0} - 0,2. k_C \times [AsPh_3]^c \times [NiO]^d$$

Concernant la contribution de la phase NiO, il est possible de rechercher l'ordre partiel en triphénylarsine ainsi que l'ordre en NiO en utilisant des points expérimentaux où seule la phase NiO réagit de façon à pouvoir écrire :

$$\frac{d[AsPh_3]}{dt} = -k_C \times [AsPh_3]^c \times [NiO]^d$$

Pour cela on utilise les données récoltées lors de l'essai avec uniquement l'oxyde de nickel. On note cependant que le solide utilisé ici est celui obtenu après l'étape de calcination, alors que dans le cas des autres essais avec le mélange NiO/NiS, le solide a subi l'étape de sulfuration et les particules de NiO restantes sont peut-être différentes.

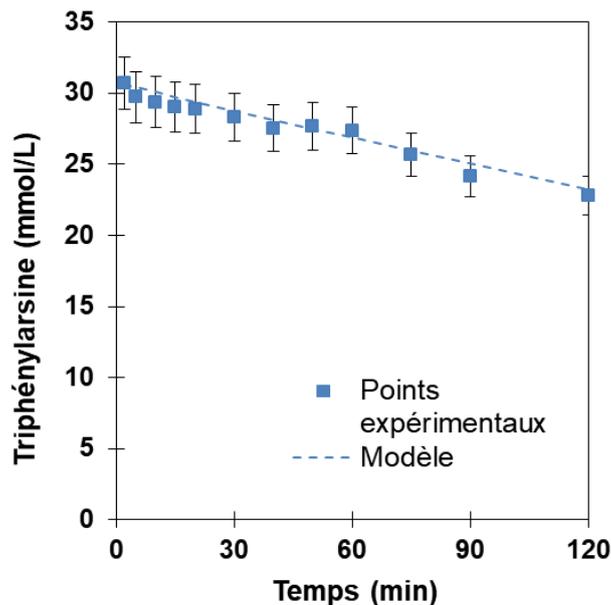


Figure 62 : Evolution de la concentration en triphénylarsine au cours du temps. Le trait pointillé correspond au modèle mathématique. ($V_{charge} = 250$ mL, $[AsPh_3]_0 = 28,6$ mmol/L, $n_{Nickel} = 7,2$ mmol, $d_{grain} = 0,7$ mm, $r_{molaire} As/Ni = 1$, $T = 230$ °C)

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

La solution mathématique retenue fait intervenir un ordre nul en NiO et un ordre de 0,5 en triphénylarsine avec une constante apparente $k_C = 2.10^{-4} \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}^{0,5} \cdot \text{s}^{-1}$. On peut écrire :

$$\frac{d[AsPh_3]}{dt} = -k_C \times [AsPh_3]^{0,5}$$

A partir de ces résultats, l'équation générale de la consommation de la triphénylarsine peut alors s'écrire :

$$\frac{d[AsPh_3]}{dt} = -0,8 \cdot k_A \times [AsPh_3]^{0,5} \times [S_{surface}]_{t=0} - 0,2 \cdot k_C \times [AsPh_3]^{0,5}$$

La recherche de k_A est réalisée en minimisant la somme des moindres carrés entre les points expérimentaux et les points obtenus par modélisation. La Figure 63 montre qu'une bonne corrélation est obtenue entre le modèle cinétique et les résultats expérimentaux pour le test réalisé avec un ratio molaire As/Ni de 1, c'est-à-dire en supposant la présence conjointe de NiO et de NiS. On trouve $k_A = 4.10^{-4} \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}^{0,5} \cdot \text{s}^{-1}$.

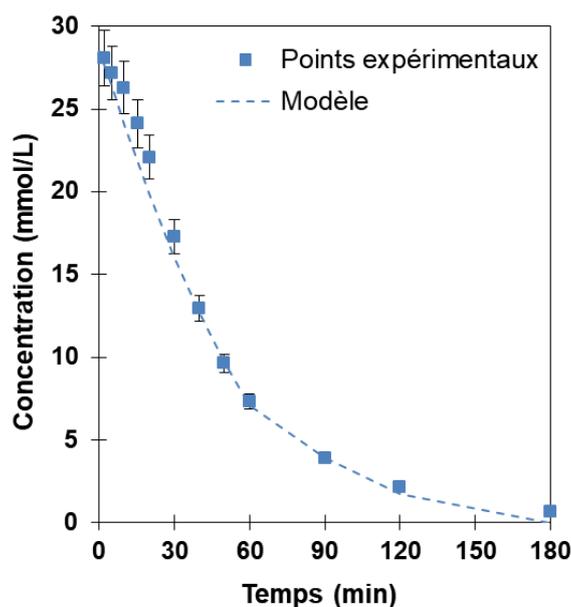


Figure 63 : Evolution de la concentration expérimentale et modélisée en triphénylarsine au cours du temps. ($V_{charge} = 250 \text{ mL}$, $n_{Nickel} = 7,2 \text{ mmol}$, $d_{grain} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

Comme la phase active NiO n'est présente qu'à hauteur de 20 % molaire dans la masse de captation, il est possible que son activité ne soit visible que pour des concentrations initiales très élevées en triphénylarsine en raison de la réactivité élevée de la phase NiS, et qu'elle soit quasi nulle pour des plus faibles concentrations, notamment lorsque le rapport As/Ni est inférieur à 1. Dans ces cas-là, on écrit alors :

$$\frac{d[AsPh_3]}{dt} = -k_A \times [AsPh_3]^a \times [S_{surface}]_{t=0}$$

La Figure 64 montre qu'une bonne corrélation est obtenue là aussi entre les points expérimentaux et le modèle mathématique. La contribution du NiO n'est pas nécessaire pour modéliser la variation de la concentration en triphénylarsine lorsque la concentration de cette dernière est suffisamment faible dans le milieu.

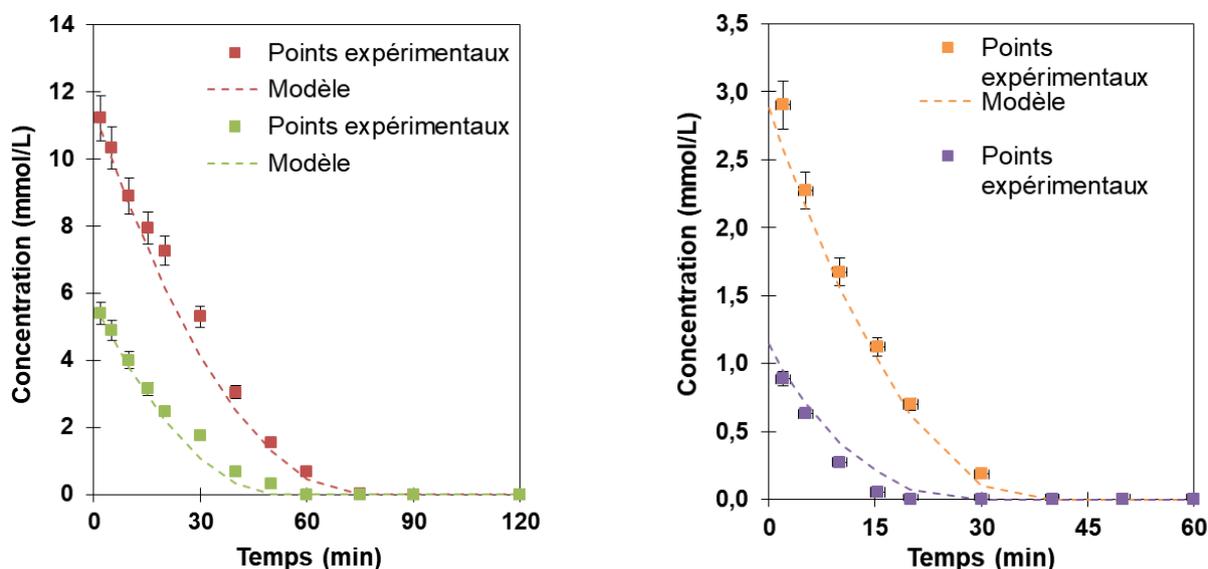


Figure 64 : Evolution de la concentration expérimentale et modélisée (pointillés) en triphénylarsine au cours du temps pour des tests réalisés avec un ratio As/Ni < 1. ($V_{charge} = 250$ mL, $n_{Nickel} = 7,2$ mmol, $d_{grain} = 0,7$ mm, $T = 230$ °C)

Finalement, le modèle développé ici permet de décrire notre système avec un ordre global de 0,5. Ce modèle permet de prendre en compte la phase NiO et la phase NiS pour des ratios molaires As/Ni supérieurs ou égal à 1, et uniquement la phase NiS pour des ratios molaires As/Ni inférieurs à 1.

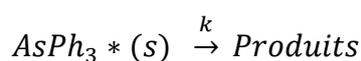
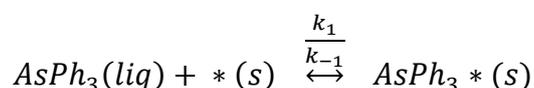
4.3. MODELE DE REACTIVITE DE SURFACE

Il est possible d'envisager de décrire la cinétique des réactions en considérant que celles-ci ont lieu à l'interface entre la surface du solide et le liquide environnant contenant la triphénylarsine dissoute. Ce modèle suppose le mécanisme suivant :

- Equilibre d'adsorption de la molécule arséniée sur un site actif à la surface du solide, décrite par un modèle de type Langmuir
- Réaction chimique de décomposition de la molécule arséniée adsorbée sur la surface avec le sulfure de Nickel, conduisant à l'hydrogénolyse successive des trois liaisons C – As.

Les étapes successives d'hydrogénolyse des liaisons C – As sont regroupées en une seule étape globale de transformation de la triphénylarsine pour donner trois ligands phényles et un atome d'arsenic à la surface de la phase active. Par simplification, les différents produits de réactions sont rassemblés sous la dénomination de « produits ».

Les deux réactions peuvent alors s'écrire tel que :



Avec,

- $AsPh_3(liq)$: triphénylarsine en phase liquide
- $* (s)$: site actif de la masse de captation
- $AsPh_3 * (s)$: triphénylarsine adsorbée sur un site actif du solide
- k_1 et k_{-1} : constantes apparente de vitesse d'adsorption et de désorption
- k : constante apparente globale de vitesse de réaction d'hydrogénolyse

On obtient alors la loi de vitesse :

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE
LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION
AU NICKEL

$$\frac{d[AsPh_3]}{dt} = -k \times [AsPh_3^*]$$

Le taux de recouvrement θ de la surface de la phase active peut être défini tel que :

$$\theta = \frac{[AsPh_3^*]}{S_T}$$

Avec :

- θ : taux de recouvrement de la surface de la phase active
- S_T : nombre total de sites actifs sur la surface de la phase active

On obtient :

$$\frac{d[AsPh_3]}{dt} = -k \times \theta \times S_T$$

On fait l'hypothèse de l'approximation de l'état quasi-stationnaire pour l'espèce intermédiaire $[AsPh_3^*]$, à savoir que sa concentration est constante au cours du temps.

$$\frac{d[AsPh_3^*]}{dt} = 0 = k_1 \times [AsPh_3] \times (1 - \theta)S_T - k_{-1} \times [AsPh_3^*] - k \times [AsPh_3^*]$$

Le taux de recouvrement s'exprime alors tel que :

$$\theta = \frac{k_1[AsPh_3]}{k_1[AsPh_3] + k_{-1} + k}$$

L'équation de la loi de vitesse peut finalement s'écrire :

$$\frac{d[AsPh_3]}{dt} = -\frac{kk_1[AsPh_3]S_T}{k_1[AsPh_3] + k_{-1} + k}$$

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE
LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION
AU NICKEL

$$\frac{d[AsPh_3]}{dt} = -kS_T \frac{K[AsPh_3]}{1 + K[AsPh_3]} \quad \text{avec} \quad K = \frac{k_1}{k_{-1} + k}$$

Pour la suite, on considère l'équation de vitesse sous la forme simplifiée suivante :

$$\frac{d[AsPh_3]}{dt} = -\frac{K_1[AsPh_3]}{1 + K_2[AsPh_3]}$$

Avec :

$$K_1 = kS_T K = kS_T \frac{k_1}{k_{-1} + k} \quad K_2 = K = \frac{k_1}{k_{-1} + k}$$

A forte concentration en triphénylarsine (en début de réaction), $K_2 \cdot [AsPh_3]$ est très largement supérieur à 1, on obtient alors une loi d'ordre zéro de type $r = K_1/K_2$.

A faible concentration en triphénylarsine (en fin de réaction), $K_2 \cdot [AsPh_3]$ est inférieur à 1, on obtient alors une loi de premier ordre de type $r = K_1 \cdot [AsPh_3]$. L'ordre de la réaction décrit par ce modèle passe donc de 0 à 1, ce qui appuie le modèle précédent où l'ordre apparent déterminé est de 0,5, soit la moyenne entre les deux régimes.

La recherche de K_1 et K_2 est réalisée en minimisant la somme des moindres carrés entre les points expérimentaux et les points obtenus par modélisation.

Comme le montrent la Figure 65 et la Figure 66, une bonne adéquation est obtenue entre les résultats expérimentaux et le tracé mathématique.

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

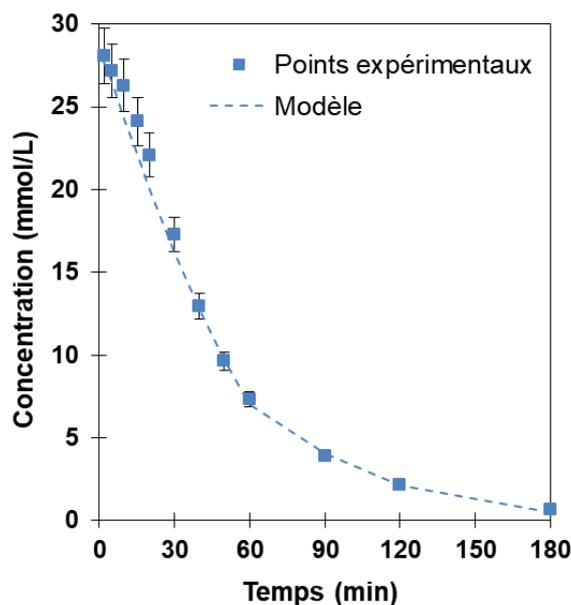


Figure 65 : Evolution de la concentration expérimentale et modélisée en triphénylarsine au cours du temps. ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $n_{\text{Nickel}} = 7,2 \text{ mmol}$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

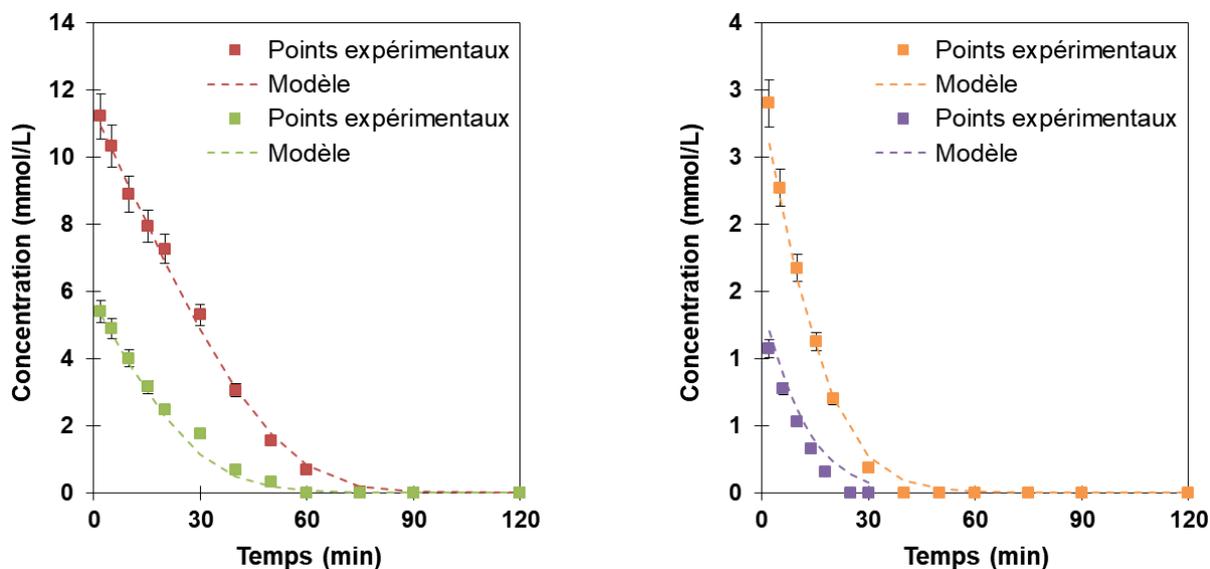


Figure 66 : Evolution de la concentration expérimentale et modélisée (pointillés) en triphénylarsine au cours du temps pour des tests réalisés avec un ratio $\text{As/Ni} < 1$. ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $n_{\text{Nickel}} = 7,2 \text{ mmol}$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

Les valeurs des constantes apparentes K_1 et K_2 optimales pour chaque essai sont regroupées dans le tableau suivant :

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE
LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION
AU NICKEL

Tableau 28 : Constantes de vitesses apparentes du modèle de réactivité de surface

Ratio molaire As/Ni	K_1 (s ⁻¹)	K_2 (L.mmol ⁻¹)	$K_0 = K_1/K_2$ (mmol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
1	0,0004	0,007	0,05
0,4	0,003	0,7	0,004
0,2	0,002	0,5	0,004
0,1	0,003	0,9	0,003
0,05	0,003	0,8	0,004

Les résultats indiquent que le modèle permet d'obtenir un jeu de constantes communes pour les tests réalisés avec un ratio molaire As/Ni inférieur à 1. En revanche lorsque celui-ci est de 1, les constantes apparentes sont environ dix fois plus petites. Cette différence suggère une différence de mécanisme lorsque la concentration dans la charge est très élevée. Cela pourrait être relié à la présence de NiO comme cela a été vu dans le modèle précédent.

Une fois les constantes pour les ratios molaires As/Ni inférieurs à 1 déterminées, l'évolution de la vitesse de consommation de la triphénylarsine en fonction de sa concentration peut être tracée. La Figure 67 permet de visualiser le résultat obtenu.

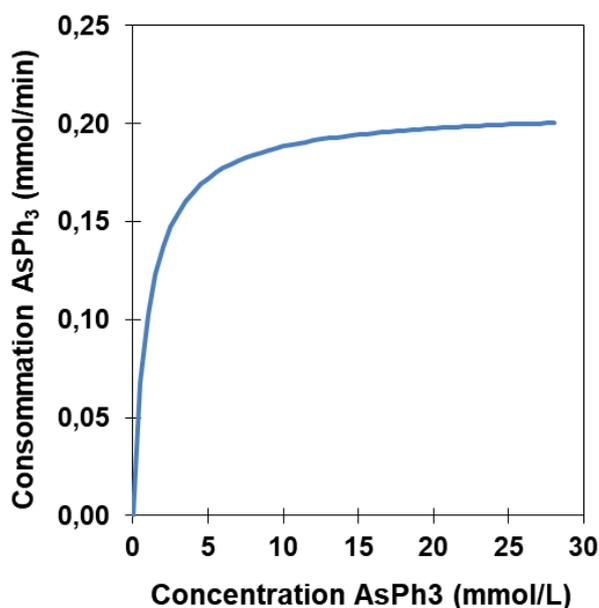


Figure 67 : Evolution de la vitesse de consommation de la triphénylarsine en fonction de sa concentration dans le réacteur

Deux régimes apparaissent. Lorsque concentration est très faible, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration, c'est donc un régime d'ordre 0. Un régime intermédiaire est visible entre environ 1 et 10 mmol/L. Au-delà, un plateau est atteint et la vitesse de réaction ne dépend pas de la concentration, c'est un régime d'ordre 0.

Dans le cas d'une application industrielle où la concentration en arsenic est très faible, on suppose alors que la vitesse de captation suit un ordre 1.

4.4. DETERMINATION DES ENERGIES D'ACTIVATION

La loi d'Arrhénius permet d'étudier l'influence de la température sur la cinétique d'une réaction. En effectuant plusieurs tests à différentes températures, elle permet de remonter à la valeur d'énergie d'activation d'une réaction.

$$k = A \times \exp\left(-\frac{Ea}{R \times T}\right)$$

Avec,

- k : coefficient de vitesse de la réaction
- A : facteur préexponentiel
- R : constante des gaz parfaits (= 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)
- T : température (K)

Afin de parvenir à la valeur de l'énergie d'activation, l'équation d'Arrhénius est transformé en prenant le logarithme de chaque membre.

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R \times T}$$

Si la réaction obéit à la relation d'Arrhénius, les points obtenus en portant ln k en fonction de 1/T pour chaque expérience doivent s'aligner sur une droite de pente - Ea/R et d'ordonnée à l'origine ln A.

Trois tests ont été réalisés à 220, 230 et 250 °C, puis les deux modèles présentés plus tôt ont permis de déterminer des valeurs de constantes apparentes de vitesse de réaction pour chaque essai.

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

Seule la constante apparente k_A est prise en compte pour le modèle d'ordre 0,5 car les essais ont été réalisés avec une concentration initiale en triphénylarsine de façon à avoir un ratio molaire As/Ni = 0,2 et donc dans la gamme où ce modèle ne prend en compte que la phase active NiS.

Dans le cas du modèle de réactivité de surface, c'est la constante de vitesse apparente k de transformation de la triphénylarsine en produits qui est déterminée.

Tableau 29 : Constantes de vitesse apparentes pour les deux modèles cinétiques à différentes températures

Température (°C)	k_A (mmol.L ⁻¹) ^{0,5} .s ⁻¹	k (s ⁻¹)
220	3.10^{-4}	6.10^{-4}
230	4.10^{-4}	1.10^{-3}
250	1.10^{-3}	4.10^{-3}

Après calcul, les valeurs d'énergies d'activation suivantes sont obtenues :

- 88 kJ.mol⁻¹ pour le modèle avec prise en compte des phases NiS et NiO
- 138 kJ.mol⁻¹ pour le modèle de réactivité de surface

Bien qu'un écart de 36 % soit constaté entre les valeurs obtenues par les deux modèles, celles-ci restent du même ordre de grandeur. En comparaison, en 2001, l'équipe de Ryndin et al. proposait une valeur de 96 kJ.mol⁻¹ pour la transformation de la triphénylarsine sur le nickel réduit Ni⁰.

4.4.1. CONCLUSION

Deux modèles mathématiques pour décrire la réaction de désarsénification de la triphénylarsine sont proposés en accord avec les observations faites préalablement. Les deux font intervenir deux réactions de transformation directe du réactif arsénié en produits, ainsi qu'une réaction d'échange entre les atomes de soufre et d'arsenic.

Le premier modèle met en évidence le fait que la transformation de la triphénylarsine sur une phase sulfure est plus rapide que sur une phase oxyde, la constante apparente de vitesse k_A étant toujours supérieure à la constante apparente k_C . Dans le cas particulier de cette étude, les deux phases NiS et NiO coexistent sur le support alumine, ce modèle permet de traduire le

changement de vitesse limitante au cours du temps. Il correspondrait au moment où la concentration en AsPh_3 à la surface devient très faible devant la quantité de sites disponibles.

Le second modèle propose une approche plus générale et permet de modéliser l'appauvrissement en phase active au cours du temps, et donc le passage d'un ordre 0 à un ordre 1 en fin de réaction.

La bonne cohérence entre les modèles mathématiques et les données expérimentales suggère que l'étape limitante est plutôt liée aux étapes d'hydrogénolyse des liaisons C – As puisque pour les deux modèles, c'est cette étape qui est déterminée comme limitante de la réaction (à forte concentration pour le modèle de réactivité de surface). En fin de réaction, trois mécanismes probables sont susceptibles d'être impliqués dans la cinétique de la réaction mais peuvent difficilement être décorrélés : la raréfaction de sites NiS à la surface de la phase active, la raréfaction de réactif AsPh_3 dans le milieu et l'épaississement d'une couche mixte Ni/As/S.

5. CONCLUSION DU CHAPITRE III

Ce chapitre a permis de présenter les résultats obtenus lors de l'étude de la réactivité de la triphénylarsine avec une masse de captation au nickel.

Dans la première partie, il a été vu par analyse qu'après l'étape de sulfo-réduction le solide présente un rapport molaire S/Ni d'environ 0,8. Ce rapport suggère qu'une partie de l'oxyde de nickel présent initialement n'est pas transformé lors de l'étape d'activation et que la phase NiS coexiste avec environ 20 % de NiO sous la forme de très petites particules de quelques nanomètres. La taille des cristallites de NiS a été estimée par analyse DRX à environ 9 nm.

Dans la seconde partie de ce chapitre dédiée à l'étude expérimentale de la réactivité de la triphénylarsine avec le nickel, il a été montré que les produits principaux de transformation de la triphénylarsine sur le NiS sont le benzène, le thiophénol, le diphénylsulfure et le sulfure d'hydrogène. Les résultats montrent que la sélectivité en benzène et thiophénol est identique en fonction de l'avancement de la réaction peu importe la concentration initiale en triphénylarsine, et donc le ratio molaire As/Ni. Concernant le diphénylsulfure, sa sélectivité augmente légèrement lorsque la concentration initiale en réactif augmente. Cette différence s'expliquerait par la formation d'un intermédiaire réactionnel qui serait ensuite transformé pour donner le diphénylsulfure.

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

En termes de réactions, on suggère que la triphénylarsine réagisse avec le nickel sulfuré et l'hydrogène pour donner du benzène et du sulfure d'hydrogène ou bien du benzène et du thiophénol ou encore du diphenyldisulfure et du benzène. Ces trois réactions intervenant simultanément. La même réaction de dégradation de la triphénylarsine aurait lieu avec de l'oxyde de nickel mais ici elle réagirait pour donner uniquement du benzène et de l'eau. Dans tous les cas, après la rupture des liaisons C – As, l'atome d'arsenic disponible à la surface migrerait dans le réseau du nickel. L'analyse EDX des solides en fin de test a révélé que le soufre et l'arsenic sont échangés au cours de la réaction avec rapport molaire 1:1, et ce résultat a été appuyé par l'observation d'une seule phase mixte NiAs par DRX. On note que lorsque la triphénylarsine réagit en étant en large excès devant le nickel sulfuré, une légère sur stoechiométrie de réaction est observée, suggérant que la phase NiAs peut décomposer la triphénylarsine par voie catalytique et/ou par bien la formation d'un composé de type NiAs₂.

L'étude de la différence de réactivité entre le nickel à l'état sulfure, oxyde ou bien à l'état réduit a montré que cette dernière phase était la plus efficace pour dégrader la triphénylarsine, et suivait une loi de vitesse de premier ordre. L'oxyde de nickel possède également une activité en désarsénification mais celle-ci est 60 % plus lente que pour NiS ou Ni⁰, et suit une loi d'ordre zéro.

Le taux de transformation de la phase active au cours du temps a été investigué, et les résultats ont montré que pour jusqu'à environ 40 % de conversion, la vitesse de transformation de la triphénylarsine n'était pas limitée par sa concentration dans le milieu. Cette observation suggère que l'étape d'échange entre l'atome d'arsenic seul à la surface après les ruptures de liaisons C – As et les atomes de soufre du réseau du nickel se fait très rapidement.

Enfin, une courte étude a permis de mettre en évidence l'impact fort de la nature des ligands du composé arsénié sur la cinétique de la réaction. En effet une forte différence de réactivité est observé pour des composés arséniés avec des ligands phényles ou éthyles, suggérant que l'étape de rupture des liaisons arsenic – carbone est limitante par rapport aux étapes d'adsorption du réactif ou de diffusion de l'arsenic dans le réseau du nickel. Cette étape serait

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTIVITE DE LA TRIPHENYLARSINE AVEC UNE MASSE DE CAPTATION AU NICKEL

dans le cas de la triphénylarsine facilitée par la formation d'un intermédiaire phényle, et à l'inverse moins facilité par des ligands éthyles, expliquant la différence forte de réactivité.

Finally, dans la dernière partie de ce chapitre, deux modèles cinétiques ont été proposés pour interpréter les résultats obtenus et investiguer une mécanique réactionnelle. Le premier modèle fait intervenir une prise en compte spécifique de chaque phase NiS et NiO, en considérant que cette dernière n'est pas transformée lorsque le ratio As/Ni est inférieur à 1. Le second modèle fait intervenir une étape générale de transformation de la triphénylarsine sur une phase active unique et intègre en plus une étape d'adsorption du réactif sur la surface du solide. Ces modèles montrent que l'ordre global de la réaction est de 0,5, avec probablement un changement d'un ordre 0 à un ordre 1.

**CHAPITRE IV : INFLUENCE DE
DIFFERENTS PARAMETRES
OPERATOIRES SUR LA CAPTATION DE
L'ARSENIC**

CHAPITRE IV : INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES OPERATOIRES SUR LA CAPTATION DE L'ARSENIC

1. Introduction	155
2. Influence des paramètres liés à la synthèse de la masse de captation	155
2.1. Influence de la teneur en nickel sur la masse de captation	156
2.2. Influence du support.....	160
3. Réactivité de charges complexes.....	165
3.1. Réactivité du 3-méthylthiophène seul	166
3.2. Réactivité d'un mélange arsenic / soufre	168
3.2.1. Impact de la présence de soufre	168
3.2.2. Influence du ratio S/As	171
3.3. Réactivité d'une charge complexe : arsenic, soufre, oléfine	172
3.3.1. Effet du soufre et de l'oléfine sur la désarsénification.....	173
3.3.2. Effet de la triphénylarsine sur le soufre et l'oléfine	174
4. Association d'un catalyseur à une masse de captation.....	175
4.1. Mise en évidence de l'empoisonnement des catalyseurs d'HDS.....	175
4.2. Efficacité de l'association entre un catalyseur et une masse de captation	178
5. Conclusion du chapitre IV.....	180

1. INTRODUCTION

Jusqu'ici, les travaux réalisés ont systématiquement été effectués en utilisant la même masse de captation à base de nickel (sous forme réduit, oxyde ou sulfure), synthétisée au laboratoire, ainsi que le même composé arsénié, la triphénylarsine. Un certain nombre de paramètres opératoires liés à la synthèse de la masse de captation ainsi que la nature de la charge à traiter sont cependant susceptibles d'influencer la captation de l'arsenic. L'objectif de ce chapitre est donc de présenter l'étude de plusieurs de ces paramètres, afin de mieux comprendre lesquels sont critiques dans l'élaboration et l'utilisation des masses de captation au nickel.

La première partie de ce chapitre est dédiée à l'étude des paramètres de synthèse de la masse de captation, tel que l'influence du support utilisé et la teneur en métal. Dans la seconde partie, l'impact de la présence de soufre et d'oléfine sur l'efficacité de la masse de captation est étudié. Finalement, dans une troisième partie, les effets de compétition entre les réactions d'hydrodésulfuration et de désarsénification lorsque la masse de captation est placée à proximité du catalyseur sont discutés.

2. INFLUENCE DES PARAMETRES LIES A LA SYNTHESE DE LA MASSE DE CAPTATION

Dans les travaux décrits précédemment, les solides utilisés pour la captation de l'arsenic ont été synthétisés en imprégnant une alumine mésoporeuse fournie avec une solution de nitrate de nickel. Cette alumine présente une surface spécifique de $270 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ainsi qu'un volume mésoporeux de $0,75 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. L'hypothèse a été faite qu'en réduisant la surface spécifique du support aluminique avant l'étape d'imprégnation, les particules d'oxyde de nickel formées seraient plus grosses et donc que la surface de nickel accessible serait plus faible (en supposant que plus les particules sont grosses, plus la dispersion diminue). Une étude similaire a été réalisée par Ryndin et al. sur des solides contenant du nickel sous forme réduite. Cette équipe a montré que la dispersion de la phase active à la surface du solide n'a pas d'influence sur la nature des phases formées après réaction, mais que la vitesse de transformation de la triphénylarsine augmente avec la dispersion.

2.1. INFLUENCE DE LA TENEUR EN NICKEL SUR LA MASSE DE CAPTATION

Dans les travaux décrits précédemment, la masse de captation utilisée a été synthétisée de façon à obtenir une teneur de 14 % massique de nickel sur l'alumine après l'étape de calcination (c'est-à-dire à l'état d'oxyde). Dans cette partie, l'influence de la teneur en nickel a été étudiée en synthétisant puis en comparant l'activité de solides avec une teneur en nickel variable.

Deux nouvelles masses de captation ont été préparées en suivant le protocole établi au chapitre II et en adaptant la quantité initiale de précurseur de nickel de façon à obtenir une teneur de nickel différente.

Les solides obtenus ont été analysés après l'étape de calcination par fluorescence X afin de connaître leur teneur finale en nickel, puis in-situ pendant l'étape de sulfo-réduction par DRX, ainsi qu'en analyse élémentaire afin de déterminer le rapport soufre/nickel sur chacun.

Tableau 30 : Caractérisation des masses de captation après calcination et sulfo-réduction

Solide	Teneur en nickel (% m/m)	Taille des cristallites (Å)		Rapport molaire S/Ni
		Après calcination (phase NiO)	Après sulfo- réduction (phase NiS)	
A-101	(14 - référence)	45 ± 5	90 ± 9	0,8
A-111	26	50 ± 5	95 ± 9	0,8
A-121	7	non détecté	70 ± 7	0,7

Les résultats des analyses indiquent qu'une augmentation de la teneur en nickel sur le solide final entraîne une légère augmentation de la taille des particules de la phase active. Le rapport molaire soufre/nickel montre que le taux de sulfuration des masses de captation est identique quelle que soit la taille des particules de la phase active ou la teneur en nickel. Ici encore, comme ce taux est identique pour le solide de référence et les solides à plus forte teneur en nickel, il est possible de supposer que ceux-ci sont constitués d'un mélange de phases NiS et NiO (avec des particules d'oxyde de nickel de très petite taille).

La réactivité des masses de captation avec différentes teneurs en nickel a été évaluée et comparée à celle du solide de référence lors de plusieurs essais. Ces tests ont été réalisés en

faisant réagir 250 mL d'une charge à 28,6 mmol/L en triphénylarsine et en adaptant la masse de solide telle que le ratio molaire As/Ni dans le système réactionnel soit de 1.

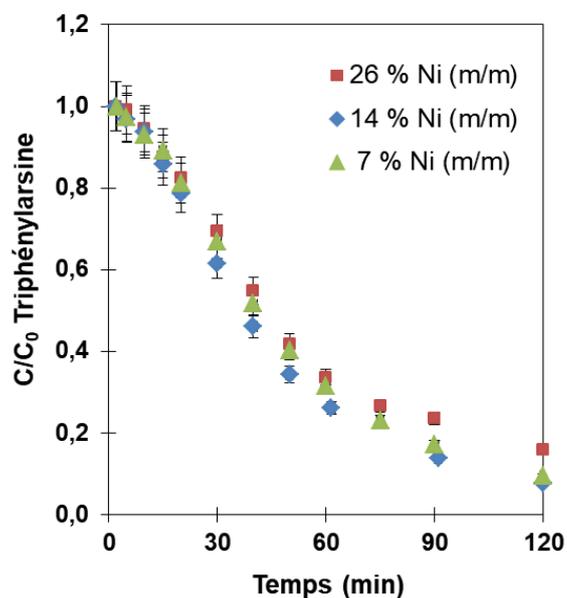


Figure 68 : Evolution de la concentration relative en triphénylarsine au cours du temps ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $[\text{AsPh}_3]_0 = 28,6 \text{ mmol/L}$, $r_{\text{molaire As/Ni}} = 1$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

La Figure 68 présente les résultats obtenus lors des différents tests. Au début de la réaction, la triphénylarsine est transformée par les trois masses de captation de façon identique. Cependant, à partir d'environ 60 min, une rupture de pente est observée, et celle-ci est plus prononcée pour le solide avec la plus forte teneur en nickel. Les résultats obtenus sont cependant très proches et il est acceptable d'affirmer que la teneur en nickel dans la masse de captation n'a pas d'influence marquée sur la cinétique de la réaction, au moins jusqu'à une valeur de 26 % massique. Etant donné la concentration initiale en triphénylarsine très élevée, il est possible que la vitesse de la réaction soit dans le régime saturé, comme cela a été vu dans le chapitre précédent au niveau du modèle de réactivité de surface. Il semblerait par contre qu'après 2 h de réactions de légères variations soient observées. Des tests à plus faible concentration initiale en triphénylarsine pourraient servir à confirmer cette hypothèse.

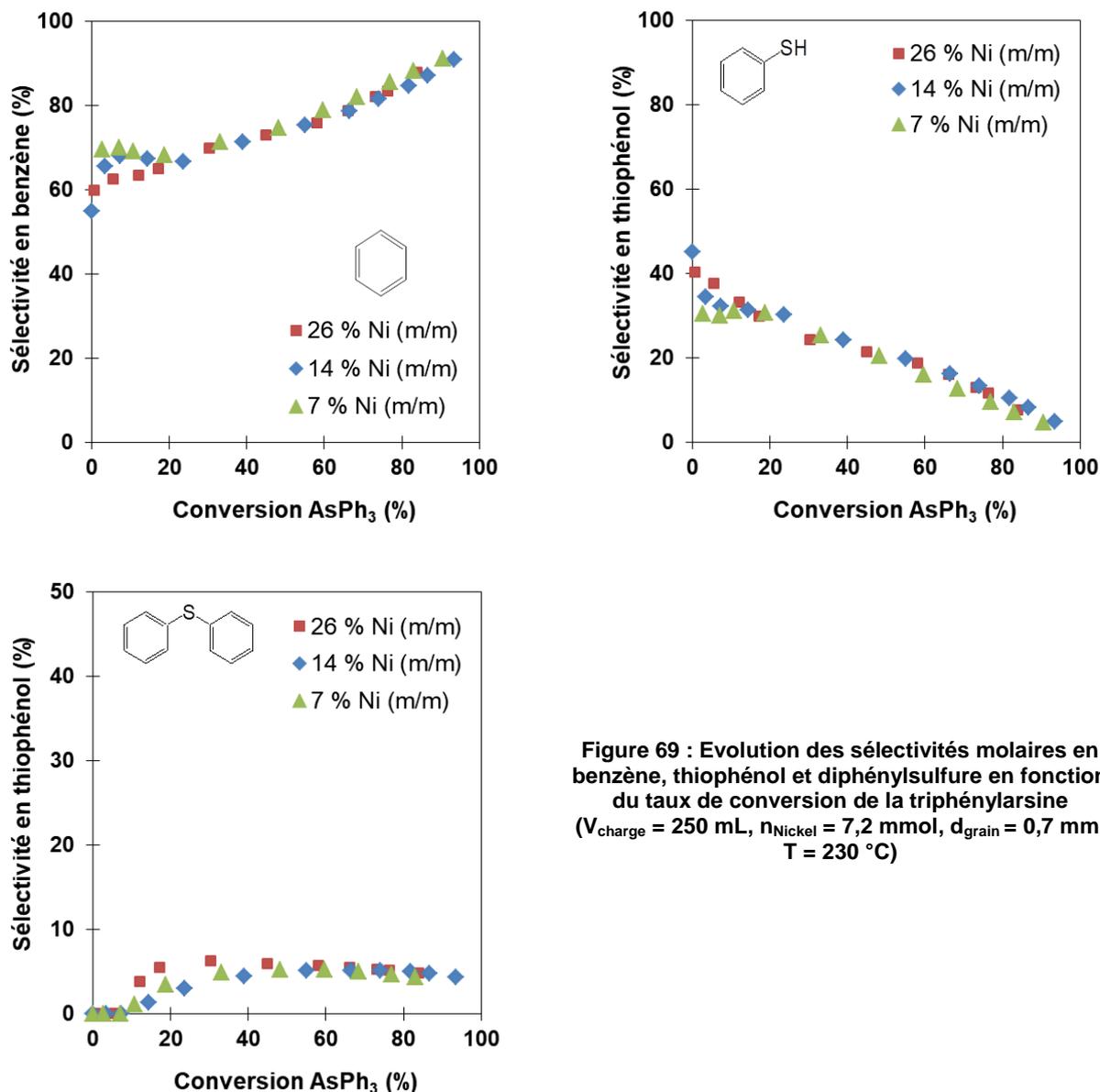


Figure 69 : Evolution des sélectivités molaires en benzène, thiophénol et diphenylsulfure en fonction du taux de conversion de la triphénylarsine ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $n_{\text{Nickel}} = 7,2 \text{ mmol}$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

Concernant les sélectivités en chacun des produits en fonction du taux de conversion de la triphénylarsine, celles-ci sont identiques peu importe la teneur en nickel sur la masse de captation.

A partir des tailles de particules mesurées pour chacun des solides, il est possible de calculer un rapport de la valeur de dispersion de la phase active des solides à 7 ou 26 % massique en nickel par rapport au solide à 14 % massique en nickel. Le coefficient obtenu est ensuite intégré dans le modèle développé lors du chapitre III qui fait intervenir la concentration en NiS à la surface en fonction de sa dispersion. Le rapport molaire S/Ni déterminé par analyse

est également intégré dans le modèle pour déterminer la quantité de soufre disponible en début de réaction. La Figure 70 présente les résultats obtenus.

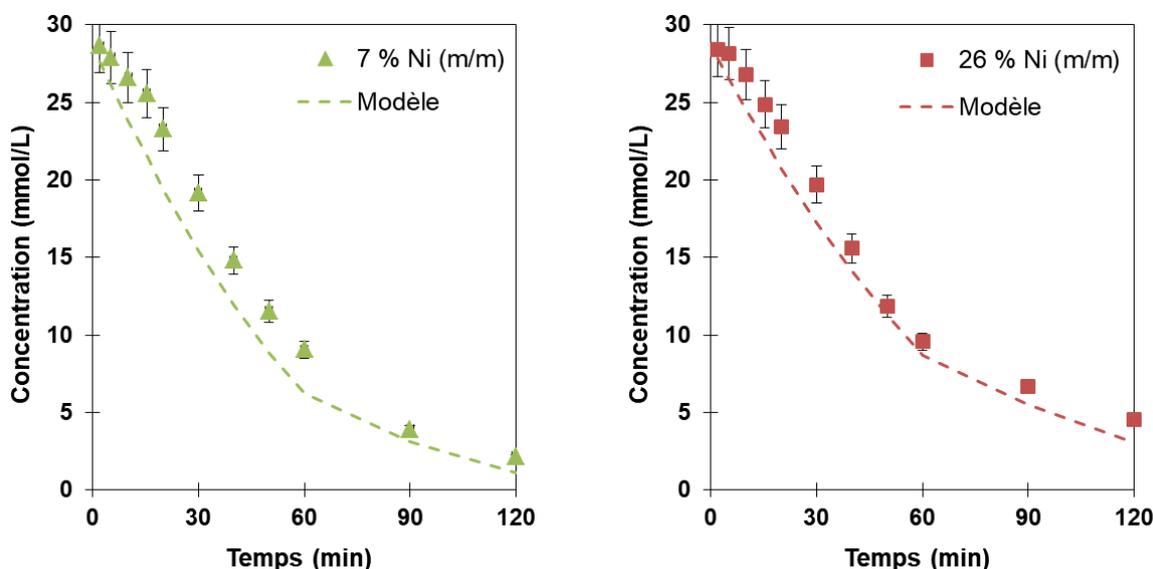


Figure 70 : Evolution de la concentration en triphénylarsine au cours du temps. Le trait pointillé correspond à la modélisation mathématique ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $[\text{AsPh}_3]_0 = 28,6 \text{ mmol/L}$, $r_{\text{molaire As/Ni}} = 1$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

Ces courbes montrent que lorsqu'une nouvelle valeur de dispersion est utilisée dans le modèle, la modélisation ne permet pas de décrire correctement les points expérimentaux (la modification du rapport S/Ni possède peu d'impact sur la variation des points modélisés). Cet écart est important pour l'essai avec un solide 7 % massique en nickel et pour lequel la taille des particules est 20 % plus petite que pour le solide à 14 %. Ces résultats indiquent que le modèle utilisé n'est pas exact dans sa façon de calculer la concentration en sites disponibles à la surface en fonction de la mesure de la dispersion de la phase active.

Finalement, à forte concentration en arsenic, la teneur en nickel dans la masse de captation (jusqu'à une valeur de 26 % massique) ne possède pas d'influence sur la cinétique de la réaction ou sur la sélectivité des produits formés pour un ratio molaire As/Ni identique (= 1). La variation de la taille des particules de la phase active n'aurait alors pas d'influence sur la cinétique de la réaction. Si la modification de la dispersion de la phase active ne modifie pas la cinétique de la réaction, cela suggère que le nombre de sites actifs à la surface de la phase active n'est pas proportionnel à la dispersion de celle-ci sur le support.

2.2. INFLUENCE DU SUPPORT

Afin d'obtenir plusieurs supports de surfaces spécifiques différentes, trois échantillons d'alumine ont subi une étape de steaming, qui consiste à calciner un solide en faisant traverser le lit du four par un mélange air/vapeur d'eau à haute température. Après steaming, les trois supports ont été analysés par adsorption d'azote à 77K afin de voir l'évolution de leurs paramètres texturaux par rapport au support d'origine. La Figure 71 présente les isothermes d'adsorption/désorption obtenus. Les trois sont de type IV, caractéristique des solides présentant des mésopores.

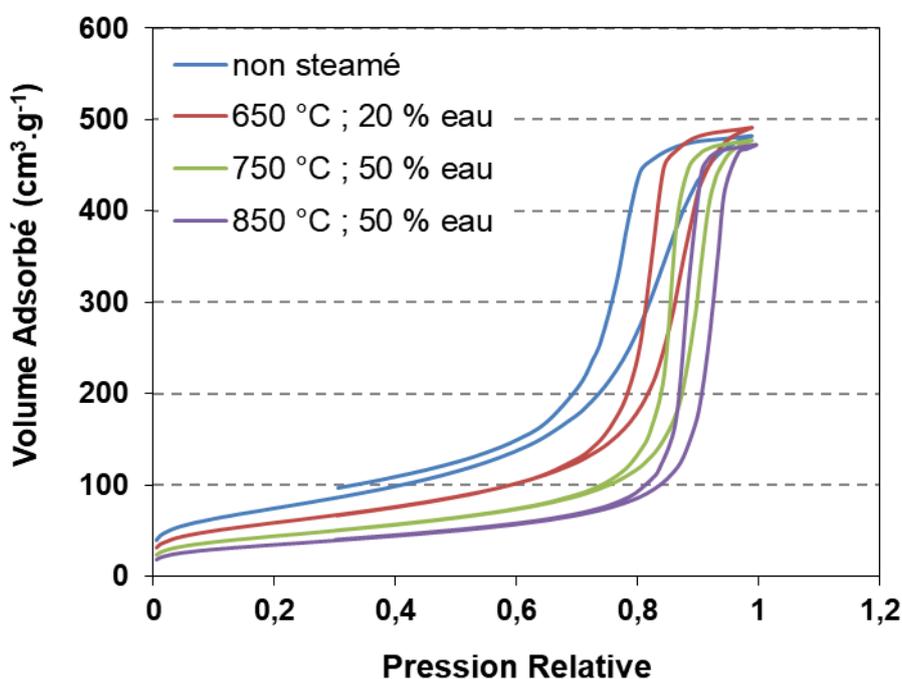


Figure 71 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K des supports steamés

Les résultats d'analyse obtenus sont présentés dans le Tableau 31.

CHAPITRE IV : INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES OPERATOIRES SUR LA CAPTATION DE L'ARSENIC

Tableau 31 : Analyse par adsorption d'azote à 77K des supports après steaming

	Support initial S-101	S-201	S-301	S401
Température de steaming (°C)	-	650	750	850
Vapeur d'eau (% v/v)	-	20	50	50
Surface spécifique par la méthode BET (m ² .g ⁻¹)	269	221	159	125
Volume mésoporeux par adsorption de N ₂ (cm ³ .g ⁻¹)	0,75	0,69	0,66	0,68
Taille moyenne des mésopores (nm)	10	12	15	18

Les résultats montrent que les surfaces spécifiques des trois supports ont bien été impactées par l'étape de steaming. Celle-ci a diminué de plus de moitié pour le support ayant subi les conditions les plus rigoureuses.

Dans un second temps, les trois nouveaux supports ont été utilisés pour préparer trois solides pour la captation de l'arsenic en suivant le protocole opératoire décrit au chapitre II. Ils ont ensuite été analysés après l'étape de calcination et après l'étape de sulfo-réduction, par DRX (in-situ pour l'étape de sulfo-réduction) ainsi qu'en analyse élémentaire, afin de déterminer les phases cristallines présentes ainsi que le rapport soufre/nickel sur chacun (voir Tableau 32).

Tableau 32 : Caractérisations des masses de captations après calcination et sulfo-réduction

Solide	Steaming	Taille des cristallites (Å)		Rapport molaire S/Ni
		Après calcination (phase NiO)	Après sulfo-réduction (phase NiS)	
A-101	(référence)	45 ± 5	90 ± 9	0,8
A-201	650 °C ; 20 % eau	70 ± 7	90 ± 9	0,9
A-301	750 °C ; 50 % eau	80 ± 8	110 ± 11	-
A-401	850 °C ; 50 % eau	80 ± 8	120 ± 12	0,8

Les résultats des analyses indiquent que plus les supports initiaux ont subi une réduction forte de leur surface spécifique initiale, plus la taille des particules de NiO obtenues après la

synthèse est importante. Le rapport molaire soufre/nickel calculé à l'aide des résultats obtenus par analyse élémentaire montre que le taux de sulfuration des masses de captation est identique peu importe la taille des particules de la phase active. Comme ce taux est identique pour le solide de référence et les solides préparés à l'aide d'un support alumine steamé, il est possible de supposer que ceux-ci sont également constitués d'un mélange de phases NiS et de NiO de très petites tailles, comme vu plus tôt dans le chapitre III.

La réactivité des solides préparés à partir d'un support steamé a été évaluée et comparée à celle du solide de référence lors de plusieurs essais. Ces tests ont été réalisés en faisant réagir 3 g de solide (14 % m/m de nickel à l'état oxyde supporté sur alumine) avec un mélange de triphénylarsine dans du toluène à une concentration de 28,6 mmol/L (2500 ppm massique en arsenic). Le ratio molaire As/Ni dans le système réactionnel est alors de 1.

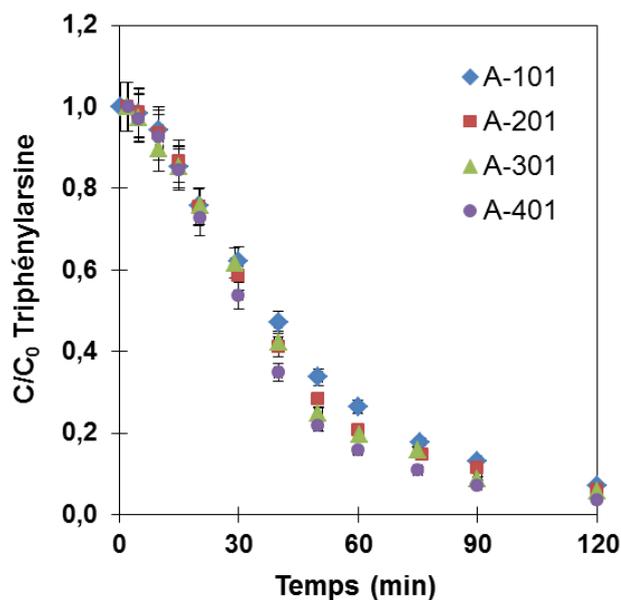


Figure 72 : Evolution de la concentration relative en triphénylarsine au cours du temps
($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $[\text{AsPh}_3]_0 = 28,6 \text{ mmol/L}$, $n_{\text{Nickel}} = 7,2 \text{ mmol}$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $r_{\text{molaire As/Ni}} = 1$, $T = 230 \text{ °C}$)

Comme le montre la Figure 72, la réactivité pour les trois solides préparés à partir d'un support steamé est quasiment la même que pour le solide de référence.

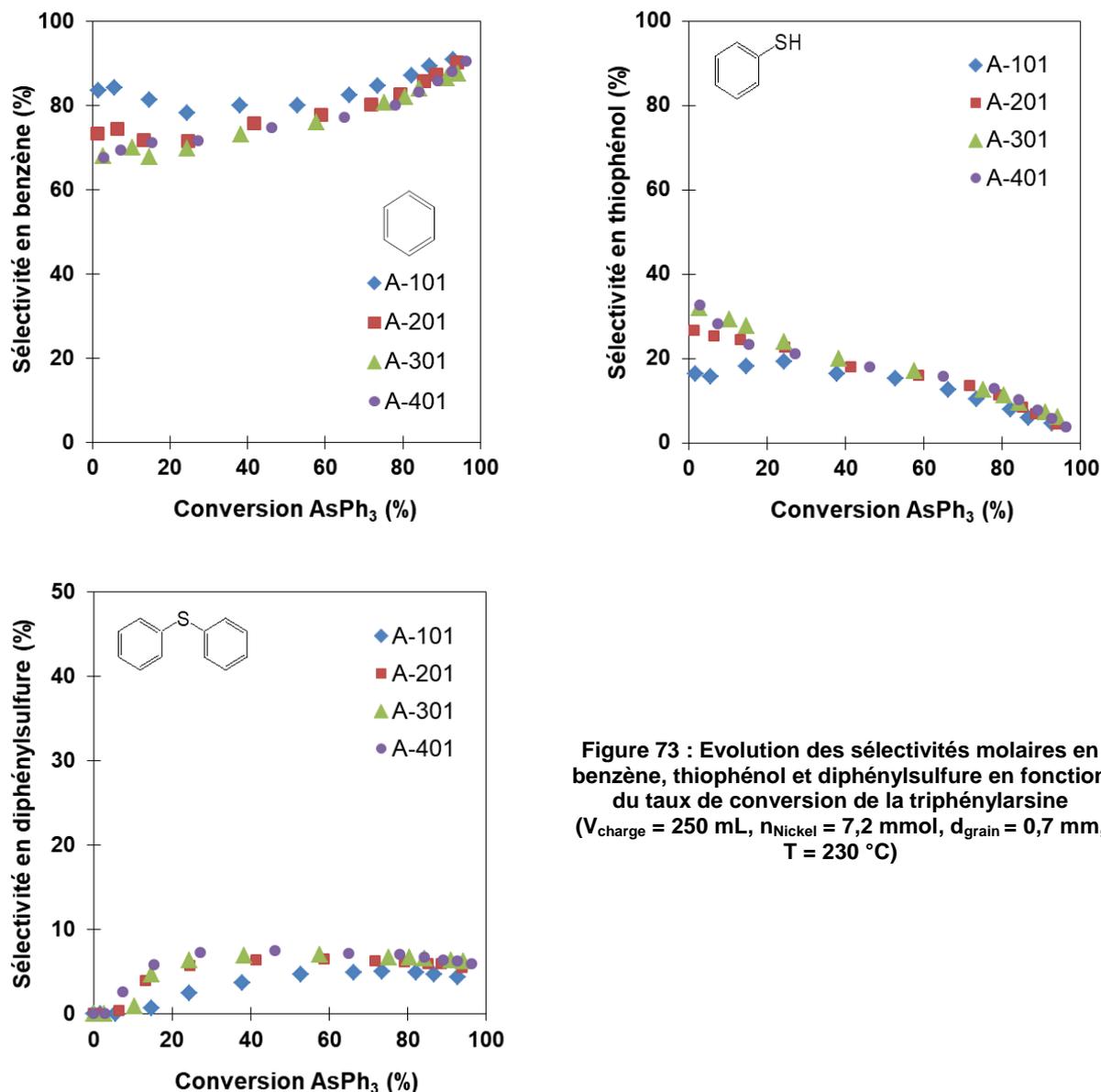


Figure 73 : Evolution des sélectivités molaires en benzène, thiophénol et diphenylsulfure en fonction du taux de conversion de la triphénylarsine (V_{charge} = 250 mL, n_{Nickel} = 7,2 mmol, d_{grain} = 0,7 mm, T = 230 °C)

La Figure 40 présente les sélectivités en produits formés au cours de la réaction en fonction du taux de conversion de la triphénylarsine. Les trois solides avec un support alumine steamé présentent une répartition en produits quasiment identique au solide avec un support non steamé. Le benzène est obtenu comme produit primaire majoritaire, le thiophénol comme produit primaire et le diphenylsulfure comme produit secondaire.

Les courbes obtenues expérimentalement ont été comparées aux résultats obtenus par modélisation cinétique en intégrant le rapport S/Ni et la dispersion mesurée sur le solide considéré. Pour le solide A-201 steamé à 650 °C, la taille de particules obtenues par rapport au solide non steamé ne varie pas. Le seul paramètre variable dans le modèle est le rapport

S/Ni. Comme le montre Figure 74, en modifiant ce paramètre, le modèle permet bien de décrire les résultats. En revanche, dans le cas du solide A-401 steamé à 850 °C, le rapport S/Ni ne varie pas par rapport au solide de référence mais la taille des particules augmente. La dispersion de sa phase active est recalculée à partir du rapport des tailles de particules entre ce solide et le solide de référence, et intégrée au modèle cinétique. Dans ce cas, comme dans la partie précédente (2.1), la modélisation ne permet pas de décrire correctement les points expérimentaux. Là encore, si la modification de la dispersion de la phase active est sans impact sur la cinétique de la réaction alors le nombre de sites actifs à la surface de la phase active n'est probablement pas proportionnel à la dispersion de celle-ci sur le support.

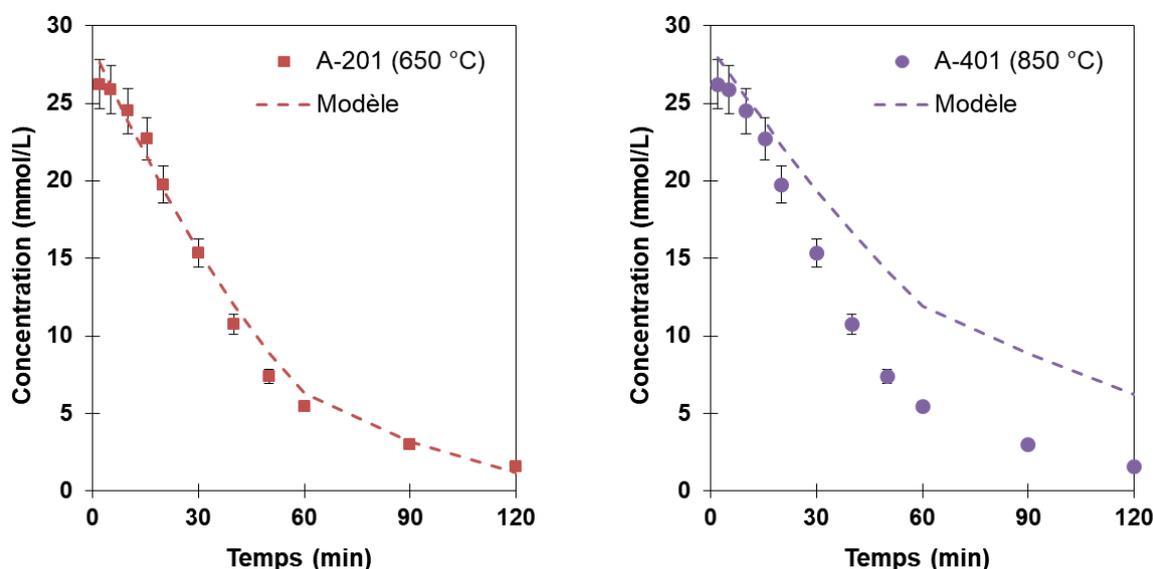


Figure 74 : Evolution de la concentration en triphénylarsine au cours du temps. Le trait pointillé correspond à la modélisation mathématique ($V_{charge} = 250 \text{ mL}$, $[AsPh_3]_0 = 28,6 \text{ mmol/L}$, $r_{molaire} \text{ As/Ni} = 1$, $d_{grain} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ °C}$)

En conclusion de cette étude sur les paramètres de synthèse de la masse de captation, il semblerait que la cinétique de la réaction de transformation de la triphénylarsine ne soit pas sensible à la variation de la taille des particules de nickel à l'état sulfure, de même que la sélectivité de chacun des produits formés. Cette observation est en accord avec les résultats présentés dans la chapitre III selon lesquels l'étape d'échange entre le soufre et l'arsenic est très rapide. La taille des particules (dans la gamme de diamètres testés) n'a donc pas d'influence puisque le temps nécessaire à l'échange entre l'arsenic en surface et le soufre à cœur est plus faible que le temps nécessaire à la réaction de rupture des liaisons As – C à la surface. De plus, la quantité de sites actifs à la surface du solide ne serait pas directement proportionnel à la dispersion de la phase active. Finalement, ces résultats ont aussi permis de

mettre à l'épreuve le modèle d'ordre intermédiaire développé au chapitre précédent et de montrer que celui-ci est perfectible.

3. REACTIVITE DE CHARGES COMPLEXES

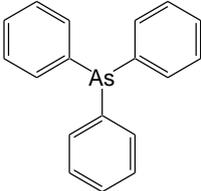
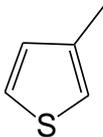
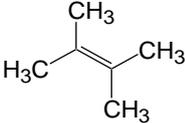
Dans le chapitre précédent, les travaux présentés portaient sur la réactivité d'une masse de captation au nickel avec des charges simples. Celles-ci se composaient d'un précurseur arsénié dans le toluène, à des concentrations variables, très élevées par rapport à la concentration réelle dans un brut (quelques centaines de ppb) afin d'obtenir des concentrations en produits réactionnels suffisantes pour être mesurables ainsi que pour pouvoir observer plus facilement les phases cristallisées formées.

Comme cela a été vu précédemment, les masses de captation au nickel sulfuré supporté sur alumine permettent, dans nos conditions opératoires, de capter l'arsenic lorsqu'il est sous la forme de triphénylarsine, dissous dans le toluène. L'objectif de cette partie est de présenter les résultats obtenus lorsque ces mêmes masses de captation sont utilisées avec des charges plus complexes et plus proches des charges industrielles à traiter, c'est-à-dire contenant des produits soufrés et des oléfines.

Pour cela, des tests ont été réalisés en utilisant des charges contenant seul ou en mélange une molécule arséniée (la triphénylarsine), une molécule soufrée (le 3-méthylthiophène = 3-MT) et une oléfine (le 2,3-diméthyl-2-butène). Le Tableau 33 redonne quelques informations générales sur ces différents réactifs.

CHAPITRE IV : INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES OPERATOIRES SUR LA CAPTATION DE L'ARSENIC

Tableau 33 : Caractéristiques des réactifs utilisés dans une charge complexe

Nom :	Triphénylarsine	3-Méthylthiophène	2,3-Diméthyl-2-butène
Formule brute :	$(C_6H_5)_3As$	C_5H_6S	C_6H_{12}
Structure chimique :			
Masse molaire (g.mol⁻¹) :	306,2	98,17	84,16
Point d'ébullition :	360 °C	114 °C	73 °C
Pictogrammes de sécurité :			

Il est important de noter que l'oléfine utilisée ici possède deux isomères. Seul un des deux isomères ($t_{\text{rétention}} = 3,2$ min) a été suivi par chromatographie en phase gaz car l'aire du pic de cet isomère est environ cent fois plus grande que celle du second isomère ($t_{\text{rétention}} = 4,3$ min). De plus, il a été observé que ce second isomère n'est pas toujours détecté d'un prélèvement à un autre, ce qui suggère une certaine instabilité. L'erreur sur la concentration mesurée pour ce réactif est également expliquée par sa faible température d'ébullition (73 °C) impliquant qu'une partie est sous forme gazeuse lors de la réaction.

3.1. REACTIVITE DU 3-METHYLTHIOPHENE SEUL

La réactivité du 3-méthylthiophène avec une masse de captation au nickel sulfuré a été étudiée dans les mêmes conditions que précédemment. Deux tests ont été réalisés avec différents ratio molaires $S/Ni = 1$ et $S/Ni = 10$.

Les produits de dégradations ont pu être déterminés grâce à une analyse de chromatographie gaz couplée à une spectrométrie de masse. Lorsque le ratio molaire $S/Ni = 1$, le méthyltetrahydrothiophène (MTHT) est détecté. Quand le ratio molaire $S/Ni = 10$, les analyses indiquent la présence de méthylbutène, d'isoparaffines et de MTHT.

Les concentrations en MTHT et méthylbutène n'ont pas pu être quantifiées car ces deux composés n'étaient pas dans la liste initiale de produits à étalonner pour l'analyse par chromatographie en phase gaz. Afin de les représenter, un facteur de réponse basé sur leur nombre d'atomes de carbone a été appliqué. Pour l'interprétation des résultats, il faut donc

bien garder à l'esprit que les valeurs présentées sur la Figure 75 sont arbitraires et que leur but est uniquement de visualiser l'évolution de ces produits au cours du temps. Les concentrations en produits sont exprimées en concentration relative à la concentration en 3-méthylthiophène consommé.

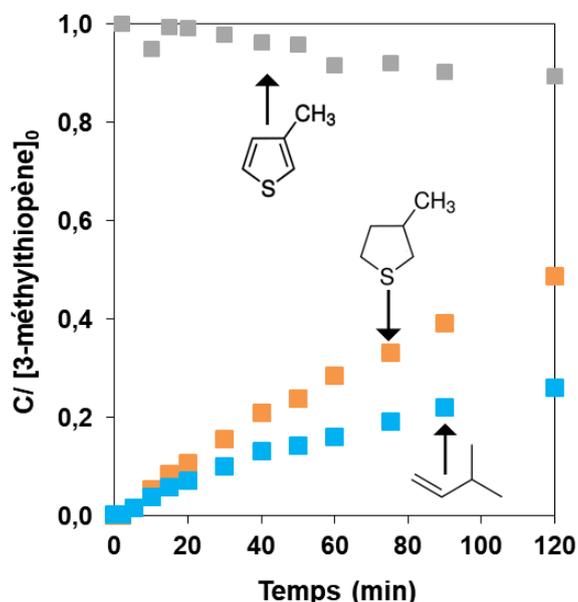


Figure 75 : Evolution de la concentration relative en 3-méthylthiophène, MHT et méthylbutène en fonction du temps pour un ratio molaire S/Ni = 10 ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $n_{\text{Nickel}} = 7,2 \text{ mmol}$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Concernant le méthyltetrahydrothiophène, il s'agirait du produit d'hydrogénation du 3-méthylthiophène, comme l'illustre la Figure 76.

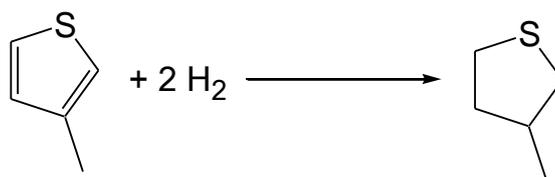


Figure 76 : Réaction d'hydrogénation du 3-méthylthiophène en méthyltetrahydrothiophène

Quant au méthylbutène, il serait un produit de réaction d'hydrodésulfuration du 3-méthylthiophène et les isoparaffines des produits d'hydrogénation du méthylbutène.

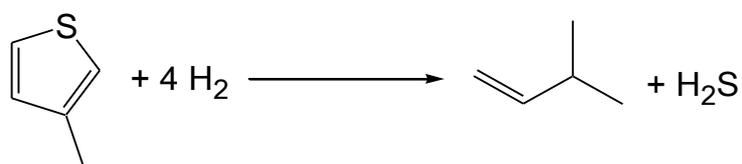


Figure 77 : Réaction d'hydrodésulfuration du 3-méthylthiophène en méthylbutène

Il est difficile de déterminer quelle réaction est prépondérante entre l'hydrodésulfuration et l'hydrogénation car les concentrations ne peuvent pas être calculées avec précision. De plus, la détection d'isoparaffines dans la charge en fin de réaction indique que le méthylbutène est probablement transformé au fur et à mesure de sa formation. Il faudrait alors faire la somme des concentrations de toutes les isoparaffines et du méthylbutène pour comparer leur sélectivité à celle du MTHT.

Enfin, même si la conversion du 3-méthylthiophène atteint 13 % au bout de 2 h, une forte différence est obtenue entre la concentration initiale théorique et la concentration mesurée à $t=0$ dans le réacteur. L'erreur calculée est de l'ordre de 21 %, soit plus grande que la valeur de concentration maximum atteinte. Cette erreur peut s'expliquer par le fait que la température d'ébullition du 3-méthylthiophène est de 114 °C, et donc que le composé est en partie dans la phase gazeuse.

3.2. REACTIVITE D'UN MELANGE ARSENIC / SOUFRE

Cette partie s'intéresse à la réactivité d'un mélange triphénylarsine/3-méthylthiophène dissous dans le toluène avec une masse de captation au nickel sulfuré. Deux ratios molaires ont été testés : $S/As = 10$ et $S/As = 50$, de façon à garder le soufre en excès par rapport à l'arsenic. Industriellement, en fonction des teneurs en soufre et en arsenic des charges à traiter, le ratio molaire soufre/arsenic est généralement entre 10 et 10 000 fois plus élevé. Le rapport arsenic/nickel est fixé à 1 pour tous les tests.

3.2.1. IMPACT DE LA PRESENCE DE SOUFRE

La Figure 78 présente les résultats obtenus pour le ratio $S/As = 10$ et permet de comparer aux résultats obtenus lorsqu'il n'y a pas de soufre présent dans la charge.

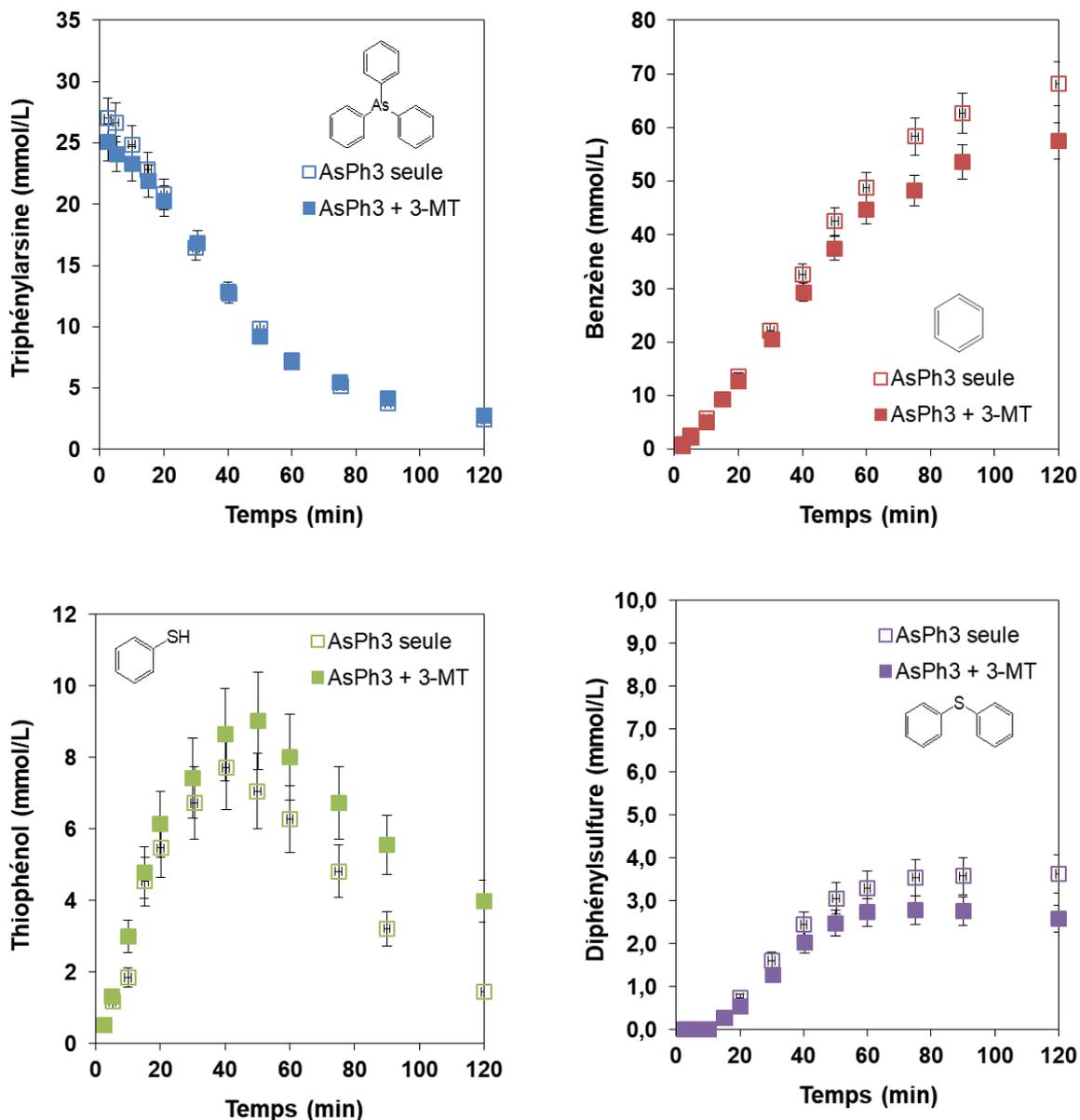


Figure 78 : Evolution des concentrations en triphénylarsine (bleu) benzène (rouge), thiophénol (vert) et diphenylsulfure (violet) pour des essais avec une charge simple (carrés vides) et une charge avec soufre (carrés pleins) ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $n_{\text{Nickel}} = 7,2 \text{ mmol}$, $\text{As/Ni} = 1$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

Ces résultats montrent pour la consommation de la triphénylarsine que l'ajout de soufre dans la charge ne possède pas d'impact sur sa transformation. Concernant les produits, la production de benzène et de diphenylsulfure est légèrement plus faible lorsque du soufre est présent dans la charge initiale. Il est cependant difficile de conclure car la concentration à $t=0$ en triphénylarsine est légèrement différente pour la charge simple et la charge avec le soufre. Comme cela a été vu précédemment, le point $t=0$ correspond au premier prélèvement réalisé dans le réacteur. Or, il a été remarqué aux cours de ces travaux que lorsque le mélange se

complexifie (ajout de soufre ou d'oléfine) les concentrations initiales mesurées ne sont pas toujours égales aux concentrations initiales théoriques. Il est possible que l'ajout d'un réactif supplémentaire modifie l'équilibre des phases liquides/vapeurs au sein du réacteur et qu'une très faible partie de la triphénylarsine passe en phase gazeuse.

Pour le thiophénol, il semblerait que la présence de soufre influence positivement sa formation mais les concentrations sont tellement faibles devant l'erreur sur la mesure qu'il est difficile de conclure à un effet réel. Une plus faible production des produits de dégradation de la triphénylarsine malgré une diminution identique de celle-ci au cours de la réaction pourrait éventuellement s'expliquer par un effet du 3-méthylthiophène sur l'étape de désorption des produits des sites actifs.

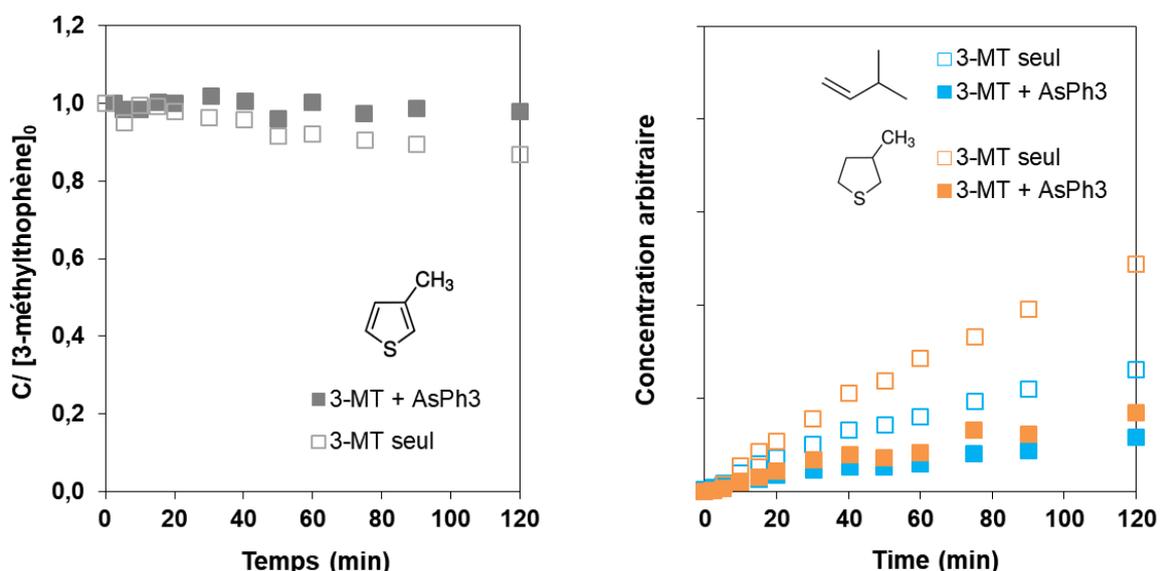


Figure 79 : Evolution de la concentration relative en 3-méthylthiophène, MHTT et méthylbutène en fonction du temps pour un ratio molaire S/As = 10 ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $n_{\text{Nickel}} = 7,2 \text{ mmol}$, $\text{As/Ni} = 1$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

Concernant la variation de concentration en 3-méthylthiophène et produits de dégradation de celui-ci dans la charge, on observe sur la Figure 79 que lorsque la triphénylarsine est mélangée au soufre dans la charge initiale, celui-ci est moins transformé que lorsqu'il est seul. Les concentrations en MHTT et méthylbutène sont cependant très faibles. La présence de triphénylarsine dans la charge inhiberait les réactions d'hydrogénation et d'hydrodésulfuration du 3-méthylthiophène dans nos conditions opératoires, le ratio molaire soufre/arsenic est égal à 10.

3.2.2. INFLUENCE DU RATIO S/AS

Le même test a été réalisé mais en augmentant le ratio molaire soufre/arsenic à 50. La Figure 80 présente les résultats obtenus.

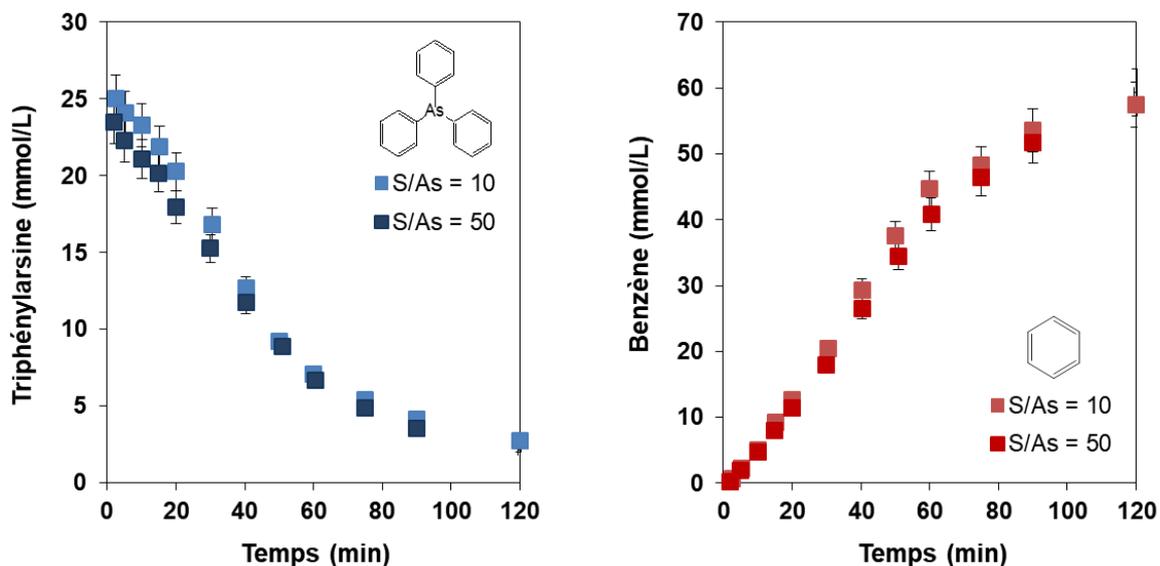


Figure 80 : Evolution des concentrations en triphénylarsine (bleu) benzène (rouge), thiophénol (vert) et diphénylsulfure (violet) pour des essais avec une charge simple (carrés vides) et une charge avec soufre (carrés pleins) ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $n_{\text{Nickel}} = 7,2 \text{ mmol}$, $\text{As/Ni} = 1$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

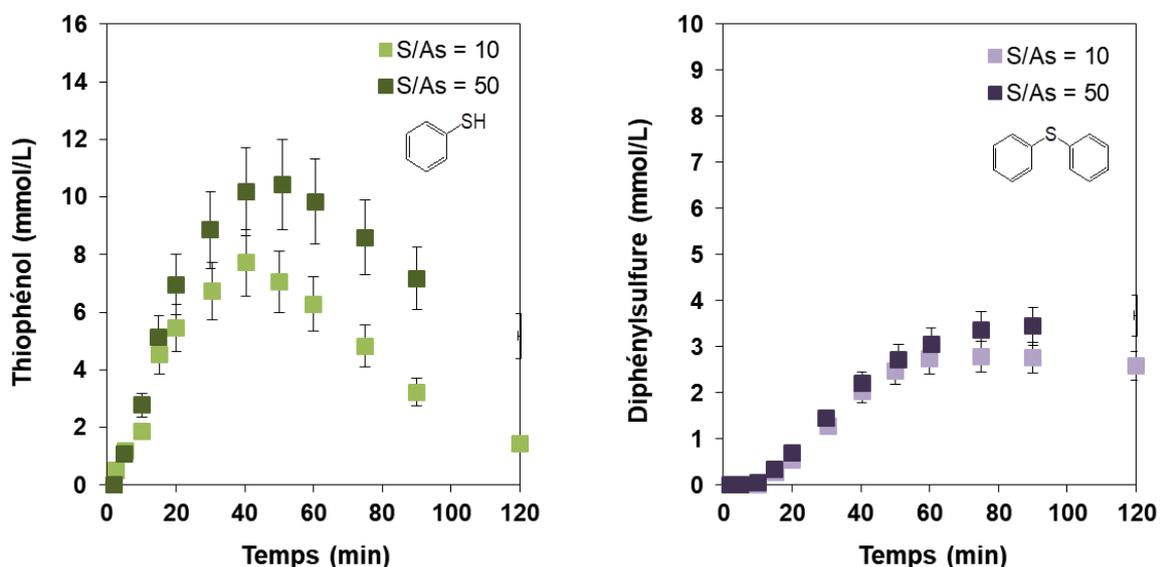


Figure 80 : Evolution des concentrations en triphénylarsine (bleu) benzène (rouge), thiophénol (vert) et diphénylsulfure (violet) pour des essais avec une charge simple (carrés vides) et une charge avec soufre (carrés pleins) ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $n_{\text{Nickel}} = 7,2 \text{ mmol}$, $\text{As/Ni} = 1$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

On observe qu'augmenter la concentration en soufre dans le milieu n'entraîne pas de changements dans la conversion de la triphénylarsine. Les points pour le benzène et le

diphénylsulfure sont presque superposés, indiquant que l'augmentation de la concentration en soufre n'a pas de conséquences sur leur formation. L'augmentation de la production de thiophénol confirme l'hypothèse précédente selon laquelle la présence de soufre dans la charge augmente la sélectivité globale de ce produit au cours du temps.

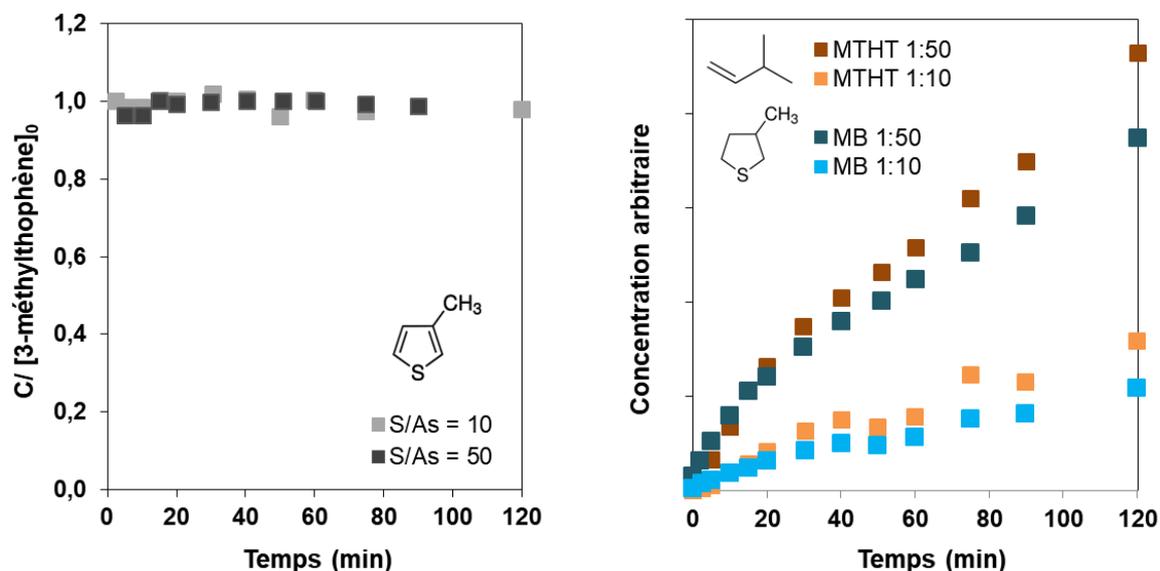


Figure 81 : Evolution de la concentration relative en 3-méthylthiophène, MTHT et méthylbutène en pour un ratio molaire S/As = 10 ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $n_{\text{Nickel}} = 7,2 \text{ mmol}$, $\text{As/Ni} = 1$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

Concernant les produits de dégradation du 3-méthylthiophène, celui-ci est toujours très peu converti puisque sa conversion après 2 h est quasi nulle, cependant, il est possible de mesurer de faibles concentrations en MTHT et méthylbutène. En comparant à l'essai réalisé avec un ratio molaire soufre/arsenic de 10, on observe une augmentation de la production de ces deux produits au cours du temps. La dégradation du 3-méthylthiophène dans ces conditions serait alors fonction de sa quantité initiale dans la charge.

3.3. REACTIVITE D'UNE CHARGE COMPLEXE : ARSENIC, SOUFRE, OLEFINE

Afin de représenter au mieux une charge industrielle, une oléfine est introduite dans le milieu réactionnel et sa concentration est portée à 10 % de la masse de la charge (le maximum possible en raison des limitations matérielles). Industriellement, le taux d'oléfine dans les charges à traiter est compris entre 20 et 40 % massique. Un ratio molaire soufre/arsenic de 20 a été choisi de façon à avoir un excès de soufre par rapport à l'arsenic.

3.3.1. EFFET DU SOUFRE ET DE L'OLEFINE SUR LA DESARSENIFICATION

La Figure 82 permet de comparer les résultats obtenus avec cette charge complexe et avec une charge simple (contenant uniquement la triphénylarsine dans le toluène).

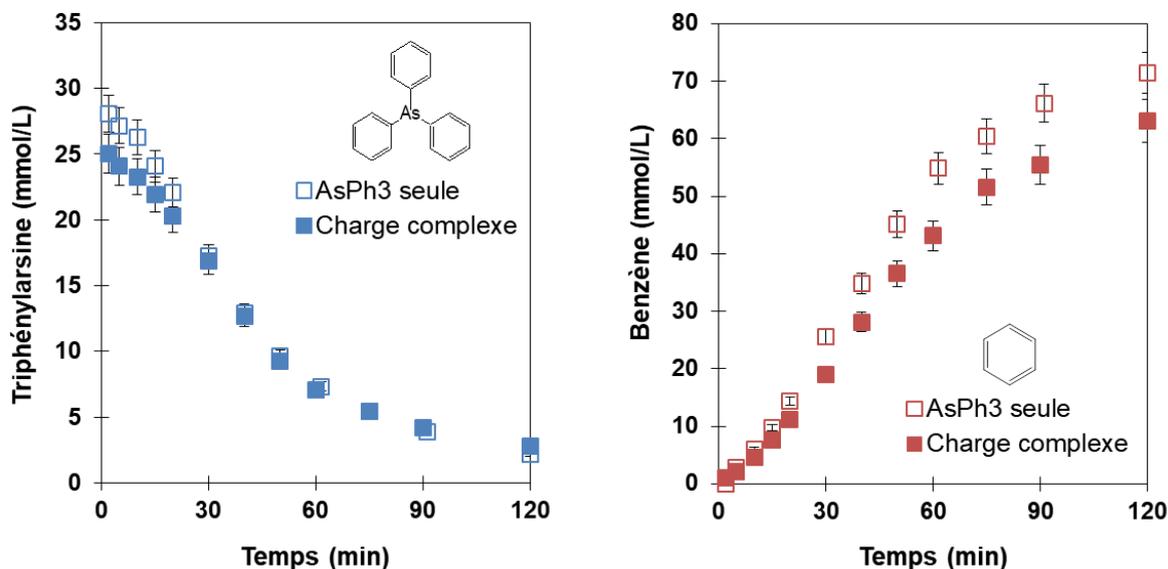


Figure 82 : Evolution de la concentration en triphénylarsine au cours du temps pour une charge simple (bleu) et une charge complexe (rouge) ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $n_{\text{Nickel}} = 7,2 \text{ mmol}$, $r_{\text{molaire As/Ni}} = 1$, $r_{\text{molaire S/As}} = 20$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

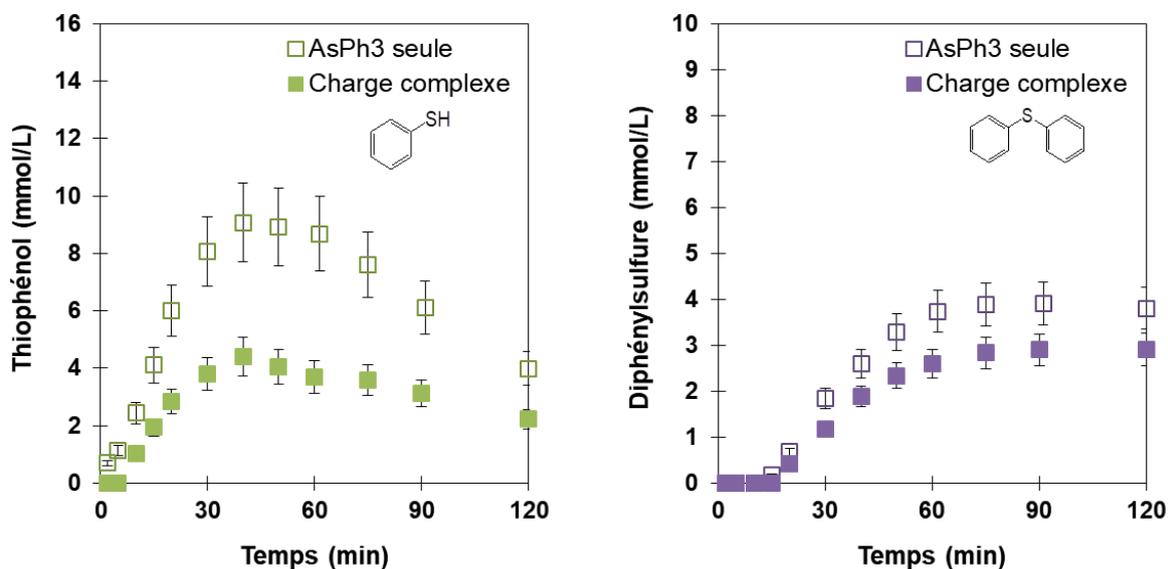


Figure 82 : Evolution de la concentration en thiophénol et diphenylsulfure au cours du temps pour une charge simple (bleu) et une charge complexe (rouge) ($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $n_{\text{Nickel}} = 7,2 \text{ mmol}$, $r_{\text{molaire As/Ni}} = 1$, $r_{\text{molaire S/As}} = 20$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

Les résultats indiquent que la triphénylarsine réagit de façon similaire dans une charge simple et dans une charge complexe. La légère diminution observée pour le benzène et pour le diphenylsulfure peut s'expliquer par la différence dès le $t_{=0}$ de concentration en

triphénylarsine. Pour le thiophénol, il a été vu précédemment que la présence de soufre augmentait la production de ce produit par rapport aux essais réalisés avec la triphénylarsine seule. Dès que l'on ajoute l'oléfine, il semblerait que ce phénomène disparaisse puisque la concentration mesurée lors des tests est cette fois plus faible que lorsque la triphénylarsine réagit seule. L'hypothèse envisagée consiste à dire que c'est la présence d'oléfine qui oriente la réaction de dégradation de la triphénylarsine vers la production de benzène plutôt que de thiophénol.

3.3.2. EFFET DE LA TRIPHENYLARSINE SUR LE SOUFRE ET L'OLEFINE

Pour le même test, la concentration en soufre et oléfine a été suivie au cours du temps. Les valeurs obtenues ont été comparées à des tests « à blanc » réalisés avec uniquement du 3-méthylthiophène (voir en 3.1) ou uniquement de l'oléfine, à réagir avec la masse de captation. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 83 ci-dessous.

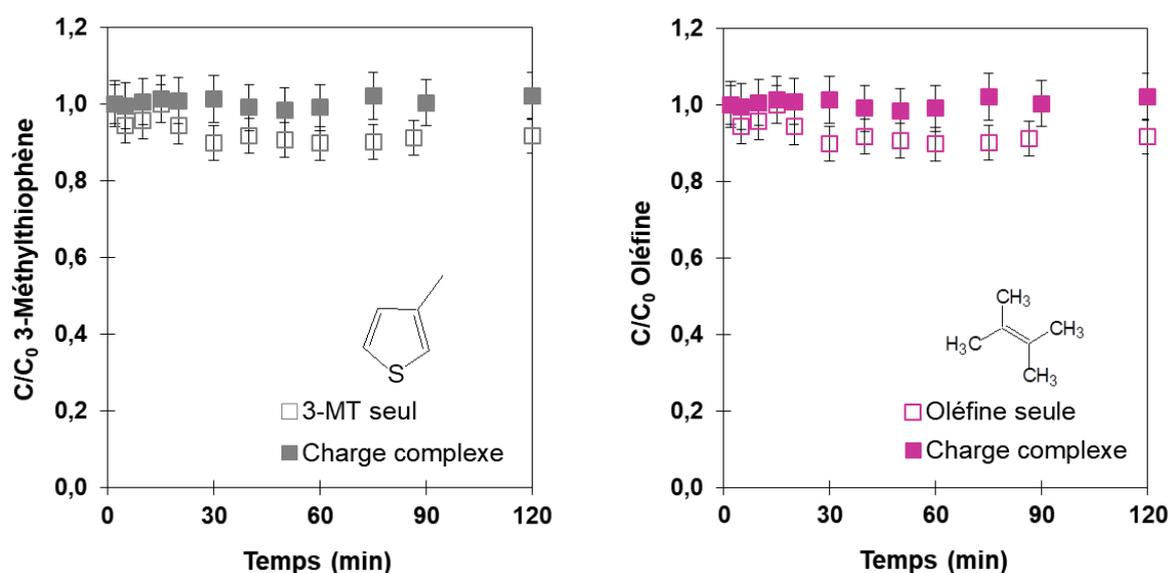


Figure 83 : Evolution de la concentration relative en 3-méthylthiophène et en oléfine au cours du temps pour le test « à blanc » (carrés vides) et avec une charge complexe (carrés pleins)

($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $n_{\text{Nickel}} = 7,2 \text{ mmol}$, $r_{\text{molaire As/Ni}} = 1$, $r_{\text{molaire S/As}} = 20$, $d_{\text{grain}} = 0,7 \text{ mm}$, $T = 230 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Dans le cas du 3-méthylthiophène, comme pour le test où était ajouté la triphénylarsine, les réactions d'hydrogénation et de désulfuration non pas lieu lorsque de la triphénylarsine est présente. Pour l'oléfine, la variation de concentration est tellement faible par rapport à l'erreur sur la concentration qu'il est difficile de conclure à une activité d'hydrodésulfuration ou hydrogénante de la masse de captation utilisée.

Finalement, les résultats présentés ici semblent indiquer que la présence de soufre ainsi que d'oléfine dans la charge à traiter ne diminue pas l'efficacité de la masse de captation utilisée,

cependant, de nouveaux essais à plus haut taux de soufre et plus faible taux d'arsenic sont nécessaires pour conclure sur ce point. De plus, lorsque l'arsenic sous forme de triphénylarsine est présent dans la charge le 3-méthylthiophène et l'oléfine ne sont pas convertis du tout. D'un point de vue industriel, ce dernier point est important car lors du procédé d'hydrodésulfuration des essences, la conservation d'un fort taux d'oléfine est nécessaire pour respecter les spécifications du carburant final.

4. ASSOCIATION D'UN CATALYSEUR A UNE MASSE DE CAPTATION

Dans les conditions industrielles, la masse de captation pour l'arsenic est généralement placée dans le même réacteur que le catalyseur d'hydrodésulfuration, plus précisément en amont de celui-ci. Le but de cette partie est donc d'étudier l'efficacité d'une masse de captation au nickel sulfuré supporté sur alumine lorsque celle-ci est placée à proximité du catalyseur d'HDS.

4.1. MISE EN EVIDENCE DE L'EMPOISONNEMENT DES CATALYSEURS D'HDS

Afin de comparer l'activité des solides entre eux, deux tests ont été réalisés pour mettre en évidence le phénomène d'empoisonnement d'un catalyseur d'hydrodésulfuration par un composé arsénié. Pour cela, 3 g d'un catalyseur commercial à base de cobalt et molybdène ont été sulfo-réduits puis placé dans le réacteur. Dans le 1^{er} test, le catalyseur a transformé une charge représentative d'une essence de FCC, c'est-à-dire avec environ 2000 ppm massique de soufre (sous la forme de 3-méthylthiophène) et 10 % poids d'oléfine (sous la forme de 2,3-diméthyl-2-butène). Dans un second test, le catalyseur a transformé une charge identique à la précédente, dans laquelle a été ajoutée de la triphénylarsine de façon à obtenir environ 100 ppm massique de concentration en arsenic (soit environ 400 ppm massique de concentration en triphénylarsine). La Figure 84 permet de comparer les résultats obtenus lors des deux essais.

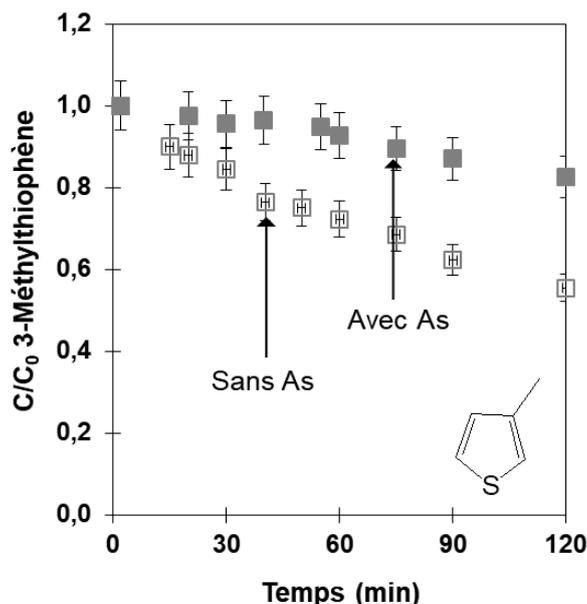


Figure 84 : Evolution de la concentration relative en 3-méthylthiophène au cours du temps lors des essais réalisés sur un catalyseur d'HDS, sans arsenic (carrés vides) et avec arsenic (carrés pleins). ($V_{\text{charge}} = 250$ mL, $[3\text{MT}]_0 = 47$ mmol/L, $[\text{AsPh}_3]_0 = 1,2$ mmol/L, $\text{Co} = 0,7$ mmol, $T = 230$ °C)

Lorsque le 3-méthylthiophène est transformé par le catalyseur d'hydrodésulfuration, la conversion après 2 h est de 44 %. En revanche, lorsque la triphénylarsine est présente dans la charge initiale, la conversion maximum chute à 17 %. La diminution de la conversion peut s'expliquer par le fait que le composé arsénié est présent dans la charge empoisonne les sites actifs du catalyseur.

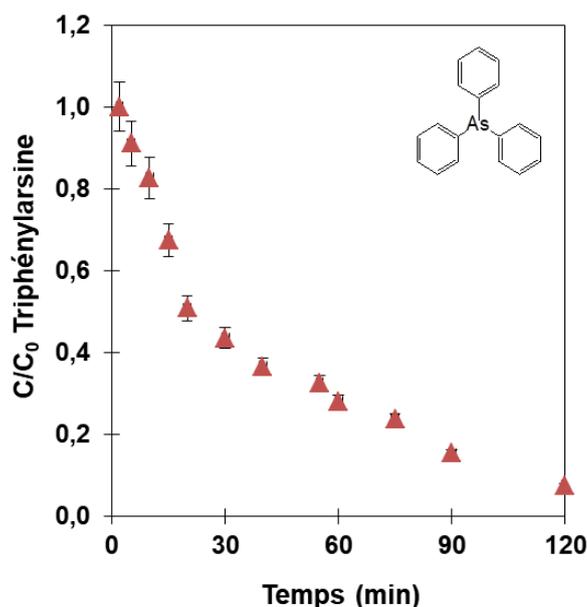


Figure 85 : Evolution de la concentration relative triphénylarsine au cours du temps. ($V_{\text{charge}} = 250$ mL, $[3\text{MT}]_0 = 47$ mmol/L, $[\text{AsPh}_3]_0 = 1,2$ mmol/L, $\text{Co} = 0,7$ mmol, $T = 230$ °C)

Comme le montre la Figure 85, une rupture de pente dans la concentration relative en triphénylarsine sur le même essai est observée après 20 min de réaction. A ce moment-là, environ 0,6 mmol/L de triphénylarsine sont consommées (soit 0,15 mmol au total), c'est-à-dire 21 % de la quantité molaire totale de cobalt dans le système.

Il est possible de comparer la vitesse de disparition de la triphénylarsine dans le milieu lorsque celle-ci vient empoisonner un catalyseur d'HDS et lorsque celle-ci est transformée par une masse de captation au nickel, c'est ce que présente la Figure 86.

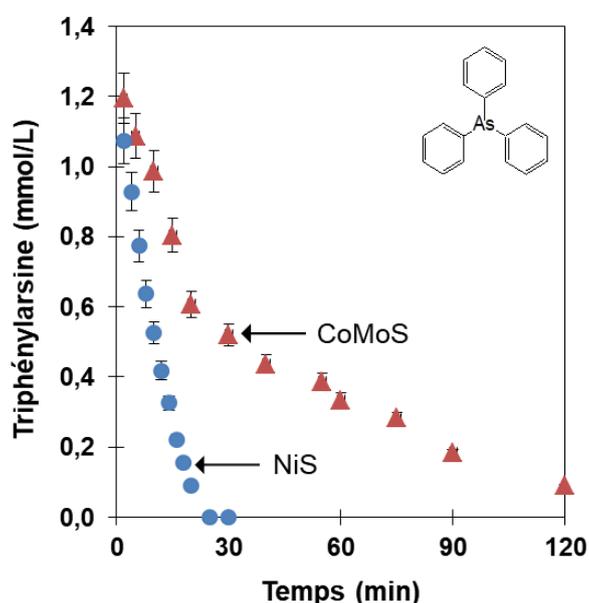


Figure 86 : Evolution de la concentration en triphénylarsine au cours du temps lors des essais réalisés sur un catalyseur d'HDS (rouge) et sur une masse de captation (bleu).
($V_{\text{charge}} = 250 \text{ mL}$, $[3\text{MT}]_0 = 47 \text{ mmol/L}$, $[\text{AsPh}_3]_0 = 1,2 \text{ mmol/L}$, $\text{Ni} = 7,2 \text{ mmol}$, $\text{Co} = 0,7 \text{ mmol}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$)

Dans le cas où la triphénylarsine réagit avec la masse de captation seule, elle est transformée à environ $0,06 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{solide}}^{-1}$. Dans le cas où elle réagit avec le catalyseur d'HDS, dans la première partie de la courbe, elle est transformée à environ $0,03 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{solide}}^{-1}$, c'est-à-dire environ deux fois moins rapidement.

Il est cependant important de noter que la réactivité est comparée ici par gramme de solide, or les deux solides ne contiennent pas le même pourcentage massique de phase active. Si les vitesses sont comparées en terme de mmol de triphénylarsine par mmol de phase active (Ni ou Co), il est possible de calculer $0,009 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mmol}_{\text{NiS}}^{-1}$ pour la masse de captation et environ $0,05 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mmol}_{\text{Co}}^{-1}$ pour le catalyseur. Industriellement, il semble alors important de bien définir les teneurs en métal pour chacun des solides utilisés de façon à

garder la transformation de la triphénylarsine sur la masse de captation plus rapide que l'empoisonnement du catalyseur d'HDS.

4.2. EFFICACITE DE L'ASSOCIATION ENTRE UN CATALYSEUR ET UNE MASSE DE CAPTATION

Il a été vu dans les parties précédentes que les masses de captation au nickel sulfuré sont efficaces pour capter l'arsenic de la triphénylarsine dans nos conditions opératoires et que la présence de composés soufrés et oléfiniques n'altérerait pas leur efficacité.

Bien que les masses de captation et les catalyseurs soient généralement disposés à des niveaux différents dans les réacteurs d'HDS, il est intéressant de voir comment l'arsenic se comporte lorsqu'il est mis en présence à la fois d'un catalyseur de type CoMo et d'une masse de captation.

Pour étudier ce point, deux approches ont été envisagées. En premier, la réactivité de la triphénylarsine a été étudiée en présence d'un mélange mécanique des deux solides (catalyseur et masse de captation). Ensuite, le catalyseur commercial utilisé lors de ces travaux a été réimprégné avec une solution de nitrate de nickel, calciné et sulfo-réduit, de façon à obtenir une phase NiS proche des feuillettes de CoMoS au niveau nanoscopique. La quantité molaire de NiS sur ce dernier solide est identique à la quantité présente sur la masse de captation utilisée seule sous sa forme supportée sur alumine. Dans le cas du mélange mécanique, on note l'ensemble des deux solides CoMo+Ni, et dans le cas du mélange « chimique », on note Ni(CoMo).

La Figure 87 permet de comparer la conversion du 3-méthylthiophène lorsqu'il réagit en présence de triphénylarsine avec un catalyseur d'HDS seul, une masse de captation seule et le mélange physique des deux solides.

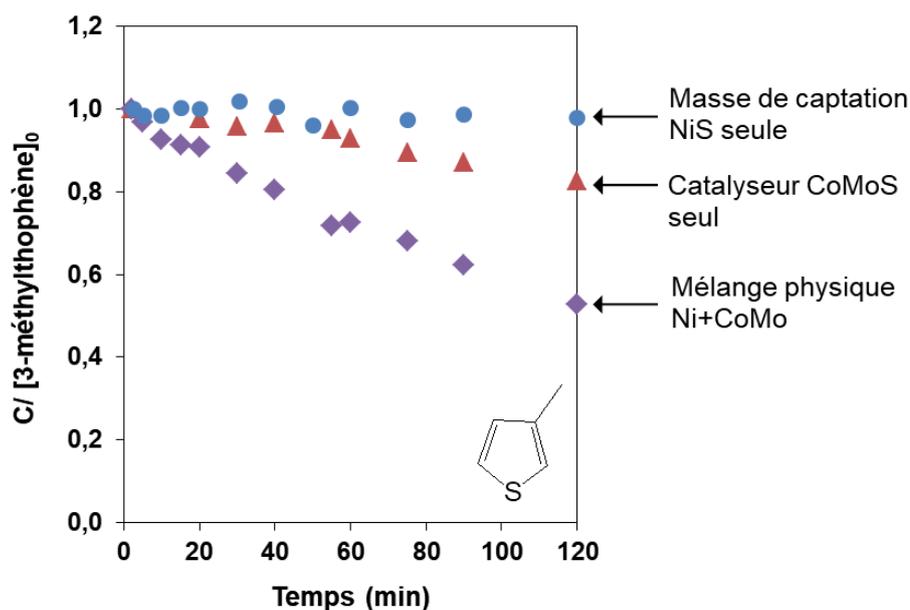


Figure 87 : Evolution de la concentration relative en 3-méthylthiophène au cours du temps lors des essais réalisés avec une masse de captation au nickel sulfuré seule (bleu), un catalyseur d'HDS de type CoMoS seul (rouge) et un mélange mécanique des deux solides (violet). Le mélange physique contient 7,2 mmol de nickel et 0,7 mmol de cobalt. ($V_{charge} = 250$ mL, $[3MT]_0 = 47$ mmol/L, $[AsPh_3]_0 = 1,2$ mmol/L, Ni = 7,2 mmol, Co = 0,7 mmol, T = 230 °C)

Comme cela a été vu précédemment, en présence d'arsenic dans la charge le 3-méthylthiophène n'est pas transformé par la phase au nickel sulfuré. Dans le cas d'un mélange NiS+CoMoS, le 3-méthylthiophène est autant transformé (44 % de conversion) que si il n'y avait pas d'arsenic dans la charge. C'est-à-dire 24 % de plus qu'avec le catalyseur seul empoisonné.

Comme l'activité sur le mélange des solides n'est pas égale à la somme des activités sur chaque solide pris indépendamment (malgré une quantité molaire identique pour le nickel et le cobalt dans le mélange physique que pour chaque solide pris seul), cela signifie qu'une synergie a lieu entre les deux phases. En l'occurrence, il a été vu que la triphénylarsine est plus rapidement transformé sur 3 g de masse de captation que sur 3 g de catalyseur d'HDS, la masse de captation remplit alors son rôle et empêche la triphénylarsine de venir empoisonner le catalyseur d'hydrotraitement.

Un mélange physique de la masse de captation et du catalyseur implique cependant que les sites actifs du nickel sulfuré et les sites actifs à empoisonner du catalyseur ne sont pas très proches à l'échelle moléculaire. Ce paramètre ne semble pas avoir d'impact sur la vitesse de piégeage de la triphénylarsine puisque l'activité du catalyseur est récupérée à 100 %.

La Figure 88 permet de comparer la conversion du 3-méthylthiophène lorsqu'il réagit en présence de triphénylarsine avec le mélange physique des deux solides, catalyseur et masse de captation, et le solide de type catalyseur réimprégné avec du nickel.

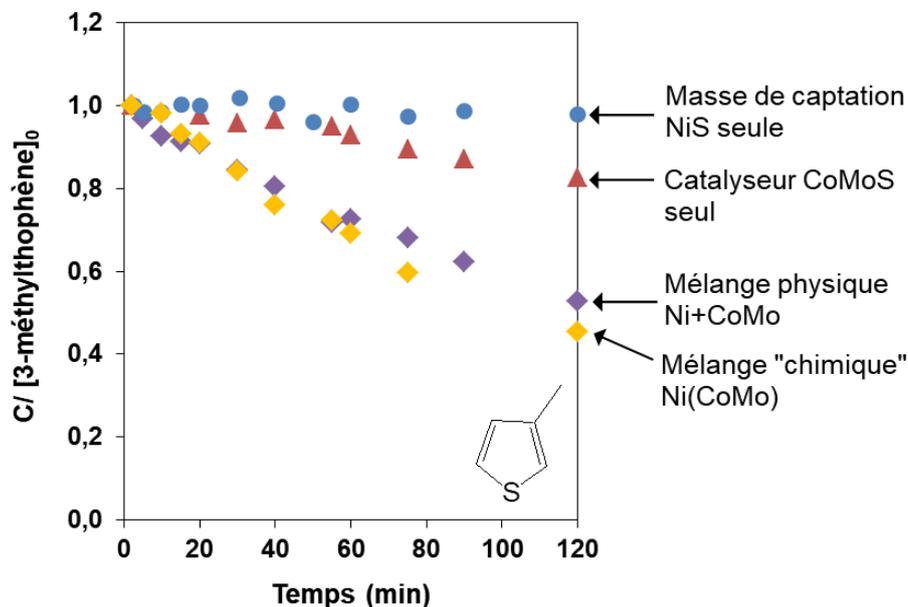


Figure 88 : Evolution de la concentration relative en 3-méthylthiophène au cours du temps lors des essais réalisés avec une masse de captation au nickel sulfuré seule (bleu), un catalyseur d'HDS de type CoMoS seul (rouge) un mélange mécanique des deux solides (violet) et le catalyseur d'HDS réimprégné (jaune) ($V_{charge} = 250 \text{ mL}$, $[3MT]_0 = 47 \text{ mmol/L}$, $[AsPh_3]_0 = 1,2 \text{ mmol/L}$, $Ni = 7,2 \text{ mmol}$, $Co = 0,7 \text{ mmol}$, $T = 230 \text{ °C}$)

Là encore, le 3-méthylthiophène est autant transformé que si l'arsenic n'était pas présent. Après 2 h, on observe que la conversion en composé soufré est légèrement supérieure à celle obtenue avec un catalyseur d'HDS seul (44 % pour CoMo seul contre 55 % pour Ni(CoMo)). Etant donné que le catalyseur d'hydrotraitement a été ré-imprégné pour former la phase « masse de captation », on suppose qu'à l'échelle moléculaire, les deux phases sont plus proches que dans le cas du mélange physique. L'augmentation de la conversion observée du 3-méthylthiophène serait alors liée à cette proximité, ou bien, il est possible que la phase NiAs nouvellement formée possède une activité propre pour l'hydrodésulfuration du 3-méthylthiophène. Un essai supplémentaire où l'on ferait réagir une phase NiAs avec uniquement le 3-méthylthiophène permettrait de valider ou non cette hypothèse.

5. CONCLUSION DU CHAPITRE IV

Ce chapitre a permis de présenter l'influence d'un certain nombre de paramètres opératoires susceptibles d'influencer la captation de l'arsenic. En effet, cette étude a pour but de mieux

comprendre quels leviers sont critiques dans l'élaboration et l'utilisation des masses de captation au nickel en conditions industrielles.

Dans une première partie ont été discutés l'impact de la teneur en nickel et la surface spécifique du support alumine à imprégner. Il a été vu que la cinétique de la réaction et la sélectivité en chacun des produits ne sont pas sensibles à la variation de la taille des particules de nickel à l'état sulfure, qu'elle soit induite par une augmentation de la teneur en nickel ou par la diminution de la surface spécifique du support. Cette conclusion entre en accord avec les résultats du chapitre III selon lesquels l'étape d'échange entre le soufre et l'arsenic est très rapide et donc le temps nécessaire à l'échange entre l'arsenic en surface et le soufre à cœur est plus faible que le temps nécessaire à la réaction de rupture des liaisons As – C à la surface.

La seconde partie, consacrée à l'étude de la réactivité entre une masse de captation au nickel sulfuré et des charges plus complexes et plus proches des charges industrielles à traiter, c'est-à-dire contenant des produits soufrés et des oléfines. Il a été vu que le 3-méthylthiophène seul pouvait être transformé pour donner par hydrogénation et hydrodésulfuration du méthyltetrahydrothiophène ainsi que du méthylbutène et des isoparaffines. Ces réactions n'ont cependant plus lieu dès lors que de la triphénylarsine est introduite dans la charge. La présence de celle-ci inhibe en effet non seulement la transformation du réactif soufré mais également la transformation des oléfines, ce qui est un point positif d'un point de vue industriel. Il a également été montré que la présence de soufre dans la charge augmente légèrement la sélectivité en thiophénol dans la transformation de la triphénylarsine, mais ces résultats sont peu fiables étant donné la marge d'erreur importante sur les concentrations obtenus. Des tests supplémentaires avec une concentration en soufre plus élevée sont nécessaires pour apporter des conclusions plus complètes. La présence de soufre ou bien de soufre et d'oléfine n'a cependant pas montré d'effets inhibiteurs sur la réaction de désarsénification.

Finalement, dans la dernière partie, l'effet d'association entre un catalyseur d'HDS et une masse de captation a été discuté. Tout d'abord, l'effet d'empoisonnement par l'arsenic a été mis en évidence sur un catalyseur d'HDS. Il a été vu que l'activité de celui-ci décroissait fortement dès l'ajout d'une concentration très faible en triphénylarsine.

En comparaison, l'ajout d'une masse de captation dans le réacteur de façon à former un mélange physique avec le catalyseur a montré que la proximité des sites actifs d'une phase et de l'autre n'était pas nécessaire pour permettre de protéger à 100 % l'activité du catalyseur.

Cela suppose que la réaction de désarsénification sur le nickel est plus rapide que la réaction d'empoisonnement du cobalt par l'arsenic. La même observation est réalisée sur le solide mixte catalyseur d'HDS réimprégné avec du nickel puis sulfuré. Il est possible de préserver 100 % de l'activité d'hydrodésulfuration, voir même un peu l'améliorer. Cette légère augmentation de l'activité s'expliquerait par la possibilité que la phase NiAs possède une activité propre en hydrodésulfuration. Pour vérifier cette hypothèse, un test pourrait être réalisé en faisant réagir uniquement la phase NiAs supportée sur alumine avec du 3-méthylthiophène.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La réaction de désarsénification par des masses de captation constitue un enjeu majeur pour le raffinage du pétrole brut. En effet, des travaux précédents ont montré que l'arsenic même présent à une très faible concentration dans les essences entraîne un empoisonnement irréversible des catalyseurs d'hydrodésulfuration. Bien que les premières masses de captation aient été développées à la fin du 20^{ème} siècle, peu d'études sont disponibles dans la littérature pour comprendre leur fonctionnement et les paramètres clés pour la captation de l'arsenic.

La particularité des masses de captation placées directement dans le réacteur d'hydrodésulfuration est que celles-ci travaillent sous atmosphère riche en sulfure d'hydrogène, ce qui suppose que leur phase active est sous forme sulfure. L'objectif général de ce travail de thèse était donc d'étudier la réactivité d'un composé arsénié, la triphénylarsine, avec des masses de captation au nickel sulfuré.

Les résultats obtenus peuvent être regroupés autour de trois axes. Une première partie de ces travaux a permis de valider l'appareillage expérimental (température, granularité, etc.) de manière à fixer un cadre à nos expérimentations. La seconde partie du travail a porté sur la description de la réactivité entre la triphénylarsine et une masse de captation au nickel sulfuré, synthétisée et caractérisée au laboratoire. Deux modèles mathématiques ont été développés à partir des données expérimentales récoltées pour décrire le mécanisme réactionnel. Le troisième et dernier axe de ces travaux a permis d'élucider l'influence de plusieurs paramètres critiques dans l'élaboration et l'utilisation des masses de captation au nickel dans des conditions plus proches des conditions industrielles (teneur en métal, composition de la charge, etc.).

Ces travaux ont permis de constater tout d'abord que dans les conditions de sulfo-réduction utilisées, les masses de captation obtenues présentent un mélange de phases NiS (80 %) et NiO, (20 %). Ces solides, à 230 °C et sous 23 bar d'hydrogène, permettent de décomposer la triphénylarsine en différents composés tels que le benzène, le thiophénol, le diphenylsulfure et le sulfure d'hydrogène. Quelque soit le rapport molaire arsenic – nickel, les analyses montrent que la phase active et l'arsenic réagissent avec un rapport molaire 1:1, pour former la phase nickéline (NiAs). Ce résultat est en accord avec les études réalisées par Ryndin et al. dans

lesquelles le nickel à l'état réduit réagissait également avec l'arsenic pour former NiAs. Lorsque la triphénylarsine est en très large excès, une légère sur-stœchiométrie peut être observée et suggère que la phase NiAs pourrait décomposer la triphénylarsine également.

Un mécanisme en trois étapes a été proposé. La première étape correspond à l'adsorption du réactif arsénié à la surface de la masse de captation. La seconde étape rassemble l'hydrogénolyse successive des trois liaisons arsenic – carbone, et la troisième étape correspond à l'échange entre l'arsenic à la surface et le soufre au sein de la phase solide.

Grâce à l'étude de l'impact du taux de transformation de la masse de captation sur sa réactivité, ces travaux ont montré que jusqu'à environ 40 % de conversion, la vitesse de transformation de la triphénylarsine est constante. Cela suggère que l'étape d'échange entre l'atome d'arsenic et les atomes de soufre ne dépend pas du taux de transformation et n'est donc pas limitante. Cette observation peut être expliquée par le fait que les structures cristallines du NiS et du NiAs sont très proches. Ces travaux suggèrent donc que l'étape limitante de la réaction est la rupture des liaisons arsenic – carbone à la surface de la masse de captation. Cette hypothèse est appuyée par des résultats obtenus sur la triéthylarsine qui mettent en avant l'impact fort de la nature des ligands sur la réactivité. Deux modèles mathématiques sont proposés pour décrire ce mécanisme. Ils indiquent un ordre global de réaction de 0,5, nécessaire pour décrire le passage d'un ordre 0 en début de réaction lorsque la concentration en triphénylarsine est élevée vers un ordre 1 en fin de réaction.

Ces travaux ont également permis de comprendre le rôle de différents paramètres concernant la préparation des masses de captation. Il a été constaté que la teneur en métal ainsi que la surface spécifique du support utilisé étaient pratiquement sans influence sur la cinétique de la réaction ainsi que la sélectivité des produits obtenus. Pourtant, dans les deux cas, ces paramètres font varier la taille des particules de la phase active. Cette observation suggère que le temps nécessaire à l'échange entre l'arsenic en surface et le soufre à cœur est plus faible que le temps nécessaire à la réaction de rupture des liaisons As – C à la surface. De plus, dans la gamme de taille de particules étudiée, il semblerait que le nombre de sites disponibles à la surface de la phase active ne soit pas proportionnel à la dispersion de celle-ci sur le support.

Lorsque l'étude a été étendue à des conditions plus proches des conditions industrielles, c'est-à-dire en utilisant une charge réactionnelle plus complexe, il a été constaté que la présence de

composés soufrés ou oléfiniques est sans impact sur la cinétique de la réaction. Si le nickel sulfuré possède une très faible activité d'hydrodésulfuration, la présence de triphénylarsine dans la charge inhibe cette réaction. A noter également que les masses de captation synthétisées, utilisées dans les conditions opératoires décrites, n'hydrogènent pas les oléfines, permettant ainsi de maintenir l'indice d'octane de la charge.

En termes de compétition entre les réactions d'empoisonnement, d'hydrodésulfuration et de désarsénification, ces travaux ont montré que l'ajout d'une masse de captation dans le réacteur de façon à former un mélange physique avec le catalyseur permet d'empêcher l'empoisonnement de celui-ci dans les conditions testées. L'hypothèse proposée est que la proximité des sites actifs du catalyseur et de la masse de captation n'est pas nécessaire pour protéger le catalyseur. La réaction de désarsénification sur le sulfure de nickel serait donc plus rapide que la réaction d'empoisonnement du catalyseur d'HDS par l'arsenic. Les mêmes résultats sont obtenus lorsqu'un catalyseur réimprégné avec du nickel puis sulfuré (de façon à obtenir un solide avec les deux activités : captage d'As et HDS) est utilisé. Le solide permet de convertir le 3-méthylthiophène tout en piégeant l'arsenic. L'activité d'hydrodésulfuration est même un peu plus élevée qu'avec un catalyseur standard, ce qui appuierait la possibilité que la phase NiAs possède une activité propre en hydrodésulfuration.

Différentes perspectives s'ouvrent à la fin de ces travaux de thèse. Celles-ci peuvent être regroupées en deux thématiques :

- L'élucidation du mécanisme réactionnel

Tout d'abord, la mise en place d'un système d'analyse directe de la phase gaz du réacteur devrait permettre de suivre l'évolution de la concentration en sulfure d'hydrogène dans le milieu, et donc de proposer des modèles mathématiques plus complets en prenant en compte l'évolution de tous les produits réactionnels. A partir de ces modèles, les trois étapes de rupture de liaisons arsenic – carbone pourraient être différenciées et permettrait de savoir plus précisément quelles réactions ont lieu et dans quel ordre après l'étape d'adsorption du réactif. Ensuite, de nouveaux essais pourraient être réalisés en utilisant une concentration initiale en triphénylarsine dans la charge constante et en faisant varier la quantité de solide dans le réacteur. De cette façon, il serait possible de déterminer l'ordre apparent en NiS de la réaction.

Enfin, l'utilisation de la phase NiS pure (non supportée) devrait également permettre de mieux visualiser le phénomène d'échange de l'arsenic et du soufre ainsi que la migration de l'arsenic dans le réseau, notamment à l'aide d'analyses par microscopie électronique en transmission.

- L'application industrielle

En premier lieu, une grande partie des essais a été réalisée avec une concentration en arsenic bien supérieure à celle mesurée industriellement. Bien que ces travaux aient permis de tirer des conclusions sur la réactivité des masses de captation au nickel, des recherches supplémentaires dans des conditions de concentrations plus faibles viendraient apporter un complément de compréhension. Expérimentalement, la synthèse de composés organiques arséniés avec différents types de ligands pourrait être envisagée de façon à étudier et comparer la réactivité de ces différents ligands. Ces perspectives s'appliquent également à l'étude de la réactivité avec des charges plus complexes, et l'utilisation de charges modèles avec des teneurs en soufre et oléfines similaires aux charges industrielles viendrait compléter cette étude. Les données récoltées pourraient ensuite être implémentées dans les modèles, qui permettraient de décrire la cinétique de la désarsénification de différents composés au plus proche des conditions industrielles, ainsi que d'élucider le mécanisme de leur transformation. Ces travaux de thèse ont montré que la vitesse de transformation de la triphénylarsine est plus lente sur l'oxyde de nickel que sur le nickel sulfuré. Or, aucuns travaux dans la littérature ne décrivent le taux de sulfuration des masses de captation utilisées industriellement. L'analyse de la composition de ces masses permettrait de connaître leur composition exacte et d'étudier des solides similaires, à condition d'optimiser en parallèle l'étape de sulfo-réduction pour synthétiser ces solides.

Finalement, la recherche de nouvelles phases actives en désarsénification, tel que des mélanges de métaux, permettrait de réduire l'utilisation du nickel, une ressource déjà stratégique pour de nombreuses autres applications dans l'industrie. Des travaux récents menés à IFP Energies nouvelles ont notamment montrés que des phases mixtes à base de fer sont prometteuses pour la captation de la triphénylarsine.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] International Energy Agency, "Key World Energy Statistics", **2016**.
- [2] C. Travers, E. Tocqué, *Techniques de l'ingénieur*, **2016**.
- [3] H. Toulhoat, P. Raybaud, *Catalysis by transition metal sulphides: from Molecular Theory to Industrial Application*, Technip ed., **2013**.
- [4] *Proposition de directive du Parlement européen et du Conseil concernant la qualité de l'essence et des carburants diesel et modifiant la directive 98/70/CE*, **2001**.
- [5] C. Song, *Catalysis Today* **2003**, 86, 211–263.
- [6] P. Leprince, *Petroleum Refining. Conversion processes*, Technip ed., 2000.
- [7] C. S. Hsu and P. R. Robinson, *Practical Advances in Petroleum Processing*, vol. 1. Springer-Verlag New York, **2006**
- [8] M. Argyle, C. Bartholomew, *Catalysts* **2015**, 5, 145–269.
- [9] M. Ja'fari, S. L. Ebrahimi, M. R. Khosravi-Nikou, *Ultrasonics sonochemistry* **2018**, 40, 955–968.
- [10] C. Thomazeau, C. Boyer, *Techniques de l'ingénieur* **2016**.
- [11] J. Jechura, *Hydroprocessing: hydrotreating & hydrocracking. Chapters 7 & 9*, **2017**.
- [12] Axens, "PrimeG+ process. www.axens.net/product/process-licensing/10084/prime-g+"
- [13] Kirk-Othmet Encyclopedia of Chemical Technology, *Arsenic and Arsenic Alloys*.
- [14] E. Furimsky, F. E. Massoth, *Catalysis Today* **1999**, 52, 381–495.
- [15] Y. Ryndin, J. P. Candy, G. Bergeret, L. Savary, D. Uzio, J. M. Basset, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, 139, 479–486.
- [16] P. Dufresne, *Applied Catalysis A: General*, **2007**, vol. 322, 67-75
- [17] P. Sarrazin, C. J. Cameron, Y. Barthel, M. E. Morrison, *Oil and Gas journal* **1993**, 91, 86–90.
- [18] H. H. Anderson, *J. Chem. Eng. Data* **1964**, 9, 592
- [19] B. Nielsen, J. Villadsen, *Applied Catalysis* **1984**, 11, 123–138.
- [20] R. N. Merryfield, L. E. Gardner, G. D. Parks **1985**, 288, 2–14.

- [21] B. Didillon, L. Savary, Y. Ryndin, J. P. Candy, J.-M. Basset, *C. R. Acad. Sci. Paris* **2000**, *Série IIc Chimie*, 413–416.
- [22] D. A. Young, Y. Linda, 4,046,674 (US), **1997**.
- [24] S. Yang, J. Adjaye, W. C. McCaffrey, A. E. Nelson, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, *321*, 83–91.
- [25] S. M. Oleck, Q. N. Le, D. J. Neuman, 4,539,101 (US), **1985**.
- [26] M. Roussel, P. Courty, J.-P. Boitiaux, J. Cosyns, 4,911,825 (US), **1990**.
- [27] P. Berthier, J.-P. Bournonville, C. Ladirat, B. Nocher, 5,942,458 (US), **1999**.
- [28] Axens, "www.axens.net/product/process-licensing/10112/ram".
- [29] Y. Ryndin, J.-p. Candy, B. Didillon, L. Savary, J.-M. Basset, *C. R. Acad. Sci. Paris* **2000**, *Série IIC, Chimie*.
- [30] Y. Ryndin, J. Candy, B. Didillon, L. Savary, J. Basset, *Journal of Catalysis* **2001**, *198*, 103–108.
- [31] V. Maurice, Y. Ryndin, G. Bergeret, L. Savary, J. Candy, J. Basset, *Journal of Catalysis* **2001**, *204*, 192–199.
- [32] J. A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 477–510.
- [33] R. Iwamoto, J. Grimblot, *Advances in Catalysis. Influence of Phosphorus on the Properties of Alumina-Based Hydrotreating Catalysts*, Academic Press ed., **2000**, Vol. 44.
- [34] D. Nicosia, R. Prins, *Journal of Catalysis* **2005**, *229*, 424–438.
- [35] K. P. De Jong, *Synthesis of Solid Catalysts*, Wiley-Vch ed., **2009**.
- [36] A. Jos van Dillen, R. J. Terörde, D. J. Lensveld, J. W. Geus, K. P. de Jong, *Journal of Catalysis* **2003**, *216*, 257–264.
- [37] F. Medina, J. E. Sueiras, Y. Cesteros, P. Salagre, *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 489.
- [38] S. Texier, G. Berhault, G. Pérot, V. Harlé, F. Diehl, *Journal of Catalysis* **2004**, *223*, 404–418.
- [39] I. Bezverkhyy, M. Danot, P. Afanasiev, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1764-1768
- [40] M. Singleton and P. Nash - *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* Vol. 8 No. 5 **1987**
- [41] N.N. Greenwood & A. Earnshaw - *Chemistry of Elements* - 2nd Ed - Butterworth-Heinemann Ed.

- [42] James J. Simnick, J. Chem. Eng. Data, **1978**, 23, 4, 339-340
- [43] Crystallography Open Database, <http://www.crystallography.net/cod/>. Online
- [44] G. Bergeret, P. Gallezot, *Handbook of heterogeneous catalysis*, VCH, **2008**
- [45] I. Barin, Thermochemical data of pure substances, 3rd Ed., VCH, **1995**
- [46] N.N. Greenwood, A. Earnshaw - *Chemistry of Elements* - 2nd Ed - Butterworth-Heinemann Ed.,**1997**
- [47] M. S. Medani, M. A. Hasan, Can. J. Chem. Eng. **1977**, 55, 203–209.
- [48] W. R. Gambill, Chemical Engineering **1958**, 6, 125.
- [49] C. R. Wilke, P. Chang, A.I.Ch.E. Journal **1955**, 1, 264–270.
- [50] N. Wakao, T. Funazkri, Chemical Engineering Science **1978**, 33, 1375–1384.
- [51] N. Wakao, J. M. Smith, Chemical Engineering Science **1962**, 17, 825–834.

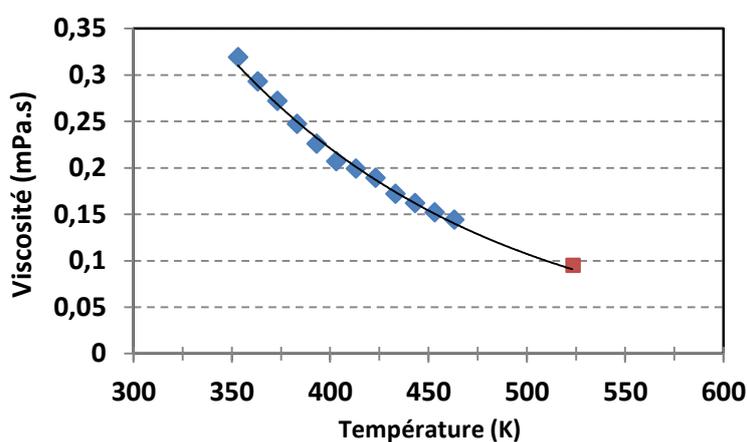
ANNEXES

ESTIMATION DES TEMPS CARACTERISTIQUES DE TRANSFERT

Données (à 250 °C)

Viscosité* dynamique du toluène (mPa.s)	0,095
Masse volumique** du toluène (g.cm⁻³)	0,598
Masse molaire du toluène (g.mol⁻¹)	92,14
Volume molaire*** AsPh₃ (cm³.mol⁻¹)	307,4
Volume molaire*** AsEt₃ (cm³.mol⁻¹)	174,8

* : valeur extrapolée des valeurs données dans la littérature ^[47]



** : 6,4894 kmol.m⁻³ dans la base de données DIPPR

*** : Valeurs calculées à partir de la méthode de LeBas ^[48]

Volume molaire (cm³.mol⁻¹)	
As	30,5
C	14,8
H	3,7
Noyau aromatique	- 15,0

Coefficient de diffusion moléculaire des dérivés arséniés

La corrélation de Wilke-Chang ^[49] permet de calculer un coefficient de diffusion moléculaire à partir de l'équation suivante :

$$D_M = 7,4.10^{-8} \times \frac{\sqrt{\Phi M} \times T}{\mu_{Slv} \cdot V_{Sl}^{0,6}}$$

Avec,

- D_M : diffusion moléculaire ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
- M : masse molaire du solvant ($\text{g}.\text{mol}^{-1}$)
- T : température (K)
- μ_{Slv} : viscosité dynamique du solvant ($\text{Cp} = \text{mPa}.\text{s}^{-1}$)
- V_{Sl} : volume molaire du soluté à T_{nbp} ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)
- Φ : facteur d'association (1 pour les hydrocarbures)

Pour la triphénylarsine $D_M = 9,89.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

Transfert externe dans le film

Le transfert externe du soluté dans le film «stagnant» entourant la particule, k_F , peut-être estimée selon diverses corrélations, et en particulier celle de Wakao-Funazkri ^[50] :

$$Sh = 2,0 + 1,1Sc^{1/3}Re^{0,6} \quad 3 < Re < 10^6$$

avec :

- Sh : nombre de Sherwood
- Sc : nombre de Schmidt
- Re : nombre de Reynolds

$$Sh = \frac{k_F d_P}{D_M} \quad Sc = \frac{\mu}{\rho D_M} \quad Re = \frac{\rho u d_P}{\mu}$$

avec :

- k_F : coefficient de transfert dans le film ($\text{m}.\text{s}^{-1}$)
- u : vitesse du liquide autour du grain ($\text{m}.\text{s}^{-1}$)
- d_P : diamètre de la bille de solide (m)
- μ : viscosité dynamique du liquide ($\text{Pa}.\text{s} = \text{kg}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
- ρ : masse volumique du liquide ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)
- D_M : coefficient de diffusion moléculaire du soluté en phase liquide ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

Le temps caractéristique de transfert du soluté dans ce film, τ_F (s), est donné par la relation :

$$\tau_F = \frac{d_p}{3 \times k_F}$$

On considère trois vitesses d'agitation (v), de 1000, 500 et 100 tours.min⁻¹ (rpm). La vitesse de rotation (ω) en rad.min⁻¹ est égale à :

$$\omega = 2\pi v$$

On considère que le diamètre du réacteur, diminué de l'épaisseur du panier contenant le solide, (d_R), est égal à 7 cm. La vitesse tangentielle (réelle) du fluide (u) autour de la particule de solide est égale à :

$$u = \omega \frac{d_R}{2}$$

Transfert interne dans la porosité

Le transfert interne dans la méso/macro-porosité du solide se fait uniquement par diffusion moléculaire et est donc indépendant des conditions d'agitation notamment. Le temps caractéristique de transfert, τ_P (s), se calcule selon la relation :

$$\tau_P = \frac{r_p^2}{15D_p} \quad D_p = \frac{\varepsilon_p D_M}{\tau}$$

Avec :

- D_p : coefficient de diffusion moléculaire dans la porosité du grain (m².s⁻¹)
- D_M : coefficient de diffusion moléculaire du soluté en phase liquide (m².s⁻¹)
- r_p : rayon du grain (m)
- ε_p : porosité du grain ($\approx 0,4$)
- τ : tortuosité
-

La porosité du grain se détermine par porosimétrie au mercure. La tortuosité est plus difficile à mesurer expérimentalement, elle est souvent calculée en 1^{ère} approximation par la corrélation de Wakao et Smith ^[51].

$$\tau = \frac{1}{\varepsilon_p} \quad (\tau \cong 2 - 3)$$

SOURCES ET DONNEES POUR LES CALCULS THERMODYNAMIQUES

Origine des données

Les données thermodynamiques utilisées sont issues de tables telles que le TDPS.

Barin, I. "Thermochemical Data of Pure Substances", 3rd ed., 1995, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.

Il est possible d'y trouver :

- Capacité Calorifique $C_p(T)$
- Entropie $S^0(T)$
- Gibbs Energy Function $GEF(T) = [G^0(T) - H^0(T_0)]/T$
- Enthalpie : $H^0(T)$
- Enthalpie Incrémentale : $H^0(T) - H^0(T_0)$
- Energie Libre de Gibbs : $G^0(T)$
- Enthalpie de Formation : $\Delta_f H_0(T)$
- Energie Libre de Gibbs de Formation : $\Delta_f G_0(T)$

Elles sont données à 298,15 K, puis généralement tous les 100 K (300, 400, 500 K pour la gamme de température qui nous intéresse).

Rappels théoriques

Fonctions H^0 , S^0 , G^0 standards :

$$H^0(T) = \int_0^T C_p^0(T) dT = H^0(T_0) + \int_{T_0}^T C_p^0(T) dT$$

$$S^0(T) = \int_0^T \frac{C_p^0(T)}{T} dT = S^0(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_p^0(T)}{T} dT$$

$$G^0(T) = H^0(T) - TS^0(T)$$

$$C_p^0(T) = f(T)$$

$$GEF(T) = \frac{G^0(T) - H^0(T_0)}{T}$$

Afin de faire apparaître les fonctions thermodynamiques données dans les tables, on peut écrire :

$$G^0(T) = H^0(T) - TS^0(T) + H^0(T_0) - H^0(T_0)$$

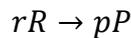
$$GEF(T) = \frac{G^0(T) - H^0(T_0)}{T} = -S^0(T) + \frac{H^0(T) - H^0(T_0)}{T}$$

On a en particulier :

$$GEF(T_0) = -S^0(T)$$

Détermination des grandeurs de Réaction

On considère une réaction chimique générale impliquant r Réactifs (R) pour former p Produits (P) :



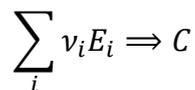
On a donc :

$$\frac{\Delta_r G^0(T)}{T} = \Delta_r GEF(T) + \frac{\Delta_r H^0(T_0)}{T} = -R \ln K$$

$$\Delta_r X^0(T) = \sum_p X_p^0(T) - \sum_r X_r^0(T)$$

avec $X = H, G, S$

Il s'agit des grandeurs thermodynamiques associées à l'équation chimique décrivant la formation d'un Composé C à partir de ses Eléments constitutifs E :



$$\Delta_f X_C^0(T) = \Delta_f X^0(T) = X_C^0(T) - \sum_i \nu_i X_{Ei}^0(T)$$

- Détermination de $\Delta_f H^0(T)$:

On pose pour simplifier dans la suite :

$$\Delta_f H_C^0(T) = \Delta_f H^0(T)$$

Par définition, on a :

$$\Delta_f H^0(T_0) = H_C^0(T_0) - \sum_i \nu_i H_{Ei}^0(T_0) \quad \Delta_f H^0(T) = H_C^0(T) - \sum_i \nu_i H_{Ei}^0(T)$$

Par différence, on obtient :

$$\Delta_f H^0(T) = \Delta_f H^0(T_0) + [H_C^0(T) - H_C^0(T_0)] - \sum_i \nu_i [H_{Ei}^0(T) - H_{Ei}^0(T_0)]$$

- Détermination de $\Delta_f G^0(T)$:

On pose pour simplifier dans la suite :

$$\Delta_f G_C^0(T) = \Delta_f G^0(T)$$

Par définition, on a :

$$\Delta_f G^0(T_0) = G_C^0(T_0) - \sum_i \nu_i G_{Ei}^0(T_0) \quad \Delta_f G^0(T) = G_C^0(T) - \sum_i \nu_i G_{Ei}^0(T)$$

Par différence, on obtient :

$$\Delta_f G^0(T) = \Delta_f G^0(T_0) + [G_C^0(T) - G_C^0(T_0)] - \sum_i \nu_i [G_{Ei}^0(T) - G_{Ei}^0(T_0)]$$

En retranchant et en ajoutant l'expression de $\Delta_f H^0(T_0)$ donnée ci-dessus, puis en réarrangeant l'expression obtenue, on peut écrire :

$$\Delta_f G^0(T) = \Delta_f G^0(T) + \Delta_f H^0(T_0) - H_C^0(T_0) + \sum_i \nu_i H_{Ei}^0(T_0)$$

$$\Delta_f G^0(T) = G_C^0(T) - \sum_i \nu_i G_{Ei}^0(T) + \Delta_f H^0(T_0) - H_C^0(T_0) + \sum_i \nu_i H_{Ei}^0(T_0)$$

$$\frac{\Delta_f G^0(T)}{T} = \frac{G_C^0(T) - H_C^0(T_0)}{T} - \sum_i \nu_i \frac{[G_{Ei}^0(T) - H_{Ei}^0(T_0)]}{T} + \frac{\Delta_f H^0(T_0)}{T}$$

Ce qui conduit à l'expression finale :

$$\frac{\Delta_f G^0(T)}{T} = GEF_C(T) - \sum_i \nu_i GEF_{Ei}(T) + \frac{\Delta_f H^0(T_0)}{T} = \Delta GEF(T) + \frac{\Delta_f H^0(T_0)}{T}$$

On peut également la calculer via l'équation :

$$\Delta_f G^0(T) = \Delta_f H^0(T) - T \left[S_C^0(T) - \sum_i \nu_i S_{Ei}^0(T) \right]$$

- Fonctions de Formation $\Delta_f H^0(T) / \Delta_f G^0(T)$:

Formation d'un Composé C à partir de ses Eléments E

Enthalpie de Formation :

$$\Delta_f H_C^0(T) = \Delta_f H^0(T) = H_C^0(T) - \sum_i \nu_i H_{Ei}^0(T)$$

$$\Delta_f H_C^0(T_0) = \Delta_f H^0(T_0) = H_C^0(T_0) - \sum_i \nu_i H_{Ei}^0(T_0)$$

Ce qui donne par différence :

$$\Delta_f H^0(T) - \Delta_f H^0(T_0) = \left[H_C^0(T) - \sum_i \nu_i H_{Ei}^0(T) \right] - \left[H_C^0(T_0) - \sum_i \nu_i H_{Ei}^0(T_0) \right]$$

$$\Delta_f H^0(T) = \Delta_f H^0(T_0) + [H_C^0(T) - H_C^0(T_0)] - \left[\sum_i \nu_i H_{Ei}^0(T) - \sum_i \nu_i H_{Ei}^0(T_0) \right]$$

$$\Delta_f H^0(T) = \Delta_f H^0(T_0) + [H_C^0(T) - H_C^0(T_0)] - \sum_i \nu_i [H_{Ei}^0(T) - H_{Ei}^0(T_0)]$$

Par définition, l'Enthalpie de Formation d'un Élément (Ni, S, ...) ou d'un Corps Pur (H₂, O₂, ...) est nulle quelle que soit la température.

Energie de Gibbs de Formation :

$$\Delta_f G_C^0(T) = \Delta_f G^0(T) = \Delta_f H^0(T) - T \left[S_C^0(T) - \sum_i \nu_i S_{Ei}^0(T) \right]$$

Par définition, l'Enthalpie de Gibbs de Formation d'un Élément (Ni, S, ...) ou d'un Corps Pur (H₂, O₂, ...) est nulle quelle que soit la température. Ce n'est pas le cas pour l'Entropie.

- Expression usuelle de Cp⁰(T) et Calculs de Δ_fH⁰(T) / Δ_fG⁰(T) :

Expression de Cp⁰(T) :

$$\begin{aligned} C_P^0(T) &= a + b.T + c.T^2 + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^2} + \frac{i}{\sqrt{T}} && \frac{C_P^0(T)}{T} \\ &= \frac{a}{T} + b + c.T + \frac{d}{T^2} + \frac{e}{T^3} + \frac{i}{T^{3/2}} \end{aligned}$$

$$H^0(T) - H^0(T_0) = \int_{T_0}^T C_P^0(T) dT = I(C_P)$$

$$I(C_P) = a.(T - T_0) + \frac{b}{2}.(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}.(T^3 - T_0^3) + d.Ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - e.\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + 2i.(\sqrt{T} - \sqrt{T_0})$$

$$S^0(T) - S^0(T_0) = \int_{T_0}^T \frac{C_P^0(T)}{T} dT = I\left(\frac{C_P}{T}\right)$$

$$I\left(\frac{C_P}{T}\right) = a.Ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + b.(T - T_0) + \frac{c}{2}.(T^2 - T_0^2) - d.\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - \frac{e}{2}.\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2}\right) - 2i.\left(\frac{1}{\sqrt{T}} - \frac{1}{\sqrt{T_0}}\right)$$

Calcul de $\Delta_f H^0(T)$:

$$\Delta_f H_C^0(T) = \Delta_f H^0(T) = \Delta_f H^0(T_0) + [H_C^0(T) - H_C^0(T_0)] - \sum_i \nu_i [H_{Ei}^0(T) - H_{Ei}^0(T_0)]$$

La valeur de $\Delta_f H^0(T_0)$ est donnée dans les tables thermodynamiques, et les autres termes, $H_X^0(T) - H_X^0(T_0)$ ($X = C$ ou E), se calculent par intégration via $I[C_P]$, pour le Composé C et chacun des Eléments E constitutifs.

Calcul de $\Delta_f G^0(T)$:

$$\Delta_f G_C^0(T) = \Delta_f G^0(T) = \Delta_f H^0(T) - T \left[S_C^0(T) - \sum_i \nu_i S_{Ei}^0(T) \right]$$

La valeur de $\Delta_f H^0(T)$ est calculée comme indiquée, les valeurs de $S_X^0(T_0)$ pour le Composé et chacun des Eléments constitutifs sont données dans les Tables Thermodynamiques, et les autres termes, $S_X^0(T) - S_X^0(T_0)$ ($X = C$ ou E), se calculent par intégration via $I[C_P/T]$, pour le Composé C et chacun des Eléments E constitutifs.

- Calculs de $\Delta_f H^0(T) / \Delta_f G^0(T)$:

Il s'agit des grandeurs thermodynamiques associées à l'équation chimique décrivant la formation de p Produits P à partir de r Réactifs R :

$$\sum_r \nu_i R_i \Rightarrow \sum_p \nu_j P_j$$

Les grandeurs de la Réaction se calculent selon l'équation générale suivante :

$$\Delta_r X^0(T) = \sum_p \nu_j X_{P_j}^0(T) - \sum_r \nu_i X_{R_i}^0(T)$$

avec $\Delta_r X^0 = \Delta_r H^0$ ou $\Delta_r G^0$ ou $\Delta_r S^0$.

Les mêmes Eléments (ou Corps Purs) constitutifs de R et de P se retrouvant de part et d'autre de l'équation, on a également la relation :

$$\Delta_r X^0(T) = \sum_p \nu_j \Delta_f X_{P_j}^0(T) - \sum_r \nu_i \Delta_f X_{R_i}^0(T)$$

avec $\Delta_f X^0 = \Delta_f H^0$ ou $\Delta_f G^0$ ou $\Delta_f S^0$.

METHODE D'EULER

La méthode d'Euler est une procédure numérique pour résoudre par approximation des équations différentielles du premier ordre avec une condition initiale.

Soit une équation différentielle pour la fonction y de la variable t de la forme suivante :

$$\frac{dy}{dt} = f(t, y(t))$$

Avec la condition initiale $y(0) = y_0$

La variable t sera appelée le temps. Dans le cas d'un système différentiel du premier ordre, y désigne une matrice colonne comportant les fonctions inconnues. L'intégration numérique d'une équation de ce type consiste à calculer des valeurs approchées de y sur un intervalle $[0, T]$. Pour cela, on divise cet intervalle en N sous-intervalles de longueur $h = T/N$ et on définit les instants :

$$t_n = nh$$

Où l'entier n varie de 0 à N . Dans la méthode d'Euler explicite, la valeur approchée à l'instant t_{n+1} est obtenue à partir de l'équation précédente par :

$$y_{n+1} = y_n + hf(t_n, y_n)$$

La résolution numérique n'a d'intérêt que si la solution exacte $y(t)$ ne peut être déterminée. Aussi l'erreur ne peut être connue avec précision. Une autre question très importante est l'évolution de l'erreur en fonction de n : c'est le problème de la stabilité. On appelle erreur locale l'erreur introduite pour le calcul à l'instant suivant. La méthode d'Euler repose sur le développement de Taylor suivant :

$$y(t_{n+1}) \approx y(t_n) + h \frac{dy}{dt}(t_n)$$

Le terme négligé est d'ordre h^2 . Pour cette raison, la méthode d'Euler est dite d'ordre 1. L'erreur locale est donc proportionnelle à h^2 , ce qui signifie qu'une réduction du pas h d'un facteur 2 réduit l'erreur locale d'un facteur 4.

