

N° d'ordre : 4081

# **THESE de DOCTORAT**

de

**l'Université Bordeaux 1**

*Ecole Doctorale des Sciences Chimiques*

Présentée par

**Pierre DANIAL-FORTAIN**

En vue d'obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITE BORDEAUX 1**

Spécialité

**Génie des Procédés**

---

*Étude de la réactivité des résidus pétroliers en  
hydroconversion*

---

Soutenue le 18 octobre 2010, devant le jury composé de :

M. Eric VILLENAVE, Maître de conférence, Bordeaux 1

M. Jacques JOSE, Professeur Emérite, Lyon 1

M. Paul-Marie MARQUAIRE, Directeur de recherche CNRS, Nancy

Mme Françoise BEHAR, Ingénieur de recherche, IFP-Rueil

*Président*

*Rapporteur*

*Rapporteur*

*Examineur*

Mme Hélène BUDZINSKI, Directeur de recherche, Bordeaux 1

M. Thierry GAUTHIER, IFP, Ingénieur de recherche, IFP-Solaize

Mme Isabelle MERDRIGNAC, Ingénieur de recherche, IFP-Solaize

*Directeur de thèse*

*Promoteur*

*Promoteur*



## Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'IFP, à Solaize, au sein de la Direction "Conception et modélisation de procédés". Je tiens à remercier Pierre-Henri Bigeard, Sophie Jullian, Luc Nougier et Jean-François Joly pour leur accueil et leur confiance pour la réalisation de ce travail.

Je souhaite remercier Hélène Budzinski qui a été la première personne à me faire confiance pour mener cette thèse. Je la remercie pour son encadrement qui, malgré la distance, m'a toujours permis de maintenir le cap. Je remercie Isabelle Merdrignac pour son encadrement et sa disponibilité tout au long de cette thèse. Je tiens également à remercier Thierry Gauthier pour sa présence au quotidien et son soutien sans relâche durant ce projet. Que tous les trois soient également remerciés pour leurs valeurs humaines car au-delà du sujet, le rapport humain entretenu avec son directeur de thèse est un élément essentiel à la bonne conduite du projet. Je n'aurais jamais pu espérer meilleur encadrement pour ce travail.

Eric Villenave a aiguisé mon goût pour la recherche et la soif de connaissance et je le remercie chaleureusement d'avoir présidé le jury de thèse. Que Paul-Marie Marquaire et Jacques Jose soient également remerciés pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie Françoise Behar pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse, mais également pour les échanges enrichissants pour la conduite de ce travail.

Que Jan Verstraete, Isabelle Guibard et Didier Espinat soient également remerciés pour le temps consacré et les discussions très instructives que nous avons pu échanger.

Je souhaite remercier Serge Coatanéa pour sa disponibilité durant toute cette thèse pour les quelques (nombreux!) soucis techniques.

Ce paragraphe est dédié aux travailleurs de l'ombre qui ont permis, de près ou de loin, la réalisation de ce travail : les techniciens du hall Emeraude, le bureau d'étude, le département "sulfures", tous les laboratoires d'analyses concernés (Chromatographie liquide, Chromatographie gazeuse, Spectrométrie de masse, Résonance Magnétique Nucléaire, Analyses pétrolières, Analyses Élémentaires).

Malgré tout, je remercie l'unité U826 qui a tout donné jusqu'à la fin de mon contrat!

Je tiens également à remercier l'équipe de l'ADIFP 2007-2008 avec lesquels nous avons pu mener des projets annexes très intéressants.

Les collègues, thésards, ingénieurs, techniciens, doivent de même être remerciés pour les échanges mais aussi, et surtout, pour les bons moments passés ensemble autour d'un café, d'un repas, d'un second café... Les locataires du bureau 3Mal/01 ont droit à un traitement particulier car ici a été maintenue une ambiance de soutien dans les bons moments comme dans les moments les plus difficiles. Merci donc à Ghislain, Javad, Bastien, Cristina, Helena, JP, Mahdi, Manue, Romain, Simon...

Ma famille et mes amis doivent recevoir toute ma considération pour leur soutien pendant ce travail.

Enfin, je tiens à remercier particulièrement Aline pour son soutien dans mon désir de faire de la recherche, puis sa patience (immense) durant ces années de thèse. L'aboutissement de ce travail a pris forme humaine. Une vie nouvelle démarre...



## Résumé

La valorisation des résidus pétroliers est une nécessité compte tenu de l'amenuisement des ressources en pétrole conventionnel et de la progression de la demande du marché en produits liquides (carburants). Le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant permet de convertir des résidus pétroliers en fractions plus légères dans des conditions très sévères de température ( $>400^{\circ}\text{C}$ ) et de pression d'hydrogène ( $>100\text{bar}$ ). Le craquage thermique est prépondérant dans ce type de procédé et met en œuvre des réactions radicalaires. Toutefois, les mécanismes impliqués ne sont pas clairement identifiés du fait de la complexité des fractions lourdes du pétrole dont le détail moléculaire n'est pas accessible.

L'objectif de la thèse consiste à mieux comprendre la réactivité en craquage des résidus et à la relier à la description analytique des charges.

Des essais sur une unité pilote fonctionnant en batch ont été réalisés sur plusieurs résidus pétroliers d'origine géochimique différente (Athabasca, Oural et Duri) ainsi que sur des charges simplifiées issues du fractionnement à l'échelle préparative du résidu Athabasca. L'ensemble des charges et des effluents de conversion a été analysé afin d'obtenir une caractérisation détaillée au niveau chimique et structural.

Des réactivités différentes ont été observées selon l'origine géochimique du résidu. Des différences en termes de composition ont également été relevées entre les charges. La distribution SARA (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes) est en particulier caractéristique de chaque résidu. La prédominance du craquage thermique dans ce procédé a été confirmée, l'hydrogène servant principalement à stabiliser les radicaux formés. La température et le temps de contact sont donc les deux paramètres opératoires les plus importants pour le craquage des résidus. Toutefois, le catalyseur semble inhiber les réactions de craquage. Les rendements en produits sont uniquement dépendants de l'avancement de la réaction, indépendamment de la nature des charges. D'autre part, la structure des produits formés est très proche quelle que soit la charge initiale. Il semble ainsi que les différents résidus soient composés de "briques" élémentaires similaires. L'étude spécifique sur les différentes familles composant un résidu a également montré qu'il n'existe pas d'effet de mélange pour les réactions de craquage. L'étude de réactivité des charges simplifiées a montré que la fraction asphaltènes est beaucoup plus réactive que les autres fractions (saturés, aromatiques et résines) qui semblent, quant à elles, avoir des réactivités similaires.

La réaction d'hydroconversion des résidus est particulièrement bien prédite par un ordre 2. Cet ordre peut être expliqué par le nombre très élevé de molécules qui composent les résidus, chacune d'entre elles réagissant indépendamment. D'autre part, l'énergie d'activation associée au résidu Athabasca ( $217\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) semble pouvoir être associée aux autres résidus. Par conséquent, à partir d'un point expérimental obtenu sur un résidu, il est donc possible de déterminer sa structure de rendements en coupes légères (gazole, essence et gaz) après hydroconversion. Néanmoins, la modélisation préliminaire, réalisée à partir des données expérimentales collectées sur les différentes charges et familles étudiées, n'a pas permis de relier l'avancement de la conversion à la distribution SARA d'une charge, ni d'ailleurs à sa teneur en hydrogène ou en soufre.

Mots clés : résidus, hydroconversion, SARA, réactivité, modélisation cinétique



# Table des matières

<b>TABLE DES FIGURES.....</b>	<b>1</b>
<b>TABLE DES TABLEAUX .....</b>	<b>5</b>
<b>LISTE DES ABREVIATIONS ET ACRONYMES .....</b>	<b>7</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>9</b>
<b>1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>11</b>
1.1 GENERALITES SUR LE PETROLE ET LE RAFFINAGE .....	11
1.1.1 Géochimie .....	12
1.1.2 Contexte de l'étude .....	13
1.1.3 Classification des pétroles bruts lourds .....	15
1.2 CARACTERISATION DES FRACTIONS LOURDES .....	16
1.2.1 Stabilité du résidu .....	16
1.2.2 Les asphaltènes .....	17
1.2.3 Les résines.....	19
1.2.4 Les aromatiques et les saturés.....	20
1.2.5 Les hétéro-atomes .....	20
1.2.6 Caractérisation .....	22
1.2.7 Conclusion .....	30
1.3 LES PROCEDES DE CONVERSION DES RESIDUS PETROLIERS .....	30
1.3.1 Les procédés avec rejet de carbone .....	31
1.3.2 Les procédés avec ajout d'hydrogène.....	34
1.4 LE PROCEDE D'HYDROCONVERSION EN LIT BOUILLONNANT .....	37
1.4.1 Les réactions mises en jeu.....	38
1.4.2 Les variables opératoires .....	41
1.4.3 Le catalyseur .....	43
1.5 MODELISATION DES PROCEDES TRAITANT DES CHARGES LOURDES .....	46
1.5.1 Caractérisation globale des performances .....	46
1.5.2 Les modèles de lumping .....	48
1.5.3 Conclusion .....	51
1.6 CONCLUSIONS DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET STRATEGIE DE LA THESE.....	51
<b>2 EXPERIMENTATION.....</b>	<b>55</b>
2.1 SELECTION DE DIFFERENTS RESIDUS SOUS VIDE : TECHNIQUES DE CARACTERISATION UTILISEES .....	55
2.2 OBTENTION DES FAMILLES SARA A PARTIR DU FRACTIONNEMENT D'UN RESIDU SOUS VIDE A L'ECHELLE PREPARATIVE .....	57
2.2.1 Outil expérimental.....	58
2.2.2 Protocole expérimental .....	59
2.2.3 Caractérisation analytique des coupes produites .....	61
2.3 TESTS DE REACTIVITE .....	62

2.3.1	<i>Outil expérimental</i> .....	62
2.3.2	<i>Protocole expérimental</i> .....	63
2.3.3	<i>Expérimentation</i> .....	67
2.3.4	<i>Caractérisation analytique</i> .....	75
2.4	CONCLUSIONS.....	79
<b>3</b>	<b>ÉTUDE DE REACTIVITE DES RESIDUS</b> .....	<b>81</b>
3.1	ÉTUDE ANALYTIQUE DETAILLEE ET CHOIX DU RESIDU SOUS VIDE.....	81
3.1.1	<i>Analyse structurale des RSV</i> .....	82
3.1.2	<i>Analyse structurale des asphaltènes des RSV</i> .....	84
3.1.3	<i>Analyse structurale des résines des RSV</i> .....	86
3.1.4	<i>Analyse structurale des aromatiques des RSV</i> .....	88
3.1.5	<i>Analyse structurale des saturés des RSV</i> .....	90
3.1.6	<i>Conclusions et perspectives</i> .....	91
3.2	ETUDE COMPARATIVE DE LA REACTIVITE DES RSV ATHABASCA, OURAL ET DURI.....	92
3.3	ETUDE DETAILLEE DU RSV ATHABASCA.....	94
3.3.1	<i>Conversion du résidu 520°C<sup>+</sup> du RSV Athabasca</i> .....	94
3.3.2	<i>Structure de rendements</i> .....	99
3.3.3	<i>Consommation d'hydrogène</i> .....	101
3.3.4	<i>Hydrodésulfuration</i> .....	101
3.3.5	<i>Teneur en hydrogène de l'effluent liquide total</i> .....	103
3.3.6	<i>Conclusions</i> .....	104
3.4	ETUDE COMPARATIVE MULTI-RESIDU.....	105
3.4.1	<i>Structure de rendements</i> .....	105
3.4.2	<i>Consommation d'hydrogène</i> .....	108
3.4.3	<i>Hydrogénation de l'effluent liquide total</i> .....	110
3.4.4	<i>Hydrodésulfuration</i> .....	110
3.5	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	111
<b>4</b>	<b>ÉTUDE DE REACTIVITE DES FAMILLES SARA ISSUES DU RESIDU</b> .....	<b>113</b>
4.1	SEPARATION DU RESIDU SOUS VIDE A L'ECHELLE PREPARATIVE.....	113
4.1.1	<i>Rendements et caractérisation SARA des familles produites</i> .....	114
4.1.2	<i>Propriétés des familles produites</i> .....	115
4.1.3	<i>Conclusions et perspectives</i> .....	116
4.2	RESULTATS DE L'ETUDE DE REACTIVITE DES FAMILLES.....	117
4.2.1	<i>Résultats des performances globales de l'étude de réactivité à Basse Sévérité (BS)</i> .....	118
4.2.2	<i>Résultats des performances globales de l'étude de réactivité à Moyenne Sévérité (MS)</i> .....	125
4.2.3	<i>Résultats des analyses structurales détaillées</i> .....	130
4.3	MODELISATION CINETIQUE DE LA CONVERSION DE LA FAMILLE DARO C3.....	143
4.4	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	144
<b>5</b>	<b>MODELISATION CINETIQUE</b> .....	<b>147</b>
5.1	METHODOLOGIE.....	147
5.1.1	<i>Détermination des constantes cinétiques des charges</i> .....	148
5.1.2	<i>Détermination des concentrations en résidu 520°C<sup>+</sup> et des constantes cinétiques des fractions SARA</i> .....	149



5.1.3	<i>Détermination des concentrations en résidu 520°C<sup>+</sup> et des constantes cinétiques des fractions asphaltènes, résines et saturés+aromatiques des autres résidus (Oural et Duri dans cette étude) pour calculer leur conversion.....</i>	151
5.1.4	<i>Prédiction de la conversion des autres résidus (Oural et Duri) .....</i>	152
5.2	<b>RESULTATS.....</b>	153
5.2.1	<i>Détermination des constantes cinétiques des charges, basée sur l'expérimentation à une sévérité de conversion.....</i>	153
5.2.2	<i>Détermination des concentrations en résidu 520°C<sup>+</sup> et des constantes cinétiques des fractions S+A.R.A. qui composent les charges initialement converties.....</i>	153
5.2.3	<i>Détermination de la concentration en résidu 520°C<sup>+</sup> de la fraction saturés+aromatiques des deux autres résidus (Oural et Duri) puis détermination de la constante cinétique de chacun d'entre eux.....</i>	155
5.2.4	<i>Prédiction de la conversion des deux autres résidus (Oural et Duri).....</i>	155
5.3	<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES SUR LA MODELISATION .....</b>	158
	<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>161</b>
	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>165</b>
	<b>ANNEXE A FRACTIONNEMENT DU RESIDU A L'ECHELLE PREPARATIVE .....</b>	<b>171</b>
A.1	<b>PROCOLE EXPERIMENTAL.....</b>	171
A.2	<b>RENDEMENTS ET PROPRIETES DES FAMILLES PRODUITES.....</b>	172
A.3	<b>PROCOLE DE SEPARATION DE CHARGE .....</b>	183
A.4	<b>REMARQUES SUR LES PERTES A CHAQUE ETAPE .....</b>	184
A.5	<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>	185
	<b>ANNEXE B METHODES ANALYTIQUES.....</b>	<b>187</b>
	<b>ANNEXE C EXPERIMENTATION.....</b>	<b>189</b>
C.1	<b>BILAN MATIERE .....</b>	189
C.2	<b>CONDITIONNEMENT DU CATALYSEUR.....</b>	190
	<b>ANNEXE D RESULTATS ET PERFORMANCES DES ESSAIS REALISES .....</b>	<b>193</b>



## Table des figures

Figure 1. Etapes de formation de l'huile et du gaz à partir du kérogène en fonction de la profondeur. (1) Composés oxygénés de Masse Moléculaire Faible (MMF), (2) Résines et Asphaltènes, (3) Biomarqueurs, (4) Coke formé à partir de l'huile suite à la formation de gaz. (Bordenave, 1993). .....	13
Figure 2. Schéma simplifié de distillation du pétrole brut. ....	14
Figure 3. Evolution de la structure du marché mondial. ....	14
Figure 4. Structure de rendement en coupes pétrolières en fonction de l'origine du pétrole brut. ....	15
Figure 5. Représentation schématique d'un résidu pétrolier (Wiehe et Liang, 1996).....	17
Figure 6. Description schématisée de l'association des molécules d'asphaltènes, caractérisée à l'état solide, d'après le modèle de Yen et al. (1961).....	18
Figure 7. Représentations possibles d'une molécule d'asphaltène de type archipel (a) (Murgich, 2003) et de type continental (b) (Yen, 1972).....	19
Figure 8. Exemples de structures contenues dans les résines (Haulle, 2002).....	20
Figure 9. Exemples de composés soufrés identifiés dans les fractions pétrolières. ....	21
Figure 10. Exemples de composés azotés basiques (a) et neutres (b) identifiés dans les fractions pétrolières.....	21
Figure 11. Exemples de structures porphyriniques pouvant être identifiées dans les fractions pétrolières.....	22
Figure 12. Évolution du caractère aromatique des asphaltènes avec le nombre de carbone du solvant paraffinique utilisé (Speight, 1998).....	24
Figure 13. Schéma de fractionnement des résidus selon la méthode IFP.....	25
Figure 14. Schéma d'un chromatogramme SEC.....	29
Figure 15. Chromatogrammes SEC d'asphaltènes montrant la distribution en masse d'une charge à différents niveaux de conversion de cette charge (Gauthier et al., 2008).....	30
Figure 16. Schéma représentant le type de procédé en fonction de la teneur en métaux dans le résidu à traiter. ....	36
Figure 17. Schéma simplifié du procédé H-Oil (source Axens).....	37
Figure 18. Réactions de craquage thermique, d'hydrocraquage et d'hydrogénation (Morel et Périès, 1998).....	38
Figure 19. Réactions d'hydrotraitement catalytique (Morel et Périès, 1998). ....	39
Figure 20. Feuilletés de MoS <sub>2</sub> supportés caractérisés par Microscopie Electronique à Transmission et modélisés par modélisation moléculaire ab-initio (Raybaud, 2007). ....	44
Figure 21. Catalyseur bimodal rendant compte de l'accessibilité de phase active. ....	45
Figure 22. Schéma réactionnel détaillé de viscoréduction (Favre, 1984).....	49
Figure 23. Modèle de craquage non catalytique proposé par Koseoglu et Phillips (1988). ....	49
Figure 24. Schéma du modèle cinétique développé par Mosby et al. (1986) pour l'hydroconversion profonde. ....	51
Figure 25. Schémas des noyaux péri-condensé (a) et cata-condensé (b). ....	57
Figure 26. Schéma de l'unité de désasphaltage en bombe.....	58
Figure 27. Schéma du protocole de fractionnement développé à l'échelle préparative (kg) pour obtenir les familles souhaitées : deux extractions liquide-liquide en série avec des solvants paraffiniques. .....	59
Figure 28. Schéma de principe du réacteur pour l'hydroconversion. ....	63

Figure 29. Evolutions de la température et de la pression dans le réacteur autoclave en fonction de l'avancement du test. Les conditions opératoires de l'exemple sont : $T=410^{\circ}\text{C}$ / $t_r=2\text{h}$ / $P_{ai}=150\text{bar}$ / $M_f=50.0\text{g}$ .	65
Figure 30. Evolution des coupes de distillation du LCO à Haute Sévérité ( $T=420^{\circ}\text{C}$ , $t_r=2\text{h}$ )	70
Figure 31. Protocole d'obtention du mélange Asphalte C7+LCO.	71
Figure 32. Schéma global du protocole adopté sur l'effluent liquide en sortie de réacteur, en fonction du type de test.	75
Figure 33. Chromatogrammes SEC des quatre RSV sélectionnés.	83
Figure 34. Représentation des types de carbone observés par RMN <sup>13</sup> C.	84
Figure 35. Chromatogrammes SEC des asphaltènes issus des RSV.	86
Figure 36. Chromatogrammes SEC des résines issues des RSV.	88
Figure 37. Chromatogrammes SEC des aromatiques issus des RSV.	89
Figure 38. Chromatogrammes SEC des saturés issus des RSV.	91
Figure 39. Conversion du résidu $520^{\circ}\text{C}^+$ en fonction de la température. Les valeurs entre parenthèses dans la légende correspondent à la distribution SARA de chaque résidu.	93
Figure 40. Conversion du résidu $520^{\circ}\text{C}^+$ en fonction de la température.	96
Figure 41. Conversion du résidu $520^{\circ}\text{C}^+$ en fonction du temps de réaction.	97
Figure 42. Conversion du résidu $520^{\circ}\text{C}^+$ en fonction de la température.	98
Figure 43. Rendement en coupes standard en fonction de la conversion du résidu $520^{\circ}\text{C}^+$ , pour les essais réalisés uniquement avec le catalyseur de référence $c_r$ .	99
Figure 44. Rendement en coupes standard en fonction de la conversion du résidu $520^{\circ}\text{C}^+$ , incluant les essais réalisés avec le catalyseur resulfuré $c_s$ et sans catalyseur. Les courbes de base sont les courbes obtenues avec le catalyseur de référence $c_r$ et présentées Figure 43.	100
Figure 45. Consommation d'hydrogène en fonction de la conversion du résidu $520^{\circ}\text{C}^+$ .	101
Figure 46. Hydrodésulfuration en fonction de la température.	102
Figure 47. Hydrodésulfuration en fonction de la conversion du résidu $520^{\circ}\text{C}^+$ .	102
Figure 48. Teneur en hydrogène dans l'effluent liquide total en fonction de la conversion du résidu $520^{\circ}\text{C}^+$ .	103
Figure 49. Rendement net en distillat sous vide (DSV) en fonction de la conversion du résidu $520^{\circ}\text{C}^+$ pour les trois résidus sélectionnés.	105
Figure 50. Rendements en Gazole (GO : $220-375^{\circ}\text{C}$ ) et en Essence (ESS : $PI-220^{\circ}\text{C}$ ) en fonction de la conversion du résidu $520^{\circ}\text{C}^+$ pour les trois résidus sélectionnés.	106
Figure 51. Rendement en Gaz ( $C_1-C_4$ ) en fonction de la conversion du résidu $520^{\circ}\text{C}^+$ pour les trois résidus sélectionnés.	107
Figure 52. Rendements en coupes (a) DSV ( $375-520^{\circ}\text{C}$ ), (b) GO ( $220-375^{\circ}\text{C}$ ), (c) ESS ( $PI-220^{\circ}\text{C}$ ) et (d) Gaz ( $C_1-C_4$ ), en fonction de la conversion du résidu $520^{\circ}\text{C}^+$ . Les points pleins sont les résultats obtenus en lit bouillonnant, les points vides sont les résultats obtenus en lit fixe (ex LF).	108
Figure 53. Consommation d'hydrogène en fonction de la température pour les trois résidus sélectionnés.	109
Figure 54. Consommation d'hydrogène en fonction de la conversion du résidu $520^{\circ}\text{C}^+$ pour les trois résidus sélectionnés.	109
Figure 55. Hydrogénation de l'effluent liquide total en fonction de la conversion du résidu $520^{\circ}\text{C}^+$ . Les teneurs en hydrogène sont obtenues par différence entre la teneur dans le résidu initial et dans l'effluent liquide après réaction.	110
Figure 56. Hydrodésulfuration des résidus sélectionnés en fonction de la température.	111
Figure 57. Schéma précisant la terminologie employée.	114

Figure 58. Détail des analyses exploitées pour la détermination des performances globales à Basse Sévérité (BS).	119
Figure 59. Conversion du 520°C <sup>+</sup> pour chaque famille, à Basse Sévérité (BS). Les barres pleines correspondent aux valeurs expérimentales; les barres grisées correspondent aux valeurs calculées par combinaison des valeurs expérimentales des familles "filles". Le résidu reconstruit est la combinaison de l'Asphalte C7 et du DAO C7; le DAO C7 est la combinaison des Résines C3 et du DARO C3.	120
Figure 60. Rendements en coupes (a) DSV (375-520°C), (b) GO (220-375°C), (c) ESS (PI-220°C) et (d) Gaz (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ), en fonction de la conversion du résidu 520°C <sup>+</sup> à Basse Sévérité (395°C / 2h) pour le résidu Athabasca et les familles obtenues par fractionnement. La courbe rouge interpole les résultats obtenus sur le résidu Athabasca (points rouges).	121
Figure 61. Quelques exemples des réactions les plus fréquentes sur une molécule hydrocarbonée complexe en hydroconversion.	122
Figure 62. Détail des analyses exploitées pour la détermination des performances globales à Moyenne Sévérité (BS).	126
Figure 63. Conversion du résidu 520°C <sup>+</sup> pour chaque famille, à Moyenne Sévérité (410°C / 2h). Les barres pleines correspondent aux familles; la barre grisée correspond à la famille DAO C7 reconstruite par combinaison des Résines C3 et du DARO C3.	127
Figure 64. Rendements en coupes (a) DSV (375-520°C), (b) GO (220-375°C), (c) ESS (PI-220°C) et (d) Gaz (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ), en fonction de la conversion du résidu 520°C <sup>+</sup> à Moyenne Sévérité (410°C / 2h) pour le résidu Athabasca et les familles obtenues par fractionnement. La courbe rouge interpole les résultats obtenus sur le résidu Athabasca (points rouges).	128
Figure 65. Détail des analyses exploitées pour la détermination des structures des effluents de conversion, par coupes pétrolières.	130
Figure 66. Structure PIONA de la coupe Essence (PI-150°C) en fonction de la conversion du résidu 520°C <sup>+</sup> , pour le résidu Athabasca global. Les courbes représentent l'évolution de chaque famille chimique PIONA.	132
Figure 67. Schéma du mécanisme de réaction en chaîne des radicaux libres de LaMarca-Libanati-Klein-Cronauer (LLKC) pour le craquage en phase liquide (LaMarca et al., 1993). Les atomes d'hydrogène n'ont pas été notés pour une meilleure visibilité.	133
Figure 68. Structures PIONA de la coupe "Essence BS" (PI-150°C) du DARO C3 à plusieurs niveaux de conversion du résidu 520°C <sup>+</sup> . Les courbes schématisent l'évolution de la PIONA observée sur le résidu Athabasca (Figure 66), dans l'intervalle des conversions correspondant (37-69% pds).	134
Figure 69. Structure PIONA de la coupe "Essence MS" (PI-220°C) de chaque famille à Moyenne Sévérité.	135
Figure 70. Structure de la coupe Gazole (220-375°C) de chaque famille à Moyenne Sévérité.	136
Figure 71. Structure de la coupe Gazole (GO) de chaque famille (220-375°C) à Moyenne Sévérité et de la coupe Gazole issue d'un test pilote (250-375°C).	136
Figure 72. Structure de la coupe distillat sous vide (DSV / 375-520°C) de chaque famille à Moyenne Sévérité.	137
Figure 73. Analyses élémentaires des fractions SAR (saturés, aromatiques et résines) de la coupe distillat sous vide (DSV / 375-520°C) à Moyenne Sévérité, pour chaque charge.	138
Figure 74. Distributions SARA avant (représentée par des barres hachurées) et après (représentée par des barres pleines) conversion, à Moyenne Sévérité, des coupes Résidus Sous Vide (RSV) de chaque charge : (a) résidu Athabasca global, (b) DAO C7, (c) Résines C3 et (d) DARO C3. Pour chaque fraction (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) de chaque charge (résidu global, DAO C7, Résines C3 et DARO C3), la conversion calculée de la fraction a été ajoutée.	139

Figure 75. Analyses élémentaires des fractions SARA (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) de la coupe résidu sous vide (RSV / 520°C <sup>+</sup> ) à Moyenne Sévérité, pour chaque charge. Il n'y a pas d'analyses élémentaires pour la fractions asphaltènes de la charge DARO C3 car il n'y a pas d'asphaltènes dans l'effluent de conversion. ....	142
Figure 76. Conversion du résidu 520°C <sup>+</sup> en fonction du temps de réaction.....	143
Figure 77. Evolution de la constante cinétique en fonction de la teneur en hydrogène de la charge à Basse Sévérité (395°C / 2h).....	159
Figure 78. Evolution de la constante cinétique en fonction de la teneur en soufre de la charge à Basse Sévérité (395°C / 2h).....	160
Figure 79. Déroulement de l'opération de désasphaltage + dérésinage lors du Test 1 (a) et lors du Test 2 (b). ....	171
Figure 80. Composition SARA brute de la charge et des familles.....	183
Figure 81. Protocole expérimental envisagé pour la séparation d'un résidu en 3 familles à l'échelle préparative. ....	184

## Table des Tableaux

Tableau 1. Propriétés de quelques pétroles bruts lourds (IFP). .....	15
Tableau 2. Méthodes analytiques pour la caractérisation chimique des résidus pétroliers. ....	27
Tableau 3. Méthodes analytiques pour la caractérisation colloïdale des résidus pétroliers. ....	28
Tableau 4. Teneur en hydrogène caractéristique de différentes coupes pétrolières. ....	31
Tableau 5. Exemple détaillé d'un test. Les conditions opératoires sont : $T=410^{\circ}\text{C}$ / $t_r=2\text{h}$ / $P_{ai}=150\text{bar}$ / $M_f=50.0\text{g}$ . L'évolution de la température de la phase liquide, de la pression et de la masse d'hydrogène correspondante dans le réacteur en fonction de l'avancement du test est reportée. ..	65
Tableau 6. Caractéristiques du catalyseur équilibré sélectionné. ....	68
Tableau 7. Comparaison des activités entre catalyseurs resulfuré et non resulfuré. ....	68
Tableau 8. Propriétés du LCO utilisé pour fluxer la famille Asphalte C7. ....	69
Tableau 9. Performances en conversion du LCO. ....	70
Tableau 10. Conditions opératoires mises en oeuvre pour l'étude de la réactivité des résidus. ....	73
Tableau 11. Conditions opératoires mises en oeuvre pour l'étude de la réactivité des familles SARA issues du résidu. ....	74
Tableau 12. Analyses réalisées sur les effluents pour les essais opérés avec 50g. ....	76
Tableau 13. Analyses réalisées sur les effluents pour les essais opérés avec 100g. ....	78
Tableau 14. Analyses pétrolières et structurales détaillées des quatres RSV sélectionnés. ....	82
Tableau 15. Analyses SEC, Analyse Élémentaire et RMN <sup>13</sup> C des asphaltènes issus des RSV. ....	85
Tableau 16. Analyses SEC, Analyse Élémentaire et RMN <sup>13</sup> C des résines issues des RSV. ....	87
Tableau 17. Analyses SEC, Analyse Élémentaire et RMN <sup>13</sup> C des aromatiques issus des RSV. ....	89
Tableau 18. Analyses SEC, Analyse Élémentaire et RMN <sup>13</sup> C des saturés issus des RSV. ....	90
Tableau 19. Constantes cinétiques déterminées pour la conversion du résidu $520^{\circ}\text{C}^+$ en fonction de l'ordre de réaction. ....	97
Tableau 20. Composition SARA (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) de chaque famille obtenue après fractionnement liquide-liquide à l'échelle préparative. "compo", pour composition, représente la répartition SARA de la fraction, exprimée en pourcentage; "select", pour sélectivité, représente la répartition SARA rapportée à la charge. ....	114
Tableau 21. Analyses pétrolières des familles obtenues par fractionnement liquide-liquide à l'échelle préparative. ....	116
Tableau 22. Conditions opératoires appliquées pour l'étude de la réactivité des familles à Basse Sévérité (BS). ....	118
Tableau 23. Rendements en coupes expérimentaux des familles "mères" (RSV global et DAO C7) seules et obtenues par reconstruction des familles "filles" (DAO C7+Asphalte C7 et Résines C3+DARO C3 respectivement), à Basse Sévérité ( $395^{\circ}\text{C}$ / 2h). ....	123
Tableau 24. Consommation d'hydrogène de chaque charge à Basse Sévérité ( $395^{\circ}\text{C}$ / 2h). ....	124
Tableau 25. Hydrodésulfuration des charges à Basse Sévérité. ....	124
Tableau 26. Conditions opératoires appliquées pour l'étude de la réactivité des familles à Moyenne Sévérité (MS). ....	125
Tableau 27. Rendements en coupes expérimentaux de la famille "mère" DAO C7 seule et obtenue par reconstruction des familles "filles" Résines C3+DARO C3, à Moyenne Sévérité ( $410^{\circ}\text{C}$ / 2h). ....	128
Tableau 28. Consommation d'hydrogène de chaque charge à Moyenne Sévérité ( $410^{\circ}\text{C}$ / 2h). ....	129
Tableau 29. Hydrodésulfuration des charges à Moyenne Sévérité. ....	129
Tableau 30. Comparaison des structures PIONA des coupes Essence (PI- $150^{\circ}\text{C}$ ) du résidu Athabasca global issues de tests différents. ....	133

Tableau 31. Conversions du résidu 520°C <sup>+</sup> des charges (résidu Athabasca global, DAO C7, Résines C3 et DARO C3) et des fractions SARA (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) contenues dans la coupe résidu sous vide (520°C <sup>+</sup> ), à Moyenne Sévérité. ....	142
Tableau 32. Concentration initiale en résidu 520°C <sup>+</sup> des charges.....	149
Tableau 33. Compositions S+A.R.A. des charges (résidu global et familles), exprimées en %pds. Les deux lignes en italique correspondent aux charges servant à contrôler la cohérence de la modélisation. La distribution SARA de ces charges est présentée dans le Tableau 20.....	150
Tableau 34. Constantes cinétiques des charges obtenues à Basse Sévérité (395°C / 2h). Les deux lignes en italique correspondent aux charges servant à contrôler la cohérence de la modélisation.....	153
Tableau 35. Concentrations en 520°C <sup>+</sup> et constantes cinétiques des fractions S+A.R.A., obtenues à Basse Sévérité (395°C / 2h).....	154
Tableau 36. Différence entre la conversion obtenue expérimentalement et la conversion calculée par le modèle, à Basse Sévérité (395°C / 2h). Les deux lignes en italique correspondent aux charges servant à contrôler la cohérence de la modélisation. Pour rappel, l'incertitude sur la conversion expérimentale est de 1,7%pds. ....	155
Tableau 37. Concentrations en 520°C <sup>+</sup> de la fraction saturés+aromatiques des résidus et constantes cinétiques des résidus, obtenues à Basse Sévérité (395°C / 2h). La ligne en italique correspond à la charge servant à contrôler la cohérence de la modélisation. ....	155
Tableau 38. Conversions prédites des résidus à Basse Sévérité (395°C / 2h). Les conversions expérimentales sont également reportées. La ligne en italique correspond à la charge servant à contrôler la cohérence de la modélisation. ....	156
Tableau 39. Conversions prédites des résidus à Basse Sévérité (395°C / 2h) en utilisant soit les données Oural, soit les données Duri afin d'isoler la fraction saturés. Les conversions expérimentales sont également reportées. ....	156
Tableau 40. Constantes cinétiques du DAO C7 et du résidu global expérimentale et recombinaison, à Basse Sévérité (395°C / 2h). Les valeurs recombinaison correspondent à la recombinaison des familles "filles" respectives : DARO C3+Résines C3 pour DAO C7 et DAO C7+Asphalte C7 pour résidu global. L'écart avec les conversions expérimentales est également reporté. ....	157
Tableau 41. Résultats analytiques de la famille Asphalte C7 après l'étape de désasphaltage en fonction des 2 tests. ....	173
Tableau 42. Résultats analytiques de la famille DAO C7 après l'étape de désasphaltage en fonction des 2 tests.....	175
Tableau 43. Résultats analytiques de la famille Résines C4 après l'étape de dérésinage en fonction des 2 tests.....	177
Tableau 44. Résultats analytiques de la famille DARO C4 après l'étape de dérésinage en fonction des 2 tests.....	178
Tableau 45. Teneurs en asphaltènes des Résines C4 seules, fluxées au LCO et fluxées puis distillées, sur le Test 2, et selon différentes méthodes.....	179
Tableau 46. Résultats analytiques de la famille Résines C3 après l'étape de dérésinage issue du Test 1. ....	181
Tableau 47. Résultats analytiques de la famille DARO C3 après l'étape de dérésinage issue du Test 1. ....	182
Tableau 48. Teneurs en asphaltènes C7 obtenues par microdésasphaltage dans les familles Résines C3 à deux intervalles de temps différents. ....	182



## Liste des abréviations et acronymes

AE	: Analyse Elémentaire
As C7	: Asphaltènes C7, déterminés par la méthode normée NFT60-115
CCR	: Carbone Conradson
DAO	: DeAsphalted Oil, ou huile désasphaltée
DARO	: DeAsphalted deResined Oil, ou huile désasphaltée dérésinée
DS	: Distillation Simulée
DSV	: Distillat Sous Vide
ESS	: Essence
FCC	: Fluid Catalytic Cracking
GC	: Gas Chromatography, ou chromatographie en phase gazeuse
GO	: Gazole
HDM	: HydroDémétallisation
HDN	: HydroDéazotation
HDS	: HydroDéSulfuration
HDT	: Hydrotraitement
HPLC Pression	: High Pressure Liquid Chromatography, ou Chromatographie Liquide à Haute
Liqtot	: Effluent Liquide Total
LCO	: Light Cycle Oil, ou gazole de craquage catalytique
MS	: Mass Spectrometry, ou Spectrométrie de Masse
PI	: Point Initial (température d'ébullition initiale)
PF	: Point Final (température d'ébullition finale)
PIONA	: <i>n</i> -Paraffines, Iso-paraffines, Oléfines, Naphtènes et Aromatiques
PPH <sub>2</sub>	: Pression partielle d'hydrogène
RA	: Résidu Atmosphérique
RMN	: Résonance Magnétique Nucléaire
RSV	: Résidu Sous Vide
SAR liquide	: Séparation des fractions Saturés, Aromatiques et Résines par chromatographie
SARA	: Micro-désasphaltage selon la méthode IFP puis séparation des fractions Saturés, Aromatiques et Résines par chromatographie liquide
SEC	: Size Exclusion Chromatography, ou Chromatographie d'Exclusion Stérique



## Introduction

Depuis plusieurs années, le marché pétrolier se transforme face à la demande mondiale grandissante en carburants quand, dans le même temps, la demande en fuel lourd décroît. En parallèle, la diminution des ressources de pétrole conventionnel est remplacée progressivement par des pétroles de plus en plus lourds, tels que les sables bitumineux. Pour répondre à cette évolution du marché, il se révèle indispensable de valoriser ces résidus pétroliers en les convertissant en fractions plus légères. Les résidus peuvent être convertis à l'aide de différents types de procédés existants.

Les résidus pétroliers forment un mélange complexe de milliers de molécules de très haut poids moléculaire. Ces molécules sont également composées d'hétéro-éléments (soufre, azote, métaux) en proportions non négligeables qui rendent la matrice pétrolière plus complexe et plus difficile à utiliser.

La conversion des fractions lourdes du pétrole en fractions plus légères implique une augmentation de la teneur en hydrogène des produits formés. Il existe alors deux stratégies principales : la première consiste à séquestrer une partie du carbone initial (par exemple par cokéfaction ou désasphaltage) mais les produits formés sont difficilement valorisables et nécessitent des traitements supplémentaires importants; la seconde possibilité consiste à ajouter de l'hydrogène à la charge pendant la conversion (par exemple l'hydroconversion). Les procédés d'hydroconversion requièrent des conditions opératoires sévères en mettant en œuvre une température (comprise entre 410 et 450°C) et une pression partielle d'hydrogène (comprise entre 110 et 210bar) élevées en présence d'un catalyseur à base de métaux supportés. Le procédé d'hydroconversion opérant en lit bouillonnant permet de contrôler l'exothermicité induite par les réactions de conversion. Des niveaux de conversion élevés (autour de 70 à 80% pds) sont atteints dans ces conditions et le rendement en produits liquides valorisables est beaucoup plus important que pour les procédés de retrait de carbone.

Actuellement, il n'est pas possible *a priori* de prédire les performances des résidus en hydroconversion en lit bouillonnant à partir des analyses de la charge. Des tests de réactivité préalables sont nécessaires. Les mécanismes réactionnels mis en jeu dans ce procédé demeurent en effet très peu étudiés et un effort de compréhension est indispensable pour mieux maîtriser la mise en œuvre du procédé.

La nature complexe des résidus, composés de structures hydrocarbonées de taille importante (en raison de phénomènes d'agrégation) avec une polydispersité élevée, rend sa caractérisation analytique particulièrement délicate. Les résidus ont l'habitude d'être représentés simplement par une composition basée sur la polarité des constituants qui permet d'accéder à la répartition en quatre fractions : Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes (méthode dite SARA). Cette composition est accessible à l'échelle du laboratoire mais peut également être envisagée à l'échelle préparative.

Les études récentes concernant le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant sont principalement focalisées sur la mise en œuvre réactionnelle (études thermodynamiques, rôle du catalyseur, ...) mais très peu d'études relient les performances réactionnelles à une représentation détaillée de la charge. La majorité des études dans ce domaine concernent d'ailleurs la viscoréduction ou l'hydroconversion en lit fixe (à faible sévérité de conversion).

Cette thèse vise donc principalement à étudier les mécanismes réactionnels prépondérants en hydroconversion profonde pour relier la réactivité des résidus à leur description analytique. Les phénomènes mis en jeu lors de l'hydroconversion en lit bouillonnant seront examinés à l'aide d'une approche expérimentale nouvelle, permettant l'étude de l'hydroconversion sur des quantités de charges limitées, dans des conditions contrôlées pour se rapprocher au mieux des conditions de mise en œuvre industrielle en fonction des contraintes rencontrées. Une modélisation de l'avancement de la conversion du résidu en fonction des conditions opératoires sera alors établie pour prédire au mieux les performances du procédé et permettre la transposition des résultats obtenus dans le cadre de l'expérimentation.

Ce manuscrit réunit l'ensemble des travaux réalisés dans le cadre de cette thèse sur la réactivité des résidus pétroliers dans les conditions d'hydroconversion. Dans le premier chapitre sont rapportés quelques concepts généraux sur l'origine du pétrole, permettant de mieux comprendre les différences structurales des différents résidus pétroliers. Une introduction au raffinage est présentée pour introduire les problèmes liés à leur transformation. Ensuite l'étude bibliographique s'attarde plus particulièrement sur les problèmes de caractérisation et de valorisation par conversion des fractions lourdes du pétrole. Puis, les modèles de conversion existants sont détaillés.

Le deuxième chapitre présente la stratégie expérimentale mise en œuvre lors de ces travaux. Un protocole de fractionnement des résidus à l'échelle préparative a été défini pour obtenir des charges de compositions SARA différentes. Puis une expérimentation en batch dédiée à l'étude de l'hydroconversion des différentes charges a été mise au point. Enfin un plan d'expérimentation doté d'une maquette analytique spécifique a été établi.

Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans les chapitres 3 et 4. La caractérisation analytique détaillée de plusieurs résidus spécifiquement sélectionnés en fonction de leurs caractéristiques puis les résultats des tests d'hydroconversion obtenus sur ces résidus sont présentés dans le troisième chapitre. Les résultats du fractionnement à l'échelle préparative d'un résidu sélectionné ainsi que la caractérisation des familles obtenues sont reportés dans la première partie du quatrième chapitre. Puis les résultats de l'expérimentation en hydroconversion de ces différentes familles sont présentés dans la deuxième partie de ce quatrième chapitre.

Enfin, la modélisation cinétique réalisée sur la base de l'expérimentation est détaillée dans le dernier chapitre. Des conclusions et perspectives des travaux réalisés sont finalement exposées.

# 1 Etude bibliographique

L'objectif de la thèse consiste à améliorer la compréhension de la réactivité en craquage des résidus pétroliers soumis à des conditions sévères de conversion catalytique en présence d'hydrogène, puis à la relier à la description analytique des charges. Ce travail a requis des connaissances dans plusieurs domaines.

La caractérisation physico-chimique des résidus pétroliers est une nécessité pour mieux les comprendre et ainsi améliorer les performances des procédés visant à les valoriser. De nombreuses techniques analytiques sont disponibles pour la caractérisation du pétrole brut mais la complexité des résidus pétroliers limite l'application de la majorité de ces techniques sur les résidus.

D'autre part, les connaissances sur les procédés de conversion sont requises pour améliorer leur efficacité, en particulier les réactions mises en jeu. Après ébullition aux conditions atmosphériques, la fraction résiduelle du pétrole représente une proportion variable mais généralement conséquente selon les bruts. Les procédés de conversion des résidus permettent alors de convertir les fractions lourdes du pétrole en fractions plus légères afin de les valoriser sur le marché des produits pétroliers. Plusieurs procédés existent et sont regroupés en deux catégories : les procédés avec rejet de carbone et les procédés sans rejet de carbone.

Enfin, la modélisation du processus réactionnel dans les procédés de conversion des résidus pétroliers reste à l'heure actuelle un exercice délicat compte tenu :

- des difficultés rencontrées dans la description des charges et des réactifs
- de la multiplicité des réactions et du contact entre les réactifs et les catalyseurs
- des conditions sévères dans lesquelles les réactions ont lieu

Pour décrire ces processus, la complexité du résidu et les réactions mises en jeu dans le procédé doivent être simplifiées à partir d'une représentation schématisée.

Ainsi, une brève description de la formation du pétrole est d'abord présentée. La suite du chapitre s'attache à définir les propriétés complexes des résidus pétroliers avant de décrire les techniques de caractérisation chimique et colloïdale disponibles. Puis une revue des différents procédés de conversion des charges lourdes est proposée. Le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant, qui motive l'étude entreprise dans le cadre de cette thèse, fait l'objet d'une étude approfondie. Enfin, différents modèles existants pour décrire l'hydroconversion sont présentés dans la dernière partie de l'étude bibliographique.

## 1.1 Généralités sur le pétrole et le raffinage

Le pétrole brut est un mélange très complexe de composés organiques qui se trouve à l'état naturel. Ces hydrocarbures sont divisés en composés aliphatiques, regroupant les paraffines (alcane) et les naphthènes (cyclanes), et en composés aromatiques. Ils contiennent aussi des hétéro-atomes (S, N, O) et des métaux tels que le nickel et le vanadium. Il y a également de nombreux groupements fonctionnels (acides, alcools, thiols, amines, ...).

### 1.1.1 Géochimie

L'aspect géochimique est très important car il permet de préciser la nature du pétrole et peut donc donner des indications sur son comportement physique et/ou chimique. Les géochimistes classent les pétroles par des méthodes qui rendent compte de leur origine, de leur histoire géologique, de leur maturité ou d'autres paramètres géochimiques.

L'évolution de la Matière Organique (MO) Sédimentaire est caractérisée par trois étapes successives qui sont la diagenèse, la catagenèse et la métagenèse. Ces étapes permettent la transformation de la Matière Organique d'abord en kérogène puis en pétrole et en gaz. Elles sont contrôlées par des facteurs très importants tels que l'enfouissement (mettant en jeu le temps de séjour) et la température. L'origine de la Matière Organique est aussi un paramètre très important pour la formation d'hydrocarbures.

Lors de la diagenèse, la Matière Organique subit des transformations physico-chimiques et microbiologiques. L'activité bactérienne est un élément important de cette première étape durant laquelle la Matière Organique perd les groupements fonctionnels. La formation du kérogène a lieu à la fin de la diagenèse. Le kérogène est alors appelé géomacromolécule organique très complexe insoluble dans les solvants usuels (Tissot et Welte, 1984). Il existe trois types de kérogène différents :

- Type I : d'origine lacustre. Il a tendance à être très aliphatique avec une teneur en paraffines supérieure à la teneur en naphthènes et contient assez peu de structures aromatiques. Il est considéré comme le "meilleur" pétrole du fait de sa plus forte teneur en hydrogène.
- Type II : d'origine marine. Il a tendance à être aliphatique avec plus de composés naphthéniques et plus de noyaux polyaromatiques que le type I. Il a aussi une teneur plus élevée en soufre et en oxygène et est d'ailleurs à l'origine des pétroles bruts riches en soufre.
- Type III : d'origine continentale, issu des plantes terrestres. Il est constitué de structures aromatiques et se caractérise par les nombreuses fonctions oxygénées qu'il contient. Il est comparativement le moins favorable à la génération de pétrole car son rapport H/C, qui est représentatif du potentiel de production d'huile, est le plus faible des trois types.

L'huile est formée durant la catagenèse, le rapport gaz/huile augmentant tandis que les molécules fossiles sont détruites.

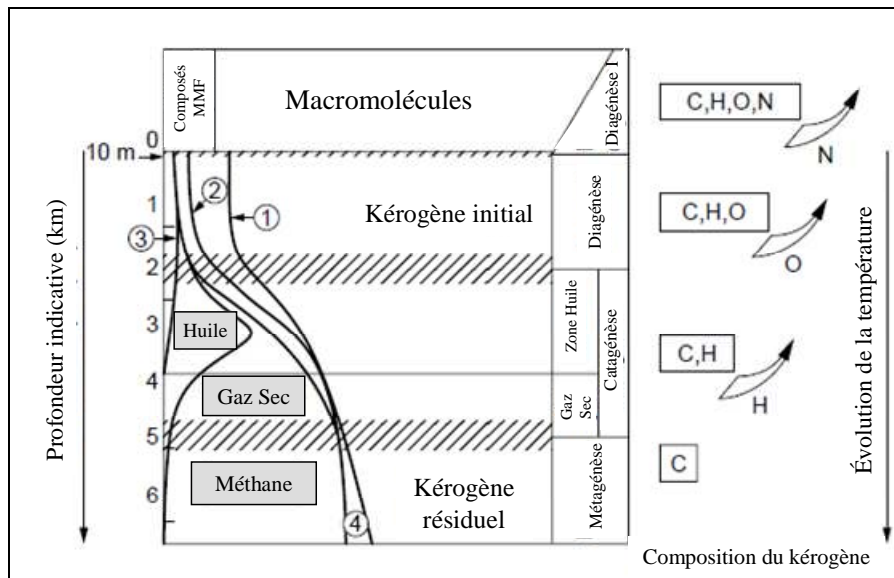
Enfin, la formation des hydrocarbures gazeux a lieu pendant la métagenèse à partir du kérogène restant. En parallèle, le kérogène résiduel est soumis à des mécanismes d'aromatization et de polycondensation.

Deux autres facteurs permettent de caractériser l'origine d'un pétrole :

- la maturation, qui correspond à l'enfouissement (d'environ 30°C/km en moyenne). Plus la maturation augmente, plus il y a de pertes de structures fonctionnalisées, c'est-à-dire polaires, de type polyaromatiques. Le pétrole brut a tendance à devenir de plus en plus léger,

- la biodégradation. Cette étape correspond à la perte de paraffines par dégradation biochimique, qui induit une hausse de la viscosité du pétrole. Plus le niveau est élevé, moins il y a de paraffines. La polarité du pétrole est alors augmentée du à l'enrichissement en hétéro-atomes.

La Figure 1 représente les étapes de maturation du kérogène en fonction de la profondeur.



**Figure 1. Etapes de formation de l'huile et du gaz à partir du kérogène en fonction de la profondeur. (1) Composés oxygénés de Masse Moléculaire Faible (MMF), (2) Résines et Asphaltènes, (3) Biomarqueurs, (4) Coke formé à partir de l'huile suite à la formation de gaz. (Bordenave, 1993).**

Après avoir brièvement exposé l'origine de la formation du pétrole brut, la suite du paragraphe s'attache à présenter le contexte dans lequel s'inscrit cette étude au travers des caractéristiques globales du pétrole brut et de son raffinage.

### 1.1.2 Contexte de l'étude

Le pétrole brut est composé de plusieurs coupes dont la proportion varie en fonction de l'origine géochimique, ce qui leur confère des propriétés et des compositions différentes.

Dans un schéma de raffinerie classique, le pétrole brut est séparé en différentes coupes en fonction du point d'ébullition, généralement à partir de deux colonnes de distillation placées en série : une colonne atmosphérique puis une colonne sous vide permettant de pousser la séparation à des points d'ébullition plus élevés sans dégrader thermiquement les coupes. La Figure 2 montre la séparation et les coupes classiques obtenues. Les points de coupe, ajustables en dimensionnement et en opération, varient selon les bruts et l'usage.

L'évolution de la composition en fonction des points d'ébullition varie énormément d'un pétrole brut à l'autre.

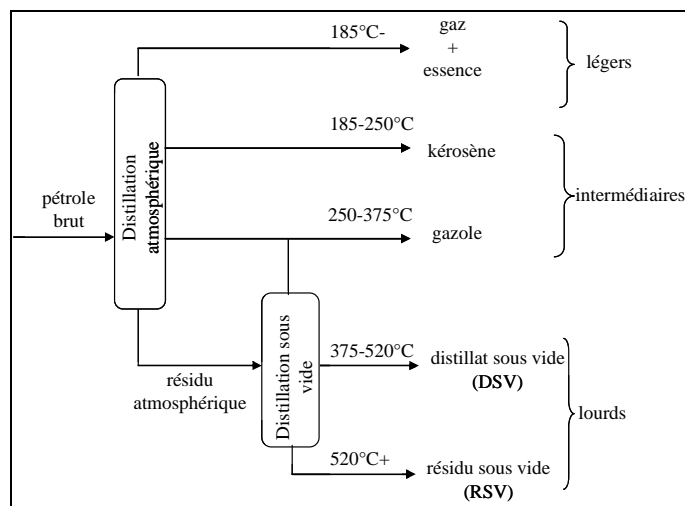


Figure 2. Schéma simplifié de distillation du pétrole brut.

Les coupes produites par raffinage alimentent la demande du marché pétrolier. Celui-ci est de plus en plus orienté vers les distillats avec une demande toujours plus croissante principalement en carburants. La Figure 3 montre l'évolution, depuis 1980, de la demande en produits légers et les perspectives pour les prochaines années.

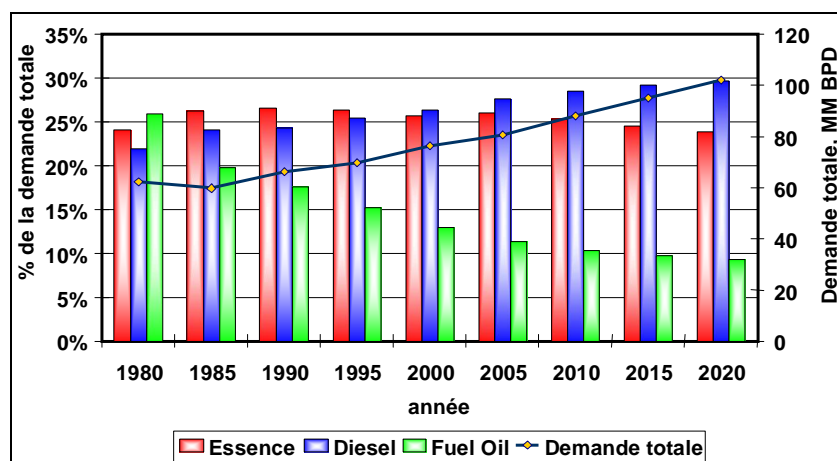


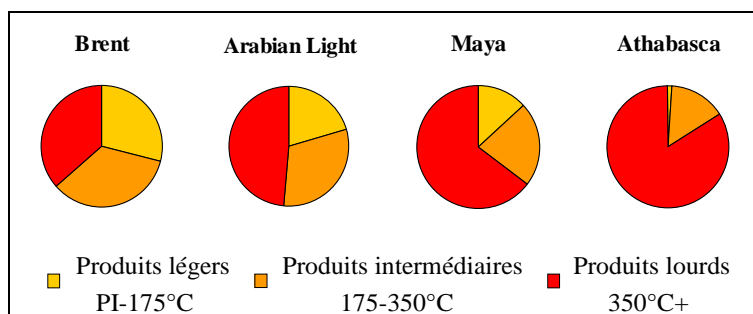
Figure 3. Evolution de la structure du marché mondial.

A contrario, on assiste à un épuisement progressif des réserves en pétroles bruts légers, ayant un rendement élevé en produits légers et intermédiaires, et à une augmentation des réserves en pétroles bruts lourds contenant des teneurs élevées en produits lourds de type résidu. La Figure 4 montre les différents rendements en coupes pétrolières en fonction de l'origine du pétrole brut.

Le Brent par exemple est qualifié de pétrole léger et est donc relativement facile à raffiner mais ses réserves s'amenuisent au profit de pétroles qualifiés de lourds, de type Maya et Athabasca, dont la teneur en résidu est très élevée mais qui sont beaucoup plus difficiles à raffiner.



Ces deux facteurs associés conduisent à une augmentation du marché de la conversion des pétroles bruts. L'objectif consiste à valoriser les pétroles bruts lourds dont la prépondérance croît dans les opérations de raffinage, en les transformant en produits plus légers. Le second objectif majeur de la conversion des pétroles bruts lourds est l'élimination des hétéro-éléments de type soufre et métaux en particulier. Différents procédés permettant de réaliser ces objectifs sont présentés dans le paragraphe 1.3, en mettant l'accent sur le procédé d'hydro-conversion en lit bouillonnant qui vise principalement à convertir les fractions lourdes en produits plus légers.



**Figure 4. Structure de rendement en coupes pétrolières en fonction de l'origine du pétrole brut.**

La suite de ce paragraphe présente différentes classifications de pétroles bruts lourds utilisés en raffinage. Puis la seconde partie (paragraphe 1.2.6) traite de la caractérisation de la fraction résidu de ces pétroles bruts lourds. Bien qu'elle soit difficile du fait de la complexité des résidus, sa caractérisation est nécessaire pour valoriser ces pétroles bruts lourds.

### 1.1.3 Classification des pétroles bruts lourds

Les fractions lourdes du pétrole correspondent au résidu atmosphérique (RA), au distillat sous vide (DSV) et au résidu sous vide (RSV). Ce sont les fractions du pétrole généralement très biodégradées ayant un haut point d'ébullition, au-delà de 350°C généralement. Leur polydispersité est particulièrement élevée.

Les pétroles bruts lourds sont généralement classés selon des propriétés pétrolières classiques telles que la densité ou la teneur en soufre. Le Tableau 1 présente différents types de pétroles bruts lourds d'origine géochimique très variée et leurs propriétés principales.

**Tableau 1. Propriétés de quelques pétroles bruts lourds (IFP).**

Type de pétrole brut lourd Origine	Résidu Sous Vide				Résidu Atmosphérique	
	Athabasca	Zuata	Safanyia	Buzurgan	Cerro Negro	Cold Lake
Densité à 15°C	1,063	1,054	1,048	1,045	1,049	1,024
Hydrogène (%pds)	9,60	9,74	10,00	9,84	10,3	9,95
Viscosité à 125°C (cSt)	2961	4950	2961	697	1505	207
Soufre (%pds)	5,62	4,45	5,31	5,56	4,28	4,77
V+Ni (ppm)	485	875	218	251	775	273
Asphaltènes C7 (%pds)	16,7	14,6	14,5	13,2	14,9	12,5
Carbone Conradson (%pds)	23,1	23,5	23,9	22,9	21,0	18,0

La densité est un critère important de qualité des pétroles car elle constitue une indication sur les rendements des coupes pétrolières en raffinerie. La teneur en hydrogène est généralement reliée à la masse volumique et à la température d'ébullition. En effet, une teneur en hydrogène élevée implique généralement une densité faible.

La mesure de viscosité permet de déterminer le niveau de conversion à atteindre pour valoriser une charge brute en carburants. La viscosité des pétroles bruts peut en effet être reliée à la fraction distillée à 350°C (équivalent au résidu atmosphérique). Ainsi, plus cette part de résidu atmosphérique est grande dans le brut, plus la viscosité est élevée.

La teneur en soufre est aussi d'un intérêt particulier pour les raffineurs car elle conditionne les traitements de désulfuration qu'ils devront effectuer pour atteindre les spécifications des différents produits pétroliers. Les normes environnementales de plus en plus strictes imposent la désulfuration comme une étape importante. Il en est de même pour les teneurs en métaux.

Enfin, les teneurs en asphaltènes C7 et en Carbone Conradson sont également caractéristiques d'un pétrole brut. Les asphaltènes C7 correspondent à la fraction la plus réfractaire d'un brut et le Carbone Conradson est représentatif de son caractère cokant.

En plus d'être très polydisperses, ces coupes lourdes apparaissent très complexes en termes de propriétés. Cela est dû à leur grande variété chimique qui rend leur caractérisation très difficile : le nombre d'isomères, qui est lié au nombre d'atomes de carbone, augmentant avec le point d'ébullition. Il faut donc les convertir en fractions plus légères pour pouvoir les utiliser comme base carburant.

## **1.2 Caractérisation des fractions lourdes**

Comme cela a été souligné précédemment, la fraction lourde d'un résidu est la coupe la plus complexe du pétrole. Or sa caractérisation est indispensable pour mieux le comprendre et réaliser les objectifs requis par les raffineurs.

La plupart des techniques utilisées pour la caractérisation du pétrole conventionnel ne sont pas utilisables pour ces fractions lourdes excepté les analyses pétrolières (densité, viscosité, ...). Par conséquent, un certain nombre de techniques ont été développées afin d'améliorer les connaissances sur ces fractions. La première partie présente les propriétés globales du résidu et de certaines de ses fractions représentatives, en particulier les asphaltènes. Puis, la caractérisation est déclinée sous forme de deux catégories de techniques analytiques :

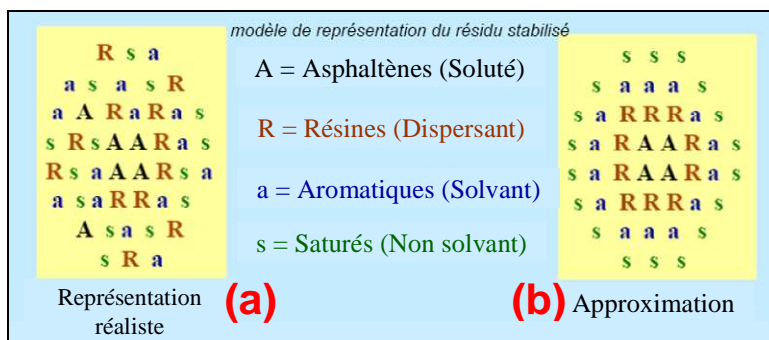
- La caractérisation chimique
- La caractérisation colloïdale

Ce paragraphe fait largement référence à un état de l'art effectué sur le sujet par Merdri-gnac et Espinat (2007).

### **1.2.1 Stabilité du résidu**

Chronologiquement, les premiers travaux ayant mis en avant cette stabilité interdépendante ont été effectués par Pfeiffer et Saal (1940). En travaillant sur des bitumes asphaltiques,

ils ont montré que les asphaltènes sont au coeur d'un système colloïdal mettant en jeu des fractions de polarités différentes. Ce modèle a été repris et largement étendu au résidu pétrolier en général par Wiehe et Liang (1996). Ils ont défini la structure du pétrole contenant les asphaltènes (A) jouant le rôle de soluté, les résines (R) jouant le rôle de dispersant, les aromatiques (a) jouant le rôle de solvant et les saturés (s) jouant le rôle de non-solvant. Ce modèle est représenté Figure 5. Les quatre fractions de polarité croissante s (saturés), a (aromatiques), R (résines) et A (asphaltènes) permettent de schématiser la stabilité du résidu. Le schéma représenté Figure 5.b est une approximation permettant de mieux comprendre le système résidu mais il est évident que la réalité très complexe est représentée par le schéma de la Figure 5.a. Dans cette matrice, chacune de ces fractions a un rôle important qui confère sa particularité au résidu, l'absence de l'une d'entre elles ayant tendance à perturber la stabilité de la matrice. C'est notamment le cas lorsque le résidu subit des traitements particuliers tels que l'oxydation ou la dégradation thermique à partir de procédés de conversion, qui modifient la composition chimique du résidu. Toutefois, le rôle des fractions asphaltènes et dans une moindre mesure des résines est prépondérant car elles concentrent les molécules les plus complexes en termes de polydispersité. Par conséquent, ces fractions ont fait l'objet d'un grand nombre d'études qui sont exposées dans les paragraphes suivants.



**Figure 5. Représentation schématique d'un résidu pétrolier (Wiehe et Liang, 1996).**

## 1.2.2 Les asphaltènes

### 1.2.2.1 Définition

Les asphaltènes sont des composés de forte polarité. Ils sont définis par un critère de solubilité. La norme NFT60-115 définit les asphaltènes comme la partie du résidu qui est non soluble dans le *n*-heptane mais soluble dans le toluène.

### 1.2.2.2 Propriétés

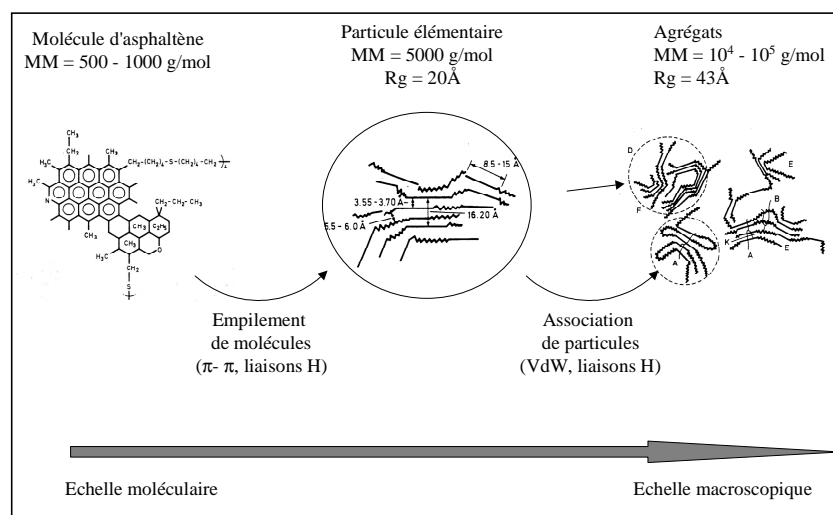
Les asphaltènes sont très problématiques pour les procédés de traitement des résidus. En effet, leurs fortes teneurs en hétéro-éléments provoquent l'empoisonnement des catalyseurs. D'autre part, le Carbone Conradson, défini comme un précurseur de coke important en catalyse acide, est aussi un élément désactivant des catalyseurs (cokage en particulier).

La compréhension de la conversion des résidus ainsi que de la stabilité des effluents produits nécessite la caractérisation des asphaltènes afin de connaître au mieux la nature et la

structure de ces composés. Il en résulte une meilleure compréhension de leur fonction dans le résidu.

Plusieurs autres modèles de représentation schématique du résidu ont été suggérés à la suite des travaux de Pfeiffer et Saal (1940). Le modèle proposé par Yen et al. (1961) et présenté Figure 6 a été obtenu à partir de la diffraction des rayons X. Il montre d'abord l'empilement des **molécules** d'asphaltènes, appelées aussi feuilletts polyaromatiques condensés, pour former des **particules**, puis l'association de ces particules pour former des **agrégats**. Les rayons de giration sont mesurés par la méthode de diffusion des rayons X (SAXS).

Les masses moléculaires estimées de ces **unités élémentaires** sont de l'ordre de 500 à 1000g.mol<sup>-1</sup>. Les liaisons intermoléculaires sont de type  $\pi$ - $\pi$  et liaisons hydrogène (Brandt et al., 1995). Les **particules** formées sont de l'ordre de 5000g.mol<sup>-1</sup> et ont un rayon de giration d'environ 20Å. L'association des particules se fait à l'aide de liaisons de Van Der Waals, d'interactions coulombiennes et également de liaisons hydrogènes pour constituer des **agrégats colloïdaux** de différentes tailles dont le poids moléculaire peut atteindre 10<sup>4</sup> à 10<sup>5</sup>g.mol<sup>-1</sup> et le rayon de giration peut être compris entre 40 et 45Å.

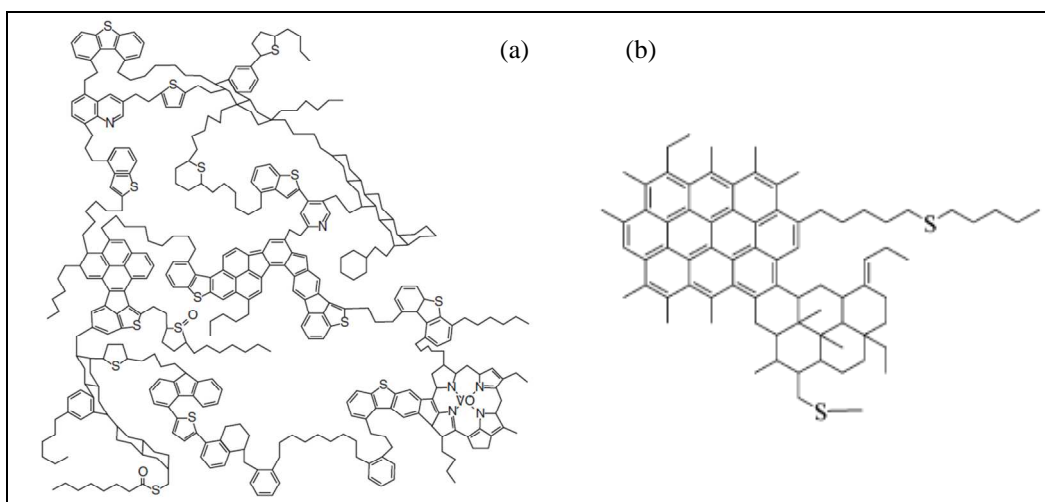


**Figure 6. Description schématisée de l'association des molécules d'asphaltènes, caractérisée à l'état solide, d'après le modèle de Yen et al. (1961).**

La formation d'agrégats d'asphaltènes et de résines observée a été reliée au concept de micelle (Andersen et Birdi, 1991; Sheu et al., 1992). Les micelles sont constituées de molécules ayant une tête polaire et une queue apolaire, leur conférant des propriétés particulières. Ils sont considérés comme des surfactants qui s'agrègent selon leur milieu et qui sont stables au-delà d'une concentration seuil dite Concentration Micellaire Critique (CMC) (Donaggio et al., 2001).

Cependant, ce concept est controversé en particulier par Andersen et Christensen (2000) et Murgich (2004) du simple fait de l'absence d'une CMC dans les milieux pétroliers. Leurs résultats montrent que la taille des agrégats augmente régulièrement en fonction de la concentration en asphaltènes et ne suivraient donc pas le mécanisme de micellisation. Cela s'explique entre autres par le fait que les asphaltènes ne présenteraient pas les caractéristiques des tensioactifs, tête polaire et queue apolaire (Speight, 2007).

Compte tenu de la très grande complexité des asphaltènes, les seules représentations existantes sont issues de la complémentarité de nombreuses techniques. Il est nécessaire d'employer les données de la Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone (RMN  $^{13}\text{C}$ ), de l'Analyse Élémentaire (AE) et de la Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC), techniques dont les applications aux fractions lourdes du pétrole sont détaillées dans le paragraphe 1.2.6. Quelques exemples de représentations de molécules d'asphaltènes sont présentés Figure 7. La Figure 7.a montre un asphaltène de type archipel et la Figure 7.b montre un asphaltène de type continental.



**Figure 7. Représentations possibles d'une molécule d'asphaltène de type archipel (a) (Murgich, 2003) et de type continental (b) (Yen, 1972).**

### 1.2.3 Les résines

Comme cela a été décrit précédemment, la fraction résines joue un rôle primordial dans la stabilisation du résidu en permettant aux asphaltènes de rester en solution. Cependant, les résines ont été sujettes à beaucoup moins d'études en termes de réactivité chimique. Or, de la même façon que pour la réactivité chimique des asphaltènes, celle des résines donne des indications sur les motifs structuraux qui les constituent.

Il est important de rappeler que le pétrole est un continuum de molécules. La séparation en différentes fractions est donc dépendante de la technique de séparation employée. Toutefois, toutes les études s'accordent à dire que les résines sont des structures globalement plus petites que les asphaltènes car elles contiennent généralement moins de noyaux aromatiques et plus de composés paraffiniques (naphténiques et aliphatiques). Elles contiennent également des composés soufrés, azotés, oxygénés et des métaux.

D'autre part, les masses moléculaires déterminées à partir de différentes méthodes sont considérées comme des masses moléculaires vraies. Cela est notamment dû au fait que l'association des résines est considérée comme très faible et ne joue donc que très peu sur l'ordre de grandeur des masses mesurées (Speight, 2007). Une représentation possible de ces molécules est donnée Figure 8 (Haulle, 2002).

Les résines semblent particulièrement sensibles à l'oxydation. Des travaux ont montré qu'une solution de résines dans du benzène exposée à l'air formait très rapidement des molé-

cules de type asphaltène (Moschopedis et Speight, 1978; Boukir et al., 2001). Les premiers auteurs ont testé des résines en présence de nombreux autres solvants (formaldéhyde, acide nitrique, ...) à l'air. La conclusion, identique pour pratiquement toutes ces études, conduit à la formation de produits de plus haut poids moléculaire de type asphaltènes avec une teneur en hydrogène plus faible que les résines initiales.

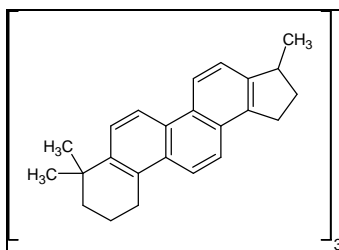


Figure 8. Exemples de structures contenues dans les résines (Haulle, 2002).

## 1.2.4 Les aromatiques et les saturés

La coupe la moins polaire, appelée huile, peut être séparée en deux fractions par chromatographie en phase liquide :

- les aromatiques contenant toutes les molécules aromatiques de un à cinq cycles aromatiques environ en fonction de la technique analytique utilisée. Des composés soufrés constituent également cette fraction dans une proportion moins importante que dans les résines et les asphaltènes,
- les saturés contenant tous les composés aliphatiques, c'est-à-dire paraffiniques et naphthéniques. De la même manière, en fonction de la technique de séparation utilisée pour obtenir cette fraction, sa teneur en soufre peut varier jusqu'à être nulle selon certaines méthodes.

## 1.2.5 Les hétéro-atomes

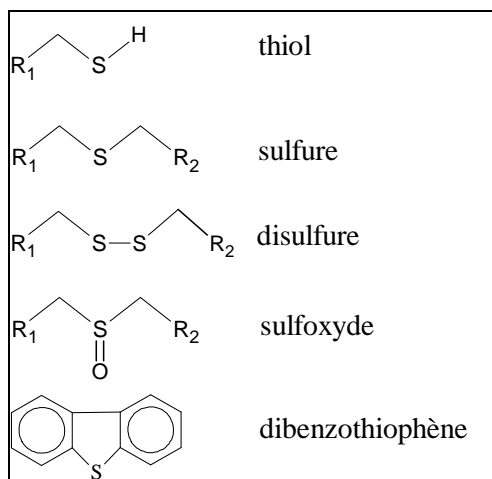
### 1.2.5.1 Le soufre

La présence du soufre n'est pas négligeable dans les résidus pétroliers, des teneurs de 7 à 8%pds pouvant être atteintes dans les fractions lourdes.

La Figure 9 présente les principaux types de composés soufrés rencontrés dans les résidus qui sont :

- les thiols (R-SH),
- les sulfures et disulfures (R-S-R' et R-S-S-R'),
- les sulfoxydes (R-SO-R'),
- les thiophènes (composé aromatique soufré).

Dans les fractions lourdes, la majorité du soufre est présente sous forme de dérivés thiophéniques, les dérivés sulfures étant présents en plus petites proportions. Les sulfoxydes sont détectés en très petites quantités (Merdrignac et Espinat, 2007).



**Figure 9. Exemples de composés soufrés identifiés dans les fractions pétrolières.**

Le soufre est mesuré principalement par spectrométrie de fluorescence X (FX). Cette technique consiste à exciter le produit grâce à un rayonnement énergétique. Le produit réémet alors par fluorescence des raies spectrales caractéristiques de l'élément considéré.

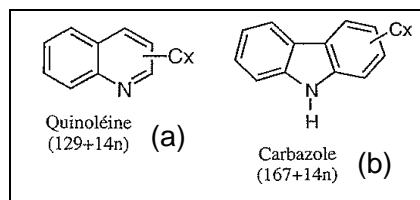
Des techniques plus complexes telles que l'analyse EXAFS (Extended X-Ray Fine Structure) ou l'analyse XANES (X-Ray absorption Near Edge Spectroscopy) donnent accès à l'environnement et aux fonctionnalités chimiques de l'atome de soufre : degré d'oxydation, distances interatomiques, nature et nombre de voisins entre autres.

Toutes les formes soufrées sont observables et différenciables par la technique XANES. Cependant, dans les asphaltènes, des formes thiophéniques et sulfures non-thiophéniques sont principalement observées (Mitra-Kirtley et al., 1998).

#### 1.2.5.2 L'azote et l'oxygène

La teneur en azote n'est pas négligeable dans les résidus. Elle peut atteindre jusqu'à 1% pds. La Figure 10 présente les deux classes principales de composés azotés qui sont :

- les basiques, principalement dérivés de la quinoléine,
- les neutres, principalement dérivés des carbazoles.



**Figure 10. Exemples de composés azotés basiques (a) et neutres (b) identifiés dans les fractions pétrolières.**

De la même façon que pour les composés soufrés, l'origine géochimique joue un rôle important, notamment sur la répartition entre les basiques et les neutres. Le problème majeur de l'azote, et en particulier de l'azote basique, est que c'est un poison de la catalyse acide.

Sur les bruts lourds, l'azote total est dosé par combustion puis la détection est effectuée par un catharomètre. L'azote basique est dosé par potentiométrie.

Des molécules oxygénées sont aussi identifiées dans les fractions lourdes du pétrole, principalement sous forme d'acides, d'alcools, d'esters et de cétones.

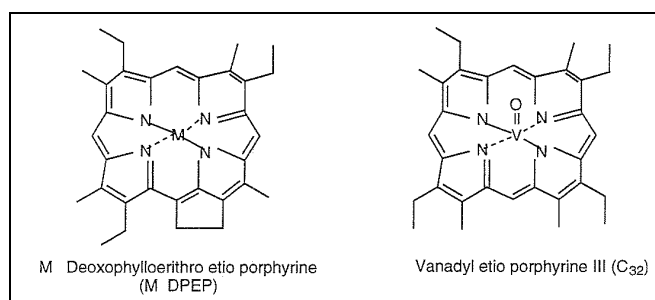
Les molécules oxygénées et azotées ont été étudiées pour évaluer les états d'agrégation ou autres interactions grâce aux déplacements de bandes en InfraRouge (IR). Cette technique permet la quantification des groupes acides et basiques en distinguant les acides carboxyliques, les phénols, les cétones, les carbazoles, les amides, les pyrroles, les sulfoxydes des dérivés basiques tels que les pyridines et acridines (Jacobson et Gray, 1987).

### 1.2.5.3 Les métaux

Les métaux constituent un autre type d'impuretés présentes dans les pétroles lourds de manière non négligeable et tout aussi problématique car ils sont aussi un poison des catalyseurs de raffinage, causant leur désactivation. Les deux principaux métaux présents dans le pétrole sont le vanadium (V) et le nickel (Ni) qui peuvent atteindre des teneurs de 1000ppm dans les RSV pour les bruts les plus lourds et les plus immatures, le vanadium étant majoritaire dans la plupart des bruts. On note aussi la présence sous forme de traces de fer, molybdène, titane, etc.

Les teneurs en métaux sont déterminées par Fluorescence X ou par Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES).

Les métaux sont pratiquement tous concentrés dans les asphaltènes, et dans une moindre mesure dans les résines. Les composés observés peuvent être des structures porphyriniques, le métal étant engagé dans des liaisons avec quatre atomes d'azote. Ces structures, représentées Figure 11, sont les seules molécules chimiques qui ont pu être observées à partir de la spectroscopie UV mais elles peuvent représenter entre 5 et 50%pds de la teneur totale en métaux dans le résidu. Les autres types de molécules contenant des métaux ne sont pas clairement définis (Miller et al., 1999).



**Figure 11. Exemples de structures porphyriniques pouvant être identifiées dans les fractions pétrolières.**

### 1.2.6 Caractérisation

Le résidu est constitué de molécules extrêmement complexes rendant sa caractérisation très difficile. Il est principalement représenté à partir de différentes fractions (asphaltènes et



résines en particulier). Par conséquent, pour étudier au mieux le résidu et le caractériser, il apparaît nécessaire de le séparer, afin de simplifier la matrice. Il existe différents types de fractionnement réalisés sur les résidus.

Le paragraphe présente dans un premier temps les techniques les plus courantes de fractionnement des résidus. Puis la caractérisation des résidus est détaillée selon deux objectifs : la caractérisation chimique qui a pour but de déterminer la composition chimique, les fonctionnalités et les types de structures dans lesquelles sont engagés les hétéro-éléments; la caractérisation colloïdale dont l'objectif est de déterminer l'état d'association et l'organisation des molécules au sein du résidu.

#### 1.2.6.1 Techniques de séparation du résidu

Une des techniques classiques de fractionnement du résidu est sa séparation en fonction de la polarité. Le but est de séparer les asphaltènes par précipitation dans une *n*-paraffine puis de récolter les saturés, les aromatiques et les résines par chromatographie en phase liquide.

##### 1.2.6.1.1 Le désasphaltage

###### Le principe de la méthode

Plusieurs méthodes analytiques de désasphaltage existent, basées sur le même principe mais avec des conditions opératoires différentes. Cependant, la littérature montre clairement les différences de rendement et de propriétés structurales selon les méthodes.

Les différentes méthodes sont basées sur la précipitation des asphaltènes à l'aide d'un solvant hydrocarboné, mais sous différentes conditions. Le solvant est de type paraffinique (généralement C<sub>5</sub> à C<sub>7</sub>) et le mélange est agité à une température donnée (autour de 80°C).

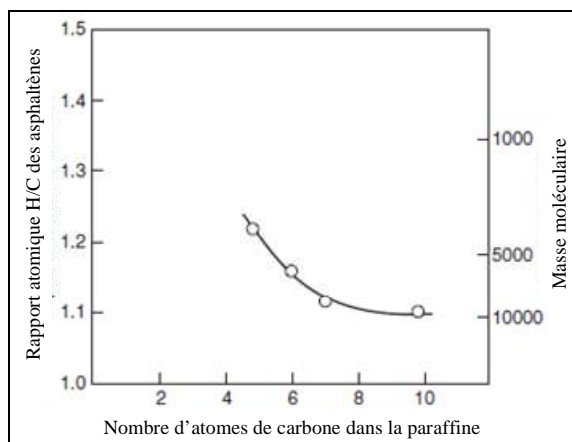
Le désasphaltage permet donc de séparer les asphaltènes des maltènes, constitués des résines, des aromatiques et des saturés.

###### Les facteurs influents

Le rendement et les propriétés structurales des asphaltènes sont influencés par plusieurs facteurs :

- Le nombre d'atomes de carbone du solvant. Plus il est élevé, plus le rendement en asphaltènes est faible, jusqu'à un palier qui se situe à environ 9 à 10 atomes de carbone (Speight, 2007). Dans le même temps, la masse moléculaire moyenne et l'aromaticité augmentent, comme décrit Figure 12 (Speight, 1998).
- Le rapport volumique solvant/huile est aussi un facteur influençant les caractéristiques des asphaltènes. Pour s'en affranchir *a priori*, il est conseillé de dépasser un rapport de 30mL de solvant pour 1mL d'huile (Speight, 1984).
- Le temps de contact nécessaire pour avoir une précipitation complète des asphaltènes est d'environ 8h à reflux. Un temps trop court donne une quantité non négligeable de résines dans les asphaltènes, tandis qu'un temps trop long implique des adsorptions de résines sur les asphaltènes ce qui complexifie les étapes de lavage (Speight, 1998).
- Enfin, une température minimum est requise pour solubiliser au mieux les asphaltènes, en particulier la température de reflux (Andersen and Stendby, 1996).

Il est donc important de garder en mémoire ces paramètres très influents lorsque des résultats issus de la littérature doivent être comparés.



**Figure 12. Évolution du caractère aromatique des asphaltènes avec le nombre de carbone du solvant paraffinique utilisé (Speight, 1998).**

#### 1.2.6.1.2 Techniques de fractionnement du résidu

A l'issue de l'étape de désasphaltage, les maltènes sont séparés par polarité en trois fractions : saturés, aromatiques et résines (SAR) en utilisant la chromatographie en phase liquide. Les premiers travaux de séparation par polarité ont été proposés par Jewell et al. dès 1974 (Jewell et al., 1974). Les principes des méthodes de séparation des maltènes sont décrits dans la suite de ce chapitre.

##### La flash chromatographie

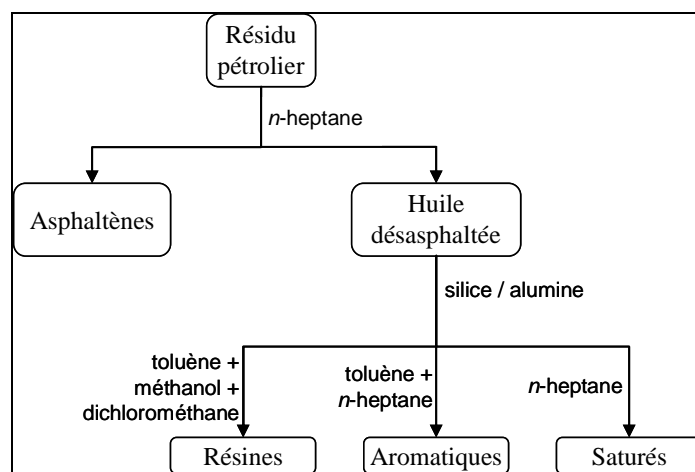
C'est une technique qui s'opère dans les conditions de température et de pression ambiantes. Elle est constituée d'une ou plusieurs colonnes avec peu de plateaux théoriques mais qui permettent de séparer les fractions avec une résolution suffisante. La quantité de chaque fraction récupérée permet en outre de faire des analyses supplémentaires en utilisant d'autres techniques. Cette technique possède un certain désavantage lié à l'adsorption de certains composés sur la phase fixe, en particulier les plus polaires, provoquant des pertes non négligeables. Le bilan boucle rarement à 100%. Il est donc consolidé en attribuant les pertes aux résines, molécules les plus polaires.

Cette méthode est spécialement adaptée aux charges 300°C<sup>+</sup> car une perte des produits légers est possible pendant l'évaporation du solvant.

Généralement, quel que soit le type de colonne utilisée, les résines sont d'abord adsorbées sur une colonne d'argile ou d'alumine activée selon les laboratoires (ASTM D2007, ASTM D4124, IFP 9305). Les aromatiques sont ensuite retenus sur un gel de silice et les saturés ne sont retenus sur aucun des supports. Les fractions sont ensuite désorbées grâce à des solvants ou des mélanges de solvants appropriés, de polarité croissante.

Dans le cas de la méthode IFP 9305, les saturés sont constitués des *n*-paraffines, des iso-paraffines et des naphtènes et sont entraînés par l'heptane. La fraction aromatique comprend des molécules polyaromatiques possédant de 1 à 5 cycles aromatiques. Elle est constituée

d'hétéro-atomes tels que le soufre mais pas de métaux. La fraction aromatique est désorbée grâce à un mélange d'heptane et de toluène. Enfin, la fraction résines comprend des espèces aromatiques de plus de 5 cycles aromatiques, des hétéro-atomes (S, N, O) et des métaux (Ni, V). Elle est désorbée grâce à un mélange d'heptane, de dichlorométhane et de méthanol. Le schéma de principe du fractionnement des résidus selon la méthode IFP est présenté Figure 13.



**Figure 13. Schéma de fractionnement des résidus selon la méthode IFP.**

Deux points importants sont à prendre en compte lors de l'interprétation des résultats obtenus dans la littérature :

- La diversité des techniques existantes. Cela concerne les conditions opératoires de la méthode employée mais également l'échantillon à fractionner.
- La possible oxydation des composés pendant la séparation. En effet, hors de leur milieu stable, une oxydation peut intervenir dans des conditions ambiantes peu contrôlées, en particulier selon la pression, la température et l'hygrométrie (Carbognani et al., 2000).

#### La Chromatographie sur couche mince (Thin Layer Chromatography - TLC)

C'est une technique beaucoup plus rapide et économique, avec notamment l'utilisation d'appareillages semi automatisés.

Les composés sont élués grâce à des solvants sur une plaque chromatographique (en silice) qui doit donc être remplacée à chaque utilisation. Le support est ensuite directement analysé par balayage direct grâce à différentes méthodes de détection (densitométrie, Flame Ionization Detection – FID notamment).

Cette technique est largement utilisée depuis quelques années pour différencier les fractions SAR (Saturés, Aromatiques et Résines) qui constituent les résidus atmosphériques (RA), les distillats sous vide (DSV) et les résidus sous vide (RSV) (Barman, 2005; Carbognani et al., 2007).

Cependant, cette technique possède plusieurs désavantages : couplée à un détecteur FID qui est fonction de la teneur en carbone, la présence d'hétéro-éléments dans les fractions influe sur la réponse du détecteur (Carbognani et al., 2007); d'autre part, en mode préparatif, la

quantité d'échantillon récupérée est plutôt faible, ce qui limite les analyses pouvant être effectuées sur ces fractions.

#### La Chromatographie en phase liquide haute pression (HPLC)

Appliquée au fractionnement SAR, cette technique utilise deux colonnes en série ( $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ) munies de détecteurs. De la même manière qu'en flash chromatographie, les fractions sont éluées à l'aide de solvants de polarité croissante.

Cette technique présente le désavantage important de ne pas être préparative. Les produits ne peuvent donc pas être récupérés en vue d'être analysés.

Certaines études spécifiques ont montré que les résultats pouvaient être équivalents quelle que soit la méthode utilisée (Alboudwarej et al., 2002). Toutefois, il est nécessaire de rappeler la difficulté d'interprétation des résultats issus de différentes techniques. En effet, des résultats comparables en termes de rendement n'indiquent pas que les structures obtenues dans chaque fraction sont identiques.

#### Autres techniques de fractionnement du résidu

Il existe d'autres méthodes de séparation des fractions lourdes pour simplifier la matrice pétrolière complexe. La séparation ABAN par exemple permet de fractionner les coupes lourdes en fractions Acide, Basique, Amphotérique et Neutre. Il existe aussi l'extraction par fluide supercritique (SFE) qui permet des extractions sélectives en classes de composés spécifiques et variables en fonction des conditions opératoires appropriées. La dégradation sélective et la séparation par solubilité sont aussi des techniques existantes.

**Toutefois, parmi les méthodes de fractionnement existantes, la technique de fractionnement SARA utilisant la flash chromatographie est largement employée dans la littérature car elle possède l'avantage d'être semi-préparative (de l'ordre de quelques centaines de milligrammes). Les quantités des fractions récupérées permettent de les analyser. C'est la raison principale pour laquelle ce fractionnement a été utilisé dans cette thèse.**

**L'état de l'art concernant le fractionnement des résidus à l'échelle préparative (de l'ordre du kilogramme) est détaillé dans le paragraphe 1.3.1.1 qui traite des procédés.**

#### 1.2.6.2 Caractérisation chimique

Les résidus sont constitués de macrostructures très complexes telles que les asphaltènes et les résines, ce qui rend leur caractérisation moléculaire détaillée très difficile. Du fait de cette polydispersité, il est en effet particulièrement difficile de déterminer les caractéristiques représentatives de toute la polydispersité. Ainsi, les informations obtenues à partir de ces techniques de caractérisation présentées dans la suite du paragraphe sont pour la plupart des informations moyennées du résidu ou des fractions caractérisées.

Le Tableau 2 présente les différentes techniques analytiques utilisées pour la détermination de la composition chimique des résidus et les informations recherchées.

**Tableau 2. Méthodes analytiques pour la caractérisation chimique des résidus pétroliers.**

Technique	Information recherchée
Pyrolyse / Chromatographie en Phase Gazeuse / Spectrométrie de Masse (Py/GC/MS)	Composition générale
Chromatographie en phase Liquide Haute Pression (HPLC)	Groupes fonctionnels
Spectroscopie InfraRouge (IR)	Groupes fonctionnels
Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone et du Proton (RMN <sup>13</sup> C / RMN <sup>1</sup> H)	Motifs structuraux
Spectroscopie Photoélectronique X (XPS)	Degré d'oxydation
Spectroscopie de Structure près du front d'absorption des rayons X (XANES)	Groupements fonctionnels
Spectroscopie d'Absorption des Rayons X Etendue (EXAFS)	Structure atomique locale autour des éléments

### 1.2.6.3 Caractérisation colloïdale

La structure colloïdale des asphaltènes est la cause de la plupart des problèmes associés aux résidus, dans les domaines de la production et du transport en particulier. En effet, les asphaltènes ont tendance à flocculer et à former des agrégats de grande taille (de l'ordre du micron).

Ainsi, la caractérisation colloïdale des asphaltènes permet de les étudier en tant que macromolécules en solution soit dans des solvants classiques, soit dans leur milieu. En particulier, le paramètre le plus important en termes de caractérisation des produits lourds est la masse moléculaire. C'est pourtant un paramètre très complexe à obtenir pour deux raisons majeures :

- La polydispersité des asphaltènes. Les asphaltènes sont composés de milliers de molécules de tailles et de compositions chimiques très variées (Szewczyk et al., 1996).
- L'association des molécules. Les asphaltènes ont la particularité de s'associer, soit avec d'autres molécules d'asphaltènes, soit avec d'autres constituants du pétrole tels que les résines. Dans ce cas, le terme de "peptisation" entre ces éléments est utilisé. Ce phénomène aide à la solubilisation des asphaltènes dans le résidu.

De ce fait, il n'existe pas une seule masse moléculaire pour un asphaltène. Les masses des asphaltènes s'étendent de 300g.mol<sup>-1</sup> lorsqu'ils sont sous forme dissociée à 10<sup>6</sup>g.mol<sup>-1</sup> sous forme d'agrégats.

Plusieurs méthodes ont été développées pour déterminer la masse moléculaire des asphaltènes mais chacune possède ses avantages et ses inconvénients. En effet, du fait de la difficulté d'analyse liée au phénomène d'auto association, les masses sont très dépendantes des conditions opératoires telles que la concentration, la température et le solvant (Tissot, 1981; Merdrignac et al., 2004). Ainsi, les agrégats asphalténiques mesurés ne sont pas mesurés dans le même état en fonction de la technique utilisée.

Le Tableau 3 résume les principales techniques permettant de caractériser la structure colloïdale des résidus pétroliers et les informations recherchées.

**Tableau 3. Méthodes analytiques pour la caractérisation colloïdale des résidus pétroliers.**

Technique	Information recherchée
Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)	Volume Hydrodynamique → Masse moléculaire
Osmométrie à Tension de Vapeur (VPO)	Masse moléculaire
Spectrométrie de Masse (SM)	Masse moléculaire : faibles
Diffusion des rayons X aux petits angles SAXS	Rayon de giration $R_g$ → Masse moléculaire
Diffusion des neutrons aux petits angles SANS	

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est une méthode de séparation des molécules en fonction de leur volume hydrodynamique. A partir d'une calibration basée sur des étalons de polystyrène, il est possible de calculer la masse moléculaire. La SEC présente l'intérêt de fonctionner en routine sur les résidus pétroliers. C'est pourquoi cette technique a été utilisée pour ce travail de thèse. Le détail de son fonctionnement est présenté dans la suite de ce paragraphe.

L'osmométrie à tension de vapeur (VPO) permet de mesurer l'effet thermoélectrique de la différence de la tension de vapeur du solvant en solution avec le résidu comparé à celle du solvant pur. Une masse moléculaire en nombre peut ensuite être déterminée.

La spectrométrie de masse (MS) permet de déterminer des masses moléculaires relativement basses par rapport aux autres techniques. Elle est donc limitée à la détermination des entités moléculaires. Cette technique possède une large gamme à la fois de sources et d'analyseurs qui peuvent être couplés. Toutefois, appliquée aux asphaltènes, le choix devient très limité à cause des phénomènes d'agrégation dans les conditions d'expérimentation et de polydispersité.

Enfin, la diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles (SAXS, SANS) permet de déterminer les formes colloïdales présentes dans les résidus. Le principe repose sur la détermination l'intensité de la diffusion des rayons X ou des neutrons sur l'échantillon. Elle permet la détermination d'une masse moléculaire moyenne et du rayon de giration des colloïdes.

#### La chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est une méthode de séparation des molécules en fonction de leur volume hydrodynamique. La séparation se fait sur une colonne de chromatographie en phase liquide remplie de phase stationnaire de porosité contrôlée. Les molécules dont le volume hydrodynamique est le plus important sont les moins retenues puisqu'elles ne peuvent pas pénétrer dans tous les pores, alors que les plus petites molécules pénètrent plus dans tous les pores de la colonne et sont donc éluées en dernier. Cette technique donne la distribution en taille des molécules. La Figure 14 montre un chromatogramme SEC et les différentes zones. La droite de calibration permet de déterminer la zone de perméation donnée pour une colonne donnée. La zone d'exclusion se trouve avant la zone de perméation, et la zone d'interaction se situe après la zone de perméation.

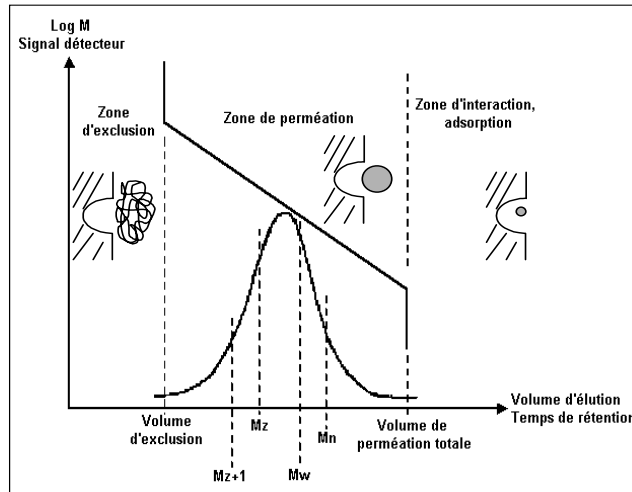


Figure 14. Schéma d'un chromatogramme SEC.

Cependant, cette technique possède plusieurs limitations :

- L'étalonnage est réalisé en équivalent polystyrène. Cet étalonnage a l'inconvénient de sous estimer les masses car il n'existe pas de molécules étalons d'asphaltènes. Ainsi, la calibration est effectuée avec des polystyrènes, qui ne présentent pas le même volume hydrodynamique que les asphaltènes.
- Interactions entre les solutés et la phase stationnaire. La phase stationnaire présente une certaine affinité avec les composés, ce qui signifie que les masses moléculaires sont sous estimées.
- Association des molécules. L'auto-association des asphaltènes en solution est dépendante de la concentration, de la température et de la nature du solvant. Dans ce cas, les masses moléculaires obtenues ont tendance à être surestimées.
- Le détecteur. Le mode de détection utilisé joue aussi un rôle sur la distribution en masse. Les détecteurs utilisés couramment (réfractomètre et UV) répondent à un volume élué, la comparaison des masses est donc relative.

Il est donc très important d'exploiter les chromatogrammes en relatif. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est une technique disponible à l'IFP (IFP0305). C'est surtout une technique très importante car c'est la seule à donner des informations sur la distribution en masse des produits lourds en routine. Il existe de nombreuses applications de cette technique. Elle permet par exemple de suivre la conversion des asphaltènes dans les conditions d'hydro-conversion (Gauthier et al., 2008). La Figure 15 montre la diminution de la masse moléculaire des asphaltènes résiduels dans les effluents en fonction de la conversion.

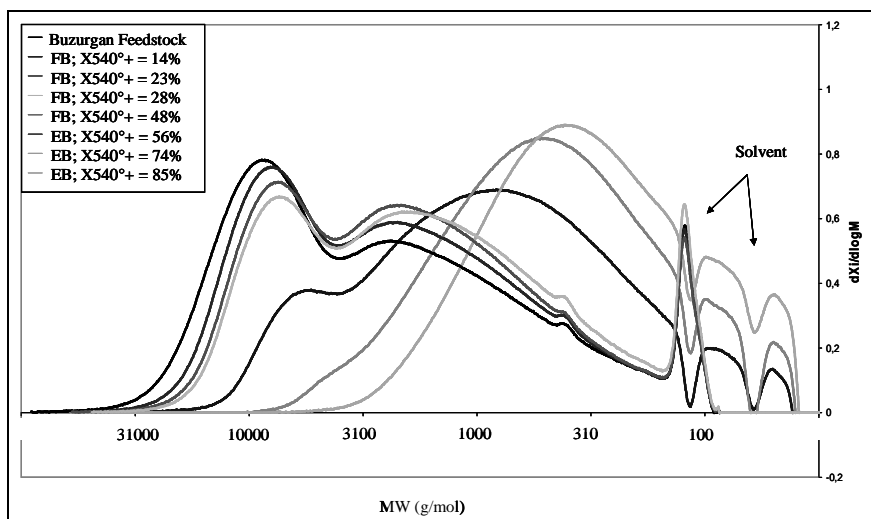


Figure 15. Chromatogrammes SEC d'asphaltènes montrant la distribution en masse d'une charge à différents niveaux de conversion de cette charge (Gauthier et al., 2008).

### 1.2.7 Conclusion

La très grande complexité chimique des résidus pétroliers a été mise en avant à partir de techniques de caractérisation qui n'ont pas permis de les décrire complètement. En effet, ces produits caractérisés par des hauts points d'ébullition (>350°C) contiennent un grand nombre de composés et d'isomères. Cette polydispersité s'exprime d'une part sur les structures des molécules et d'autre part sur les éléments chimiques contenus dans les résidus : S, N, O, Ni, V.

La polydispersité et les phénomènes d'auto-association des structures asphalténiques créent des problèmes majeurs dans l'industrie du pétrole (production, transport, ...). D'autre part, les hétéro-éléments sont des impuretés problématiques pour l'industrie du raffinage qui doit faire face aux spécifications environnementales sur les produits finis.

Cependant, les ressources actuelles ont tendance à produire des pétroles de plus en plus lourds. Ainsi, face à la demande en produits légers grandissante et face aux problèmes liés aux impuretés, il est inévitable de convertir les fractions lourdes du pétrole.

Depuis plusieurs années, des procédés permettent notamment de convertir les molécules de plus haut poids moléculaire. Le chapitre suivant présente de manière succincte ces procédés, puis s'attarde sur le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant en spécifiant ses principaux avantages par rapport aux autres procédés de craquage.

## 1.3 Les procédés de conversion des résidus pétroliers

L'importance de la conversion des fractions lourdes en fractions plus légères et des traitements nécessaires à la valorisation de la charge a été mise en évidence par la caractérisation des résidus pétroliers. La suite de cette étude bibliographique permet de discuter des différents procédés de conversion des résidus existants. Les objectifs, les avantages et les inconvénients de chaque procédé présenté seront mis en évidence. Les éléments qui distinguent le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant seront alors présentés.



La conversion est une opération de raffinage mettant en jeu des réactions chimiques qui brisent les grosses molécules du résidu en plus petites molécules de points d'ébullition plus faibles et incorporables dans les distillats. Cela implique une augmentation significative de la teneur en hydrogène des produits formés. Le Tableau 4 reprend brièvement les teneurs en hydrogène typiques de coupes pétrolières.

**Tableau 4. Teneur en hydrogène caractéristique de différentes coupes pétrolières.**

Coupe	Teneur en H (%pds)
Coke	5 - 7
Résidu sous vide	8 - 10
Résidu atmosphérique	10 - 11.5
Distillat sous vide	11 - 12.5
Gazole	11.5 - 13
Kérosène	13 - 15
Essence	14 - 16
Méthane	25

Ainsi, en partant du résidu, pour augmenter la teneur en hydrogène, on peut soit ajouter de l'hydrogène (hydroconversion par exemple), soit retirer une proportion importante des fractions qui contiennent le moins d'hydrogène, c'est-à-dire séquestrer le carbone (désasphaltage par exemple). Les procédés présentés ci-dessous sont ceux qui s'appliquent directement aux fractions lourdes du pétrole, en particulier aux résidus sous vide.

Ce paragraphe fait largement référence à un état de l'art des procédés de conversion existants effectué par Le Page et al. (1990).

### 1.3.1 Les procédés avec rejet de carbone

On désigne par procédés à rejet de carbone ceux qui permettent la séquestration du carbone.

#### 1.3.1.1 Désasphaltage

Ce procédé permet de valoriser un résidu par une séparation physique des coupes les plus lourdes. Ce n'est donc pas à proprement parler un procédé de conversion mais il permet de préparer les coupes lourdes en vue d'une conversion chimique ultérieure. La méthode de séparation est également utilisable au laboratoire à l'échelle préparative pour séparer les résidus en différentes fractions de polarités différentes, comme cela a été vu précédemment.

C'est un procédé qui retire de la charge les asphaltènes et les résines les plus réfractaires, c'est-à-dire très polyaromatiques et avec de fortes teneurs en métaux. La technique consiste en une extraction à l'aide d'un solvant hydrocarboné généralement de type  $n$ -C<sub>3</sub>,  $n$ -C<sub>4</sub>, voire  $n$ -C<sub>5</sub>. Le produit valorisé récupéré est appelé huile désasphaltée.

Le solvant est le paramètre le plus influent sur le rendement en huile désasphaltée bien que la température appliquée et le taux de solvant utilisé jouent aussi un rôle. La tendance est à l'utilisation de solvants plus lourds ( $n$ -C<sub>5</sub>) qui permet un rendement plus important en huile désasphaltée mais dont la qualité devient moins bonne (teneurs en asphaltènes C7 et en Carbone Conradson plus élevées).

L'huile désasphaltée est ensuite valorisée soit comme charge de craquage catalytique, soit comme charge d'hydrocraquage. D'autre part, les asphaltes peuvent par exemple être directement utilisés (dans la formulation de bitumes routiers, comme constituants de fuels industriels). Ils peuvent aussi être gazéifiés pour faire de l'hydrogène ou un gaz de pouvoir calorifique limité pour produire de la vapeur et permettre d'extraire le pétrole brut par intégration avec le site de production.

Le désasphaltage peut également être utilisé pour obtenir à l'échelle préparative plusieurs familles de polarités différentes, pour l'étude expérimentale dans le réacteur autoclave de la conversion des familles issues d'un même résidu mais de compositions différentes. Afin de produire plusieurs familles, il est possible de cumuler plusieurs étapes de désasphaltage en série.

Le point critique majeur est la capacité à réaliser cette production avec une sélectivité proche de celle du laboratoire (fractionnement SARA présenté dans le paragraphe 1.2.6.1). Le plus simple consiste à réaliser un désasphaltage puis un dérésinage sur une quantité suffisante de résidu par extraction liquide-liquide dans des solvants. La coupe résiduelle après désasphaltage, principalement composée des maltènes, constitue alors l'huile désasphaltée ou DAO (DeAsphalted Oil). Le dérésinage s'effectue alors sur le DAO et consiste en la séparation de la coupe résines avec les coupes saturés et aromatiques. La suite de cette partie présente donc l'état de l'art du domaine.

Au niveau industriel, Haylett (1934) et Gard (1935) ont mis en avant les premiers travaux de désasphaltage au solvant avec un ou deux extracteurs. A l'échelle préparative, Honjo et al. (1989) ont étudié différentes conditions de désasphaltage au solvant. Ils ont mis en avant l'obtention d'une qualité de DAO meilleure d'une part avec l'augmentation du rapport volumique solvant/charge et d'autre part avec l'utilisation d'un solvant léger. Ancheyta et al. (2002) ont montré la simplicité et la bonne répétabilité de l'opération de désasphaltage à l'heptane. Cependant, les données sur le dérésinage sont quasiment inexistantes. Certains auteurs ont tout de même montré les différents intérêts d'un couplage désasphaltage-dérésinage en série, et notamment l'applicabilité industrielle d'un tel enchaînement.

Les brevets fournissent quelques exemples combinant une unité de désasphaltage puis une unité de dérésinage en série. De manière globale, les différents auteurs de ces brevets utilisent le même principe. La charge est placée dans un premier extracteur en présence de solvant, très souvent du pentane, pour le premier désasphaltage. L'utilisation du pentane permet, au niveau industriel, d'obtenir une huile désasphaltée de meilleure qualité qu'avec l'heptane, c'est-à-dire avec moins d'impuretés (Ni, V, S, N). L'Asphalte est alors récupéré par le fond de l'extracteur, tandis que le mélange DAO+solvant sort en tête de colonne. Ce mélange est ensuite séparé par distillation afin de récupérer le DAO seul d'un côté et le solvant de l'autre. Ce dernier est généralement recyclé pour être réinjecté en début de cycle. Le DAO est transféré vers un second extracteur qui permet de le dérésiner. Généralement, le solvant est le même que pour le désasphaltage. Seule la température de ce second extracteur change, qui va être supérieure à celle du premier. Une nouvelle extraction intervient et la coupe Résines est récupérée par le fond de l'extracteur. Le mélange DARO (DeAsphalted deResined Oil, c'est-à-dire l'huile désasphaltée puis dérésinée) +solvant est ensuite séparé. Les Résines sont parfois réinjectées dans l'extracteur afin d'augmenter le rendement en DARO (Leonard, 1981). L'objectif principal de ces brevets est de produire des huiles désasphaltées pouvant subir des traitements ultérieurs en raffinerie afin d'obtenir des produits finis. Ces huiles sont en effet caractérisées par leurs faibles teneurs en métaux et en soufre principalement et peuvent par exemple parfai-

tement convenir pour une unité de Fluid Catalytic Cracking (FCC) qui est un procédé de conversion de charges lourdes dont le principe est détaillé dans le paragraphe suivant (Watkins, 1973; Chombart et al., 1987; Kolstad, 1992).

L'IFP a de son côté effectué des expériences de désasphaltage à l'aide d'une unité totalement différente des unités industrielles car c'est un extracteur qui fonctionne en batchs. Cependant, cette unité reproduit assez bien le comportement d'une unité industrielle. Les résultats ont montré que l'heptane est le meilleur solvant pour séparer les asphaltènes des maltènes. En effet, l'asphalte C7 obtenu contient généralement plus de 90% d'asphaltènes. Les 10% restants sont uniquement des résines qui n'ont probablement pas été solubilisées dans l'heptane. La coupure entre les asphaltènes et les maltènes est beaucoup moins idéale quand un solvant hydrocarboné plus léger est utilisé tel que le pentane et a fortiori le butane et le propane.

Les meilleures conditions observées pour le désasphaltage à l'heptane sont les suivantes: un système de 3 passes successives sur un batch de 4kg avec 3 températures de réacteur différentes, s'étendant de 230°C à 210°C et un rapport massique solvant/charge de 8/1 pour chaque passe.

La séparation des résines est plus difficile : elles ne peuvent pas, *a priori*, être séparées de manière nette des aromatiques et des saturés par simple extraction. Cependant, en analysant la composition des asphaltes C4 et C3 et des DAO C4 et C3, on constate que quelque soit le solvant utilisé, butane ou propane, une très grande majorité des résines, largement supérieure à 80%, se retrouve dans l'asphalte. D'autre part, de manière symétrique, une très grande majorité des saturés, très souvent plus de 80%, sont situés dans le DAO. Il reste toutefois les aromatiques pour lesquels la sélectivité dans la séparation semble faible : ils ont en effet tendance à se partager entre les deux phases. En combinant deux désasphaltages en série à l'heptane puis au propane ou au butane, la récupération de coupes contenant majoritairement les asphaltènes C7, les résines et une coupe contenant les aromatiques et les saturés peut être envisagée.

La littérature n'a pas fourni d'éléments permettant d'envisager une séparation saturés-aromatiques à l'échelle préparative.

### 1.3.1.2 Procédés de craquage thermique

#### 1.3.1.2.1 La viscoréduction

Ce procédé vise à réduire, uniquement par craquage thermique, donc sans catalyseur, la viscosité des résidus atmosphériques ou des résidus sous vide. C'est la première étape de la cokéfaction mais avec ce procédé, la conversion est limitée pour éviter les dépôts de coke. Il n'y a donc pas à proprement parler de rejet de carbone. Ce procédé travaillant sans ajout d'hydrogène, il est impossible d'effectuer une conversion poussée des résidus pétroliers.

Le procédé de viscoréduction met en jeu un four qui joue le rôle de réacteur où l'opération de conversion est réalisée à température élevée (elle peut dépasser les 450°C) pendant un temps très court (de l'ordre de quelques minutes).

Les produits obtenus sont de qualité médiocre (teneur en soufre élevée) et les rendements sont faibles. Ainsi, la majeure partie du produit de conversion est du fuel lourd, en quantité souvent supérieure à la demande du marché. La limite de conversion est associée à la limite de stabilité du résidu liée à la précipitation des asphaltènes.

#### 1.3.1.2.2 La cokéfaction (ou coking)

Comme la viscoréduction, c'est un procédé purement thermique, mais dont la sévérité est plus importante, conduisant au rejet de carbone. Les températures classiques employées sont de l'ordre de 500°C. Ce procédé a surtout l'avantage de pouvoir utiliser des charges très riches en asphaltènes, en soufre et en azote, telles que des résidus sous vide, et opère sans catalyseur. Les produits obtenus sont les gaz et les distillats d'une part, et le coke d'autre part. Les produits liquides ont une qualité médiocre (soufre, azote, oléfinicité) et nécessitent un raffinage ultérieur. Le coke produit est principalement utilisé en tant que combustible industriel. Le rendement en coke est relié à la teneur en Carbone Conradson et peut atteindre 30% pds en fonction des charges (Swindell, 1998). Il existe plusieurs technologies :

- Le delayed coking travaille avec un temps de séjour important et produit tous les types de composés. Il procède avec deux réacteurs batch en parallèle qui opèrent chacun leur tour : après plusieurs heures de réaction, quand un réacteur a produit une grande quantité de coke, il doit être décoké et le second réacteur devient alors le lieu de réaction.
- Le fluid coking et le flexicoking sont des procédés développés initialement par Exxon Mobil. La version flexicoking est une version améliorée du procédé de fluid coking auquel un procédé de gazéification du coke produit a été ajouté. Le gaz produit n'est cependant pas très intéressant puisqu'il a un faible pouvoir calorifique. L'intérêt de ces procédés est de proposer une opération en continu du réacteur.

#### 1.3.1.3 Fluid Catalytic Cracking (FCC)

Comme le procédé de cokéfaction, c'est un procédé qui travaille à des températures de l'ordre de 500°C. Ce procédé est actuellement le procédé de conversion le plus répandu à travers le monde. Les charges admises sont plus légères que dans le procédé de cokéfaction (distillats sous vide, résidus atmosphériques hydrotraités) de manière à limiter la formation de coke. Cependant, la réaction s'effectue dans ce procédé en présence de catalyseur acide et en lit fluidisé. Ce procédé permet de produire essentiellement des essences et des Gaz de Pétrole Liquéfié (GPL) en fonction du rôle du catalyseur. C'est un procédé relativement complexe incluant un cycle réaction-régénération en continu avec transport de catalyseur. Cela permet de traiter d'une part des charges formant du coke (rendement compris entre 5 et 10%) et de le brûler en continu, mais également des charges contenant des métaux (<20ppm) qui se déposent sur le catalyseur qui est renouvelé en continu. Le FCC est cependant limité par les teneurs en métaux et en azote des charges à traiter. Il n'est donc pas adapté à la conversion profonde des résidus sous vide.

### 1.3.2 Les procédés avec ajout d'hydrogène

Pour augmenter la teneur en hydrogène si on ne retire pas le carbone, il est nécessaire d'hydrogéner. L'hydrogénation est en général effectuée en présence de catalyseur. L'activité catalytique fait appel à plusieurs fonctions selon les procédés :

- la fonction acide craquante, par la mise en œuvre de zéolithes par exemple, essentiellement sur les procédés d'hydrocraquage de distillats pour limiter la formation de coke

- la fonction hydrogénante, hydrotraitante, par la mise en œuvre de sulfures métalliques à base Nickel, Molybdène par exemple

On distingue plusieurs types de procédés en fonction du type de charge traitée et des objectifs en termes de conversion.

#### Le craquage en lit fixe en présence de catalyseur acide

C'est le procédé d'hydrocraquage. L'activité catalytique favorise la conversion. Cependant, ce procédé est contraint à traiter des charges avec des teneurs pas trop élevées en azote et en métaux car ces impuretés sont des poisons des catalyseurs. C'est pourquoi le procédé travaille uniquement sur des distillats sous vide. Le procédé est constitué d'une étape de déazotation-désulfuration sur un catalyseur à base de sulfures métalliques, suivie d'une étape de craquage sur un catalyseur acide, l'ensemble étant réalisé avec de fortes pressions partielles d'hydrogène (PPH<sub>2</sub>). Des coupes gazole ou essence de très bonnes qualités sont obtenues.

#### Le procédé d'hydrotraitement en lit fixe

Ce procédé permet de traiter des charges qui ont des teneurs élevées en hétéro-éléments (jusqu'à 250ppm environ). C'est notamment possible grâce à des procédés qui permettent de renouveler rapidement le catalyseur tels que le réacteur "swing" du procédé Hyvahl de l'IFP/Axens ou la technologie OCR (On-Stream Catalyst Replacement) de Chevron. Les conditions opératoires de l'hydrotraitement des résidus en lit fixe sont les suivantes : de 350 à 420°C et de 100 à 150bar de pression d'hydrogène. Le procédé d'hydrotraitement du résidu a deux finalités. D'une part, il permet de produire du fioul lourd conforme aux spécifications soufre (1%pds). D'autre part, ce procédé sert à prétraiter la charge du craqueur catalytique en lit fluide de résidu (RFCC) dont le catalyseur zéolithique est très sensible aux impuretés Ni, V, azote basique, Carbone Conradson.

Le procédé d'hydrotraitement se compose de deux sections en série (Kressmann et al., 1998). La première, dite de démétallisation HDM, permet d'éliminer un maximum de métaux. La seconde, dite de désulfuration HDS, permet une désulfuration profonde du résidu. Des réactions de désulfuration, mais aussi de déazotation et de démétallisation s'y produisent. La catalyse mise en œuvre ne favorise pas spécifiquement la conversion qui est essentiellement thermique. Le procédé d'hydrotraitement du résidu en lit fixe n'a pas pour objectif principal de convertir le résidu en fractions plus légères. Cependant, du fait des conditions opératoires, des réactions de craquage ont aussi lieu. Dans ce procédé, il faut faire face à l'accumulation d'impuretés (métaux) sur le catalyseur, d'où la mise en œuvre dans des réacteurs "swing" ou en lit mobile pour renouveler régulièrement l'inventaire de catalyseur et maintenir l'activité catalytique au cours du temps.

#### L'hydroconversion en lit bouillonnant

C'est une technique de conversion prometteuse et adaptée aux charges lourdes et qui mérite encore de nombreux développements. Comme l'hydrotraitement en lit fixe, la catalyse est essentiellement une catalyse à base de sulfures métalliques favorisant la désulfuration et l'hydrogénation. Les conditions opératoires sont cependant plus sévères (température et temps de séjour) et permettent d'atteindre des niveaux de conversion des résidus plus élevés. Le pro-

cedé de conversion en lit bouillonnant met donc en œuvre différentes réactions thermiques et catalytiques. La température appliquée dans ce type de procédé est généralement supérieure à 400°C. Les autres conditions opératoires sont le temps de résidence, généralement compris entre 1 et 5 heures et la pression partielle d'hydrogène autour de 150bar.

La réaction s'effectue dans un réacteur en lit fluidisé triphasique, le catalyseur étant composé d'extrudés en suspension dans le mélange gaz-liquide, et il est possible d'ajouter et de soutirer en continu du catalyseur. Les deux intérêts majeurs de ce procédé sont les suivants:

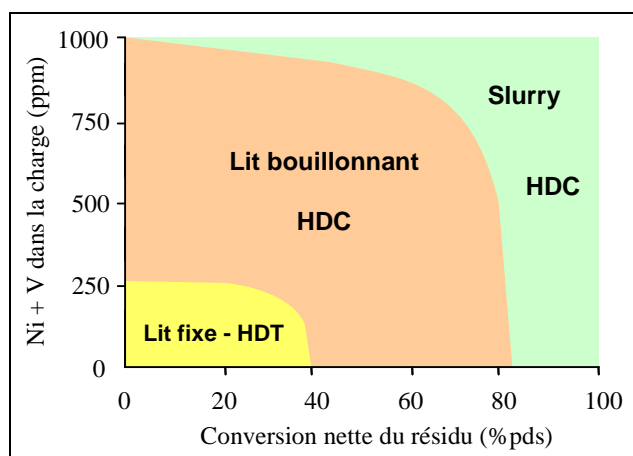
- il est possible de traiter des charges contenant des teneurs en métaux plus élevées qu'en lit fixe
- il est également possible de pousser la conversion (réactions d'hydroconversion exothermiques) à des niveaux plus importants, le contrôle de la température étant plus facile en lit fluidisé qu'en lit fixe.

Une étude bibliographique détaillée concernant ce procédé est proposée dans le paragraphe 1.4.

#### Le procédé d'hydroconversion en slurry ou lit entraîné

Ce procédé est relativement proche de la technique précédente. La différence principale concerne la forme du catalyseur. Pour ce procédé, la charge est directement introduite avec un catalyseur dispersé composé de fines particules qui précipitent in situ à partir de sels métalliques (Ni, Mo) introduits avec la charge. A haute température, le précurseur catalytique est converti en un catalyseur finement dispersé principalement composé de sulfure de molybdène. Ce procédé permettrait de maximiser les réactions de conversion et d'hydrogénation des asphaltènes en s'affranchissant des limitations diffusionnelles. Un des problèmes associés à sa mise en œuvre concerne la récupération des particules de catalyseur entraînées dans les produits en aval du procédé.

La Figure 16 représente les différents procédés d'hydroconversion utilisables en fonction des objectifs de conversion et de la teneur en métaux des charges traitées.



**Figure 16. Schéma représentant le type de procédé en fonction de la teneur en métaux dans le résidu à traiter.**

## 1.4 Le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant

Le premier procédé de conversion catalytique en lit bouillonnant a été inventé par HRI (Hydrocarbon Research Inc.) dans les années 1950, puis est devenu le procédé H-Oil. Le schéma simplifié du procédé est présenté Figure 17. La charge à traiter est mélangée à l'hydrogène en large excès puis le mélange est introduit dans un premier réacteur. La totalité de l'effluent de conversion entre ensuite dans un second réacteur. Le procédé de conversion est le même dans les deux réacteurs mais le niveau de conversion atteint est généralement plus faible dans le second réacteur. Récemment, ce procédé a subi l'introduction d'un séparateur inter-étage (Gauthier et al., 2007) permettant d'éliminer les fractions vaporisées dans le premier réacteur et d'améliorer le contact entre la charge et le catalyseur ainsi que les performances en conversion dans le second réacteur.

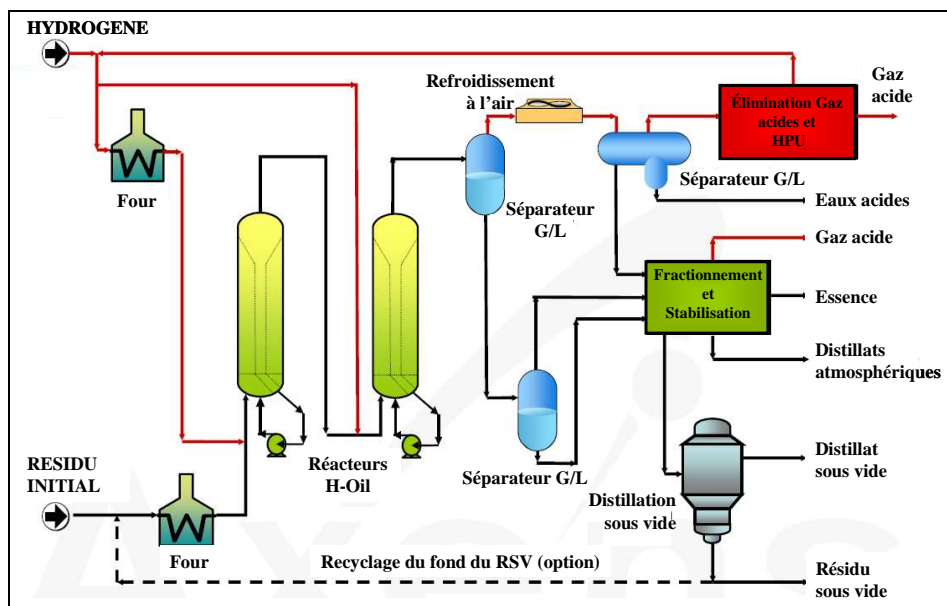


Figure 17. Schéma simplifié du procédé H-Oil (source Axens).

Les charges utilisées en lit bouillonnant sont principalement les charges lourdes les plus métallisées telles que les résidus sous vide (RSV) ou les résidus atmosphériques (RA). Actuellement, les connaissances du procédé sont suffisantes pour dimensionner une unité industrielle. Par contre, des difficultés sont rencontrées lorsqu'il s'agit de prédire les performances sur une charge donnée sans faire d'essai pilote. Cela s'explique par les méconnaissances des charges et des mécanismes réactionnels détaillés.

La mise en œuvre du lit bouillonnant comporte deux avantages importants pour la conversion des résidus pétroliers :

- elle permet de renouveler en continu le catalyseur par ajout de catalyseur frais et soutirage de catalyseur usé et offre ainsi la possibilité de traiter des charges très riches en métaux,

- elle permet une agitation adéquate de la phase liquide avec le catalyseur et aide à maintenir une température homogène dans le réacteur. Ainsi, l'exothermicité des réactions est plus facilement contrôlée et des conversions élevées peuvent être atteintes. La technologie du réacteur met en œuvre un recyclage de liquide qui contrôle l'expansion du lit bouillonnant et le gradient de température dans le réacteur (Gauthier et al., 2007).

### 1.4.1 Les réactions mises en jeu

#### 1.4.1.1 Définition

La réaction a lieu en présence de catalyseur en lit bouillonnant. L'ensemble des réactions chimiques susceptibles d'intervenir dans le procédé est résumé Figure 18 et Figure 19.

Les réactions thermiques de craquage présentées Figure 18 sont légèrement endothermiques. Les réactions catalytiques d'hydrogénation, présentées sur les Figure 18 et Figure 19, sont généralement exothermiques. Finalement, le procédé d'hydroconversion est globalement exothermique.

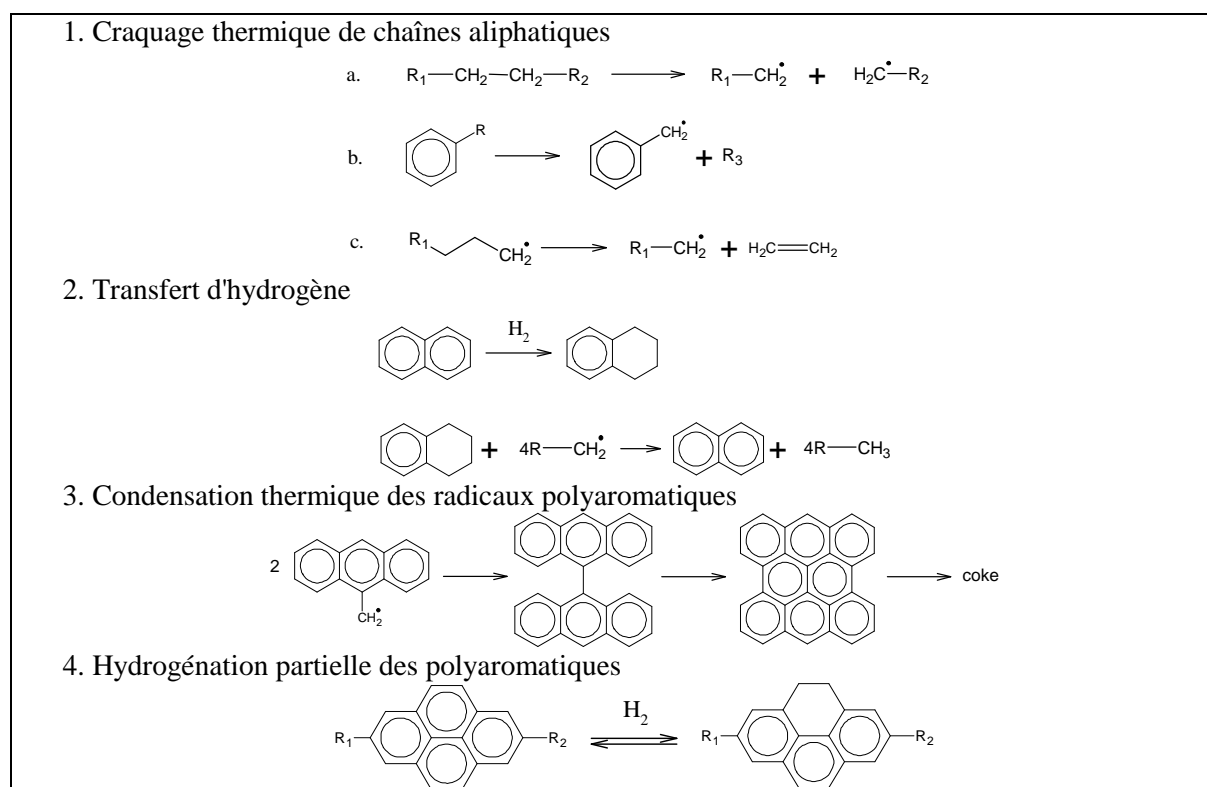


Figure 18. Réactions de craquage thermique, d'hydrocraquage et d'hydrogénation (Morel et Périès, 1998).



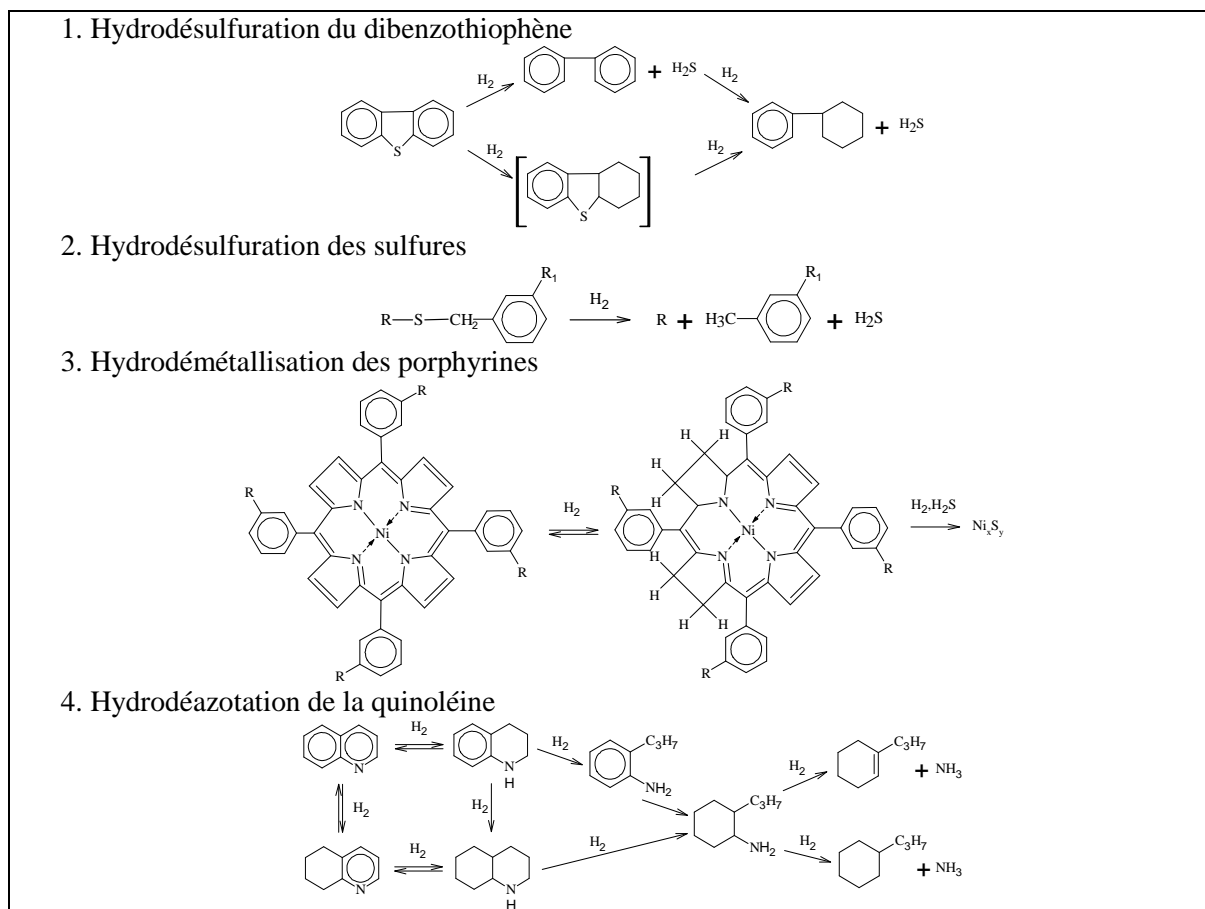


Figure 19. Réactions d'hydrotraitement catalytique (Morel et Périès, 1998).

#### 1.4.1.2 Contributions thermique et catalytique

La contribution entre les réactions thermiques et catalytiques mises en jeu dans le procédé a été particulièrement étudiée (Miki et al., 1983; Mosby et al., 1986; Mazza et Cormack, 1988; Khorasheh et al., 1989; Gray et al., 1992; Del Bianco et al., 1994; Sanford, 1994; Behar et al., 2008; Shuyi et al., 2008).

Miki et al. (1983) ont étudié l'hydroconversion de résidus pétroliers avec et sans catalyseur. Ils ont montré que les produits légers sont obtenus par craquage thermique principalement. Les radicaux formés sont ensuite stabilisés par hydrogénation en présence de catalyseur. L'absence de catalyseur conduit à une polyaromatization des radicaux aromatiques. Une étude spécifique du craquage thermique d'un résidu Athabasca et de ses fractions SARA a permis d'approfondir ces résultats. Le craquage thermique implique la désalkylation et l'aromatization des composés polycycliques du résidu et des fractions SARA (Mazza et Cormack, 1988).

Récemment, l'équipe de Behar (Behar et al., 2008) a travaillé sur la pyrolyse des fractions saturées, aromatiques et résines et asphaltènes. Les résultats sur la fraction aromatique montrent qu'elle subit d'abord une réaction de désalkylation pour conduire à des composés méthylaromatiques. Ces derniers subissent ensuite des réactions de polycondensation qui conduisent à la formation de coke. Cependant, ces résultats ont été acquis par craquage ther-

mique pur. Sanford (1994) précise que l'ouverture de ces cycles naphténiques, qui sont majoritairement reliés à des noyaux aromatiques, conduit à la formation des produits légers de craquage et en particulier du gaz. Ancheyta et Speight (2007) apportent des détails quant au mécanisme de craquage en hydroconversion à très haute sévérité. Dans des conditions très sévères, il est possible d'hydrogéner les molécules aromatiques. La conversion se déroule en plusieurs étapes : la première étape consiste en l'hydrogénation d'un noyau aromatique en naphène; ensuite, les chaînes alkyles greffées aux noyaux sont cassées; puis les cycles naphténiques sont ouverts par scission.

En termes de priorité, Khorasheh et al. (1989) ont validé la prépondérance du craquage thermique vis-à-vis des réactions catalytiques. Ils ont surtout montré, dans leurs conditions opératoires, que la vitesse de réaction est gouvernée par les réactions thermiques à partir de 420°C. Del Bianco et al. (1994) ont étudié la conversion du résidu entre 410 et 450°C et ont confirmé les résultats de Khorasheh et al. (1989) en prouvant que la concentration en catalyseur n'influence pas significativement la vitesse de conversion du résidu.

Cependant, si le catalyseur semble jouer un rôle mineur dans la conversion du résidu, il est par contre très important pour toutes les réactions d'hydrogénation et d'hydrotraitement présentées Figure 18 et Figure 19. Gray et al. (1992) ont montré qu'en plus d'hydrogéner les radicaux formés par craquage, le catalyseur, en présence d'hydrogène, aide à éliminer les hétéro-éléments du résidu. Récemment, Shuyi et al. (2008) ont clairement démontré que les réactions de polycondensation entraînant la formation de coke sont extrêmement réduites en présence de catalyseur.

#### 1.4.1.3 Performances

Un des objectifs principaux du procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant est la conversion du résidu ( $X_{Résidu}$ ) en fractions légères. La définition de la conversion est donnée par l'Équation 1 :

$$X_{Résidu} (\%) = \frac{[Résidu]_{charge} - [Résidu]_{produits}}{[Résidu]_{charge}} \times 100 \quad \text{Équation 1}$$

où  $[Résidu]_{charge}$  est la concentration en résidu dans la charge et  $[Résidu]_{produits}$  est la concentration en résidu dans les produits.

Ce rendement est défini sur la base d'une température d'ébullition de référence. Plus la température est élevée, plus la conversion augmente :  $X_{520^{\circ}\text{C}+} < X_{540^{\circ}\text{C}+}$ . Compte tenu de la complexité à caractériser les résidus à l'échelle moléculaire, la conversion du résidu est exprimée en rapports massiques et non molaires.

Les autres performances importantes sont le taux de démétallisation et le taux de désulfuration. Les réactions mises en œuvre induisent une certaine consommation d'hydrogène. L'hydrogène consommé représente un coût opératoire important. La consommation d'hydrogène est donc suivie avec attention.

Les performances typiques actuelles du procédé sont :

- Conversion du résidu : de 50 à 75%,
- Hydrodémétallisation (HDM) : 70 à 90%,
- Hydrodésulfuration (HDS) : 65 à 90%,
- Hydrodéazotation (HDN) : 30 à 50%,
- Consommation d'hydrogène : 1,5 à 3% en masse.

L'objectif de la thèse concerne l'étude des mécanismes réactionnels dans le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant associés aux réactions de conversion. De ce fait, un intérêt moindre a été accordé aux réactions catalytiques d'hydrotraitement pour cette thèse.

## 1.4.2 Les variables opératoires

Des travaux récents et complets de la littérature ont montré l'influence des différents paramètres expérimentaux sur les rendements en conversion (Gray et al., 1991; Kim et al., 1998; Ancheyta et al., 2003; Mosio-Mosiewski et Morawski, 2005; Gauthier et al., 2007). De manière générale, le niveau de conversion d'un résidu varie dans le sens de la sévérité des conditions opératoires appliquées. L'ensemble des travaux cités montre que pour obtenir des niveaux de conversion appropriés, il est nécessaire d'agir sur deux paramètres majeurs : la température et le temps de séjour.

Mosio-Mosiewski et Morawski (2005) ont en particulier montré que la température et le temps de séjour sont les éléments déterminants de la conversion dans le procédé d'hydroconversion, alors que la pression partielle d'hydrogène et la concentration en catalyseur n'influencent pas la conversion de manière significative.

### 1.4.2.1 Influence de la température et du temps de séjour

L'hydroconversion en lit bouillonnant est principalement un phénomène thermique (réactions radicalaires citées ci-dessus). Les réactions de craquage ont lieu à haute température. En particulier, on sait que le craquage thermique prend le dessus sur le craquage catalytique au-delà de 380°C environ. Andersen et Bartholdy (2000) ont travaillé sous une pression d'hydroconversion d'environ 130bar et ont fait varier la température de 360 à 400°C. Ils ont ainsi montré que les asphaltènes devenaient très instables au delà de 380°C, confirmant que les réactions de craquage deviennent prépondérantes.

Le temps de contact gouvernant la conversion semble être le temps de séjour des fractions liquides non vaporisées aux conditions opératoires (Gauthier et al., 2007). La définition du temps de séjour de la charge liquide dans le réacteur, utilisée pour caractériser le craquage thermique ( $t_r$ ), est donnée par l'Équation 2. Elle est exprimée à travers le rapport inverse de la Vitesse Volumique Horaire (VVH). Récemment, cette équation a donc été modifiée par Gauthier et al. (2007) et donne lieu à une nouvelle définition présentée par l'Équation 3, appelée temps de contact vrai ( $t_c$ ) de la charge dans les conditions de réaction. Dans ces équations,  $V_r$  est le volume du réacteur,  $Q_f^T$  représente le flux de charge à la température  $T$ ,  $\beta$  représente la fraction vaporisée à la sortie du réacteur,  $\varepsilon_g$  correspond à la fraction de gaz solubilisée dans la fraction liquide et  $\varepsilon_s$  correspond à la quantité de catalyseur chargée dans le réacteur.

$$t_f = \frac{V_r}{Q_f^T} \quad \text{Équation 2}$$

$$t_c = \frac{V_r(1 - \varepsilon_g - \varepsilon_s)}{Q_f^T(1 - \beta)} \quad \text{Équation 3}$$

Les deux études effectuées par Mosio-Mosiewski et Morawski (2005) et Gauthier et al. (2007) ont clairement montré l'effet significatif de la température et du temps de séjour sur la conversion du résidu. Dans les deux cas, les températures ont varié, de 410°C à 450 et 440°C respectivement, faisant augmenter la conversion en résidu (en 540°C<sup>+</sup>) d'environ 40%pds. Un résultat identique est observé lorsque la VVH varie de 0,75h<sup>-1</sup> à 0,25h<sup>-1</sup>. Ceci a pour effet d'augmenter le rendement en produits légers valorisables (gaz, essence et gazole en particulier). Par ailleurs, ces deux paramètres influent sur les conversions des asphaltènes, du Carbone Conradson et dans une moindre mesure sur la désulfuration (Gray et al., 1992; Mosio-Mosiewski et Morawski, 2005).

Nagaishi et al. (1997) observent en particulier que la coupe distillat sous vide (DSV / 343-524°C) semble être un produit intermédiaire puisqu'ils montrent qu'elle est d'abord produite puis est ensuite consommée. L'hypothèse consiste à dire qu'il est d'abord issu du craquage du résidu, puis est ensuite craqué (craquage secondaire) pour donner des produits plus légers.

Ces résultats confirment les tendances observées précédemment par Kim et al. (1998) dans des conditions moins sévères puisqu'ils avaient travaillé à des températures plus basses (de 370 à 410°C) sur un réacteur en lit fixe.

Un autre aspect de l'influence de la sévérité concerne l'évolution de la masse moléculaire des produits. Kim et al. (1998) ont montré que la masse moléculaire du résidu diminue globalement lorsque la conversion du résidu augmente. Merdrignac et al. (2006) ont observé les mêmes résultats en isolant l'évolution des asphaltènes non convertis dans les produits : leur masse moléculaire diminue en fonction de la sévérité tandis que leur aromaticité augmente. Une autre étude a mis en évidence les différents changements de composition des asphaltènes durant l'hydroconversion, en fonction de la sévérité de la réaction (Ancheyta et al., 2003). Les changements les plus significatifs interviennent lorsque la charge est soumise à une température de 440°C, une VVH (Vitesse Volumique Horaire définie ci-dessous) de 0.5h<sup>-1</sup> et une pression totale de 70bar. Dans ces conditions, la plus forte désasphalténisation (60%pds) et les plus faibles teneurs en hétéro-éléments dans les asphaltènes convertis sont obtenues.

#### 1.4.2.2 Influence de la pression partielle d'hydrogène

La pression partielle d'hydrogène (PPH<sub>2</sub>) est aussi un élément à prendre compte dans les conditions opératoires, cependant, la plupart des travaux rendent compte du fait qu'elle n'influe pas particulièrement sur la conversion du résidu et le rendement en coupes légères. L'hydrogène est important pour stabiliser les molécules formées, Mosio-Mosiewski et Morawski (2005) montrant que les rendements en coupes sont quasiment identiques avec 120bar ou 200bar de pression.

L'hydrogène est en large excès (généralement en quantité deux à trois fois supérieure à la quantité consommée) pour deux raisons principales : les réactions ont lieu en phase liquide, il faut donc appliquer une pression partielle d'hydrogène ( $PPH_2$ ) suffisante pour permettre un transfert d' $H_2$  suffisant en phase liquide. D'autre part, il faut éviter les variations de  $PPH_2$  ( $\Delta PPH_2$ ).

### 1.4.3 Le catalyseur

Cette partie décrit les caractéristiques des catalyseurs d'hydroconversion. De nombreux travaux ont permis et permettent encore d'améliorer l'effet du catalyseur. Cependant, l'objectif de ce travail de thèse a été concentré sur les mécanismes de craquage. Or, l'étude bibliographique a clairement montré que les réactions de craquage sont d'origine thermique. Par conséquent, seules les conditions opératoires prépondérantes (température et temps de séjour) ont été étudiées dans cette thèse. L'influence du catalyseur a été observée de façon marginale dans le but de vérifier la conformité des conditions catalytiques établies pour la thèse avec les conditions industrielles.

#### 1.4.3.1 Structure et propriétés du catalyseur d'hydroconversion

Un catalyseur est classé selon trois propriétés fondamentales :

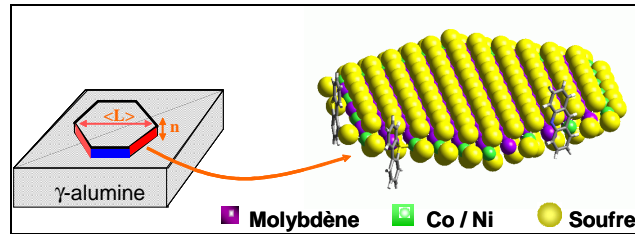
- l'activité, qui est la capacité du catalyseur à activer la transformation d'une charge en produits. Elle exprime la vitesse de transformation des réactifs,
- la sélectivité, qui est sa capacité à activer la transformation vers le produit recherché. Une bonne sélectivité permettra d'obtenir de bons rendements dans le produit désiré,
- la stabilité, qui s'exprime par la durée pendant laquelle le catalyseur maintient l'activité et/ou la sélectivité visée.

Avec le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant, les performances du catalyseur sont principalement reliées à l'HDS, l'HDM et la conversion des asphaltènes qui va jouer sur la stabilité des produits formés. La capacité de rétention des métaux est aussi un paramètre important. Ces propriétés sont directement issues de deux grandes classes de caractéristiques intrinsèques :

- les propriétés structurales, c'est-à-dire les caractéristiques de la phase active accessible du catalyseur (structure et la composition chimique en particulier),
- les propriétés texturales, c'est-à-dire les caractéristiques permettant d'une part de laisser accéder les réactifs à l'intérieur du catalyseur par diffusion jusqu'aux sites actifs et d'autre part de laisser évacuer les produits de réaction à l'extérieur (surface spécifique totale et active, volume accessible des pores entre autres).

Dans le cas du procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant, les catalyseurs sont des catalyseurs supportés, c'est-à-dire que la phase active est dispersée sur un support qui est généralement de l'alumine ( $\gamma-Al_2O_3$ ). La phase active a pour fonction d'hydrogéner les structures aromatiques et hétérocycliques pour améliorer le rapport H/C des produits, d'hydrogéner les radicaux issus des réactions de craquage avant qu'ils ne se condensent pour former des précurseurs de coke en particulier et enfin d'hydrogénéoliser les liaisons C-N, C-S et N-Métal

pour éliminer les contaminants N, S et les métaux Ni et V. La phase active est constituée de sulfures de métaux du groupe VI (molybdène le plus souvent) promus par des éléments du groupe VIII tels que le nickel et le cobalt. La Figure 20 montre un feuillet de sulfure de molybdène promu.



**Figure 20. Feuilles de MoS<sub>2</sub> supportés caractérisés par Microscopie Electronique à Transmission et modélisés par modélisation moléculaire ab-initio (Raybaud, 2007).**

Le support alumine présente deux principales contraintes :

- son acidité doit être très limitée pour éviter le cokage des asphaltènes. En effet, l'acidité favorise le craquage mais favorise aussi la formation de coke,
- le contact avec l'eau doit être évité puisqu'il y est très sensible et devient très friable.

La structure du catalyseur est relativement complexe du fait de la taille et de la diversité des molécules présentes dans le résidu. Généralement, les catalyseurs d'hydroconversion en lit bouillonnant sont bimodaux c'est-à-dire qu'ils présentent des tailles de pores différentes :

- le catalyseur doit comporter un volume poreux important afin de pouvoir piéger une quantité maximale de composés métalliques (sulfures de Ni et de V),
- il contient des mésopores pour développer la surface active. La mésoporosité doit être centrée sur une population de pores permettant de maximiser la surface active accessible aux asphaltènes. Les activités d'hydrodésasphalténisation (HDAs) et d'hydrodémétallisation (HDM) sont maximales pour une taille de pores comprise entre 100 et 200Å (Plumail, 1983),
- il contient aussi des macropores qui facilitent l'accès des grosses molécules à la surface active, piégeant le coke et facilitant la rétention des métaux.

Il est très important que la taille minimale des pores ne soit pas trop petite car en hydroconversion les molécules de résines, aromatiques et saturés sont converties et diminuent ainsi la solubilité des asphaltènes. Ces derniers peuvent donc précipiter à la surface du catalyseur et bloquer l'accessibilité aux pores. Par conséquent, si les pores étaient trop petits, le coke se déposerait directement à l'entrée de ces pores (Maity et al., 2007).

La Figure 21 représente un élément de catalyseur bimodal avec un macropore, un mésopore et la phase active greffée sur ce mésopore.

La description d'un catalyseur peut être affinée en fonction de ses propriétés non catalytiques telles que les caractéristiques morphologiques. Dans le cas du procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant, le catalyseur est un extrudé de petite taille, environ 0,9mm de diamètre et de 3 à 5mm de longueur, essentiellement dû au processus de fabrication et aux proprié-

tés de fluidisation recherchées. Compte tenu de sa mise en œuvre, le catalyseur doit être résistant à l'attrition.

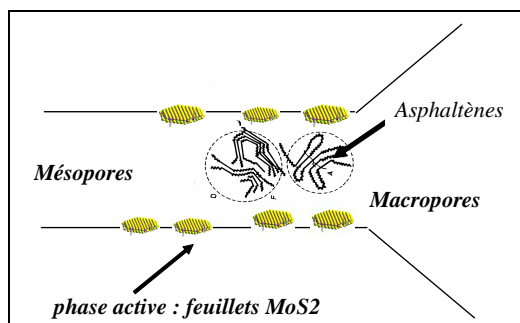


Figure 21. Catalyseur bimodal rendant compte de l'accessibilité de phase active.

#### 1.4.3.2 Influence de la concentration en catalyseur

Dans le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant, la plupart des études rapporte que la concentration en catalyseur exerce une relative influence sur les réactions d'hydrogénation.

Del Bianco et al. (1994), avec trois concentrations en catalyseur différentes, montrent un effet sur la conversion des asphaltènes, le catalyseur favorisant la consommation d'hydrogène. Ainsi, même si la conversion globale du résidu n'est pas influencée significativement par la concentration en catalyseur, la qualité des produits de conversion est légèrement améliorée. Un effet sur l'HDS a été observé par Mosio-Mosiewski et Morawski (2005) qui ont fait varier la concentration en catalyseur entre 1 et 10% pds de la charge à 430°C. Ils ont par ailleurs confirmé que la conversion du résidu n'est pas affectée par la concentration en catalyseur. Toutefois, leur étude montre que les conversions du CCR et des asphaltènes ne sont pas non plus affectées. La nature du catalyseur joue probablement un rôle puisque les catalyseurs utilisés pour ces travaux sont différents. La très faible acidité du support du catalyseur utilisé par Mosio-Mosiewski et Morawski (2005) semble expliquer la très faible influence sur les réactions de craquage.

Même si la concentration en catalyseur ne semble pas affecter directement la conversion, des effets importants sont rapportés dans la littérature en l'absence de catalyseur. Un effet marquant est observé sur la conversion du résidu lors d'études avec et sans catalyseur. Gray et al. (1992) montrent que dans les mêmes conditions opératoires, les rendements en produits légers (gaz, essence et gazole) sont plus faibles avec catalyseur que sans. Ces résultats ont été récemment approfondis par Shuyi et al. (2008) qui montrent que le rendement en coke est largement augmenté sans catalyseur.

#### 1.4.3.3 Désactivation du catalyseur

De manière générale, le dépôt d'asphaltènes et de métaux sur le catalyseur entraîne sa désactivation. Plusieurs travaux ont mis en avant les difficultés rencontrées lors de l'hydroconversion de résidus (Furimsky et Massoth, 1999; Galiasso-Tailleux et Caprioli, 2005; Maity et al., 2007). Sur des catalyseurs d'HDM, qui sont très proches des catalyseurs d'hydroconver-

sion, Maity et al. (2007) ont montré que le coke se dépose d'abord à la surface du catalyseur, puis entre au cœur en fin de réaction, tandis que les métaux s'enfoncent d'abord avant d'éventuellement se déposer en surface en fin de réaction. Cependant, contrairement au coke qui peut être retiré par régénération par combustion, la désactivation par les métaux est irréversible.

La température joue aussi un rôle important sur la désactivation du catalyseur. Galiasso-Tailleur et Caprioli (2005) ont étudié l'évolution du catalyseur en fonction de la conversion du résidu dans un réacteur d'hydroconversion en lit bouillonnant. Pour un même niveau de conversion obtenu à 410 et 430°C, une couche de coke plus importante est observée pour une température de 430°C, limitant l'accès aux pores plus petits.

Le dépôt de coke sur le catalyseur s'effectue par polycondensation. En effet, les différences de masses moléculaires entre les molécules de coke et les molécules présentes dans les résidus montrent clairement une réaction de polymérisation. Cette réaction peut être augmentée en fonction de l'instabilité du résidu (Furimsky et Massoth, 1999). En effet, en fonction de l'avancement de la conversion, le résidu est inévitablement déstabilisé par la conversion des maltènes (composés des fractions saturés, aromatiques et résines d'un résidu).

## **1.5 Modélisation des procédés traitant des charges lourdes**

La modélisation a pour objectif la prédiction des performances et de l'avancement de la réaction en fonction des conditions opératoires, à travers une description plus ou moins poussée du processus réactionnel. Les niveaux de performances en conversion mais aussi en hydrotraitements (HDX, HDS, HDM, HDN, ...) doivent au minimum pouvoir être prédits. Compte tenu de la diversité des produits formés, il est également important de pouvoir prédire la structure de rendement en coupes pétrolières (gaz, essence, kérosène, gazole, distillat sous vide et résidu sous vide) et leur composition.

La complexité moléculaire des charges à traiter et la mise en œuvre complexe limitent souvent la portée des modèles de représentation qui se contentent principalement de relier les performances aux conditions opératoires pour une charge donnée, mais qui ne sont pas en mesure de décrire les effets de charge sur les performances.

Il est nécessaire de mieux décrire les charges, les réactions et la réactivité des différents composés pour bâtir des modèles détaillés, ce qui nécessite une expérimentation complexe.

Cependant, quand les charges et les réactions sont complexes et multiples comme dans le cas de l'hydroconversion en lit bouillonnant, la matrice d'étude peut être simplifiée en facilitant soit la description de la charge, soit la description des réactions, soit la description des écoulements dans le réacteur, soit la représentation thermodynamique.

### **1.5.1 Caractérisation globale des performances**

Ce type de modèle permet généralement de prédire globalement les performances d'un procédé à partir des conditions opératoires et d'une prise en compte simplifiée de la géométrie du réacteur et des réactions mises en œuvre. Les effets des principaux paramètres opératoires (VVH, température, ...) peuvent ainsi être étudiés en détail sur la conversion d'une charge.



Mosio-Mosiewski et Morawski (2005) ont étudié l'impact des conditions opératoires sur la conversion d'un résidu sous vide dans un réacteur simple en continu. Ils ont aussi étudié l'effet sur la conversion en asphaltènes et en Carbone Conradson (CCR) et sur l'hydrodésulfuration. Les constantes de vitesse caractéristiques de la vitesse de réaction et de l'activité catalytique ont été déterminées à partir de l'équation du premier ordre proposée par l'Équation 4 :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_t} \quad \text{Équation 4}$$

où  $t$  est le temps de réaction,  $c_0$  et  $c_t$  les concentrations des familles étudiées dans la charge et dans les effluents respectivement.

A partir des essais réalisés à plusieurs températures (entre 410 et 450°C), les énergies d'activation  $E_a$  ont été déduites grâce à l'équation d'Arrhenius proposée par l'Équation 5 :

$$\log k = -\frac{E_a}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} + \log A \quad \text{Équation 5}$$

où  $T$  est la température absolue,  $R$  est la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) et  $A$  est une constante.

Les énergies d'activation obtenues par les auteurs pour la conversion du résidu, des asphaltènes et du CCR (89, 135 et 109kJ.mol<sup>-1</sup> respectivement) sont beaucoup plus élevées que l'énergie d'activation obtenue pour la désulfuration (37kJ.mol<sup>-1</sup>). Cette dernière met en avant la forte activité catalytique dans la réaction d'hydrodésulfuration, et la relativement faible influence de la température sur cette réaction. Au contraire, les trois premières valeurs montrent la faible dépendance à l'activité catalytique, mais la forte dépendance à la température de réaction. Toutefois, ces valeurs restent faibles *a priori* par rapport aux ordres de grandeur habituellement observés : entre 167 et 209kJ.mol<sup>-1</sup> (Le Page et al., 1990). D'autre part, le type de modèle proposé par les auteurs ne permet pas de prédire l'influence de la charge, et les effets géométriques liés à la zone réactionnelle sont très limités.

Plus récemment, Gauthier et al. (2007) ont étudié les mêmes effets sur une unité pilote reproduisant le procédé H-Oil. L'unité possède la caractéristique d'avoir deux réacteurs entre lesquels est positionné un séparateur inter-étage. Cet équipement permet d'évaluer les performances de l'unité en détail en effectuant un bilan massique pour chaque réacteur. Les essais ont été menés à des températures variant de 410°C à 440°C. Dans un premier temps, un ordre 1 a été considéré pour la vitesse de réaction, mais dans ces conditions, il était impossible de décrire la conversion dans les deux réacteurs. Ils ont montré qu'une cinétique de conversion d'ordre 2 est plus appropriée pour décrire leurs résultats. Par ailleurs, compte tenu de la vaporisation importante dans les réacteurs liée à la conversion, ils ont montré qu'il faut également bien définir le temps de séjour des hydrocarbures dans le réacteur en prenant en compte le phénomène de vaporisation.

Bien qu'un ordre de réaction de 2 puisse paraître surprenant, Ho et Aris (1987) ont expliqué qu'un second ordre **apparent** de réaction peut être observé sur des mélanges très complexes constitués d'espèces ayant des réactivités différentes. Au fur et à mesure que les espè-

ces les plus réactives sont consommées, la constante de vitesse d'ordre 1 de chacune des espèces décroît en fonction de l'avancement de la conversion (Nagaishi et al., 1997). Ainsi, l'ordre 2 serait dû à un ensemble de réactions d'ordre 1 en parallèle.

Del Bianco et al. (1994) avaient observé un ordre 2 pour l'hydroconversion profonde du résidu. Une énergie d'activation correspondante de  $237\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a été calculée. Il n'est pas possible de comparer cette valeur à celle calculée par Mosio-Mosiweski et Morawski (2005) et présentée ci-dessus étant donné que les ordres de réaction utilisés pour décrire la cinétique sont différents. On peut néanmoins noter qu'il est cohérent d'obtenir une énergie d'activation plus élevée avec un ordre 2.

Cependant, la description des réactions mises en jeu en fonction des charges n'est toujours pas élucidée. Bien que les réactions soient décrites (Figure 18 et Figure 19), la description détaillée et l'application concrète dans la modélisation de la conversion des résidus reste à faire.

Pour améliorer la compréhension, il faut essayer de décrire les réactions en fonction de la nature des charges. Cependant, compte tenu de la complexité moléculaire, il est nécessaire de simplifier la matrice de travail, en simplifiant la représentation des constituants de la charge. Des modèles par regroupement (ou modèle de lumping) sont possibles, basés sur une décomposition de la charge en classes de composés équivalentes et considérant chacune des classes comme une entité indépendante.

### 1.5.2 Les modèles de lumping

Une description détaillée de la charge permet de simplifier *a priori* le schéma réactionnel et de déterminer des vitesses de réaction apparentes pour décrire la formation ou la disparition des différents regroupements.

Le choix du nombre de familles pour la description du modèle apporte quelques difficultés. Il est *a priori* intéressant de maximiser le nombre de lumps pour mieux décrire la complexité des charges et des réactions mises en œuvre. Cependant, le nombre de paramètres du modèle augmente et joue ensuite sur le nombre de tests expérimentaux à réaliser et sur la description des charges pour l'utilisation ultérieure du modèle.

Les critères de regroupement sont délicats. Le regroupement le plus courant, parce qu'il correspond à une réalité facilement accessible, est le regroupement par point d'ébullition vrai (True Boiling Point - TBP), déterminé par distillation simulée (DS). Ce type de regroupement ne permet cependant de décrire que très partiellement la réalité chimique. En fonction des regroupements, une multitude de schémas réactionnels est donc possible.

Durant ses travaux de thèse, Favre (1984) a étudié les mécanismes de conversion thermique des résidus soumis à la viscoréduction. Le craquage d'un résidu et de ses fractions SARA (Saturés, Aromatiques, Résines et Aromatiques) a été analysé. Elle est parvenue à obtenir un schéma réactionnel détaillé Figure 22. Ce diagramme montre que toutes les coupes produites proviennent de pratiquement toutes les familles du résidu de départ. Seuls les saturés de la charge ne participent pas à la formation de résines, d'asphaltènes, ni de coke.

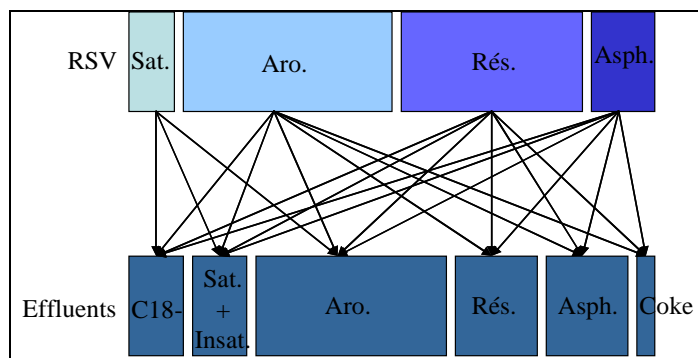


Figure 22. Schéma réactionnel détaillé de viscoréduction (Favre, 1984).

Un autre modèle de craquage a été présenté dans le cadre de l'hydrocraquage non catalytique d'un bitume Athabasca (Koseoglu et Phillips, 1988). Ce modèle, basé sur le fractionnement SARA, considère six pseudo-composés impliqués dans des réactions d'ordre 1. Il est présenté Figure 23.

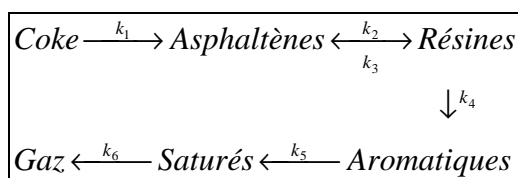


Figure 23. Modèle de craquage non catalytique proposé par Koseoglu et Phillips (1988).

Ce modèle simplifié montre que la formation de coke par les résines intervient grâce à des intermédiaires asphaltènes. De la même manière, les auteurs ont considéré la formation de gaz via des réactions consécutives où les résines, aromatiques et les saturés sont intermédiaires. Ce modèle a l'avantage de simplifier les mécanismes en mettant en avant des réactions consécutives. Toutefois, la littérature a montré que le craquage fait aussi intervenir des réactions élémentaires.

Dans une étude plus récente Singh et al (2004) ont étudié le craquage thermique de plusieurs résidus d'origine différente dans les mêmes conditions opératoires. Les familles considérées étaient le RSV (500°C<sup>+</sup>), le DSV (350-500°C), le GO (Gazole / 150-350°C), l'Essence (PI-150°C) et les Gaz. Ils ont observé que la teneur en paraffines de la charge peut être corrélée à la structure de rendement. Ainsi, plus la teneur en paraffines est élevée, plus la quantité de DSV produite est élevée. A contrario, plus la teneur en composés naphthéno-aromatiques est élevée, plus la quantité de Gaz produite est élevée.

Behar et al. (2008) ont proposé un schéma cinétique de craquage thermique de la fraction C<sub>14+</sub> d'une huile Safaniya. Le modèle développé prend en compte les familles les plus réactives : saturés C<sub>14+</sub>; aromatiques C<sub>14+</sub> Aro-1 qui sont les aromatiques initiaux totaux et la famille NSO, constituée des résines et des asphaltènes de la charge. Les saturés C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> et les aromatiques C<sub>14+</sub> Aro-2 qui sont les méthyl-aromatiques sont les fractions majoritaires obtenues par craquage. La fraction saturés C<sub>14+</sub>, qui semblait la plus instable en pyrolyse, est la moins réactive en conditions géologiques, avec des E<sub>a</sub> comprises entre 267 et 284kJ.mol<sup>-1</sup> et une constante de vitesse k<sub>0</sub> de 10<sup>20</sup>h<sup>-1</sup>. La fraction C<sub>14+</sub> Aro-1 reste la plus réactive en conditions géologiques avec des E<sub>a</sub> comprises entre 217 et 225kJ.mol<sup>-1</sup> et un k<sub>0</sub> de 10<sup>17</sup>h<sup>-1</sup>. La frac-

tion NSO est légèrement moins réactive que la fraction C<sub>14+</sub> Aro-1, puisqu'elle est décrite avec deux E<sub>a</sub> de 209 et 225kJ.mol<sup>-1</sup> et un k<sub>0</sub> de 10<sup>16</sup>h<sup>-1</sup>. Enfin, en comparant les niveaux de conversion des familles à celle de l'huile Safaniya C<sub>14+</sub>, ils montrent que l'effet de mélange n'est pas significatif sur la conversion des familles.

Callejas et Martinez (1999), en étudiant la cinétique de l'hydrocraquage d'un résidu Maya, ont proposé un modèle mettant en jeu trois familles. Elles ont été déterminées en fractionnant selon les intervalles de distillation obtenus par Distillation Simulée (DS) : Résidu Atmosphérique (343°C<sup>+</sup>), LO (Light Oils, 343°C<sup>-</sup>) et Gaz. Chacune des coupes est considérée comme une unique espèce chimique avec une constante de vitesse de craquage propre. Ces travaux ont été effectués dans des conditions standards d'hydroconversion : la température a varié de 375 à 415°C, le temps de contact défini par le Weight Hourly Space Velocity (WHSV), c'est-à-dire le temps de résidence du catalyseur, a varié de 1.4 à 7.1L.h<sup>-1</sup>.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, la pression d'hydrogène était de 125bar environ. Le catalyseur utilisé est un catalyseur métallique de type NiMo supporté sur alumine. L'effluent liquide total a été analysé par distillation simulée (DS), ce qui a permis de déterminer la distribution de l'effluent en points d'ébullition. Basé sur les résultats expérimentaux obtenus, leur modèle permet de bien prédire les rendements en conversion, mais pour des conversions moyennes, c'est-à-dire pour les températures de 375 et 400°C. Par contre, à 415°C, le modèle n'est pas suffisamment performant. En effet, pour les deux premières températures, les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,80, tandis que pour la température la plus élevée, les coefficients de corrélation sont inférieurs à 0,70.

Sanchez et al. (2005) ont proposé un modèle cinétique d'hydrocraquage modéré incluant cinq classes de composés, déterminées aussi à partir des points d'ébullition : Résidu non converti (538°C<sup>+</sup>), VGO (Vacuum Gas Oil, 343-538°C), distillates (204-343°C), naphtha (IBP-204°C), Gaz. Les conditions expérimentales sont proches de celles utilisées par Callejas et Martinez (1999) : des températures comprises entre 380 et 420°C, LHSV (temps de résidence du liquide) compris entre 0,33 et 1,5h<sup>-1</sup>, PPH<sub>2</sub> d'environ 70bar. L'expérimentation a été effectuée sur un résidu Maya en présence d'un catalyseur de type NiMo supporté sur alumine. La comparaison des résultats expérimentaux aux valeurs prédites par le modèle montre une très bonne corrélation puisque l'erreur moyenne absolue est inférieure à 5%.

Un modèle développé par Mosby et al. (1986) et présenté Figure 24 a été largement utilisé pour l'hydrocraquage de charges lourdes (Ayasse et al., 1997; Ancheyta et al., 2005). La matrice considère des réactions de craquage irréversibles d'ordre 1, entre sept regroupements. Le résidu initial est séparé en deux fractions : "hard" constitué des résines et des asphaltènes et "easy" constitué des aromatiques et des saturés. Le DSV est aussi séparé en deux familles : le DSV initial et la DSV produit. Les résultats obtenus n'ont pas donné satisfaction avec l'expérimentation. Ainsi, le modèle a été réduit à six regroupements en combinant soit les deux résidus, soit les deux DSV, puis à cinq regroupements en considérant les deux combinaisons. Les résultats obtenus montrent finalement que la complexité des modèles à six et sept regroupements n'est pas nécessaire puisque le modèle à cinq regroupements est plus satisfaisant que les autres.

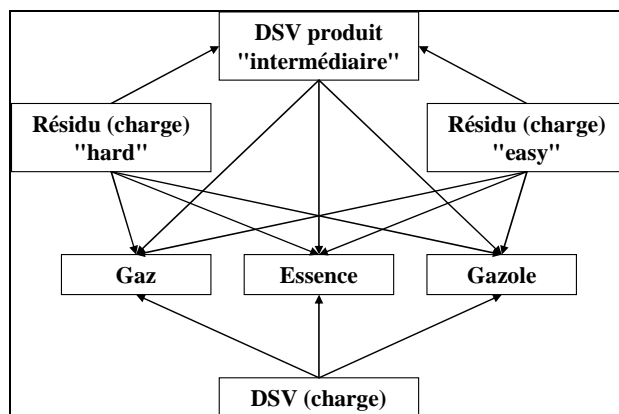


Figure 24. Schéma du modèle cinétique développé par Mosby et al. (1986) pour l'hydroconversion profonde.

### 1.5.3 Conclusion

Les différents modèles existants permettent de décrire les avancements globaux des performances telles que la conversion et les hydrotraitements (HDM, HDS, HDN, HDAs, ...). Toutefois, aucun des modèles de la littérature n'a permis de mettre en évidence le détail des réactions mises en œuvre pour l'hydroconversion des résidus pétroliers en fonction de la nature des charges.

La complexité de la matrice pétrolière nécessite d'effectuer des regroupements par classes de composés ayant des caractéristiques *a priori* proches. Des informations détaillées sur les charges semblent être nécessaires pour bâtir un modèle détaillé. Le regroupement par point d'ébullition est couramment utilisé mais l'expérimentation est alors limitée à l'étude d'une, voire deux coupes au maximum (RSV et éventuellement DSV), ce qui ne permet pas d'approfondir la compréhension des réactions de conversion.

Il est aussi possible de fractionner la charge initiale afin de la simplifier et d'effectuer l'expérimentation sur les familles obtenues. Les critères de séparation sont complexes car il faut s'assurer que chaque famille soit représentative d'une ou plusieurs fonctions caractéristiques du résidu initial. Quelques modèles utilisant le fractionnement SARA par polarité ont été réalisés pour modéliser le craquage thermique sans catalyseur. Le fractionnement SARA est en effet une caractérisation qui permet de bien représenter le résidu pétrolier.

Les modèles d'hydroconversion existants sont orientés principalement sur l'étude des hydrotraitements mettant en jeu des réactions catalytiques. Cela a son importance dans le sens où les restrictions environnementales sont drastiques. Cependant, les réactions de craquage sont tout aussi importantes mais la littérature a montré qu'il existe très peu de modèles cinétiques de craquage de résidus.

## 1.6 Conclusions de l'étude bibliographique et stratégie de la thèse

Les fractions lourdes du pétrole sont constituées de nombreuses molécules très complexes. Malgré les différentes techniques analytiques disponibles, il est actuellement impossible de les caractériser individuellement à l'échelle moléculaire. Les asphaltènes et les résines

sont des molécules présentant une très grande polydispersité structurale et chimique (nombreux isomères et nombreux hétéro-éléments). Le phénomène d'auto association de ces molécules cause des problèmes très importants de stabilité dans l'industrie pétrolière, notamment au niveau de la production et du transport.

Les fractions lourdes du pétrole doivent nécessairement être converties pour satisfaire aux demandes du marché mondial des hydrocarbures. Leur grande complexité implique des conditions de traitements très sévères en termes de température et de temps de contact.

Le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant est un procédé qui traite les résidus très chargés en impuretés dans des conditions de température, de pression et de temps de contact élevées. La température supérieure à 400°C et la VVH d'environ 0,5h<sup>-1</sup> appliquées permettent de craquer ces molécules y compris celles de plus haut poids moléculaire et les plus polaires (les asphaltènes et les résines). Les asphaltènes sont convertis dans ces conditions par désalkylation pour former des molécules plus petites de type résines, aromatiques et saturés. D'autre part, la présence d'un catalyseur combinée à la forte pression partielle d'hydrogène (environ 150bar) permet principalement de stabiliser les molécules craquées par hydrogénation des radicaux et d'éviter les mécanismes de polycondensation conduisant à la formation de coke.

Bien que le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant ait été développé il y quelques décennies, les mécanismes réactionnels mis en jeu sont encore incertains. En particulier, lorsqu'il s'agit d'une charge inconnue, une étude préliminaire sur une unité pilote est nécessaire afin de déterminer les caractéristiques cinétiques de la charge en hydroconversion et donc de mieux prédire son comportement dans l'unité industrielle. Les études cinétiques existantes sont très globales et ne font pas appel à une représentation détaillée de la charge. Quelques études proposent de décrire les mécanismes réactionnels en fonction de la distribution SARA et de la température d'ébullition mais sont principalement appliquées à la viscoréduction ou aux lits fixes.

Actuellement, sur la base d'une caractérisation détaillée de la charge, il n'est pas possible *a priori* de prédire les performances des résidus en hydroconversion en lit bouillonnant.

L'objectif de la thèse est donc de répondre à cette problématique en reliant les performances aux caractéristiques analytiques de la charge. Le résidu utilisé a été choisi en fonction de ses caractéristiques chimiques et structurales (teneur en hydrogène, en hétéro-éléments, composition SARA, ...). Il a été séparé à l'échelle préparative en plusieurs familles de polarité différente, à l'aide d'une technique se rapprochant du fractionnement SARA effectuée en laboratoire. La réactivité de chacune des familles obtenues a été étudiée dans des conditions d'hydroconversion en lit bouillonnant.

La bibliographie montre la difficulté de caractériser les résidus. A l'heure actuelle, seule la caractérisation par fractions SARA, globale, permet de bien représenter le résidu. Les mécanismes réactionnels doivent donc être basés sur la caractérisation SARA. Pour mieux comprendre la réactivité et les mécanismes réactionnels de chaque famille, une étude détaillée de ces familles a été conduite : la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) a donné des informations sur la distribution en taille des molécules, la RMN<sup>13</sup>C a donné des informations sur leur aromaticité et leur aliphaticité, l'analyse élémentaire (AE) a donné les teneurs en C, H et en hétéro-éléments (S, N, O, V, Ni).

Les tests de réactivité ont permis d'étudier les vitesses de réaction de chacune de ces familles et l'analyse des produits formés (aromatiques, saturés) a permis d'éclairer sur les réactions effectuées en fonction des familles de constitution très différentes. La spectrométrie de masse (MS) a permis de caractériser au mieux les coupes distillat sous vide (DSV) et gazole (GO) tandis que les coupes essence et gaz ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse (GC).

A partir de ces résultats, il a été possible d'analyser l'influence de la charge sur le taux de conversion et sur les produits formés. Cet effort expérimental a ensuite permis de modéliser les réactions de craquage et d'accéder à une description plus poussée des mécanismes réactionnels d'hydroconversion.

Les résultats sont présentés dans la suite du mémoire avec une description des méthodes utilisées dans le chapitre deux, une discussion des résultats expérimentaux dans les chapitres trois et quatre et une modélisation cinétique basée sur les résultats obtenus dans le chapitre cinq.





## 2 Expérimentation

L'objectif de la thèse était d'étudier la réactivité des résidus pétroliers et les mécanismes réactionnels mis en jeu en hydroconversion en lit bouillonnant en fonction de leur composition chimique, et plus particulièrement de leur distribution SARA.

L'étude envisagée a visé à caractériser en détail l'hydroconversion d'un premier résidu de référence afin d'acquérir un maximum d'informations, puis à examiner plus succinctement l'hydroconversion de résidus de compositions chimiques significativement différentes. Dans un deuxième temps, des familles issues du résidu de référence ont été étudiées. Une séparation du RSV sélectionné a donc été opérée à l'échelle préparative et les familles obtenues ont été caractérisées.

L'étude expérimentale de l'hydroconversion a été opérée avec un nouveau réacteur autoclave dont la mise au point a été réalisée en grande partie dans le cadre de cette thèse. Un plan d'expérimentations a d'abord été défini afin de valider l'outil (conditions opératoires, choix du catalyseur, analyse des gaz, ...), puis a été appliqué pour obtenir un maximum d'informations sur la réactivité des charges étudiées.

Enfin, une stratégie analytique a été définie pour caractériser les effluents de réaction et mettre en évidence les mécanismes réactionnels. Elle est détaillée dans cette partie en fonction des charges étudiées et des objectifs souhaités.

### 2.1 Sélection de différents Résidus Sous Vide : techniques de caractérisation utilisées

Le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant traite principalement les résidus sous vide. Cependant, tous les résidus n'ont pas les mêmes caractéristiques et peuvent réagir différemment.

Plusieurs résidus d'origine géochimique différente ont ainsi été analysés afin de déterminer leur composition et leurs propriétés spécifiques. L'intérêt a d'abord été de cibler la charge de référence qui a été utilisée pour les expérimentations de la thèse mais également d'autres résidus *a priori* très différents pour mettre en évidence les différences de réactivité et les relier à la composition des charges.

Les charges considérées initialement ont été les RSV Athabasca (Type II, Canada), Oural (Type II, Russie), Duri (Type I, Indonésie) et Arabian Light (ou AL, Type II, Moyen-Orient). Des analyses pétrolières (densité, viscosité, ...) et des analyses élémentaires (C, H, N, S, Ni, V) ont été effectuées sur ces charges afin de caractériser globalement ces résidus.

L'analyse SARA est une analyse de séparation des charges qui permet de déterminer la composition en saturés, aromatiques, résines et asphaltènes des charges. L'aspect préparatif de la méthode 9305 effectuée à l'IFP permet de récolter les quatre fractions obtenues afin de les caractériser. Les spécificités et les paramètres importants de cette analyse ont déjà été décrits dans le 1.2.6.1. La précipitation des asphaltènes est réalisée en utilisant une méthode IFP interne dérivée de la méthode standard NF T60-115. Cette technique utilise le n-heptane comme solvant à 80°C avec un rapport volumique huile/solvant de 1/50. La deuxième étape est le

fractionnement SAR qui s'effectue par chromatographie en phase liquide à l'échelle analytique (de l'ordre de quelques centaines de milligrammes).

La détermination de la masse moléculaire des asphaltènes et dans une moindre mesure des résines est complexe due à leur polydispersité, à leur hétérogénéité et à leur tendance à former des agrégats. Comme cela a déjà été écrit dans le 1.2.6.3, l'état d'association des molécules est fortement lié aux conditions expérimentales telles que la concentration, la température et la nature du solvant. L'interprétation de ces résultats doit donc se faire avec la plus grande précaution. La distribution de la masse moléculaire apparente des résidus et de leurs fractions SARA a été déterminée par SEC. Le chromatographe utilisé est de type Waters Alliance 2695 muni d'un détecteur à indice de réfraction. Le système est contrôlé et les résultats traités à l'aide du logiciel de chromatographie Empower. L'étalonnage des colonnes a été réalisé à partir de dix étalons de polystyrène polydispersés, de masses comprises entre 162 et 120000 g.mol<sup>-1</sup> (Laboratoire Polymer). Les échantillons ont été injectés à une concentration de 5 g.L<sup>-1</sup> dans le tétrahydrofurane (THF) avec un volume de 50 µL. La température du four des colonnes a été fixée à 40°C et le débit a été défini à 0,7 mL.min<sup>-1</sup>. Trois colonnes remplies avec des supports polystyrène-divinylbenzène (PS-DVB, Laboratoires Polymer) ont été sélectionnées. Les porosités correspondantes sont de 100, 1000 et 10000 Å et les caractéristiques des colonnes sont les suivantes : diamètre des particules d<sub>p</sub>=5 µm, longueur de la colonne L=300 mm, diamètre interne de la colonne d=8 mm. Les données acquises par la SEC permettent de décrire les distributions en masse en calculant une masse moléculaire moyenne en poids M<sub>w</sub> par l'Équation 6. Toutefois, d'autres masses moléculaires peuvent être déterminées en fonction du moment de la distribution. Les équations correspondantes sont présentées ci-dessous.

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad \text{Équation 6}$$

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}, \quad M_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}, \quad M_{z+1} = \frac{\sum N_i M_i^4}{\sum N_i M_i^3}$$

où N<sub>i</sub> représente le nombre de molécules et M<sub>i</sub> la masse moléculaire en g.mol<sup>-1</sup>. M<sub>n</sub> correspond à la masse moléculaire en nombre et représente les masses les plus faibles. M<sub>z</sub> et M<sub>z+1</sub> représentent les masses les plus élevées.

Enfin, la structure chimique des charges et des fractions SARA en fonction de la conversion a été caractérisée en utilisant la RMN<sup>13</sup>C. Cette technique permet de caractériser quantitativement les différents types de carbone présents dans les échantillons. Les analyses RMN ont été réalisées sur un spectromètre Bruker de type Advanced de 300 MHz, utilisant une sonde large bande 10 mm BBO de type <sup>1</sup>H/X/D. Les déplacements chimiques sont mesurés à partir du déplacement du solvant CDCl<sub>3</sub>. Les échantillons ont été préparés en mélangeant 100 mg de produit dans 3 mL de CDCl<sub>3</sub> jusqu'à obtention d'un mélange homogène. L'acquisition des données RMN a été réalisée en faisant subir à l'échantillon un angle de rotation de 60 degrés dû à une onde radiofréquence (RF) de 20 kHz qui permet de séparer les atomes de carbone (C) saturés et insaturés. De plus, deux expérimentations RMN<sup>13</sup>C, basées sur le couplage scalaire entre les atomes de proton et de carbones, ont été réalisées afin de déterminer les espèces d'atomes de carbone paraffinique, naphthénique et aromatique.

L'expérimentation spin écho a permis de quantifier séparément les atomes de carbone aliphatique et aromatique.

La technique du Test Proton Attaché (APT) a été utilisée afin d'identifier et de quantifier la proportion d'atomes de carbone en fonction du nombre de protons dans leur environnement. A partir de cette méthode, la proportion de carbone quaternaire ( $C_q$ ) et de CH dans la partie aromatique a été déterminée. La proportion de carbone quaternaire ( $C_q$ ), de CH, de  $CH_2$  et de  $CH_3$  a été déterminée dans la partie aliphatique. A partir des teneurs en carbone aromatique total et en  $C_q$  et CH dans la partie aromatique, l'indice de substitution  $I_s$ , défini comme le rapport entre les carbones aromatiques totaux et substituables, a été calculé à partir de l'Équation 7. L'indice de condensation  $I_c$  qui correspond au nombre moyen de cycles aromatiques d'une structure, a aussi été calculé. Deux indices de condensation peuvent être évalués sur la base de deux arrangements idéaux de cycles aromatiques : l'indice de péri-condensation  $I_{cp}$ , calculé à partir de l'Équation 8, peut être représenté par la molécule modèle de pyène dessinée Figure 25.a ; l'indice de cata-condensation  $I_{cc}$ , calculé à partir de l'Équation 9, peut être représenté par la molécule modèle de naphthalène dessinée Figure 25.b.

$$I_s = \frac{C_{qsub}}{C_{aro} - C_{qcond}} \quad \text{Équation 7}$$

$$I_{cp} = \frac{1 + 2(C_{qcond} / C_{aro})}{1 - (3C_{qcond} / 2C_{aro})} \quad \text{Équation 8}$$

$$I_{cc} = \frac{1 + (C_{qcond} / C_{aro})}{1 - 2(C_{qcond} / C_{aro})} \quad \text{Équation 9}$$

où  $C_{aro}$  correspond à la quantité totale de carbones aromatiques,  $C_{qsub}$  à la quantité de carbones aromatiques quaternaires substitués par une chaîne aliphatique et  $C_{qcond}$  à la quantité de carbones aromatiques quaternaires condensés.

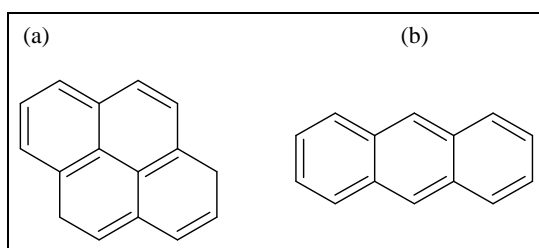


Figure 25. Schémas des noyaux péri-condensé (a) et cata-condensé (b).

## 2.2 Obtention des familles SARA à partir du fractionnement d'un Résidu Sous Vide à l'échelle préparative

Afin d'étudier la réactivité des familles SARA dans le réacteur autoclave, la production de chacune des familles a été nécessaire à l'échelle préparative (de l'ordre du kilogramme).

La technique de fractionnement SARA à l'échelle analytique est couramment utilisée mais elle permet d'obtenir seulement quelques centaines de milligrammes de chaque fraction Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes. C'est pourquoi une méthode de séparation al-

ternative est requise afin de préparer des quantités plus importantes, d'où l'idée d'adopter le concept de plusieurs désasphaltages consécutifs avec différents solvants.

La suite de ce paragraphe présente l'appareillage et le protocole de séparation de charge adoptés.

### 2.2.1 Outil expérimental

Les expérimentations ont été réalisées dans une unité de désasphaltage en bombe (de type batch) de volume 60L présentée Figure 26.

Une première section de chargement des solvants est munie d'une bouteille tampon sur une balance et permet de mesurer la quantité de solvant chargée. La gamme des solvants pouvant être utilisée s'échelonne entre le propane et l'heptane.

La section principale est constituée d'un réservoir métallique (bombe) oscillant sur son axe dans lequel sont chargés le résidu et le solvant par le haut. La bombe est chauffée par un fluide caloporteur. Elle est munie de vannes soudées dans sa partie inférieure qui permettent de déterminer l'interface entre l'asphalte (noir) et le mélange DAO+solvant (clair), le DAO correspondant à l'huile désasphaltée. Quelques kilos de charge (pesés précisément) sont introduits dans l'extracteur auxquels est ajouté le solvant hydrocarboné souhaité (C<sub>3</sub> à C<sub>7</sub>) afin d'atteindre un rapport massique solvant/charge compris entre 4/1 et 12/1. La température opératoire est fonction du solvant utilisé. La pression résulte du taux de solvant appliqué et de la température. Le mélange DAO+solvant est ensuite entraîné vers une colonne de séparation et l'asphalte est soutiré par le fond de l'extracteur : pour cela une quantité suffisante de toluène est ajoutée dans l'extracteur, puis chauffée pour favoriser la solubilisation de l'asphalte.

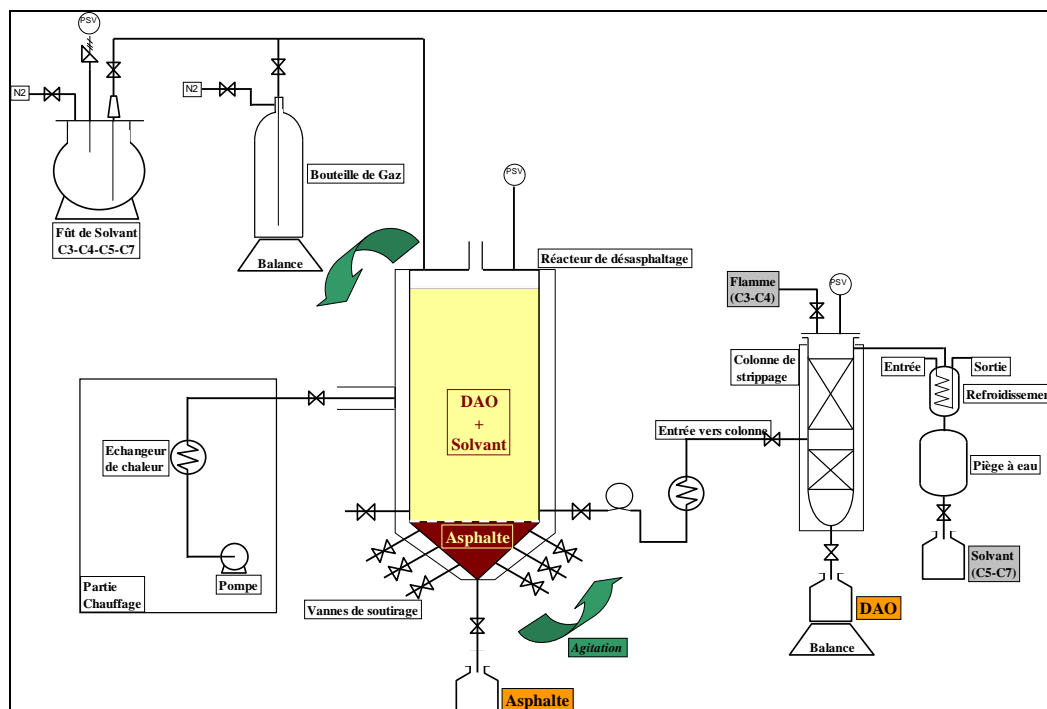


Figure 26. Schéma de l'unité de désasphaltage en bombe.

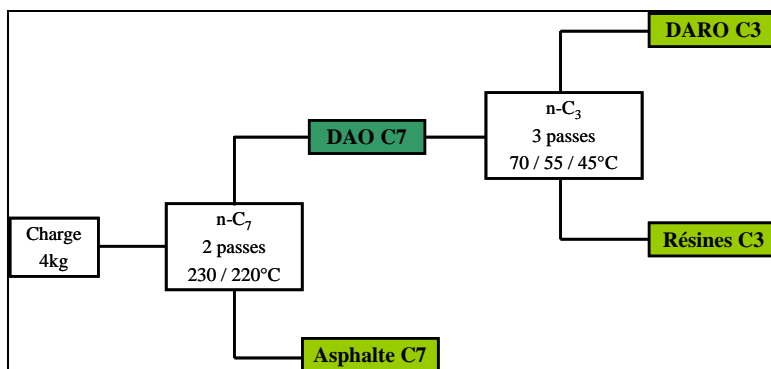
La troisième section est la colonne de séparation qui permet de séparer le DAO du solvant après refroidissement par un circuit d'eau. Les solvants liquides à température ambiante tels que le pentane et l'heptane sont recyclés alors que les solvants volatils à température ambiante (propane et butane) sont brûlés.

La technique de désasphaltage en bombe permet de produire une quantité importante d'asphalte et de DAO à partir d'un résidu. Elle permet par ailleurs de réaliser un nouveau désasphaltage (appelé dérésinage) de la famille DAO pour produire une coupe résines et une coupe DARO (huile désasphaltée et dérésinée). Cependant des analyses doivent être effectuées afin d'évaluer la sélectivité de la séparation. Un travail de caractérisation conséquent a ainsi été réalisé sur chaque coupe collectée afin d'évaluer le niveau de dérésinage du DAO en résines et en DARO par cette technique.

Deux séries de tests ont été réalisées. Une première série a permis d'obtenir trois familles distinctes avec le butane ou le propane mais avec des sélectivités différentes. A partir des résultats obtenus, un protocole original de fractionnement de charge par désasphaltages successifs a été défini. Il est défini dans cette partie. Les détails des protocoles testés et des résultats ayant conduit au protocole final sont reportés en Annexe A, p. 171.

## 2.2.2 Protocole expérimental

Le protocole de fractionnement optimisé tel qu'il est présenté Figure 27 s'articule autour de deux extractions liquide-liquide successives avec des solvants paraffiniques.



**Figure 27. Schéma du protocole de fractionnement développé à l'échelle préparative (kg) pour obtenir les familles souhaitées : deux extractions liquide-liquide en série avec des solvants paraffiniques.**

### 2.2.2.1 Etape de désasphaltage

Le désasphaltage du résidu est effectué en utilisant l'heptane (C<sub>7</sub>) comme solvant d'extraction. La quantité nécessaire de chaque famille souhaitée (1kg environ) peut être obtenue à partir d'un batch unique de 4kg, malgré des pertes non négligeables lors des manipulations sur cette unité. Le protocole utilisé est le suivant :

- Chargement d'une masse de résidu à fractionner et d'une masse d'heptane correspondante.

- Chauffage de l'ensemble à la température de consigne pour la première passe : 230°C.
- Solubilisation du mélange avec agitation pendant 2h environ.
- A la fin de la solubilisation, l'agitation est stoppée et le mélange RSV+solvant est refroidi par le circuit d'eau. L'ensemble décante pendant la nuit suivant l'essai.
- Lorsque le mélange arrive à température ambiante, l'interface entre le mélange DAO+solvant et l'asphalte est déterminée et le mélange est soutiré vers la colonne de séparation. L'asphalte reste alors dans le fond de l'extracteur.
- Pour la deuxième passe, une masse d'heptane est de nouveau introduite dans le réacteur. L'ensemble est chauffé à 220°C et le mélange est solubilisé avec agitation pendant 2h environ. A la fin de l'étape de solubilisation, l'agitation est stoppée et le mélange est refroidi. Après décantation pendant la nuit suivant l'essai, l'interface entre le DAO et l'asphalte est de nouveau déterminée et le mélange DAO+solvant est soutiré vers la colonne de séparation. Lors de cette étape, le taux de solvant est maximisé pour favoriser la sélectivité de la séparation.
- L'asphalte resté en fond de réacteur pendant les deux passes est solubilisé au toluène et légèrement chauffé.
- Le mélange est soutiré par le fond. Le toluène est évaporé dans une étuve à 110°C sous azote, et la coupe Asphalte C7 est récupérée.
- Les deux DAO obtenues pour chaque passe sont recombinaées pour donner la coupe DAO C7.

#### 2.2.2.2 Etape de dérésinage

Le dérésinage consiste à désasphalter la famille DAO C7 produite précédemment. Cette étape est réalisée en utilisant du propane (C<sub>3</sub>) comme solvant d'extraction. Le protocole utilisé est le suivant :

- Chargement de la masse de DAO C7 produite par désasphaltage et d'une masse de propane correspondante.
- Chauffage de l'ensemble à la température de consigne pour la première passe : 70°C.
- Solubilisation du mélange avec agitation pendant 2h environ.
- A la fin de la solubilisation, l'agitation est stoppée et le mélange RSV+solvant est refroidi par le circuit d'eau. L'ensemble décante pendant la nuit suivant l'essai.
- Lorsque le mélange arrive à température ambiante, l'interface entre le mélange DARO+solvant et les Résines est déterminée et le mélange est soutiré vers la colonne de séparation. Les Résines restent dans le fond de l'extracteur.
- Pour la deuxième passe, une masse de propane est de nouveau introduite dans le réacteur. L'ensemble est chauffé à 55°C et le mélange est solubilisé avec agitation pendant 2h environ. A la fin de l'étape de solubilisation, l'agitation est stoppée et le mélange est refroidi. Après décantation pendant la nuit suivant l'essai, l'interface entre le DARO et les Résines est de nouveau déterminée et le mélange DARO+solvant est soutiré vers la colonne de séparation. Les Résines restent dans le fond de l'extracteur.

- Pour la troisième passe, une masse de propane est de nouveau introduite dans le réacteur. L'ensemble est chauffé à 45°C et le mélange est solubilisé avec agitation pendant environ 2h. A la fin de l'étape de solubilisation, l'agitation est stoppée et le mélange est refroidi. Après décantation pendant la nuit suivant l'essai, l'interface entre le DARO et les Résines est déterminée et le mélange DARO+solvant est soutiré vers la colonne de séparation. Lors des étapes deux et trois, le taux de solvant est maximisé pour favoriser la sélectivité de la séparation.
- Les Résines restées en fond de réacteur pendant les trois passes sont soutirées sans solvant et la famille Résines C3 est récupérée.
- Les trois DARO obtenues pour chaque passe sont recombinaées pour donner la famille DARO C3.

#### 2.2.2.3 Remarques

- Des pertes comprises entre 1,0 et 4,5%pds sont observées à chaque étape. Elles s'expliquent par la mise en œuvre particulièrement difficile du réacteur, ce qui rend complexe la détermination de leur origine. Les pertes ont donc été réparties proportionnellement au rendement en coupes produites. Par exemple, un désasphaltage produit 24,0%pds de la coupe 1, 75,0%pds de la coupe 2 et 1,0%pds de pertes. Ainsi, 24/99<sup>ème</sup> des pertes (0,2%pds) sont attribuées à la coupe 1 et 75/99<sup>ème</sup> (0,8%pds) sont attribuées à la coupe 2.
- La limite du protocole développé concerne la séparation entre les fractions saturés et aromatiques. Cette séparation semble impossible à réaliser en l'état.

#### 2.2.3 Caractérisation analytique des coupes produites

- Les bilans SARA (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes) ont été effectués. Un microdésasphaltage a d'abord permis de séparer les asphaltènes des trois autres fractions. Ensuite, la chromatographie en phase liquide analytique, selon la méthode 9305 utilisée à l'IFP, permet d'éluer les trois fractions SAR avec des solvants de polarité croissante.
- L'Analyse Élémentaire (AE) est réalisée pour déterminer les teneurs en C, H, N, O et S.
- La densité à 15°C est mesurée selon la méthode NF EN ISO 12185/96.
- La teneur en asphaltènes est aussi déterminée selon la méthode NFT60-115 qui permet d'obtenir la teneur en asphaltènes selon la norme. La teneur en Carbone Conradson est déterminée selon la méthode NF EN ISO 10370/95.
- Enfin, les teneurs en métaux (Ni, V) et en S sont déterminées par Fluorescence X selon des méthodes internes à l'IFP.

Remarque : Pour qu'il n'y ait pas de confusion, il est nécessaire de rappeler quelques dénominations utilisées dans la suite de ce manuscrit. Même si un lexique est proposé en début de manuscrit, il paraît opportun d'en rappeler les plus importants pour la compréhension : une différence doit être faite entre le fractionnement SARA qui est une caractérisation analytique effectuée au laboratoire à l'échelle semi-préparative (de l'ordre de quelques centaines de milligrammes) et le fractionnement en familles réalisé pendant cette thèse à l'échelle préparative

(de l'ordre du kilogramme) qui vise à se rapprocher le plus possible des fractions SARA du laboratoire :

- Dans le cas de la caractérisation SARA effectuée au laboratoire, après séparation, les produits obtenus sont toujours dénommés fractions.
- Dans le cas du fractionnement liquide-liquide, après séparation, les produits obtenus sont toujours dénommés familles.

Par conséquent, dans ce manuscrit, une famille peut être composée de fractions (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes). L'inverse n'est pas possible.

## 2.3 Tests de réactivité

Afin d'étudier la réactivité des charges en hydroconversion, une unité pilote munie d'un réacteur autoclave a été utilisée. Cette unité nouvelle a été conçue pour étudier la réactivité en batch de petites quantités de résidu dans les conditions d'hydroconversion. Sa mise au point et le développement des méthodes de collecte des effluents et d'exploitation des résultats ont été effectués dans le cadre de cette thèse. Ils sont détaillés dans la suite de ce paragraphe.

### 2.3.1 Outil expérimental

Le schéma simplifié de l'unité est présenté Figure 28. L'unité est composée :

- d'un réacteur autoclave réglé en température. Son volume interne est de 300mL. Le réacteur a été conçu pour opérer en batch, sans circulation de gaz ni de liquide. Afin de limiter les variations de pression liées à la consommation d'hydrogène et à la formation de gaz, la quantité de charge liquide introduite initialement est comprise entre 30 et 60mL maximum. Cela permet en outre d'avoir suffisamment de produit pour les analyses après test. La quantité d'hydrogène dans la phase gaz est alors suffisante pour maintenir un excès d'hydrogène important durant la totalité d'un test.
- d'un four interne permettant de chauffer la charge très rapidement pour vite atteindre les conditions de réactions : dix minutes pour chauffer de 110 à 410°C dont moins de cinq minutes pour chauffer de 350 à 410°C. Cette dernière étape de chauffage est très importante car on considère le craquage thermique comme négligeable en dessous de 350°C environ. Le temps de réaction dépend du temps de contact de la charge dans les conditions de température. Il est généralement compris entre 1 et 4h, d'où la nécessité d'avoir un four capable d'atteindre très rapidement les conditions de température souhaitées.
- d'un système de vortex à l'air permettant de refroidir rapidement le réacteur et donc les effluents en fin de réaction : vingt minutes pour refroidir de 410 à 110°C dont cinq minutes environ pour refroidir à 350°C. Pour les mêmes raisons que le point précédent, le système doit être capable de sortir des conditions de réactions très rapidement.
- d'un agitateur muni d'une hélice à deux pales. L'arbre d'agitation est creux et est percé au niveau du couvercle (dans la phase gaz) et de l'hélice (dans la phase liquide). L'hydrogène de la phase gaz est alors en circulation vers la phase liquide via l'arbre d'agitation afin d'optimiser le transfert d'hydrogène dans le liquide.



- d'un collier chauffant régulé en température indépendamment permettant de limiter les pertes thermiques à travers le couvercle. Il ne peut pas être refroidi par le système de vortex.
- d'un réservoir d'hydrogène de 1L (pot de charge). L'admission de l'hydrogène dans le réacteur s'effectue à partir de ce réservoir préalablement rempli à la pression du réseau (~170bar),
- d'un pot de collecte des gaz. Plusieurs volumes sont disponibles (5, 10 et 15L) pour adapter en fonction de la quantité estimée de gaz produit. Après réaction puis refroidissement, la détente des gaz craqués et de l'hydrogène se fait depuis l'autoclave vers ce pot de collecte. Il doit permettre de consolider le bilan matière sur l'effluent total. Ce pot est d'autre part raccordé à un chromatographe en phase gazeuse (GC) afin de déterminer la composition des gaz collectés.

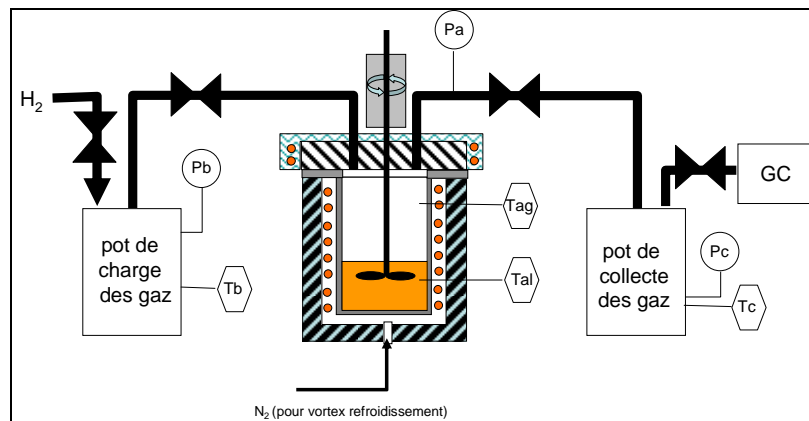


Figure 28. Schéma de principe du réacteur pour l'hydroconversion.

## 2.3.2 Protocole expérimental

### 2.3.2.1 Protocole général

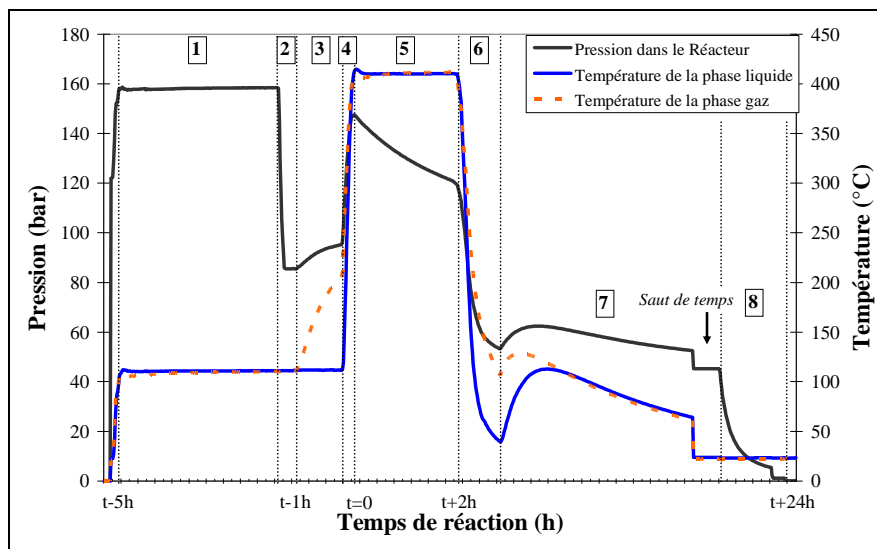
Le protocole expérimental général défini pour la réalisation d'un test est le suivant :

- Chargement d'une masse  $M_f$  de charge à convertir et  $M_c$  de catalyseur dans l'autoclave à température ambiante.
- Test d'étanchéité : mise sous pression à 160bar d'hydrogène et 110°C pendant la nuit précédent l'essai. La température choisie rend la charge plus visqueuse et permet donc d'homogénéiser le mélange charge+catalyseur+hydrogène à l'aide d'une légère agitation.
- Ajustement de la pression dans l'autoclave à la température  $T_{ad}=110^\circ\text{C}$  avant la montée en température à une pression  $P_{ad}$  voisine de 80bar permettant d'atteindre la pression souhaitée une fois la montée en température réalisée.
- Préchauffage de la phase gazeuse par le collier chauffant du couvercle pendant une heure et demie (la température dans la phase gazeuse étant à l'issue de cette phase d'environ 250°C). Pendant cette phase, la température du liquide est régulée à 110°C.

- Chauffage du liquide par le four interne de l'autoclave afin d'atteindre rapidement la température de réaction  $T_{ai}$  de consigne qui est mesurée dans la phase gazeuse et dans la phase liquide. La pression dans l'autoclave monte consécutivement à l'élévation de température et atteint la pression de début de réaction  $P_{ai}$ . Le temps initial de début de réaction est compté à partir du moment où la température atteint la température de consigne.
- Réaction pendant le temps de réaction déterminé en consigne. Les températures dans la phase gazeuse et dans la phase liquide sont régulées. La pression dans l'autoclave évolue suite aux réactions chimiques : formation de gaz par craquage, consommation de gaz par hydrogénation. La consommation d'hydrogène pendant le test étant généralement supérieure à la quantité de gaz produits, on constate une baisse de la pression durant le test. A la fin de l'essai, la pression dans l'autoclave est  $P_{af}$ .
- A l'issue du temps de réaction, la température est abaissée en refroidissant la chemise de l'autoclave avec de l'air par effet vortex. Après 30 minutes, la phase liquide est à 70°C environ et la phase gazeuse à 150°C environ. La phase gazeuse met plus de temps à se refroidir à cause de l'inertie thermique du couvercle qui n'est pas refroidi. Par conséquent, l'unité est en général refroidie à température ambiante pendant la nuit suivant l'essai afin de ramener le gaz et le liquide à température ambiante. La température  $T_{ae}$  et la pression  $P_{ae}$  sont mesurées dans l'autoclave à la fin du refroidissement.
- Le contenu gazeux de l'autoclave est ensuite détendu progressivement dans le pot de collecte, initialement mis sous vide, jusqu'à équilibrage des pressions entre l'autoclave et le pot de collecte. A la fin de la détente, la pression  $P_{ce}$  et la température  $T_{ce}$  dans le pot de détente, maintenu éventuellement sous agitation thermique, sont relevées.
- Les effluents gazeux récupérés dans le pot de collecte sont ensuite analysés en ligne en chromatographie en phase gazeuse (GC) pour déterminer leur composition.
- L'autoclave étant isolé du pot de collecte, il est ouvert et la pesée de la chemise permet de déterminer la masse de liquide et de solide résiduelle  $M_e$  dans l'autoclave à la fin de l'essai.
- L'effluent liquide est ensuite collecté avec un minimum de toluène de rinçage dans le but de récupérer le maximum de produit. Le mélange effluent liquide+toluène est ensuite filtré afin de séparer le catalyseur et les éventuels dépôts solides de l'effluent liquide. La filtration s'effectue sur un filtre en fibre de verre et sous pression d'azote. Elle a été optimisée afin de minimiser les pertes. Elle est réalisée :
  - à température ambiante et sous pression d'azote réduite pour limiter l'évaporation et le strippage des composés dits légers,
  - en trempant le flacon de réception du filtrat dans de la carboglace pour réduire aussi le strippage des composé volatils,
  - et en minimisant le toluène de rinçage.

Le gâteau formé sur le filtre est rincé avec un minimum de toluène. La masse  $M_g$  de particules filtrées est obtenue par pesée du filtre. Une distillation sous vide (D1160) est conduite pour séparer le filtrat en différentes coupes qui sont ensuite analysées. Les analyses poussées sont effectuées sur les coupes récupérées. Le paragraphe 2.3.4 détaille la stratégie de caractérisation analytique effectuée sur chacune des familles.

Les données de température et de pression sont mesurées pendant toute la durée du test. Un exemple d'évolution des températures et des pressions dans le réacteur en fonction de l'avancement du test est présenté Figure 29. L'exemple sélectionné correspond à un test réalisé avec le RSV Athabasca dont les conditions opératoires sont :  $T=410^{\circ}\text{C}$  /  $t_r=2\text{h}$  /  $P_{\text{init}}=150\text{bar}$  /  $M_f=50.0\text{g}$ . Les explications du test schématisé Figure 29 sont détaillées dans le Tableau 5.



**Figure 29. Evolutions de la température et de la pression dans le réacteur autoclave en fonction de l'avancement du test. Les conditions opératoires de l'exemple sont :  $T=410^{\circ}\text{C}$  /  $t_r=2\text{h}$  /  $P_{\text{ai}}=150\text{bar}$  /  $M_f=50.0\text{g}$ .**

**Tableau 5. Exemple détaillé d'un test. Les conditions opératoires sont :  $T=410^{\circ}\text{C}$  /  $t_r=2\text{h}$  /  $P_{\text{ai}}=150\text{bar}$  /  $M_f=50.0\text{g}$ . L'évolution de la température de la phase liquide, de la pression et de la masse d'hydrogène correspondante dans le réacteur en fonction de l'avancement du test est reportée.**

Etape	Description	Température liquide ( $^{\circ}\text{C}$ )	Pression (bar)	Masse d'hydrogène (g)
1	Pression du test d'étanchéité	110,0	160,0	-
2	Ajustement de la pression à $110^{\circ}\text{C}$ pour atteindre $150\text{bar}$ à $410^{\circ}\text{C}$	111,0	85,4	1,37
3	Préchauffage de la phase gaz	111,0	85,4 $\rightarrow$ 95,2	-
4	Chauffage de la phase liquide	111,0 $\rightarrow$ 410,0	95,2 $\rightarrow$ 147,6	1,37
5	Test d'hydroconversion	410,0	147,6 $\rightarrow$ 119,8	1,37 $\rightarrow$ 0,82
6	Refroidissement au vortex des phases liquide et gaz	410,2 $\rightarrow$ 39,4	119,8 $\rightarrow$ 53,3	-
7	Fin du refroidissement	39,4 $\rightarrow$ 23,7	53,3 $\rightarrow$ 45,3	0,77
8	Transfert des effluents gazeux dans le pot de collecte	23,7	-	-

Pour l'étude de réactivité, les niveaux de conversion souhaités pour chacune des charges sont atteints en faisant varier la température et le temps de réaction, comme la bibliographie l'a révélé, en visant des rendements en conversion compris entre 30 et 60% pds. D'autre part, travailler à des niveaux de conversion limités permet d'éviter les problèmes de stabilité des effluents liés à la précipitation des asphaltènes et à la formation de coke. En effet, à haute

conversion (à partir de 65-80% pds selon les charges), des problèmes de stabilité des effluents ont déjà été mis en évidence dans les procédés d'hydroconversion.

### 2.3.2.2 Bilans matières et normalisations

#### 2.3.2.2.1 Bilan matière d'un test de réactivité sur autoclave et normalisation des pertes

Un bilan matière complet est effectué à chaque test à partir de l'Équation 10. Le détail du calcul d'un bilan matière d'un test est présenté en Annexe C, p. 189.

$$M_{efl} + M_{efg} = \alpha(M_f + M_c + M_{H2in}) \quad \text{Équation 10}$$

où  $M_f$  est la masse initiale de charge introduite dans l'autoclave,  $M_c$  est la masse initiale de catalyseur introduite dans l'autoclave,  $M_{H2in}$  est la masse initiale d'hydrogène introduite dans l'autoclave,  $M_{efl}$  est la masse finale d'effluent liquide après réaction dans l'autoclave, comprenant le catalyseur et les dépôts solides éventuels et  $M_{efg}$  est la masse finale d'effluent gazeux après réaction.

Le coefficient  $\alpha$  est le coefficient de bouclage de bilan, qui est égal à 1 lorsqu'il n'y a aucune perte. Dans le cas de ces expérimentations, les coefficients de bouclage de bilan varient entre 0,965 et 0,980. Compte tenu des masses engagées et du protocole utilisé, ces bilans paraissent satisfaisants. Il faut souligner que les masses récupérées en fin d'essai sont toujours en défaut par rapport aux masses introduites. Même s'il n'est pas possible d'identifier précisément les origines des pertes, les causes possibles sont :

- Stripping des composés volatils lors de l'ouverture de l'autoclave à température ambiante ( $C_5$ - $C_6$  principalement).
- Condensation de ces mêmes composés dans le pot de collecte des gaz après détente.

Le bilan matière réactivité est consolidé en affectant les pertes aux masses des effluents: en les répartissant proportionnellement à leurs rendements respectifs en effluents liquides et gazeux.

#### 2.3.2.2.2 Bilan matière de l'étape de filtration et normalisation des pertes

Un bilan matière est aussi réalisé à l'issue de l'étape de filtration, à partir de l'Équation 11.

$$(M_{filtrat} + M_{gat}) = \beta(M_{efl} + M_{tol} + M_c) \quad \text{Équation 11}$$

où  $M_{efl}$  est la masse finale d'effluent liquide après réaction dans l'autoclave, comprenant le catalyseur et les dépôts solides éventuels,  $M_{tol}$  est la masse totale de toluène utilisée pour la filtration,  $M_c$  est la masse initiale de catalyseur introduite dans l'autoclave,  $M_{filtrat}$  est la masse de filtrat obtenue après séparation du catalyseur et  $M_{gat}$  est la masse du gâteau formé sur le filtre après filtration, comprenant le catalyseur et les éventuels dépôts solides.

Le coefficient  $\beta$  est le coefficient de bouclage de bilan. Dans le cas de ces expérimentations, les valeurs de  $\beta$  varient entre 0,890 et 0,950.

Ces pertes sont principalement dues :

- à un stripping des composés légers lors de la filtration par poussée d'azote.
- à une évaporation des composés les plus légers à température ambiante pendant la durée de la filtration (entre une et trois heures).

Le bilan matière filtration est consolidé en affectant les pertes à l'effluent liquide, proportionnellement au rendement en coupes pétrolières.

### 2.3.2.3 Détermination de la performance en conversion

A partir du bilan matière et des analyses, la conversion du résidu  $520^{\circ}\text{C}^+$ , est déterminée à partir de l'Équation 12 :

$$X^{520^{\circ}\text{C}^+} (\% \text{ pds}) = 100 \times \left[ \frac{x_f^{520^{\circ}\text{C}^+} - x_r^{520^{\circ}\text{C}^+}}{x_f^{520^{\circ}\text{C}^+}} \right] \quad \text{Équation 12}$$

où  $x_r^{520^{\circ}\text{C}^+}$  est le pourcentage massique de résidu  $520^{\circ}\text{C}^+$  dans l'effluent et  $x_f^{520^{\circ}\text{C}^+}$  est le pourcentage massique de résidu  $520^{\circ}\text{C}^+$  de la charge, déterminés par la distillation simulée DS421.

## 2.3.3 Expérimentation

### 2.3.3.1 Sélection et conditionnement du catalyseur

L'hydroconversion en lit bouillonnant est un procédé qui met en œuvre des réactions thermiques et catalytiques. Les réactions de craquage sont principalement thermiques via un mécanisme radicalaire. Les réactions catalytiques sont importantes pour l'hydrotraitement des charges qui est un objectif important industriellement. Elles comprennent principalement : l'hydrogénation des radicaux formés par craquage, l'hydrodésulfuration (HDS) et l'hydrodémétallisation (HDM) et la conversion des asphaltènes. Toutefois, elles sont secondaires pour le craquage et la conversion.

Dans le procédé d'hydroconversion, la désactivation du catalyseur est due aux dépôts de coke et de métaux sur le catalyseur. Il y a une différence importante d'activité entre un catalyseur frais et un catalyseur d'équilibre en opération. Sur une unité industrielle, du catalyseur frais est régulièrement ajouté afin de maintenir l'activité catalytique constante. Cependant, cet ajout est faible en comparaison de l'inventaire. L'utilisation d'un catalyseur équilibré, plus représentatif des conditions d'utilisation qu'un catalyseur frais, a donc été préférée. Le catalyseur équilibré offre surtout l'avantage d'éviter la forte activité initiale d'un catalyseur frais (Furimsky et Massoth, 1999; Vogelaar et al., 2007). De plus, le temps de contact dans le réacteur batch utilisé est très court (de 1 à 4h) comparativement à la durée de vie d'un catalyseur utilisé dans une unité industrielle, il serait donc impossible de le vieillir sur l'unité pilote.

Le catalyseur choisi est un catalyseur métallique NiMo supporté sur alumine. C'est un extrudé bimodal caractérisé par un diamètre d'environ 0,9mm. Il a été échantillonné à l'issue

d'un test d'hydroconversion mené à l'IFP sur l'unité pilote en lit bouillonnant, unité permettant l'opération en continu pendant plusieurs semaines, sur un lot de catalyseur dans des conditions représentatives. Pour des raisons de confidentialité, seules quelques unes de ses propriétés principales sont reportées dans le Tableau 6.

**Tableau 6. Caractéristiques du catalyseur équilibré sélectionné.**

Propriété	Catalyseur HDS 1443
Porosité	bimodale
Diamètre (mm)	0,9
Somme des oxydes (%pds)	14,87
Mo (%pds)	8,02
Ni/Co (%pds)	2,23

Le catalyseur extrudé a été broyé avant les tests pour atteindre une taille de particules comprise entre 10 et 100 $\mu$ m. Ce conditionnement permet de faciliter la suspension du catalyseur dans la phase liquide et de prévenir le phénomène d'attrition qu'il subirait au contact de la pale d'agitation s'il était sous forme d'extrudés. Cela permet également de minimiser les limitations diffusionnelles internes dans le catalyseur.

Les phases actives des catalyseurs d'hydroconversion sont les sulfures métalliques. Comme le catalyseur utilisé était relativement ancien, un doute subsistait sur la réoxydation éventuelle des sulfures métalliques pendant sa conservation. Afin de s'assurer de la bonne activité catalytique résiduelle, des essais comparatifs ont été réalisés en utilisant un catalyseur d'équilibre broyé d'une part et un catalyseur d'équilibre broyé puis resulfuré. Les résultats présentés dans le Tableau 7 montrent des niveaux de conversion et des consommations d'hydrogène très proches avec les deux catalyseurs. Par conséquent, le catalyseur d'équilibre broyé et non resulfuré a été choisi pour la thèse. Le détail de la mise au point du catalyseur d'étude est présenté en Annexe C, p. 189.

**Tableau 7. Comparaison des activités entre catalyseurs resulfuré et non resulfuré.**

	Avec catalyseur broyé non resulfuré	Avec catalyseur broyé resulfuré
Conditions opératoires		
Température de réaction T (°C)	410	410
Temps de réaction t <sub>r</sub> (h)	2	2
Pression initiale P (bar)	150	150
Performances		
Conversion du 520°C <sup>+</sup> (%pds)	57,4	54,1
Consommation d'hydrogène (%pds)	1,07	1,16

### 2.3.3.2 Validation du système de collecte des gaz

Un système de collecte des gaz directement relié à la sortie du réacteur batch a été développé. Celui-ci est couplé en ligne à un chromatographe en phase gazeuse (GC) comme le montre la Figure 28. L'ensemble permet d'optimiser le bilan matière en quantifiant les effluents gazeux produits et de caractériser les gaz produits par craquage.

Avant chaque détente, le système de collecte des gaz est balayé à l'azote puis tiré sous un vide inférieur à 50mbar. Le vide obtenu permet d'atteindre l'équilibre des pressions entre

l'autoclave et la bouteille de collecte autour de 1,5bar après détente, ce qui minimise les pertes dans les lignes. Comme cela a été écrit précédemment, les bilans matières de réaction obtenus sont compris entre 96,5 et 98,0%pds.

Un problème récurrent dans l'opération pilote des procédés de craquage d'hydrocarbures concerne la récupération des effluents qui bouillent dans les conditions ambiantes (en particulier les composés en C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>). Comme cela a été décrit dans le protocole, les gaz produits sont détendus vers le système de collecte à la fin d'un essai. Deux possibilités sont alors envisageables :

- soit la détente s'effectue à une température relativement élevée. Tous les composés en C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> sont alors détendus mais ils peuvent se condenser dans le pot de collecte.
- soit la détente s'effectue à une température relativement basse. Une partie des composés en C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> reste alors dans l'autoclave mais ils peuvent s'échapper à l'ouverture du réacteur.

Plusieurs essais ont alors été effectués dans le but de déterminer quel était le meilleur protocole, à partir d'une essence issue de FCC (caractérisée pour sa teneur en composés C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>). Les résultats obtenus à température ambiante ont montré que les pertes sont négligeables puisque seulement 0,17%pds de C<sub>6</sub> et 0,27%pds de C<sub>6</sub><sup>+</sup> sont retrouvés concentrés dans le pot de collecte. La perte de composés volatils à température ambiante est donc minimisée grâce au système installé.

### 2.3.3.3 Etude de la réactivité du LCO (Light Cycle Oil)

La charge Asphalte C7 obtenue par fractionnement du résidu à l'échelle préparative est la partie la plus réfractaire du RSV, ce qui la rend particulièrement difficile à manipuler. Pour les tests de réactivité dans le réacteur autoclave, le choix a été fait de solubiliser la famille Asphalte C7. La solubilisation des asphaltènes en particulier est importante car elle évite l'évolution de ces produits dans le temps (oxydation) et permet leur manipulation sans chauffage préalable. Le Light Cycle Oil (LCO) a été le solvant sélectionné. Les analyses du LCO sélectionné sont présentées dans le Tableau 8.

**Tableau 8. Propriétés du LCO utilisé pour fluxer la famille Asphalte C7.**

Propriétés	LCO
DS 420 - PI (°C)	233,9
DS 420 - 5% (°C)	251,2
DS 420 - 50% (°C)	277,8
DS 420 - 95% (°C)	313,2
DS 420 - PF (°C)	428,1
Densité à 15°C	0,947
C (%pds)	89,40
H (%pds)	9,60
S (%pds)	0,39

Le LCO possède quelques propriétés spécifiques qui le rendent adapté à la thèse :

- C'est la coupe gazole des effluents de conversion de FCC, caractérisée par une forte aromaticité. C'est donc *a priori* un bon solvant pour les structures polyaromatiques contenues dans la famille Asphalte C7.

- Sa courbe de distillation est étroite et éloignée de la coupe 520°C<sup>+</sup>. Elle n'entrera donc pas en conflit pour le calcul de la conversion du résidu entre autres.
- Cette coupe est censée ne plus être réactive dans des conditions sévères car c'est déjà un produit de conversion.

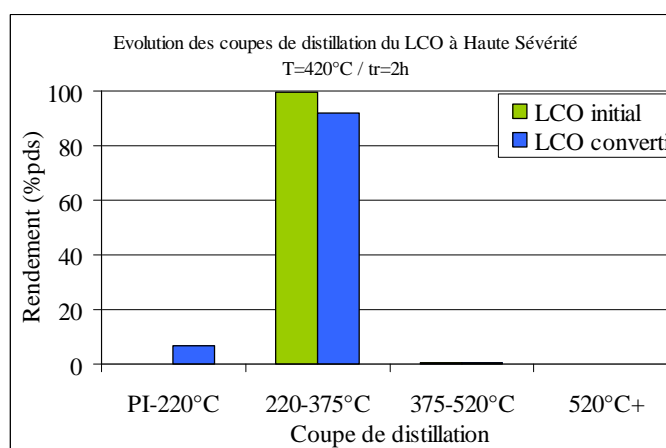
#### 2.3.3.3.1 Etude de la réactivité du LCO en hydroconversion

Un essai de réactivité du LCO avec du catalyseur a été effectué dans des conditions sévères afin de vérifier sa très faible réactivité en hydroconversion. Le test a été réalisé à 420°C et 2h de temps de réaction. La pression d'hydrogène initiale appliquée a été de 150bar. Les résultats présentés dans le Tableau 9 montrent une conversion globale de 7,4%pds du LCO dans les conditions sévères d'hydroconversion.

**Tableau 9. Performances en conversion du LCO.**

Conditions opératoires	
Température de réaction T (°C)	420
Temps de réaction t <sub>r</sub> (h)	2
Pression initiale P (bar)	150
Performances	
Conversion du 250°C <sup>+</sup> (%pds)	7,4
Consommation H <sub>2</sub> (%pds)	0,4
Rendement en gaz (%pds)	0,8

Le type de transformation subi par le LCO dans ces conditions a ensuite été déterminé. A partir des DS initiale et finale, L'évolution des coupes de distillation choisies pour cette thèse ont été observées. La Figure 30 montre qu'une partie de la coupe GO (220-375°C) est convertie principalement en Essence (PI-220°C). Le Tableau 9 montre qu'une très faible quantité de gaz est aussi produite. Ces résultats seront à prendre en compte lors de l'étude sur les familles présentée dans le chapitre 4.



**Figure 30. Evolution des coupes de distillation du LCO à Haute Sévérité (T=420°C, t<sub>r</sub>=2h).**

#### 2.3.3.3.2 Solubilisation de la famille Asphalte C7 dans le LCO sélectionné

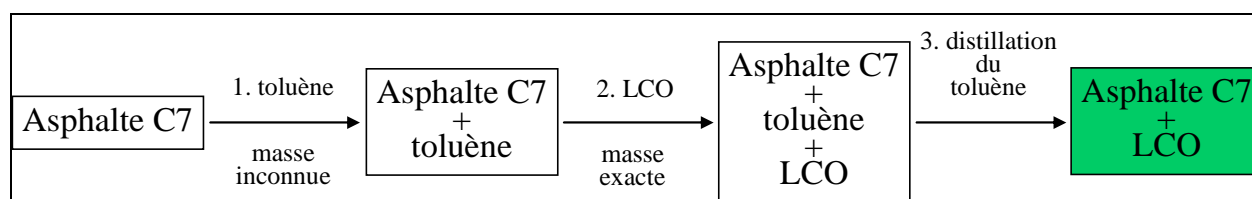
Après avoir confirmé la très faible réactivité du LCO en hydroconversion, l'objectif est ensuite d'utiliser ce LCO pour solubiliser l'Asphalte C7.



L'Asphalte C7 est un produit qui peut subir des transformations chimiques sous certaines conditions, en particulier s'il est soumis à une température trop élevée. Il n'est donc pas possible de le chauffer à une température supérieure à 120-130°C. D'autre part, il se présente à l'état solide. Il a donc été réduit sous forme de poudre pour faciliter sa solubilisation. Dans un premier temps, la solubilisation de l'Asphalte C7 directement dans le LCO a été tentée. Cependant, des difficultés importantes d'homogénéisation de la poudre avec le LCO ont été rencontrées. Par conséquent, une étape intermédiaire utilisant du toluène a été insérée afin de faciliter l'obtention du mélange. En effet, les asphaltènes, qui composent majoritairement la famille Asphalte C7, sont par définition solubles dans le toluène. Le protocole développé pour obtenir le mélange souhaité, illustré Figure 31, est le suivant :

- Solubilisation d'une quantité connue exactement d'Asphalte C7 (300,0g pour cette étude) par ajouts successifs dans une quantité de toluène suffisamment importante pour ne pas saturer le mélange. La quantité de toluène n'est pas connue exactement car il est ensuite séparé par évaporation (plus de 4000,0g pour cette étude). Entre chaque ajout, le mélange est agité jusqu'à la solubilisation complète de la famille additionnée.
- Mélange de la quantité exacte voulue de LCO (200,4g pour cette étude) avec le mélange précédent à température ambiante et obtention d'un mélange homogène complexe Asphalte C7+toluène+LCO.
- Séparation du toluène. Etant donné les quantités mises en jeu, le toluène a été séparé par distillation à 110°C environ sur une colonne de distillation pour simplifier la séparation. L'intérêt d'utiliser le toluène comme produit intermédiaire est lié à sa température d'ébullition. En effet, la différence entre le point d'ébullition du toluène (110,6°C) et le point initial d'ébullition du LCO (233,9°C) est suffisamment importante pour éviter l'effet d'entraînement d'une fraction de LCO avec le toluène. Toutefois, la fin de la distillation doit être maîtrisée pour éviter un emballement de la colonne de distillation. A la fin de la séparation, la quantité de toluène dans le mélange est de 0,9% pds.

Le mélange homogène Asphalte C7+LCO souhaité a donc été obtenu, avec des proportions massiques respectives 60/40.



**Figure 31. Protocole d'obtention du mélange Asphalte C7+LCO.**

Remarque : le mélange Asphalte C7+toluène n'a pas pu être utilisé directement comme charge car la volatilité du toluène est beaucoup trop importante. La réactivité du toluène dans les conditions d'hydroconversion induirait alors une augmentation de pression beaucoup trop élevée.

#### 2.3.3.4 Tests de réactivité

Afin de bâtir un modèle de compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu en hydroconversion, un plan d'expérimentations séparé en deux étapes a été défini.

##### 2.3.3.4.1 Etude de la réactivité des résidus

Dans cette partie, afin de respecter les conditions exposées précédemment (quantité minimale de charge pour effectuer les analyses et ciel gazeux suffisamment important pour être en excès d'hydrogène), une masse de charge de 50g a été introduite pour chaque test.

D'autre part, l'étude bibliographique a révélé que la quantité de catalyseur influe très peu sur les réactions de craquage (Mosio-Mosiewski et Morawski, 2005). Les auteurs ont en particulier observé ces résultats pour une variation de concentration en catalyseur comprise entre 1 et 10%pds. Etant limités par la quantité de catalyseur équilibré récupérée sur l'unité pilote en continu, la limite inférieure de concentration a été visée. Par conséquent, une masse initiale de catalyseur de référence ( $c_r$ ) de 0,45g a été choisie.

L'étude bibliographique a également montré la faible influence de la pression d'hydrogène sur la réactivité des résidus (Mosio-Mosiewski et Morawski, 2005). Une pression initiale d'hydrogène proche de la pression du réseau disponible, soit 150bar, a donc été appliquée. Comme cela a été écrit dans le paragraphe 2.3.2, la quantité d'hydrogène en fin de test reste en large excès.

Cependant, les effets de la concentration en catalyseur et de la pression n'ont pas pu être étudiés faute de temps. Il sera intéressant de compléter cette étude en étudiant l'effet de ces deux variables opératoires. Cette étude s'est déclinée en trois étapes.

- Dans un premier temps, des tests ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires sur 3 RSV sélectionnés : Athabasca, Oural et Duri. Le choix des RSV est détaillé dans le chapitre 3. L'objectif est de quantifier avec le réacteur autoclave la différence de réactivité entre résidus d'origine géochimique différente. Deux niveaux de conversion ont été atteints en effectuant les essais à deux températures différentes : 395 et 410°C. Le temps de réaction appliqué est resté identique : 2h.
- Ensuite une étude détaillée de la réactivité du RSV Athabasca a été réalisée. Différents niveaux de conversion ont été obtenus en faisant varier la température de réaction entre 395 et 420°C et le temps de réaction de 1 à 3h. L'objectif est de récolter un maximum d'informations sur une même charge pour pouvoir étudier les variations de la conversion et des rendements en produits en fonction de la température et du temps de séjour, les deux principales variables affectant la conversion. Les raisons du choix de la charge RSV Athabasca sur laquelle l'étude a été effectuée sont exposées dans le chapitre 3. Des essais supplémentaires ont été conduits à 395°C sans catalyseur afin d'étudier l'impact du catalyseur d'hydroconversion sur la conversion et la structure de rendement et pour évaluer les performances en craquage thermique. Ces essais ont été menés à basse température pour éviter les problèmes de stabilité des effluents liquides et la formation de coke. Un essai supplémentaire a été conduit avec le catalyseur de référence resulfuré ( $c_s$ ) afin d'étudier les différences entre les deux catalyseurs sur la conversion et la structure de rendement. Les évolutions de la structure de rendement, de la consommation d'hydrogène et de l'hydrodésulfuration ont été observées.

- Enfin une étude comparative multi résidus a été menée pour évaluer les différences de performances globales entre résidus de composition différente. Cette étude reprend les tests effectués sur les différents résidus. Les performances comparées concernent la structure de rendement en coupes pétrolières, la consommation d'hydrogène et l'hydrodésulfuration (HDS).

Les conditions opératoires mises en œuvre pour l'étude de la réactivité des résidus sont regroupées dans le Tableau 10. Les résultats de ces expérimentations sont présentés dans le chapitre 3.

**Tableau 10. Conditions opératoires mises en oeuvre pour l'étude de la réactivité des résidus.**

RSV	Température (°C)	Temps de réaction (h)	Pression initiale (bar)	Masse de charge (g)	Masse de catalyseur (g)	Type de cata	
1	Athabasca	395	2	150	50,0	0,45	c <sub>r</sub>
	Athabasca	405	2	150	50,0	0,45	c <sub>r</sub>
	Athabasca	410	2	150	50,0	0,45	c <sub>r</sub>
	Athabasca	410	2	150	50,0	0,45	c <sub>r</sub>
	Athabasca	420	2	150	50,0	0,45	c <sub>r</sub>
	Oural	395	2	150	50,0	0,45	c <sub>r</sub>
	Oural	410	2	150	50,0	0,45	c <sub>r</sub>
	Duri	395	2	150	50,0	0,45	c <sub>r</sub>
	Duri	410	2	150	50,0	0,45	c <sub>r</sub>
2	Athabasca	395	2	150	50,0	0,45	sans cata
	Athabasca	395	2	150	50,0	0,45	sans cata
	Athabasca	410	2	150	50,0	0,45	c <sub>s</sub>
	Athabasca	410	1	150	50,0	0,45	c <sub>r</sub>
	Athabasca	410	3	150	50,0	0,45	c <sub>r</sub>

#### 2.3.3.4.2 Etude de réactivité des familles issues du résidu.

La seconde étape de la thèse concerne l'étude de la réactivité des familles obtenues par fractionnement du résidu Athabasca à l'échelle préparative. L'objectif est d'étudier la réactivité de charges simplifiées en termes de composition chimique. Cette partie de l'étude a été réalisée à deux niveaux de sévérité, détaillés dans la suite de ce paragraphe, et dont le choix s'est basé sur les tests réalisés sur les résidus.

La sélection de la charge sur laquelle a été menée cette étude est expliquée dans le chapitre 3. Les quatre familles obtenues par l'extraction liquide-liquide de cette charge (Asphalte C7, DAO C7, Résines C3 et DARO C3) ont été utilisées, et leur réactivité étudiée.

- Le premier niveau de sévérité, appelé Basse Sévérité (BS), est obtenu avec une température de 395°C et un temps de réaction de 2h. La pression initiale d'hydrogène appliquée (150bar) et le catalyseur utilisé (c<sub>r</sub>) sont les mêmes que pour la première étape de la thèse. Les masses de charge (50g) et de catalyseur (0,45g) sont aussi identiques à celles utilisées pour l'étude sur résidus. Les niveaux de conversion, les structures de rendement en coupes et les consommations d'hydrogène ont été comparés. Deux essais supplémentaires ont été conduits sur la famille DARO C3 à 410°C et 2h et 4h de temps de réaction afin d'étudier la cinétique de conversion d'une famille "simplifiée" et de la comparer à celle du RSV global.

- La seconde sévérité, appelée Moyenne Sévérité (MS), est obtenue avec une température de 410°C et un temps de réaction de 2h. La pression initiale d'hydrogène appliquée (150bar) et le catalyseur utilisé ( $c_r$ ) sont les mêmes que pour la première étape de la thèse. Dans ce cas cependant, les tests ont été réalisés avec 100g de charge afin d'avoir suffisamment d'effluent pour effectuer des analyses supplémentaires. En effet, le second objectif de la thèse consiste en l'étude des mécanismes de réaction mis en jeu en hydroconversion. Pour cela, il est nécessaire d'effectuer des analyses structurales approfondies qui requièrent des quantités de produit plus importantes. Le détail des analyses réalisées est consigné dans le paragraphe 2.3.4. Afin de respecter le temps de contact de la charge avec le catalyseur dans les conditions de réaction, la masse de catalyseur a aussi été doublée, soit 0,90g. De la même façon, les niveaux de conversion, les structures de rendement en coupes et les consommations d'hydrogène ont été comparés.<sup>1</sup>

D'autre part, les effets de mélange ont été étudiés aux deux sévérités, par comparaison des conversions des familles "mères" seules (RSV Athabasca et DAO C7) à celles des familles "mères" obtenues par recombinaison des familles "filles" (Asphalte C7 + DAO C7 et Résines C3 + DARO C3 respectivement) grâce aux rendements du fractionnement à l'échelle préparative.

Les conditions opératoires mises en œuvre pour l'étude de la réactivité des familles sont regroupées dans le Tableau 11. Les résultats de ces expérimentations sont présentés dans le chapitre 4.

**Tableau 11. Conditions opératoires mises en œuvre pour l'étude de la réactivité des familles SARA issues du résidu.**

	Charge	Température (°C)	Temps de réaction (h)	Pression initiale (bar)	Masse de charge (g)	Masse de catalyseur (g)	Type de cata
1	Athabasca	395	2	150	50,0	0,45	$c_r$
	Asphalte C7 + LCO	395	2	150	50,0	0,45	$c_r$
	DAO C7	395	2	150	50,0	0,45	$c_r$
	Résines C3	395	2	150	50,0	0,45	$c_r$
	DARO C3	395	2	150	50,0	0,45	$c_r$
	DARO C3	410	2	150	50,0	0,45	$c_r$
	DARO C3	410	4	150	50,0	0,45	$c_r$
	2	Athabasca	410	2	150	100,0	0,90
Asphalte C7 + LCO		410	2	150	100,0	0,90	$c_r$
DAO C7		410	2	150	100,0	0,90	$c_r$
Résines C3		410	2	150	100,0	0,90	$c_r$
DARO C3		410	2	150	100,0	0,90	$c_r$
DARO C3		410	2	150	100,0	0,90	$c_r$

<sup>1</sup> Il est nécessaire de préciser qu'aucun résultat sur la famille Asphalte C7 à Moyenne Sévérité n'a été obtenu suite à des problèmes opérationnels sur l'unité.

### 2.3.4 Caractérisation analytique

Des programmes analytiques différents ont été établis en fonction des tests réalisés, en particulier basés sur la quantité de charge initiale. Les objectifs globaux sont identiques quel que soit le type d'essai : étude de la conversion du résidu, de la structure de rendement et détermination des performances globales. Par contre, des objectifs supplémentaires pour certains essais ont été définis. Ils nécessitent donc des traitements différents de l'effluent liquide en sortie de réacteur.

Trois types de tests ont été décrits dans le paragraphe précédent :

- les tests réalisés sur les résidus globaux, utilisant 50g de charge initiale.
- les tests réalisés sur les familles à Basse Sévérité, utilisant également 50g de charge initiale.
- les tests réalisés sur les familles à Moyenne Sévérité, utilisant 100g de charge initiale.

Par conséquent, **deux protocoles à opérer sur l'effluent liquide** en sortie de réacteur ont été définis, selon la quantité de charge initialement mise en jeu : 50g ou 100g. Ils sont définis Figure 32 et détaillés dans les paragraphes suivants.

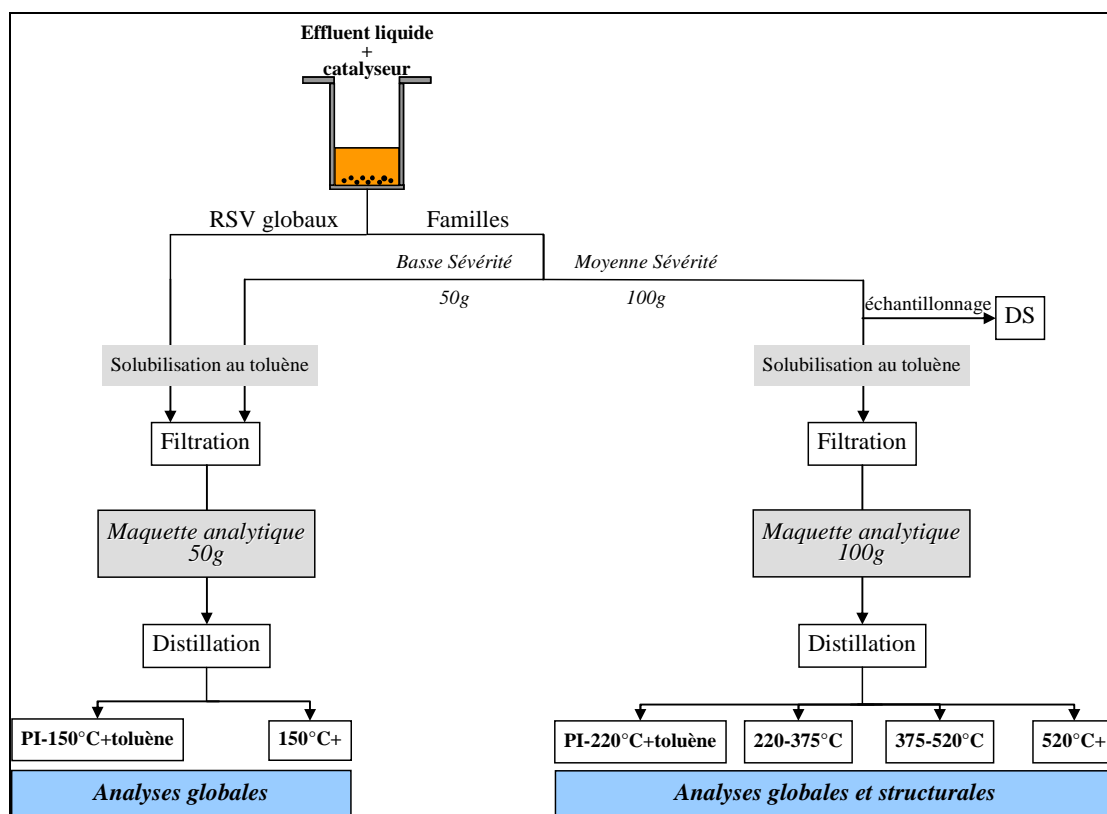


Figure 32. Schéma global du protocole adopté sur l'effluent liquide en sortie de réacteur, en fonction du type de test.

Avant de détailler les deux protocoles dans les paragraphes suivants, il est important de préciser que la structure de rendement est une donnée indispensable en raffinage. Elle est ob-

tenue à partir de la distillation simulée qui est une analyse précise et fiable. Elle est réalisée par chromatographie en phase gazeuse et donne l'évolution de la quantité de produit en fonction de la température d'ébullition. Les coupes importantes pour le raffineur sont l'essence (ESS), le kérosène, le gazole (GO), le distillat sous vide (DSV) et le résidu sous vide (RSV). Afin de limiter le nombre de coupes et ainsi de maximiser la quantité de produit de chaque coupe, la coupe kérosène a été répartie dans les coupes essence et gazole. Les coupes liquides souhaitées sont donc : ESS (PI-220°C), GO (220-375°C), DSV (375-520°C) et RSV (520°C<sup>+</sup>).

D'autre part, les effluents gazeux ont également été analysés, à partir du système de collecte des gaz mis en place et validé pendant cette thèse. Les résultats détaillés des analyses des effluents gazeux sont présentés en Annexe D.

#### 2.3.4.1 Caractérisation analytique de l'effluent liquide pour les tests utilisant 50g de charge

Ce paragraphe concerne les essais réalisés sur 50g de charge, qu'ils soient effectués sur RSV global ou sur les familles à Basse Sévérité.

Le Tableau 12 présente les analyses effectuées sur l'effluent liquide après solubilisation au toluène en sortie de réacteur puis filtration.

**Tableau 12. Analyses réalisées sur les effluents pour les essais opérés avec 50g.**

Analyses	Effluents liquides	
	Distillation	
	x	
	PI-150°C + toluène	150°C <sup>+</sup>
densité à 15°C	x	x
C (%pds)		x
H (%pds)		x
S (%pds)	x	x
Ni (%pds)		x
V (%pds)		x
As C7 (%pds)		x
CCR (%pds)		x
Distillation Simulée	x	x

Les tests réalisés avec 50g de charge ne permettent pas une distillation physique car il n'y aurait pas suffisamment de produit pour ensuite effectuer des analyses sur chaque coupe. C'est pourquoi une analyse globale sur l'effluent liquide est souhaitée. Toutefois, les produits les plus légers et le toluène en particulier gênent la réalisation de certaines analyses (détermination des asphaltènes C7, du Carbone Conradson ou encore des métaux). Par conséquent la première étape effectuée sur l'effluent liquide global est une distillation physique, uniquement en deux coupes, de manière à séparer les produits les plus légers, incluant le toluène.

La distillation physique a été réalisée à 150°C pour d'une part maximiser la quantité de produit dans la coupe supérieure (150°C<sup>+</sup>) et d'autre part pour pouvoir comparer nos résultats avec ceux obtenus sur l'unité pilote en continu de l'IFP.

Pour la détermination des performances, les analyses pétrolières suivantes ont été effectuées :

- La densité à 15°C, sur les deux coupes de distillation.
- La DS
  - Sur la coupe PI-150°C+toluène, elle permet de déterminer la quantité exacte de toluène et ainsi de boucler le bilan matière et elle fournit des informations chimiques détaillées sur la coupe PI-150°C, en particulier la répartition en *n*-paraffines, isoparaffines, oléfines, naphènes et aromatiques (PIONA).
  - Sur la coupe 150°C<sup>+</sup>, elle fournit les rendements en coupes 150-220°C, 220-375°C, 375-520°C et 520°C<sup>+</sup> et permet de calculer la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup>.

Le rendement total en coupe PI-220°C est obtenu en combinant le rendement en PI-150°C et celui en 150-220°C déterminés par les DS des deux coupes.

- L'analyse élémentaire
  - Sur la coupe PI-150°C+toluène, seule la teneur en soufre est déterminée.
  - Sur la coupe 150°C<sup>+</sup>, les teneurs en C, H, S et en métaux V et Ni sont mesurées.
- Les teneurs en asphaltènes C7 et en Carbone Conradson sont aussi déterminées sur la coupe 150°C<sup>+</sup>.

#### 2.3.4.2 Caractérisation analytique de l'effluent liquide pour les tests utilisant 100g de charge

Ce paragraphe concerne les essais réalisés sur 100g de charge, effectués sur les familles à Moyenne Sévérité.

Le Tableau 13 présente les analyses effectuées sur l'effluent liquide. En sortie de réacteur, un échantillon est d'abord prélevé pour effectuer une DS et ainsi déterminer la structure de rendement et la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup> (voir Figure 32).

Ensuite, le reste de l'effluent liquide est, comme après un test sur 50g de charge, solubilisé dans le toluène puis filtré. Toutefois, l'objectif de cette série de tests sur 100g de charge est d'améliorer nos connaissances sur les mécanismes réactionnels de conversion d'un résidu. C'est pourquoi à la différence des tests sur 50g, l'effluent liquide est, après filtration, séparé par une distillation physique selon les coupes sélectionnées précédemment (PI-220°C+toluène, 220-375°C, 375-520°C et 520°C<sup>+</sup>). Puis des analyses structurales ont été réalisées sur chaque coupe de distillation.

Les analyses réalisées sont détaillées dans la suite de ce paragraphe :

- La densité à 15°C, mesurée pour chacune des coupes de distillation.
- La DS
  - Sur la coupe PI-220°C+toluène, elle permet de déterminer la quantité exacte de toluène et ainsi de boucler le bilan matière et elle fournit des informations chimiques détaillées sur la coupe PI-220°C, en particulier sa répartition PIONA.

- La spectrométrie de masse (SM)
  - Sur la coupe 220-375°C, elle apporte des informations sur les structures chimiques qui la composent, en particulier la répartition en paraffines, naphthènes, mono-aromatiques, di-aromatiques, tri-aromatiques et en composés soufrés principalement.
  - Sur la coupe 375-520°C, elle offre aussi la possibilité de la distribuer en paraffines, naphthènes, mono, di, tri, tétra, penta et hexa-aromatiques et en soufrés.
- La distribution SAR réalisée sur la coupe 375-520°C permet surtout de récolter les fractions saturés, aromatiques et résines pour en effectuer l'analyse élémentaire (C, H, N, O et S).
- La distribution SARA effectuée sur la coupe 520°C<sup>+</sup> permet
  - d'une part de mesurer l'évolution de la répartition SARA de la coupe entre la charge initiale et après conversion.
  - d'autre part de récolter les fractions saturés, aromatiques, résines et asphaltènes pour en effectuer l'analyse élémentaire (C, H, N, O et S).
- Les teneurs en S et en métaux V et Ni sont aussi déterminées sur la coupe 520°C<sup>+</sup>.
- Les concentrations en asphaltènes C7 et en Carbone Conradson sont déterminées sur la coupe 520°C<sup>+</sup>.

**Tableau 13. Analyses réalisées sur les effluents pour les essais opérés avec 100g.**

Analyses	Effluents liquides						
	PI-220°C + toluène		220- 375°C	375-520°C			520°C <sup>+</sup>
Distillation Simulée	x						
Distillation	x						
densité à 15°C	x	x		x			x
S (%pds)	x	x		x			x
Ni (%pds)							x
V (%pds)							x
As C7 (%pds)							x
CCR (%pds)							x
Distillation Simulée	x	x		x			
Spectrométrie de Masse			x	x			
Distribution SAR				x			
Distribution SARA							x
				Sat	Aro	Rés	As
C (%pds)				x	x	x	x
H (%pds)				x	x	x	x
N (%pds)				x	x	x	x
O (%pds)				x	x	x	x
S (%pds)				x	x	x	x



## 2.4 Conclusions

L'étude de l'hydroconversion sur des quantités de charge limitées (50-100g) a nécessité la mise en place d'une expérimentation dédiée.

- Un protocole spécifique de fractionnement des résidus par polarité a été défini. Ce protocole met en œuvre deux extractions liquide-liquide successives avec deux solvants différents.
- L'autoclave batch dédié à l'étude de la réactivité des charges a été mis au point. En particulier La mise en œuvre de l'hydroconversion en batch est satisfaisante, en particulier grâce à l'optimisation réalisée :
  - un système d'analyse des gaz a été mis en place en sortie du réacteur,
  - le catalyseur approprié a été choisi et conditionné (lavage, broyage et aucune re-sulfuration nécessaire),
  - et la réactivité du LCO en hydroconversion a été étudiée afin de la prendre en considération lors de l'étude la réactivité de la charge Asphalte C7.
- Un plan d'expérimentations a été établi pour mener l'étude.
  - La réactivité du RSV global sera étudiée en détail. Les sévérités seront variées en modifiant uniquement soit la température (entre 395 et 420°C), soit le temps de réaction (entre 1 et 4h).
  - La réactivité des familles issues du fractionnement du RSV global à l'échelle préparative sera étudiée à deux niveaux de sévérité : Basse Sévérité (T=395°C / t<sub>r</sub>=2h) et Moyenne Sévérité (T=410°C / t<sub>r</sub>=2h).
- Enfin, une stratégie analytique a été définie. Elle doit permettre de répondre aux objectifs de la thèse en effectuant des analyses chimiques et structurales.



### 3 Étude de réactivité des résidus

Le détail de l'expérimentation mise en œuvre durant ces travaux a été présenté dans le chapitre précédent. La caractérisation détaillée des résidus complexes requiert l'utilisation d'une grande variété de techniques analytiques. L'outil expérimental utilisé dans ce travail a ensuite été développé et validé de manière à être opérationnel pour l'étude expérimentale réalisée. Enfin, la stratégie analytique a été définie dans le but de caractériser les effluents de conversion.

La stratégie expérimentale envisagée vise à étudier dans un premier temps la conversion de plusieurs résidus pétroliers en s'attardant sur une charge dont les caractéristiques sont particulièrement adaptées à l'hydroconversion en lit bouillonnant. Ces résultats sont présentés dans ce chapitre. La deuxième étape consiste à étudier la réactivité en conversion de différentes familles obtenues par extraction liquide-liquide d'un résidu. Les résultats seront présentés dans le chapitre suivant.

Quatre résidus d'origine différente ont d'abord été caractérisés en détail. La distribution SARA (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes) varie de manière significative entre les bruts mais les analyses des fractions SAR de chacun des résidus présentent des similitudes importantes (RMN<sup>13</sup>C et masse moléculaire) entre elles. Par conséquent, ces résultats suggèrent que la distribution SARA d'un résidu pourrait expliquer les différences de réactivités observées en hydroconversion.

La réactivité du résidu Athabasca a été étudiée dans des conditions d'hydroconversion en lit bouillonnant dans le réacteur autoclave. Les sévérités du procédé ont été obtenues en faisant varier la température entre 395 et 420°C et le temps de contact entre 1 et 3h. Des effets de catalyseur ont aussi été étudiés. L'ensemble des performances globales a été déterminée (Conversion du résidu, structure de rendement en coupes pétrolières, consommation d'hydrogène et hydrodésulfuration).

La réactivité des autres résidus caractérisés initialement a aussi été étudiée afin de comparer les différentes réactivités entre elles ainsi que les performances globales.

#### 3.1 Étude analytique détaillée et choix du Résidu Sous Vide

Une analyse détaillée de quatre résidus sous vide d'origine géochimique différente a été effectuée. Les RSV sélectionnés sont Athabasca (Canada, type II), Oural (Russie, type II), Duri (Indonésie, type I) et Arabian Light (AL, Moyen Orient, type II).

Un fractionnement SARA à l'échelle laboratoire a ensuite été effectué et la même série d'analyses détaillées a été réalisée sur chacune des fractions obtenues (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes).

La composition de chacun des résidus a été également étudiée en détail sur la base des méthodes d'analyses disponibles. Un RSV a ensuite été sélectionné et a servi de charge de référence dans cette étude afin de relier la structure du résidu à sa réactivité en conversion. Les autres RSV, de composition différente, ont ensuite été utilisés pour tester si les résultats obtenus sur le résidu de référence pouvaient s'appliquer aux autres résidus.

### 3.1.1 Analyse structurale des RSV

Le Tableau 14 présente les analyses pétrolières et structurales détaillées des RSV sélectionnés.

Les résultats montrent une grande disparité entre les charges sélectionnées en termes de composition chimique. Pour comparer ces résidus, il est nécessaire de comparer des charges avec des points de coupe proches. Les points initiaux d'ébullition (PI) de chaque résidu sont assez proches (ils sont compris entre 358 et 430°C) même si le Duri semble présenter une courbe de distillation légèrement décalée vers le haut par rapport aux autres charges. Ces points initiaux dépendent de la distillation préparative effectuée. Il est à noter que seules les débuts des courbes de distillation sont connues, ceci étant dû aux limitations techniques.

**Tableau 14. Analyses pétrolières et structurales détaillées des quatre RSV sélectionnés.**

Charge	Athabasca S7056	Oural S4486	Duri S5013	Arabian Light S5840
<b>Analyses pétrolières</b>				
Densité 15/4	1,044	1,003	0,964	1,022
Température viscosité 1 (°C)	100	100	100	100
Viscosité 1 (cSt)	14563	540	396	964
Température viscosité 2 (°C)	125	150	125	125
Viscosité 2 (cSt)	1920	56	137	250
Soufre (%pds)	5,74	2,72	0,58	4,22
Azote (ppm)	6 275	5 800	5 934	4 011
Ni+V (ppm)	431	220	76	125
Teneur en carbone (%pds)	82,68	85,00	86,24	84,22
Teneur en hydrogène (%pds)	9,86	10,60	11,39	10,34
H/C	1,43	1,50	1,58	1,47
<b>SARA</b>				
Saturés (%pds)	6,8	11,7	21,0	11,6
Aromatiques (%pds)	31,2	46,1	28,6	48,6
Résines (%pds)	47,9	37,6	44,7	32,1
Asphaltènes (%pds)	14,1	4,6	5,7	7,7
DS D2887 point initial (°C)	358	384	430	406
DS D2887 5% (°C)	474	496	540	505
DS D2887 30% (°C)	577	574	613	577
<b>Masse moléculaire (SEC)</b>				
M <sub>w</sub> (g.mol <sup>-1</sup> en équivalent polystyrène PS)	5778	2689	4931	2966

Le résidu Athabasca présente des caractéristiques chimiques et pétrolières qui le rendent particulièrement difficile à manipuler. Il possède en effet une densité, une viscosité et des teneurs en hétéro-éléments très élevées. La viscosité joue un rôle important dans la mise en oeuvre du procédé, qui sera d'autant plus difficile que la viscosité du résidu sera élevée (nécessité de préchauffer à des températures plus élevées). La densité du Duri est inférieure à 1, ce qui est particulièrement faible pour un RSV (les densités des autres RSV présentés sont en effet toutes supérieures à 1). Ce résidu est d'autre part relativement peu chargé en impuretés par rapport aux autres charges, surtout en ce qui concerne le soufre et les métaux (0,58%pds et 76ppm respectivement). La quantité de métaux dans la charge joue sur le renouvellement du catalyseur lors de l'hydroconversion (plus la teneur en métaux de la charge est élevée, plus

vite le catalyseur sera désactivé, plus il devra être renouvelé rapidement) et les teneurs en soufre ont globalement une influence sur la qualité des produits obtenus.

La teneur en hydrogène d'un résidu est importante car c'est un indicateur de l'aromaticité de la charge. Le résidu Athabasca a une teneur particulièrement faible (9,86% pds), ce qui suggère une aromaticité plus élevée que pour les autres résidus et limite probablement sa capacité de craquage. L'hydrogénation est alors requise pour éviter un risque de polycondensation qui se produit en craquage thermique pour former du coke et des composés polyaromatiques plus nombreux qui sont difficiles à convertir en hydroconversion. A contrario, le Duri a une teneur en hydrogène très élevée (11,39% pds), ce qui suggère une structure beaucoup plus paraffinique.

La composition SARA est différente pour chaque charge, avec notamment une forte teneur en composés polaires pour l'Athabasca (respectivement 14,1 et 47,9% pds d'asphaltènes et de résines). Ce résultat est d'ailleurs cohérent avec sa faible teneur en hydrogène. Le Duri possède une forte teneur en saturés (21,0% pds) et une teneur en aromatiques relativement faible (28,6% pds). A noter que les pertes SARA ont été attribuées aux résines comme cela a déjà été expliqué dans le chapitre 1.

La structure des charges globales a été étudiée à partir de la chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Rappelons que les masses moléculaires observées sont les masses moléculaires moyennes, calculées au premier moment et en équivalent polystyrène. Ce ne sont donc pas des masses moléculaires vraies et ne sont donc comparables que qualitativement.

Les résultats montrent que la masse moléculaire moyenne de l'Athabasca  $M_w$  (5778  $g \cdot mol^{-1}$ ) est la plus élevée. Le profil SEC, présenté Figure 33, montre une distribution en masses très large qui s'étend d'environ 200 à 20000  $g \cdot mol^{-1}$ . Le résidu Duri s'étend sur une gamme de masses très proche de celle de l'Athabasca, mais son profil est différent puisqu'il est décalé vers les hautes masses. Toutefois, sa masse moléculaire moyenne est inférieure à celle de l'Athabasca (4931  $g \cdot mol^{-1}$ ). Les résidus Oural et Arabian Light ont des profils similaires entre eux et des masses moléculaires moyennes  $M_w$  très proches, respectivement de 2689  $g \cdot mol^{-1}$  et 2966  $g \cdot mol^{-1}$ .

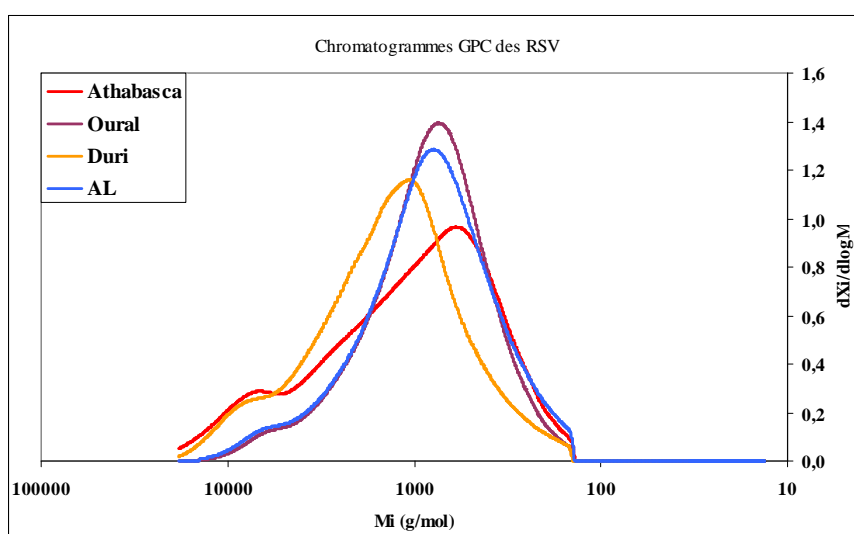


Figure 33. Chromatogrammes SEC des quatre RSV sélectionnés.

Ces résultats obtenus sur les résidus globaux montrent des différences de composition chimique significatives. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) a aussi montré, en relatif, des différences significatives de distributions des masses moléculaires.

Les caractéristiques chimiques et structurales de chacune des fractions SARA des RSV sont présentées dans la suite du paragraphe. Ces analyses ont été effectuées par RMN<sup>13</sup>C, Analyse Élémentaire (AE) et SEC.

La Figure 34 définit les types de carbone déterminés par RMN<sup>13</sup>C. Les carbones aromatiques quaternaires ( $C_q$ ) sont égaux à la somme des carbones aromatiques condensés ( $C_{qcond}$ ) et substitués ( $C_{qsub}$ ). Toutes les valeurs de RMN présentées dans les Tableaux 2, 3, 4 et 5 sont normalisées : la somme des teneurs en carbone aromatique ( $C_{aro}$ ) et en carbone aliphatique ( $C_{ali}$ ) est égale à 100% de la teneur en carbone totale; la somme des teneurs en CH aromatique et en  $C_q$  aromatique est égale à 100% de la teneur en  $C_{aro}$ ; la somme des teneurs en CH<sub>3</sub> aliphatique, CH<sub>2</sub> aliphatique et CH aliphatique est égale à 100% pds de la teneur en  $C_{ali}$  et la somme des teneurs en  $C_{qsub}$  aromatique et  $C_{qcond}$  aromatique est égale à 100% de la teneur en  $C_q$  aromatique totale.

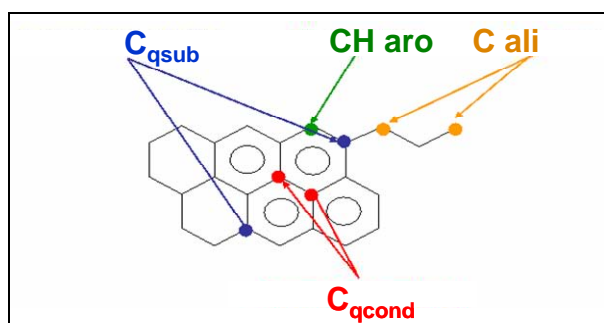


Figure 34. Représentation des types de carbone observés par RMN<sup>13</sup>C.

### 3.1.2 Analyse structurale des asphaltènes des RSV

Le Tableau 15 présente les analyses effectuées sur les asphaltènes des quatre RSV. La Figure 35 montre les chromatogrammes SEC des asphaltènes (obtenus par micro-désasphaltage). Globalement, la même tendance est observée avec les résultats obtenus sur les résidus globaux. Quelques différences significatives sont observées entre les asphaltènes des quatre RSV.

La masse moléculaire  $M_w$  des asphaltènes d'Athabasca est largement plus élevée que les autres masses :  $14700\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  environ par rapport à  $6000$  à  $8000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les asphaltènes des autres résidus. L'allure de la distribution des masses moléculaires pour les quatre échantillons est la même : elle est de type bimodal, ce qui est typique de la distribution des asphaltènes entre l'état associé (à hautes masses moléculaires) et l'état relativement moins associé (à plus faibles masses moléculaires) des agrégats d'asphaltènes.

Les résultats montrent que les asphaltènes de l'Arabian Light (AL) possèdent une forte teneur en carbone aromatique (56,8%pds). Pour les asphaltènes des autres charges, les rapports entre les deux types de carbone (carbone aromatique  $C_{aro}$  et carbone aliphatique  $C_{ali}$ ) sont très équilibrés puisque les teneurs en carbone aromatique sont comprises entre 50,0 et 52,0%pds. Par contre, les répartitions entre les CH et les  $C_q$  des asphaltènes de l'Oural sont

différentes des autres, leur teneur en  $C_q$  étant plus faible que les asphaltènes des autres charges (71,9% pds par rapport à environ 80,0% pds pour les autres RSV).

**Tableau 15. Analyses SEC, Analyse Élémentaire et RMN<sup>13</sup>C des asphaltènes issus des RSV.**

Asphaltènes	Athabasca	Oural	Duri	AL	Incertitude
Masse moléculaire (SEC)					
$M_w$ (g.mol <sup>-1</sup> en éq. PS)	14738	6226	7855	6475	
Analyse Élémentaire					
C (%pds)	80,55	84,82	87,16	82,78	
H (%pds)	7,67	7,50	8,01	7,22	
N (%pds)	1,31	1,37	1,40	1,16	
O (%pds)	1,44	1,58	1,37	0,80	
S (%pds)	8,39	3,11	1,11	6,84	
Ni (ppm)	388	336	371	202	
V (ppm)	1110	1006	89	628	
H/C	1,14	1,06	1,10	1,05	
RMN <sup>13</sup> C					
$C_{aro}$ total (%pds)	50,2	51,9	50,1	56,8	2,0
CH (%pds)	20,7	28,1	20,8	19,5	2,8
$C_q$ (%pds)	79,3	71,9	79,2	80,5	2,0
$C_{qsub}$ (%pds)	48,7	43,2	44,3	43,3	2,0
$C_{qcond}$ (%pds)	51,3	56,8	55,7	56,7	2,0
$C_{ali}$ total (%pds)	49,8	48,1	49,9	43,2	2,0
CH <sub>3</sub> (%pds)	20,7	21,8	16,2	24,8	2,8
CH <sub>2</sub> (%pds)	65,5	67,2	72,4	65,7	3,4
CH (%pds)	13,8	11,0	11,4	9,5	2,8
CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>	3,2	3,1	4,5	2,7	
CH/CH <sub>3</sub>	0,7	0,5	0,7	0,4	
$I_s$	0,7	0,5	0,6	0,6	
$I_{cp}$	4,6	4,7	5,5	6,0	
$I_{cc}$	7,5	7,7	12,2	16,5	

De légères différences de répartition au sein de la famille des carbones aliphatiques sont observées. Par exemple, les asphaltènes de Duri sont constitués de moins de CH<sub>3</sub> (16,2% pds comparé à des valeurs comprises entre 20,7 et 24,8% pds) et de plus de CH<sub>2</sub> (72,4% pds comparé à des valeurs comprises entre 65,5 et 67,2% pds) par rapport aux asphaltènes des autres résidus. Les rapports CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> et CH/CH<sub>3</sub> ont été calculés sur les carbones aliphatiques. Ces rapports purement empiriques sont toutefois le reflet de la longueur moyenne des chaînes (paraffiniques ou naphthéniques) et du degré de ramification moyen des composés paraffiniques ou naphthéniques respectivement. Ainsi, plus le rapport CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> est élevé, plus les chaînes sont longues et plus le rapport CH/CH<sub>3</sub> est élevé, plus les ramifications sont nombreuses. Les asphaltènes de l'Athabasca et de l'Oural sont très proches en termes de longueur de chaîne et de ramification. Les asphaltènes du Duri montrent des chaînes plus légèrement longues et plus ramifiées que les asphaltènes des autres résidus, au contraire des asphaltènes de l'Arabian Light (AL) qui semblent constitués de chaînes aliphatiques légèrement plus courtes et moins ramifiées. Concernant les données sur les carbones aromatiques, il semble que les asphaltènes de l'Oural, dont la teneur en CH aromatiques est plus élevée que pour les asphaltènes des autres résidus, sont probablement moins polycondensés.

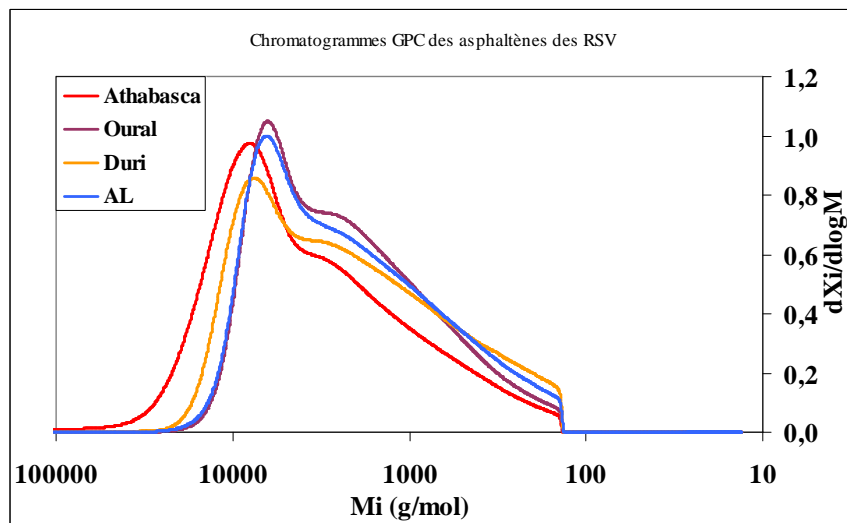


Figure 35. Chromatogrammes SEC des asphaltènes issus des RSV.

Les indices de substitution ( $I_s$ ), de péri-condensation ( $I_{cp}$ ) et de cata-condensation ( $I_{cc}$ ) des asphaltènes des différents RSV ont été calculés. Rappelons que l'indice de substitution représente le rapport entre les carbones aromatiques totaux et substituables de la molécule. Plus cet indice est élevé, plus les carbones aromatiques sont substitués. Les indices de péri-condensation et de cata-condensation représentent l'arrangement des cycles aromatiques (voir le paragraphe 2.1). Les indices de substitution des asphaltènes sont très proches entre eux (compris entre 0,5 et 0,7). C'est aussi le cas des indices de péri-condensation qui sont compris entre 4,6 et 6,0. Toutefois, les indices de cata-condensation des asphaltènes de Duri et d'AL sont très élevés, puisqu'ils atteignent des valeurs de 12,2 et 16,5 respectivement. En considérant que le nombre de noyaux aromatiques est compris dans une moyenne des formes péri et cata-condensées, le nombre de cycles aromatiques dans une entité asphalténique est donc compris entre ces deux valeurs : depuis un nombre de cycles compris entre 5 et 6 pour la forme purement péri-condensée jusqu'à un nombre de cycles compris entre 8 et 17 pour la forme purement cata-condensée.

Enfin, les analyses élémentaires (AE) montrent de grandes différences dans les teneurs en hétéro-éléments des asphaltènes des RSV, en particulier les teneurs en soufre et en métaux. Ces résultats vont dans le même sens que les analyses élémentaires des RSV globaux, avec par exemple les teneurs les plus faibles en carbone et les plus élevées en soufre pour à la fois le résidu Athabasca et les asphaltènes issues du RSV Athabasca.

### 3.1.3 Analyse structurale des résines des RSV

Le Tableau 16 présente les résultats des analyses structurales effectuées sur les résines des RSV sélectionnés. La Figure 36 montre les profils chromatographiques de la distribution des masses dans les résines, obtenus par SEC. Les profils SEC sont relativement proches entre eux. La distribution des masses la plus étroite est obtenue pour les résines de l'Oural. On remarque qu'il existe un faible état d'agrégation des molécules de résines qui présentent toutes un léger épaulement vers les hautes masses. Les masses de premier moment  $M_w$  calculées s'échelonnent entre  $2900\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les résines de l'Oural et  $5600\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les résines de Duri.



La RMN<sup>13</sup>C réalisée sur les résines est présentée dans le Tableau 16. De manière générale, les pourcentages de carbone aromatique sont plus faibles que pour les asphaltènes mais atteignent tout de même des valeurs comprises entre 33,7%pds pour les résines de Duri et 41,0%pds pour les résines de l'AL. Le faible rapport H/C des résines de l'AL confirme le pourcentage de carbone aromatique plus élevé que pour les aromatiques des autres RSV. Les résultats observés par RMN<sup>13</sup>C sur les résines des résidus vont dans le même sens que pour les asphaltènes : les rapports CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> et CH/CH<sub>3</sub> des résines suivent la même tendance que ceux des asphaltènes, ce qui montre une cohérence des structures qui constituent chaque résidu.

**Tableau 16. Analyses SEC, Analyse Élémentaire et RMN<sup>13</sup>C des résines issues des RSV.**

Résines	Athabasca	Oural	Duri	AL	<i>Incertitude</i>
Masse moléculaire (SEC)					
M <sub>w</sub> (g.mol <sup>-1</sup> en éq. PS)	4695	2976	5628	3609	
Analyse Élémentaire					
C (%pds)		84,93	86,09	83,55	
H (%pds)		9,59	10,09	8,69	
N (%pds)		1,18	0,91	0,75	
O (%pds)		1,13	2,06	0,96	
S (%pds)		3,17	0,85	6,05	
Ni (ppm)	141	80	94	37	
V (ppm)	381	293	23	146	
H/C		1,35	1,41	1,25	
RMN <sup>13</sup> C					
C <sub>aro</sub> tot (%pds)	36,9	37,2	33,7	41,0	2,0
CH (%pds)	29,3	33,9	29,7	31,7	2,8
C <sub>q</sub> (%pds)	70,7	66,1	70,3	68,3	2,0
C <sub>qsub</sub> (%pds)	55,6	54,1	48,9	55,4	2,0
C <sub>qcond</sub> (%pds)	44,4	45,9	51,1	44,3	2,0
C <sub>ali</sub> tot (%pds)	63,1	62,8	66,3	59,0	2,0
CH <sub>3</sub> (%pds)	20,5	18,1	13,6	22,2	2,8
CH <sub>2</sub> (%pds)	60,8	65,3	72,8	58,3	3,4
CH (%pds)	18,7	16,6	13,6	19,5	2,8
CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>	3,0	3,6	5,4	2,6	
CH/CH <sub>3</sub>	0,9	0,9	1,0	0,9	
I <sub>s</sub>	0,6	0,5	0,5	0,5	
I <sub>cp</sub>	3,1	2,9	3,7	3,0	
I <sub>cc</sub>	3,5	3,3	4,8	3,3	

Les indices de substitution sont très proches pour les quatre fractions résines. Les indices de péri-condensation et de cata-condensation sont très proches et relativement faibles (compris entre 3 et 6), ce qui confirme le faible état de condensation des structures qui composent les résines. Avec un nombre de cycles aromatiques condensés compris entre 3 et 6, on peut penser que les résines seront principalement concentrées dans la coupe DSV après conversion puisque l'hydroconversion met en œuvre principalement des réactions de craquage des chaînes aliphatiques et fait très peu d'hydrogénation des cycles aromatiques.

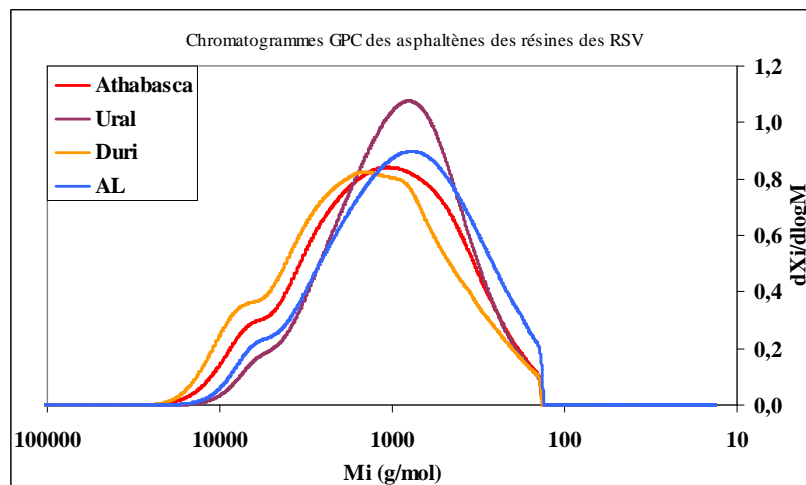


Figure 36. Chromatogrammes SEC des résines issues des RSV.

Les analyses élémentaires des résines vont dans le même sens que les analyses élémentaires des asphaltènes et celles des RSV globaux. Les résines de Duri présentent en particulier des teneurs légèrement plus élevées en carbone (86,09%pds) et en hydrogène (10,09%pds) relativement aux autres charges.

La caractérisation SARA est effectuée de manière à concentrer les métaux uniquement dans les fractions asphaltènes et résines. La quantité de résines récupérée après le fractionnement SAR ne permet pas d'effectuer la mesure de la teneur en métaux dans cette fraction par Fluorescence X. Elle est donc calculée par différence entre les teneurs en métaux dans la charge et dans les asphaltènes.

Quelques différences de composition chimique sont observées entre les résines des RSV étudiés, notamment sur les teneurs en carbone, en soufre et en métaux, mais sont cohérentes avec celles observées sur les RSV globaux. En revanche, très peu de différences structurales significatives sont observées. Seules des tendances liées soit à la longueur des chaînes aliphatiques soit à l'aromaticité des structures sont observées.

### 3.1.4 Analyse structurale des aromatiques des RSV

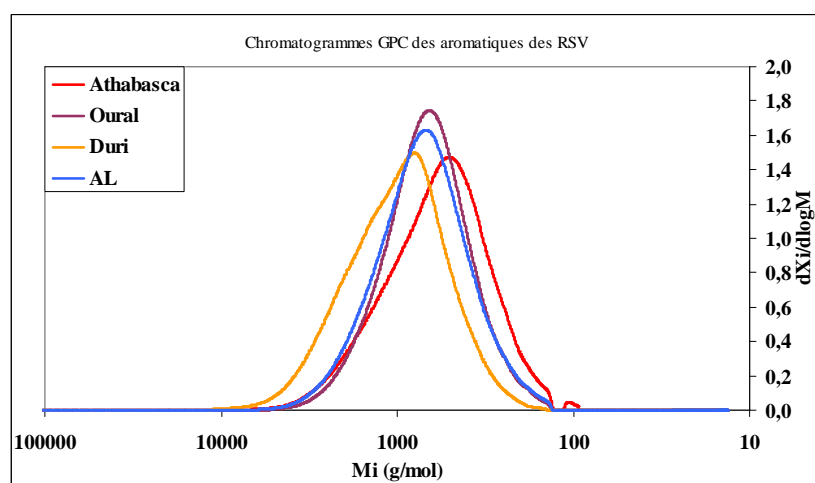
Le Tableau 17 présente les résultats analytiques de la fraction aromatique des RSV. Les masses moléculaires moyennes calculées sont relativement proches, autour de  $1200\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , excepté pour les aromatiques de Duri qui présentent une  $M_w$  supérieure ( $2000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Les profils SEC des aromatiques présentés Figure 37 montrent cette tendance avec notamment la courbe des aromatiques de Duri légèrement décalée vers les hautes masses.

Les analyses élémentaires (non disponibles pour les aromatiques du résidu Athabasca) présentent la même composition chimique que pour les fractions résines et asphaltènes. Les aromatiques de Duri ont les plus fortes teneurs en carbone et en hydrogène, les aromatiques de l'AL ont une forte teneur en soufre de même que les aromatiques de l'Oural.

**Tableau 17. Analyses SEC, Analyse Élémentaire et RMN<sup>13</sup>C des aromatiques issus des RSV.**

aromatiques	Athabasca	Oural	Duri	AL	Incertitude
Masse moléculaire (SEC)					
M <sub>w</sub> (g.mol <sup>-1</sup> en éq. PS)	1269	1135	2040	1271	
Analyse Élémentaire					
C (%pds)		85,02	86,53	84,52	
H (%pds)		11,44	12,19	11,13	
N (%pds)		0,16	0,00	0,00	
O (%pds)		0,62	0,49	0,57	
S (%pds)		3,24	0,73	3,87	
H/C		1,61	1,69	1,58	
RMN <sup>13</sup> C					
C <sub>aro</sub> tot (%pds)	26,4	23,4	13,8	24,8	2,0
CH (%pds)	34,8	43,2	43,5	36,7	2,8
C <sub>q</sub> (%pds)	65,2	56,8	56,5	63,3	2,0
C <sub>qsub</sub> (%pds)	69,8	69,9	64,1	71,3	2,0
C <sub>qcond</sub> (%pds)	30,2	30,1	35,9	28,7	2,0
C <sub>ali</sub> tot (%pds)	73,6	76,6	86,2	75,2	2,0
CH <sub>3</sub> (%pds)	19,6	18,9	11,1	17,3	2,8
CH <sub>2</sub> (%pds)	59,1	67,0	76,8	66,6	3,4
CH (%pds)	21,3	14,1	12,1	16,1	2,8
CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>	3,0	3,5	6,9	3,9	
CH/CH <sub>3</sub>	1,1	0,7	1,1	0,9	
I <sub>s</sub>	0,6	0,5	0,5	0,6	
I <sub>cp</sub>	2,0	1,8	2,3	1,9	
I <sub>cc</sub>	2,0	1,8	2,0	1,9	

Les résultats des analyses RMN<sup>13</sup>C des aromatiques sont cohérents avec ceux obtenus sur les autres fractions. Toutefois, les aromatiques de Duri ont une teneur particulièrement faible en carbone aromatique (13,8%pds). Les indices I<sub>s</sub>, I<sub>cp</sub> et I<sub>cc</sub> sont très proches entre eux. Les indices I<sub>cp</sub> et I<sub>cc</sub> montrent la présence de 1 à 2 noyaux aromatiques dans les fractions aromatiques. Ces fractions aromatiques seront ainsi plus sujettes à former les coupes essence et gazole dans les conditions de conversion.



**Figure 37. Chromatogrammes SEC des aromatiques issus des RSV.**

Comme cela a été observé sur les fractions résines des RSV étudiés, les fractions aromatiques révèlent des différences principalement de composition chimique selon l'origine du résidu. Les analyses structurales sont relativement proches entre elles et ne montrent pas de différence manifeste.

### 3.1.5 Analyse structurale des saturés des RSV

Le Tableau 18 montre les résultats des analyses effectuées sur les fractions saturés des quatre résidus. La Figure 38 présente les profils SEC des saturés des quatre résidus. Les allures des chromatogrammes sont proches entre elles. Ainsi, les masses moléculaires moyennes calculées au premier moment sont comprises entre  $878\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour l'Athabasca et  $1379\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour le Duri.

**Tableau 18. Analyses SEC, Analyse Élémentaire et RMN<sup>13</sup>C des saturés issus des RSV.**

saturés	Athabasca	Oural	Duri	AL	<i>Incertitude</i>
Masse moléculaire (SEC)					
$M_w$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ en éq. PS)	878	1032	1379	1060	
Analyse Élémentaire					
C (% pds)		85,99	85,86	85,97	
H (% pds)		13,86	13,92	13,86	
H/C		1,93	1,95	1,93	
RMN <sup>13</sup> C					
$C_{\text{ali}}$ tot (% pds)	100,0	100,0	100,0	100,0	2,0
CH <sub>3</sub> (% pds)	17,0	13,8	8,6	13,8	2,8
CH <sub>2</sub> (% pds)	57,5	68,2	79,1	67,7	3,4
CH (% pds)	25,5	18,0	12,3	18,5	2,8
CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>	3,4	4,9	9,2	4,9	
CH/CH <sub>3</sub>	1,5	1,3	1,4	1,3	

Les analyses élémentaires montrent des teneurs en carbone et en hydrogène très proches entre les fractions saturés différents résidus (valeurs pour le carbone comprises entre 85,86 et 85,97% pds). La teneur en soufre dans les saturés est nulle. Cela est dû au principe de la séparation SAR dont les solvants utilisés permettent de concentrer les molécules soufrées dans les deux autres fractions (aromatiques et résines).

Les analyses RMN<sup>13</sup>C confirment que la totalité des carbones présents dans les saturés sont aliphatiques. Les proportions en CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> et CH sont globalement différentes selon les RSV, mais les rapports d'aliphatité (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> et CH/CH<sub>3</sub>) des saturés sont proches entre eux et cohérents avec ceux calculés pour les autres fractions. Seul le rapport CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> des saturés de Duri est significativement différent et confirme la tendance de ce résidu à être constitué de structures munies de longues chaînes alkyles.

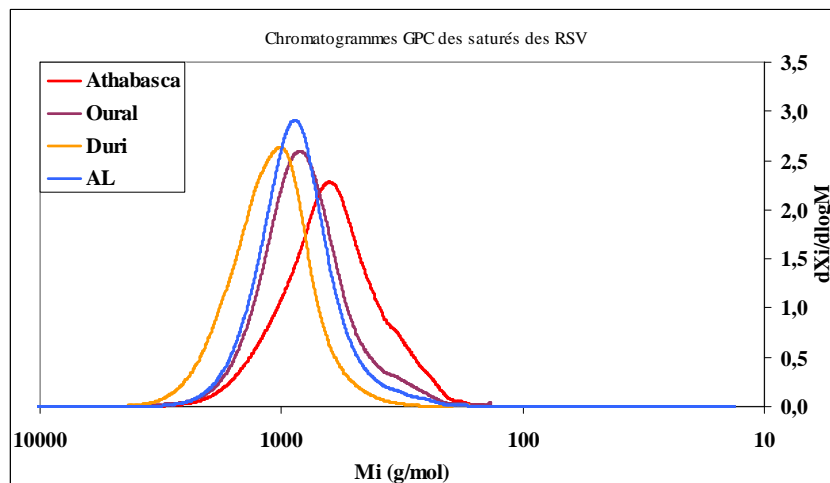


Figure 38. Chromatogrammes SEC des saturés issus des RSV.

### 3.1.6 Conclusions et perspectives

Les compositions chimiques et structurales de plusieurs résidus pétroliers d'origine différente ont d'abord été étudiées. Ensuite, les fractions SARA (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) issues de ces résidus ont aussi été caractérisées en termes de composition chimique et structurales.<sup>2</sup>

Les résultats présentés montrent que les compositions SARA (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) des différents résidus sont très variables. Toutefois, les teneurs en asphaltènes des résidus ne dépassent pas 14,1% pds pour le résidu le plus riche (Athabasca). Par conséquent, les trois fractions saturés, aromatiques et résines restantes représentent environ entre 85 et 95% pds de la charge selon le résidu considéré.

Des différences de distribution des masses moléculaires des fractions asphaltènes issues des résidus étudiés, obtenus par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), ont été observées. Les masses moléculaires moyennes calculées au premier moment varient de manière significative (entre 6226 et 14738g.mol<sup>-1</sup>). Ceci est dû à des effets de taille entre des états agrégés et dissociés, comme ont pu le montrer des études récentes (Merdrignac et al., 2004), ce qui implique des différences de structures importantes.

Les trois fractions saturés, aromatiques et résines possèdent quant à elles des structures relativement proches entre elles comme l'ont confirmé plusieurs résultats :

- la distribution des masses moléculaires est similaire entre les fractions saturés, aromatiques et résines des résidus étudiés,
- les indices de substitution, de péri-condensation et cata-condensation se sont avérés également proches entre les fractions saturés, aromatiques et résines de chaque résidu,

<sup>2</sup> Rappelons que les fractions SARA ont été obtenues à partir de l'analyse SARA à l'échelle semi-préparative : les asphaltènes ont été obtenus par micro-désasphaltage et les maltènes restants (composés des fractions saturés, aromatiques et résines) ont été séparés par le fractionnement SAR opéré sur colonne de silice-alumine.

- la longueur et les branchements des chaînes aliphatiques sont également similaires entre les fractions saturés, aromatiques et résines des résidus. Seule la longueur des chaînes des fractions saturés, aromatiques et résines de Duri s'est montrée légèrement plus élevée que celle des fractions saturés, aromatiques et résines des autres RSV.

Ainsi, les principales différences observées entre résidus peuvent être expliquées soit par les différences de distributions en saturés, aromatiques et résines entre les résidus, soit par la structure et la composition des asphaltènes. Cela peut alors expliquer les différences de réactivité en conversion entre les résidus déjà observées lors d'études antérieures. Etant donné que la teneur en asphaltènes dans le résidu est relativement faible (<15%pds pour les résidus sélectionnés), les effets de charge sur la conversion et les rendements en coupes peuvent probablement être reliés aux différences de distributions en saturés, aromatiques et résines entre les résidus.

Basé sur l'ensemble des résultats présentés, le RSV Athabasca a été sélectionné pour conduire ce travail de thèse pour plusieurs raisons :

- ce RSV présente une teneur élevée en résines et en asphaltènes, ce qui en facilitera l'obtention en quantités suffisantes lors de la séparation à l'échelle préparative pour l'expérimentation en réacteur batch,
- d'autre part, compte tenu de l'essor actuel de l'exploitation des sables bitumineux canadiens, c'est une charge stratégiquement importante qui offre de grandes possibilités en H-Oil.

Ce RSV est *a priori* différent des autres résidus : il est constitué des teneurs les plus élevées en hétéro-éléments (soufre et métaux en particulier); sa teneur en hydrogène est très faible (9,86%pds) et sa viscosité très élevée (14523cSt à 100°C); sa distribution SARA présente une faible teneur en saturés et une teneur élevée en asphaltènes.

Une fois l'étude de réactivité finalisée sur Athabasca, la relation entre réactivité et structure établie sur cette charge a été testée sur deux résidus atypiques, Oural et Duri, qui possèdent des compositions chimiques et des distributions en saturés, aromatiques et résines différentes.

### 3.2 Etude comparative de la réactivité des RSV Athabasca, Oural et Duri

L'étude comparative de la réactivité des résidus a été réalisée dans le réacteur autoclave. Les trois résidus (Athabasca, Oural et Duri) ont été testés dans les mêmes conditions de mise en œuvre réactionnelle à 395°C et 410°C pendant 2 heures. Pour l'Athabasca, une étude approfondie a été conduite dans un domaine plus large de températures et de temps de réaction.

La Figure 39 montre la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup> en fonction de la température pour les trois RSV sélectionnés. La conversion du résidu  $X^{520^{\circ}C^+}$  est définie par l'Équation 13 :

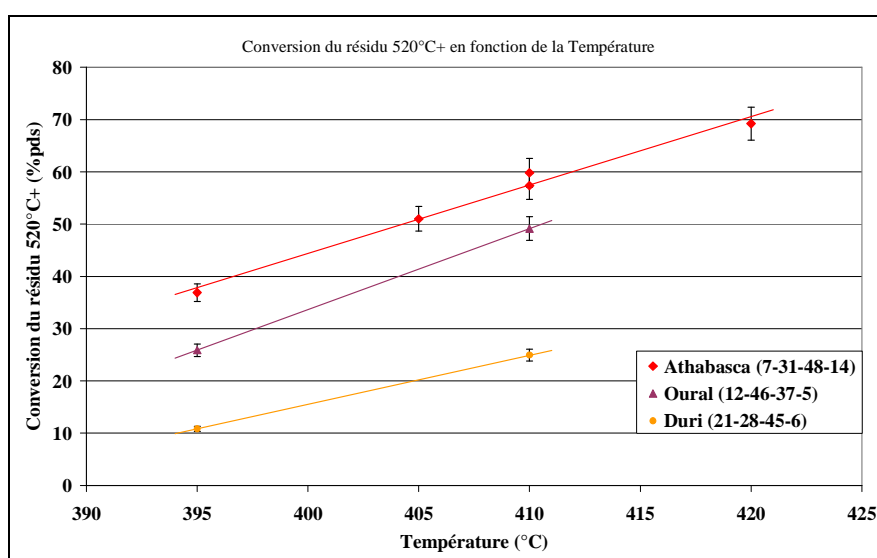
$$X^{520^{\circ}C^+} (\% pds) = 100 \cdot \left[ \frac{C_0^{520^{\circ}C^+} - C^{520^{\circ}C^+}}{C_0^{520^{\circ}C^+}} \right] \quad \text{Équation 13}$$

où  $C_0^{520^{\circ}C^+}$  représente la concentration massique initiale en résidu 520°C<sup>+</sup> et  $C^{520^{\circ}C^+}$  représente la concentration massique en résidu 520°C<sup>+</sup> dans les produits.

Compte tenu de la complexité à caractériser les résidus à l'échelle moléculaire, la conversion du résidu est exprimée en rapports massiques et non molaires.

La Figure 39 montre que dans les mêmes conditions opératoires les niveaux de conversion atteints sont différents selon les résidus. Par exemple, à 410°C et 2h de temps de réaction, les conversions sont de 24,9%pds pour le Duri, 49,1%pds pour l'Oural et entre 57,4 et 59,8%pds pour le résidu Athabasca.

Basée sur cinq essais en faisant varier la température entre 395 et 420°C, la conversion du résidu Athabasca paraît linéaire dans cet intervalle de température. Cela doit correspondre en réalité à la zone entre deux courbures opposées, une allure exponentielle (suivant la loi d'Arrhenius) à faible conversion, et une allure inverse à forte conversion, en raison de la consommation du réactif (comme le montrent les courbes de la Figure 40). Une variation linéaire de la conversion a été tracée, par facilité, pour les autres résidus dans l'intervalle de température considéré, même si cela dépend du domaine de conversion et de l'énergie d'activation de la réaction. Il est alors intéressant d'estimer l'écart de conversion entre les résidus en matière de température : une conversion de 50,0%pds requiert une augmentation de température du procédé d'environ 6°C pour l'Oural par rapport à l'Athabasca; pour atteindre une conversion de 30,0%pds, des augmentations de température du procédé de 8°C et de 26°C approximativement sont nécessaires pour l'Oural et le Duri respectivement par rapport à l'Athabasca.



**Figure 39. Conversion du résidu 520°C<sup>+</sup> en fonction de la température. Les valeurs entre parenthèses dans la légende correspondent à la distribution SARA de chaque résidu.**

Il est important de préciser que les incertitudes sur les valeurs de conversion et présentées Figure 39, Figure 40, Figure 41 et Figure 42 ont été déterminées par calcul en combinant les incertitudes des différentes techniques utilisées pour calculer la conversion (pesées, DS 421). L'idéal aurait été de déterminer l'incertitude à partir de l'écart type d'un ensemble conséquent de tests effectués dans les mêmes conditions. Or, deux tests au maximum ont pu être réalisés dans les mêmes conditions.

La littérature n'a pas fourni d'informations permettant de relier la réactivité des résidus en hydroconversion à leur composition. Or, les résultats de la Figure 39 montrent clairement

que d'un résidu à l'autre, des résultats très différents sont obtenus. Ces résultats sont d'ailleurs consistants avec des résultats obtenus sur les mêmes résidus Athabasca et Oural en unité pilote en continu à plus grande échelle.

Le paragraphe 3.1 a montré des distributions SARA différentes en fonction de l'origine des résidus. Il serait alors intéressant d'étudier si l'écart de réactivité pourrait être expliqué par la distribution SARA d'un résidu.

La suite de ce manuscrit présente l'étude de la compréhension des écarts importants de réactivité observés et de l'identification des descripteurs de charge, tels que la distribution SARA permettant de prédire les niveaux de conversion d'une charge à l'autre. Cela passe par l'étude détaillée d'un résidu de référence, présentée dans ce chapitre, puis l'étude de la réactivité des différentes familles qui le composent, présentée dans le chapitre 4.

### 3.3 Etude détaillée du RSV Athabasca

Dans ce paragraphe, l'étude détaillée de la réactivité du RSV Athabasca est examinée en fonction des paramètres opératoires (température, temps de réaction) pour modéliser la conversion et étudier la formation des produits de réaction et les performances globales telles que la consommation d'hydrogène et l'hydrodésulfuration (HDS).

#### 3.3.1 Conversion du résidu 520°C<sup>+</sup> du RSV Athabasca

##### 3.3.1.1 Influence du temps de séjour et de la température

Dans un premier temps, l'ordre apparent des réactions de conversion a été évalué en faisant varier le temps de réaction entre 1 et 3h à 410°C. Pour cela, les résultats obtenus ont été modélisés à partir de l'équation bilan de la réaction.

Le réacteur a été considéré comme un réacteur fermé isotherme parfaitement agité et de volume invariant avec le temps. L'équation bilan de la réaction de conversion du résidu 520°C<sup>+</sup> s'écrit alors selon l'Équation 14 :

$$r_{520^{\circ}\text{C}^+} = -\frac{dC^{520^{\circ}\text{C}^+}}{dt} = k \cdot [C^{520^{\circ}\text{C}^+}]^n \quad \text{Équation 14}$$

où  $C^{520^{\circ}\text{C}^+}$  est la concentration massique en résidu 520°C<sup>+</sup>; n représente l'ordre de la réaction et k est la constante de vitesse de la réaction, définie par l'Équation 15 :

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Équation 15}$$

où  $k_0$  est la constante cinétique;  $E_a$  est l'énergie d'activation; R est la constante des gaz parfaits (égale à 8,314J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) et T est la température.

Des essais d'hydroconversion en lit bouillonnant ont été réalisés sur une unité pilote en continu munie de deux réacteurs en série. Les résultats obtenus ont montré qu'un ordre apparent de réaction de 2 est requis pour modéliser la conversion dans les deux réacteurs (Gauthier



et al., 2007). Pour la thèse, l'Équation 14 a donc été développée en considérant un ordre 2 pour la réaction opérée dans le réacteur batch.

Au début de la réaction, la concentration massique initiale en résidu  $520^{\circ}\text{C}^+$  est égale à  $C_0^{520^{\circ}\text{C}^+}$ . L'évolution de la concentration au cours du temps est donc représentée par l'Équation 16 :

$$C^{520^{\circ}\text{C}^+} = \frac{1}{\frac{1}{C_0^{520^{\circ}\text{C}^+}} + k \cdot t} \quad \text{Équation 16}$$

Ainsi, à partir de l'Équation 13, la conversion du résidu est exprimée par l'Équation 17 :

$$X^{520^{\circ}\text{C}^+} = 1 - \frac{1}{1 + k \cdot t \cdot C_0^{520^{\circ}\text{C}^+}} \quad \text{Équation 17}$$

L'équation de la conversion définie ci-dessus nécessite de connaître l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction. Elle peut être déduite à partir d'essais expérimentaux en faisant varier la température de réaction. Les tests expérimentaux effectués pendant la thèse ont été réalisés en faisant varier la température de la réaction entre  $395^{\circ}\text{C}$  et  $420^{\circ}\text{C}$  à 2h de conversion. Or, l'intervalle de température étudié est trop restreint pour permettre de déterminer précisément une énergie d'activation.

Des travaux menés à l'IFP ont étudié l'hydroconversion en lit bouillonnant du résidu Athabasca sur une unité pilote en continu. Ces travaux n'ont pas été publiés en totalité. Ils ont permis de déterminer une énergie d'activation de  $217\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour un ordre 2 de réaction. Cette énergie d'activation a ensuite été utilisée dans cette thèse pour modéliser la conversion à partir de l'Équation 17.

La littérature a montré que la réaction d'hydroconversion pouvait être modélisée selon un ordre 1 (Mosio-Mosiewski et Morawski, 2005). L'équation bilan représentée par l'Équation 14 a donc été développée selon un ordre 1 dans le but de comparer les résultats de la thèse en fonction de l'ordre de réaction. L'évolution de la concentration au cours du temps est donc représentée par l'Équation 18 :

$$C^{520^{\circ}\text{C}^+} = C_0^{520^{\circ}\text{C}^+} \cdot e^{-k \cdot t} \quad \text{Équation 18}$$

A partir de l'Équation 13, la conversion du résidu pour un ordre 1 s'exprime alors par l'Équation 19 :

$$X^{520^{\circ}\text{C}^+} = 1 - e^{-k \cdot t} \quad \text{Équation 19}$$

Les travaux menés à l'IFP présentés précédemment pour un ordre 2 de réaction ont également étudiés la possibilité de modéliser via un ordre 1. L'énergie d'activation déterminée pour un ordre 1 est de  $155\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Les résultats de la conversion du résidu  $520^{\circ}\text{C}^{+}$  obtenus expérimentalement et par la modélisation pour les ordres 1 et 2 de réaction, sont présentés Figure 40 en fonction de la température. L'évolution linéaire de la conversion est bien prédite par les deux ordres de réaction étudiés dans le domaine de température considéré.

Les résultats expérimentaux confirment que le domaine de température étudié est trop restreint pour pouvoir prédire précisément une énergie d'activation. Toutefois, l'énergie d'activation choisie à partir des travaux menés à l'IFP est cohérente avec les résultats de la thèse.

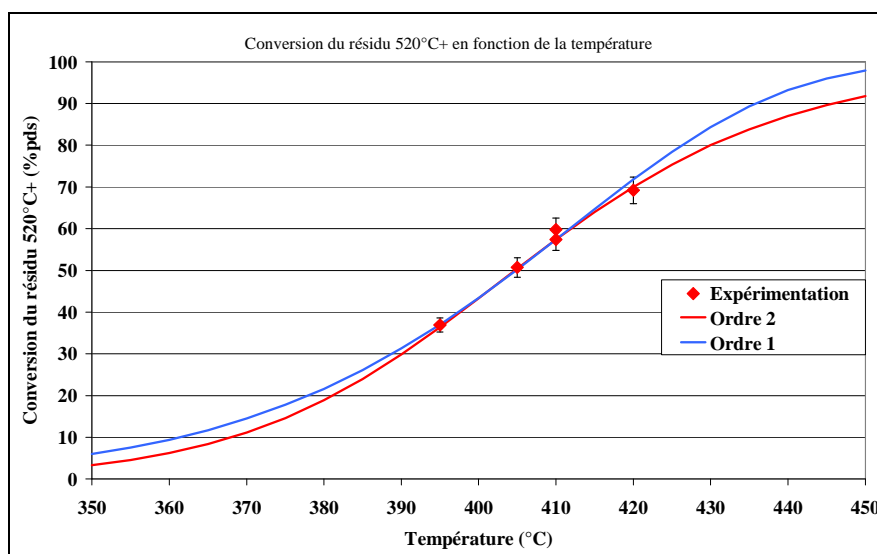


Figure 40. Conversion du résidu  $520^{\circ}\text{C}^{+}$  en fonction de la température.

Les résultats de la conversion du résidu  $520^{\circ}\text{C}^{+}$  obtenus expérimentalement et par la modélisation pour les ordres 1 et 2 de réaction, sont présentés Figure 41 en fonction du temps de réaction. Ils montrent que la variation de la conversion avec le temps de réaction est assez cohérente avec un ordre 2, mais peu cohérente avec un ordre 1. Ces résultats confirment les conclusions d'études antérieures (Ho et Aris, 1987; Nagaishi et al., 1997). Ho et Aris (1987) ont proposé de l'expliquer par le fait qu'un ordre apparent de réaction peut être supérieur quand un mélange complexe est composé de nombreuses espèces de réactivités différentes d'ordre 1. On peut considérer que toutes les espèces qui composent le résidu, lorsqu'elles sont converties individuellement, suivent un ordre de réaction de 1 avec des vitesses de réactions néanmoins variables. Dès que les espèces les plus réactives disparaissent, la vitesse de réaction diminue alors que la conversion augmente (Nagaishi et al., 1997). Comme toutes ces réactions ont lieu en parallèle pendant l'hydroconversion, la conversion globale du mélange est alors mieux représentée par un ordre apparent de réaction plus élevé (2 dans le cadre de cette étude).

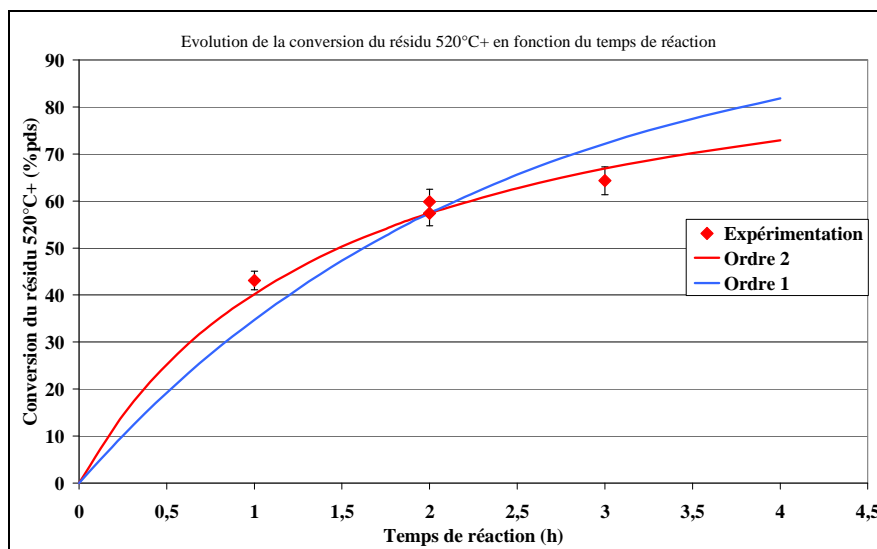


Figure 41. Conversion du résidu 520°C<sup>+</sup> en fonction du temps de réaction.

Les deux ordres de réaction testés ont permis de déterminer les constantes cinétiques  $k_0$  pour chaque cas. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 19.

Tableau 19. Constantes cinétiques déterminées pour la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup> en fonction de l'ordre de réaction.

Ordre n	Energie d'activation $E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Constante cinétique $k_0$
1	155	$9,17.10^{10}$
2	217	$9,22.10^{15}$

### 3.3.1.2 Influence du catalyseur

Le catalyseur de référence employé pour la thèse ( $c_r$ ) n'est pas un catalyseur acide, c'est-à-dire favorisant le craquage, mais un catalyseur relativement neutre, c'est-à-dire favorisant l'hydrogénation. C'est également un catalyseur usé (qui est issu d'un test d'hydroconversion sur une unité pilote en continu), qui a été lavé de ses impuretés (coke) mais qui n'a pas été resulfuré.

Des essais ont été réalisés d'une part avec le catalyseur de référence auquel une étape de resulfuration a été ajoutée ( $c_s$ ) et d'autre part sans catalyseur, dans des conditions identiques à celles effectuées avec le catalyseur de référence. Les essais avaient pour objectif de comparer les différences de réactivités dans les mêmes conditions opératoires en modifiant uniquement l'activité catalytique.

La Figure 42 présente la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup> en fonction de la température dans l'intervalle d'étude restreint (395-420°C). Sur cette figure, ont été ajoutés les résultats des tests effectués sans catalyseur (représentés par des points noirs) et avec le catalyseur de référence sulfuré  $c_s$  (représentés par un point bleu).

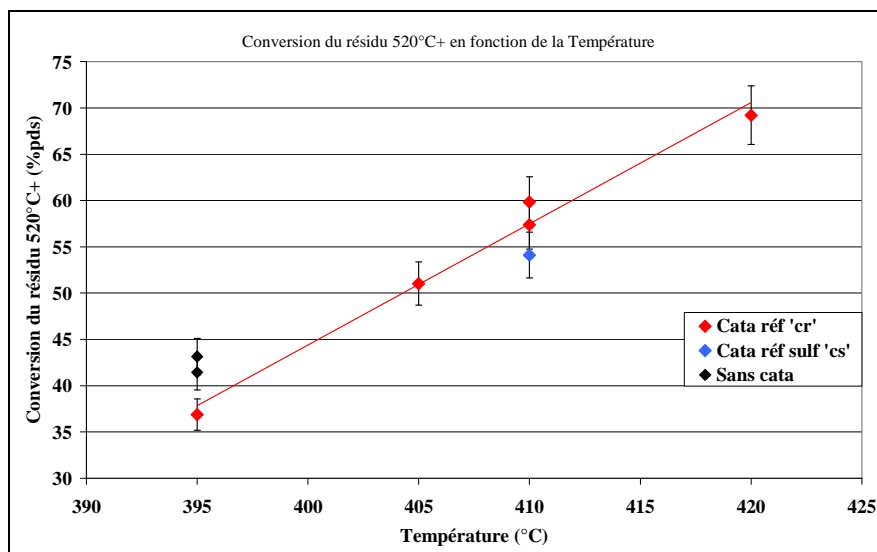


Figure 42. Conversion du résidu 520°C<sup>+</sup> en fonction de la température.

Les résultats montrent une conversion légèrement inférieure avec le catalyseur sulfuré dans les mêmes conditions opératoires ( $T=410^{\circ}\text{C}$ ,  $t_r=2\text{h}$ ). Même si une conclusion définitive paraît prématurée puisque les valeurs sont incluses dans l'incertitude, cette tendance existe. Le catalyseur de référence qui a été sulfuré ( $c_s$ ) possède *a priori* une activité catalytique légèrement supérieure au catalyseur de référence ( $c_r$ ). Les résultats obtenus confirment ainsi que l'activité catalytique influe très peu sur le craquage (Mosio-Mosiewski et Morawski, 2005). La thèse s'intéresse particulièrement aux mécanismes de conversion du résidu, principalement thermiques. Ainsi, l'étape de resulfuration du catalyseur utilisé de référence ( $c_r$ ) a été abandonnée afin de simplifier la méthodologie.

Concernant les tests effectués sans catalyseur (représentés par des points noirs) à basse sévérité ( $T=395^{\circ}\text{C}$ ,  $t_r=2\text{h}$ ), une conversion supérieure à celle issue du test réalisé dans les mêmes conditions avec le catalyseur de référence est observée. L'écart de conversion est d'environ 5 points. Ce résultat va dans le sens du résultat présenté précédemment avec le catalyseur resulfuré  $c_s$ .

Une tendance générale se dégage de ces résultats : il semble que le catalyseur induit un effet inhibiteur sur les réactions de craquage. Le craquage thermique implique la formation de radicaux dont une fraction se propage ensuite par des réactions en chaîne. L'ajout d'hydrogène stabilise les radicaux par des réactions de métathèse et modifie ainsi les sélectivités. L'inhibition par le catalyseur pourrait être due à des réactions hétérogènes de terminaison.

Il est important de préciser que ces résultats sans catalyseur ont été obtenus à basse conversion, le procédé est alors très proche de la viscoréduction qui est un procédé qui opère dans des conditions sévères sans catalyseur comme cela a été présenté dans le chapitre 1. Le but de ce procédé est de maximiser le craquage en limitant la cokéfaction. En effet, sans catalyseur, l'hydrogénation est très faible. Il n'est donc pas possible de pousser la conversion car des dépôts de coke importants seraient produits.

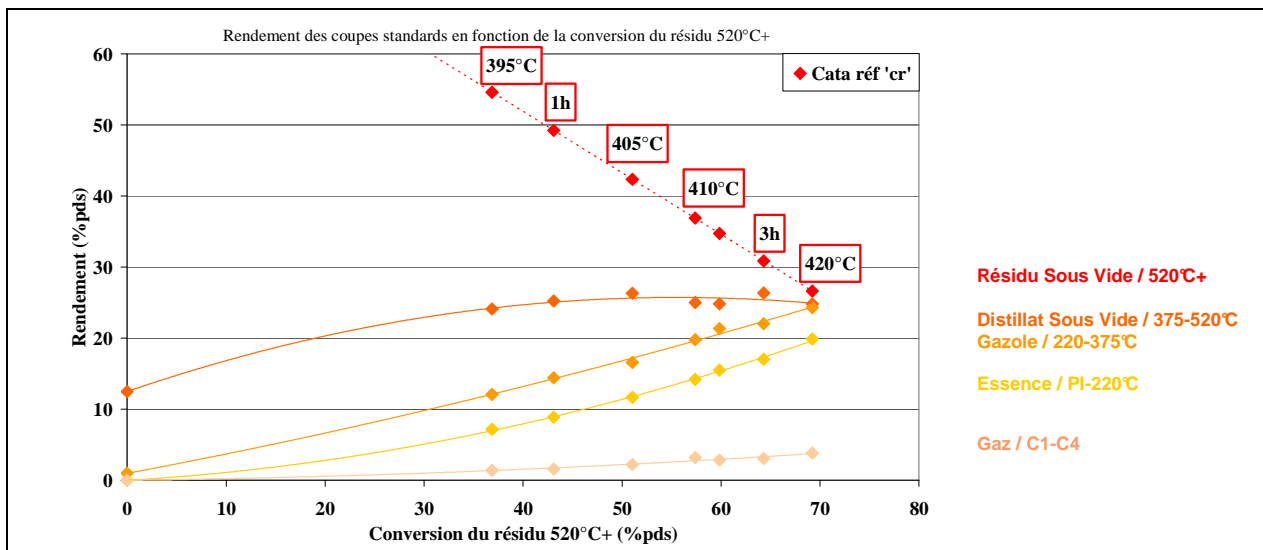
Par manque de temps, il n'a pas été possible d'étudier l'effet de la concentration en catalyseur.

### 3.3.2 Structure de rendements

#### 3.3.2.1 Evolution de la structure de rendements dans les conditions standard

La Figure 43 montre l'évolution des rendements en coupes standard (RSV : 520°C<sup>+</sup>, DSV : 375-520°C, GO : 220-375°C, ESS : PI-220°C et Gaz : C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) en fonction de la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup>. La totalité des essais réalisés avec le catalyseur de référence c<sub>r</sub> est représentée :

- les essais opérés à 2h de temps de réaction en faisant varier la température entre 395 et 420°C,
- les essais opérés à 410°C en faisant varier le temps de réaction entre 1 et 3h.



**Figure 43. Rendement en coupes standard en fonction de la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup>, pour les essais réalisés uniquement avec le catalyseur de référence c<sub>r</sub>.**

Les rendements en coupes légères (Gaz, Essence et Gazole) augmentent avec la conversion du résidu. Le rendement en Gaz varie de 1,4 à 3,8%pds pour une conversion du résidu 520°C<sup>+</sup> variant de 36,9 à 69,2%pds. Le rendement de la coupe Essence varie de 7,2 à 19,9%pds et le rendement de la coupe Gazole augmente de 12,1 à 24,3%pds. La teneur en Distillat Sous Vide augmente initialement jusqu'à atteindre une valeur maximale de 26,3%pds à 51,0%pds de conversion puis diminue légèrement. La coupe DSV semble être un produit intermédiaire qui résulte du craquage de la coupe RSV initiale d'une part mais qui peut d'autre part craquer à son tour pour former des produits plus légers. Enfin, la teneur de la coupe RSV diminue logiquement avec la conversion.

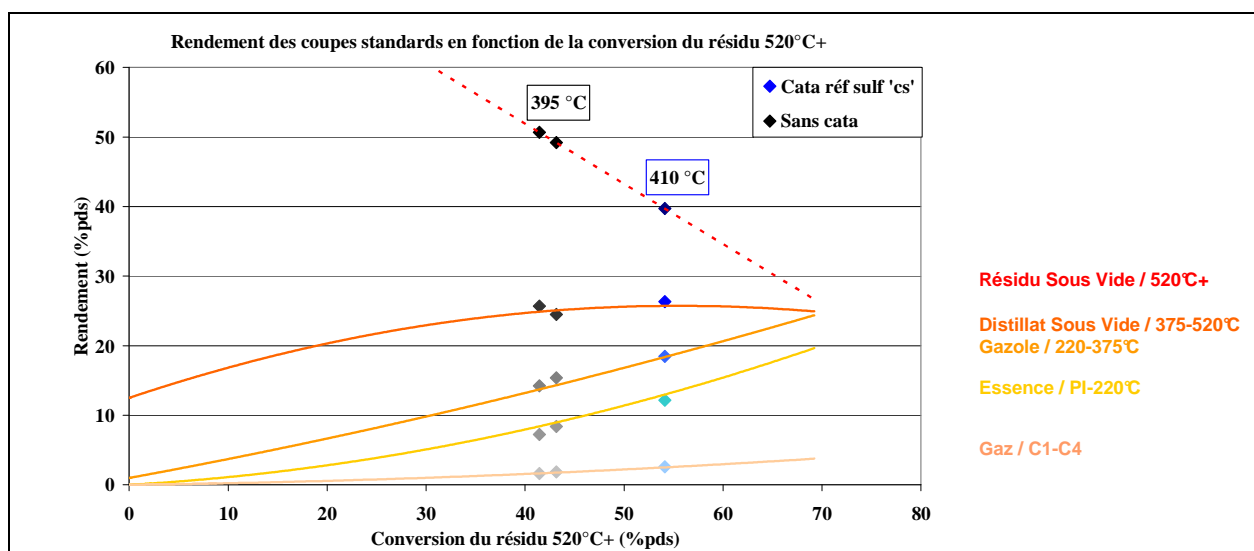
Par conséquent, un schéma de craquage peut être défini en fonction de la conversion : le RSV est d'abord converti en produits plus légers tels que les gaz, l'essence, le gazole et le DSV. Une partie de ces coupes, et en particulier la coupe DSV, peut aussi être convertie pour créer des produits plus légers. Quand la conversion du résidu commence à être élevée (à partir de 51,0%pds), le rendement en DSV diminue, ce qui suggère que le craquage du DSV est plus important que sa formation par craquage du RSV. Fukuyama et Terai (2007) ont étudié l'hy-

drocraquage d'un résidu sous vide dans des conditions similaires. Ils ont observé la même tendance pour le DSV avec un rendement maximal en DSV à 58%pds de conversion du résidu 525°C<sup>+</sup>.

Enfin un point important concerne les évolutions respectives de chaque coupe pétrolière: quelle que soit la condition modifiée (la température a varié de 395 à 420°C et le temps de réaction a varié de 1 à 3h), les rendements en coupes suivent la même progression. Cela soutient l'idée que la structure de rendements est reliée uniquement à la sévérité de craquage appliquée sur la charge.

### 3.3.2.2 Influence du catalyseur

L'effet du catalyseur a également été observé sur l'évolution des structures de rendement en fonction de la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup>. Les résultats des essais réalisés sans catalyseur et avec le catalyseur resulfuré  $c_s$  sont présentés Figure 44. Les évolutions des coupes pétrolières standard présentées Figure 43 ont été reportées Figure 44.



**Figure 44. Rendement en coupes standard en fonction de la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup>, incluant les essais réalisés avec le catalyseur resulfuré  $c_s$  et sans catalyseur. Les courbes de base sont les courbes obtenues avec le catalyseur de référence  $c_r$  et présentées Figure 43.**

De manière surprenante, les rendements en coupes des tests réalisés avec le catalyseur resulfuré  $c_s$  et sans catalyseur sont en adéquation avec les rendements des tests effectués avec le catalyseur de référence  $c_r$ . Toutefois, ce résultat renforce l'hypothèse que les réactions de craquage sont très peu affectées par le catalyseur. Celui-ci ne sert vraisemblablement qu'à hydrogéner les produits de craquage (radicaux) mais n'oriente pas les réactions de craquage. Des tendances similaires ont été constatées dans la littérature dans des conditions opératoires étendues (Gray et al., 1992; Shuyi et al., 2008).

### 3.3.3 Consommation d'hydrogène

L'évolution de la consommation d'hydrogène est présentée Figure 45 en fonction de la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup>. Logiquement, une évolution continue est observée avec la conversion pour les points réalisés avec le catalyseur de référence c<sub>r</sub>. Les valeurs varient entre 0,7 et 1,5% pds quand la conversion varie de 36,9 à 69,2% pds. Plus la conversion est élevée, plus il y a de radicaux formés et plus il est nécessaire d'hydrogéner. D'autre part, l'hydrodésulfuration augmente également et consomme de l'hydrogène.

Les valeurs de consommation d'hydrogène relevées sont *a priori* légèrement plus faibles que celles observées sur unité industrielle, généralement entre 1,5 et 2,5% pds. Néanmoins, l'évolution reste similaire en fonction de la conversion du résidu. La consommation d'hydrogène plus faible est probablement due à la faible quantité de catalyseur mise en œuvre dans les tests expérimentaux de la thèse.

Une consommation très légèrement supérieure est observée avec le catalyseur resulfuré c<sub>s</sub>.

Logiquement, une consommation nettement plus faible est constatée sans catalyseur. Les rôles d'hydrogénation et d'hydrodésulfuration du catalyseur sont clairement mis en évidence. De manière surprenante, la part thermique d'hydrogénation n'est pas négligeable sans catalyseur. En effet, 0,4 à 0,5% pds d'hydrogène sont ajoutés dans les produits de conversion.

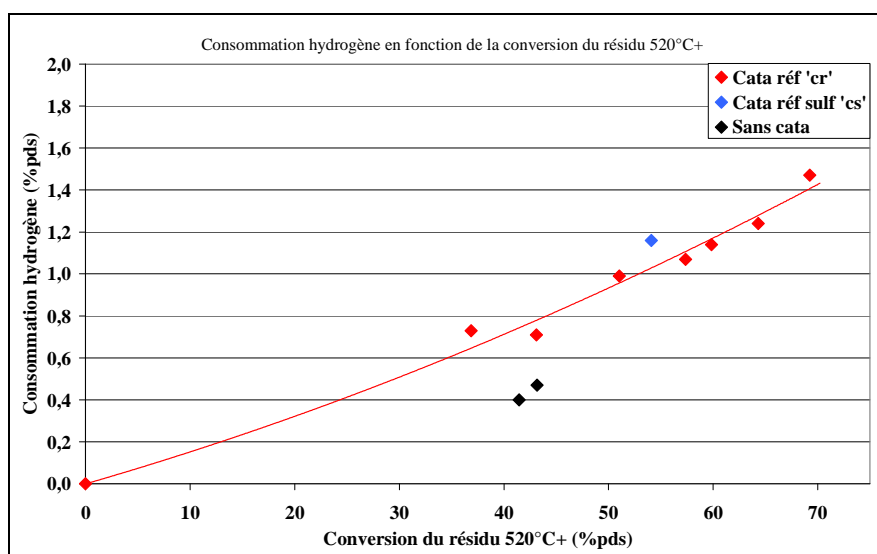


Figure 45. Consommation d'hydrogène en fonction de la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup>.

### 3.3.4 Hydrodésulfuration

L'évolution de l'hydrodésulfuration (HDS) est représentée Figure 46 en fonction de la température. L'HDS n'est pas une fonction de la conversion mais plutôt une fonction des paramètres opératoires. C'est pourquoi elle a été représentée en fonction d'une condition opératoire variable, en l'occurrence la température. En ne considérant que les essais réalisés avec le catalyseur de référence c<sub>r</sub>, l'HDS augmente avec la température, variant de 30,2 à 51,9% pds entre 395 et 420°C.

L'HDS obtenue avec le catalyseur resulfuré  $c_s$ , autour de 44,0%pds, est similaire à celles obtenues avec le catalyseur  $c_r$ . Les valeurs d'HDS plus faibles observées sans catalyseur sont cohérentes avec ce qui était attendu car l'hydrodésulfuration est une réaction principalement catalytique. On peut cependant noter qu'une HDS thermique existe. Sans catalyseur, l'hydrodésulfuration est d'environ 25,0%pds, ce qui n'est pas négligeable. Cela provient probablement de la rupture de ponts disulfure lors du craquage, qui sont des points faibles des molécules et qui craquent sans doute assez facilement thermiquement. Ce craquage s'accompagne vraisemblablement d'une hydrodésulfuration.

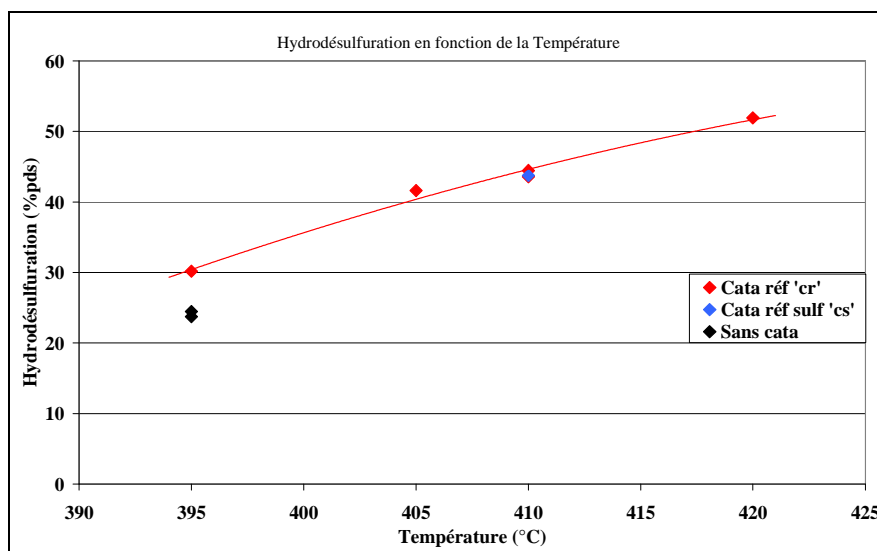


Figure 46. Hydrodésulfuration en fonction de la température.

La Figure 47 représente cette même hydrodésulfuration en fonction de la conversion du résidu  $520^{\circ}\text{C}^+$ , dans le but de clarifier les résultats. En effet, bien qu'à isotherme l'hydrodésulfuration soit la même avec le catalyseur de référence  $c_r$  qu'avec le catalyseur resulfuré  $c_s$ , à isosévérité (essais à  $410^{\circ}\text{C}$ , 2h) l'HDS est légèrement supérieure avec le catalyseur resulfuré  $c_s$ .

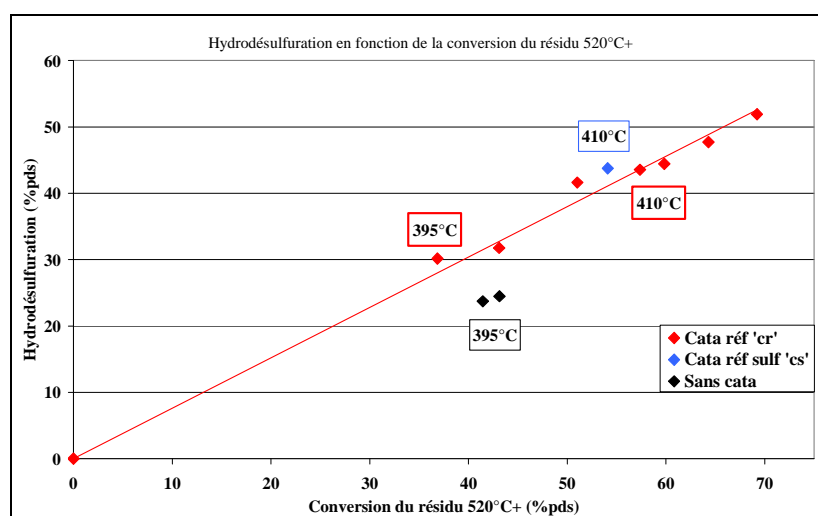


Figure 47. Hydrodésulfuration en fonction de la conversion du résidu  $520^{\circ}\text{C}^+$ .



La tendance inverse est observée pour l'HDS des tests sans catalyseur : à isosévérité (essais à 395°C, 2h) l'HDS sans catalyseur est nettement plus faible qu'avec le catalyseur de référence  $c_r$ . Ces résultats permettent de mieux comprendre la différence de consommation d'hydrogène observée précédemment avec les deux catalyseurs.

Comme pour la consommation d'hydrogène, les valeurs d'HDS sont faibles comparées à celles obtenues sur unité pilote ou sur unités industrielles (généralement environ 85% pds d'HDS à 70% pds de conversion du résidu). Cela confirme que la quantité de catalyseur engagée dans les tests réalisés en thèse est probablement faible.

Toutefois, il est important de rappeler que l'objectif de cette thèse réside dans l'étude des mécanismes de craquage d'un résidu dans les conditions d'hydroconversion. Les premiers résultats présentés ont déjà montré que le craquage est essentiellement thermique. Par contre, les conditions choisies ne sont pas favorables à l'étude des réactions catalytiques d'hydrotraitement.

### 3.3.5 Teneur en hydrogène de l'effluent liquide total

La Figure 48 montre l'évolution de la teneur en hydrogène de l'effluent liquide total en sortie du réacteur.

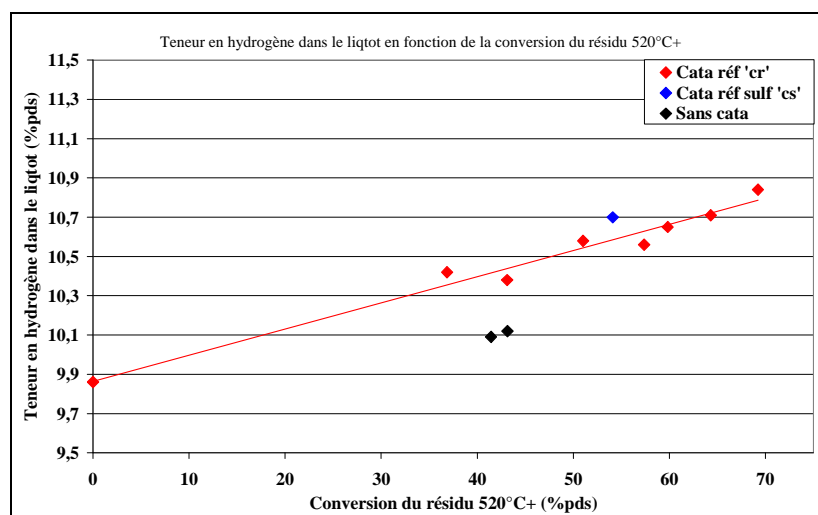


Figure 48. Teneur en hydrogène dans l'effluent liquide total en fonction de la conversion du résidu 520°C+.

Les teneurs en hydrogène dans l'effluent liquide ont été calculées par différence à partir de l'Équation 20 :

$$m_H^{Rés} + m_H^{cons} = m_H^{efl} + m_H^{efg} \quad \text{Équation 20}$$

où  $m_H^{Rés}$  est la masse d'hydrogène initiale dans le résidu;  $m_H^{cons}$  est la masse d'hydrogène consommée;  $m_H^{efl}$  est la masse d'hydrogène dans l'effluent liquide cherchée et  $m_H^{efg}$  est la masse d'hydrogène dans l'effluent gazeux.

L'évolution est globalement comparable à l'évolution de la consommation d'hydrogène observée Figure 45. L'hydrogénation de l'effluent permet donc d'expliquer la consommation d'hydrogène obtenue avec le catalyseur de référence  $c_r$  et les variations observées avec le catalyseur resulfuré  $c_s$  et sans catalyseur.

Sur unité industrielle, la quantité d'hydrogène incorporée dans le résidu représente généralement moins de 50% pds de la consommation d'hydrogène totale. Le reste est consommé par la formation d' $H_2S$  du à la désulfuration (et de  $NH_3$  dans des proportions négligeables) et des gaz  $C_1$  à  $C_4$  non comptés dans le bilan matière de l'effluent liquide total (appelé liqtot). Dans le cadre de cette thèse, la quantité d'hydrogène incorporée dans le résidu est comprise entre 65 et 75% pds environ en fonction du niveau de conversion. Cette valeur élevée peut s'expliquer par :

- les niveaux de conversions moyens atteints (la conversion du résidu est au-delà des 75% pds sur unité industrielle) qui expliquent la production de plus faibles quantités de gaz,
- les niveaux d'hydrodésulfuration faibles pour cette étude, dus à la mise en œuvre réactionnelle, qui expliquent la production de plus faibles quantités d' $H_2S$ .

### 3.3.6 Conclusions

Des tests de réactivité ont été réalisés sur trois des quatre charges analysées en détail (Athabasca, Oural et Duri). Les réactivités obtenues sont différentes en fonction de l'origine géochimique de la charge. Les résultats présentés dans ces travaux ont montré qu'à isoconditions l'Athabasca est le résidu le plus réactif, puis l'Oural et enfin le Duri. En couplant ce résultat aux différences de distributions SARA observées sur les charges, il est possible que la distribution SARA puisse expliquer les différences de réactivité des charges.

Des expérimentations détaillées ont ensuite été menées sur le résidu sous vide Athabasca sur une large gamme de conditions opératoires faisant varier la température (de 395 à 420°C) et le temps de réaction (de 1 à 3h). Un domaine de conversions comprises entre 35 et 70% pds environ a alors été étudié.

Les résultats ont permis de valider l'ordre 2 apparent déjà observé dans la littérature pour la conversion d'un résidu dans les conditions d'hydroconversion en lit bouillonnant. Cet ordre est expliqué par la composition du résidu pétrolier en molécules très différentes et de réactivités variées.

L'hydrogénation et l'hydrodésulfuration augmentent avec la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup>. La structure de rendement en fonction de la conversion montre que les coupes les plus légères sont produites de façon continue, la coupe DSV augmente d'abord jusqu'à un seuil maximum puis diminue ensuite.

Les tests réalisés avec un catalyseur plus hydrogénant et sans catalyseur permettent dans un premier temps de valider l'hypothèse que les mécanismes de craquage sont initiés thermiquement. En effet, les structures de rendements sont similaires en fonction de la conversion avec ou sans catalyseur. Cependant, la vitesse de réaction est affectée par la présence de catalyseur puisque des niveaux de conversion différents sont observés dans les mêmes conditions opératoires : plus l'activité hydrogénante est élevée, plus la conversion du résidu est faible. Ces tests apportent ainsi des indications sur les mécanismes de conversion : on peut imaginer

que le craquage en chaîne est "ralenti" en présence de catalyseur par de nouvelles réactions de terminaison hétérogènes.

Pour compléter ces résultats, les structures de rendements et les performances en hydro-désulfuration obtenus à deux niveaux de sévérité ( $T=395^{\circ}\text{C}$  /  $t_r=2\text{h}$  et  $T=410^{\circ}\text{C}$  /  $t_r=2\text{h}$ ) sur les deux autres résidus sélectionnés (Oural et Duri) sont présentés ci-dessous.

### 3.4 Etude comparative multi-résidu

Cette partie traite des performances globales observées avec les deux autres RSV sélectionnés (Oural et Duri) en les comparant à celles obtenues avec le résidu Athabasca.

#### 3.4.1 Structure de rendements

La Figure 49 montre le rendement net en DSV ( $375\text{-}520^{\circ}\text{C}$ ) en fonction de la conversion du résidu  $520^{\circ}\text{C}^+$  pour les trois résidus sélectionnés. Le rendement net correspond à la différence entre le rendement brut en DSV et la teneur initiale en DSV dans la charge. Chacun des trois résidus est composé d'une fraction  $520^{\circ}\text{C}^-$  différente (voir dans le Tableau 14). Le rendement net permet donc de s'affranchir de ces différences de composition.

L'Oural et encore plus le Duri, semblent former en hydroconversion des quantités plus importantes de DSV ( $375\text{-}520^{\circ}\text{C}$ ) que l'Athabasca.

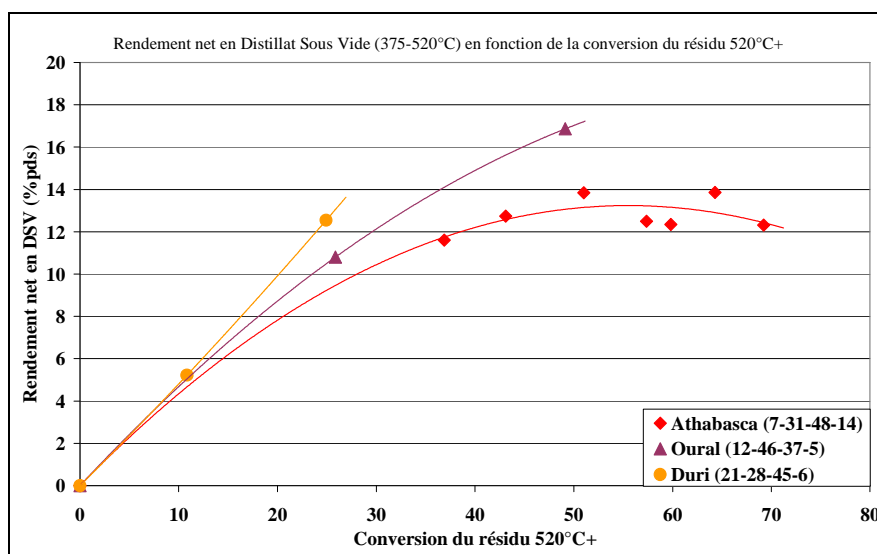


Figure 49. Rendement net en distillat sous vide (DSV) en fonction de la conversion du résidu  $520^{\circ}\text{C}^+$  pour les trois résidus sélectionnés.

L'évolution caractéristique de la coupe distillat sous vide (DSV), qui est une coupe intermédiaire, est retrouvée Figure 49. Elle présente un rendement maximal à environ 55%pds de conversion du résidu  $520^{\circ}\text{C}^+$ . Le rendement net en distillat sous vide de l'Oural augmente avec la conversion du résidu mais sa pente diminue à partir de 30-35%pds de conversion. Cette observation suggère que le rendement net en distillat sous vide de l'Oural suit la même

évolution que le rendement net en DSV de l'Athabasca, et atteindrait donc une valeur maximale avant de voir son rendement diminuer. Même s'il est probable que cela soit le cas aussi pour le rendement net en DSV de Duri, il n'est pas possible de le prédire à partir de la courbe. Des points à des niveaux de conversion plus élevés pour ces deux charges permettraient de confirmer cette hypothèse.

Le rendement net en DSV exprime le potentiel de conversion d'un résidu. Les résultats montrent que le RSV Duri a le potentiel le plus élevé, suivi de l'Oural puis de l'Athabasca. Par contre, pour atteindre un niveau de conversion élevé, des conditions opératoires beaucoup plus sévères doivent être appliquées pour le Duri que pour l'Athabasca. Il semble donc plus difficile de craquer les molécules du Duri que celles de l'Athabasca par exemple. Ce résultat va de pair avec les teneurs en saturés initiales des résidus : plus la teneur en saturés de la charge est élevée, plus le rendement net en DSV est élevé.

La Figure 50 présente les rendements en coupes GO (220-375°C) et en Essence (PI-220°C) en fonction de la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup> pour les trois résidus (Athabasca, Oural et Duri). La Figure 51 montre le rendement en Gaz (C1-C4) en fonction de la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup>. Les évolutions des trois coupes (GO, ESS et Gaz) des résidus Oural et Duri sont particulièrement bien corrélées aux évolutions observées pour la charge Athabasca.

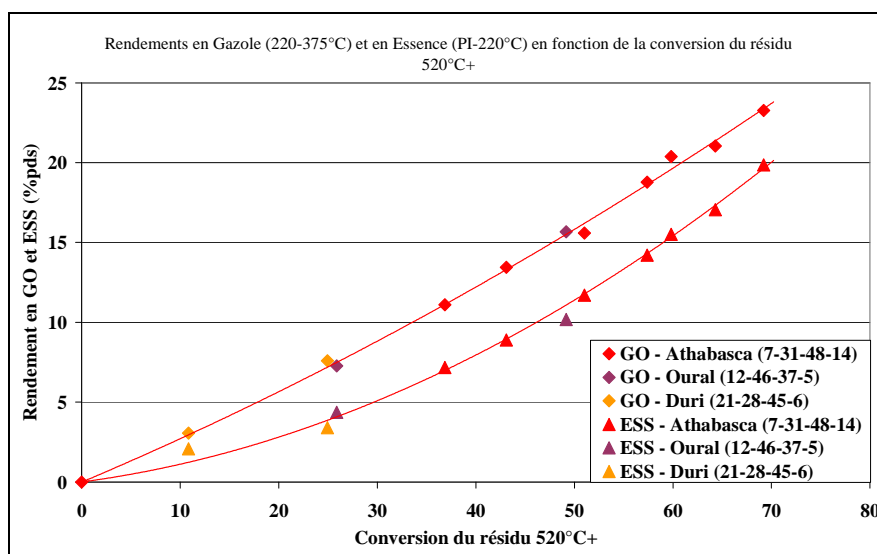


Figure 50. Rendements en Gazole (GO : 220-375°C) et en Essence (ESS : PI-220°C) en fonction de la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup> pour les trois résidus sélectionnés.

L'ensemble de ces résultats semble montrer que quelque soit la charge traitée avec le procédé d'hydroconversion, la structure de rendement en coupes légères (Gaz C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, Essence PI-220°C et Gazole 220-375°C) est fonction de l'avancement de la réaction. Il est fort peu probable que ces résultats coïncidents soient le fruit du hasard. Cela suggère plutôt que, bien que les résidus soient d'origine et de composition très différentes, ils sont constitués de structures chimiques élémentaires similaires. Ces structures élémentaires sont obtenues par des réactions de craquage pendant l'hydroconversion et engendrent des rendements similaires en fonction de l'avancement de la réaction.

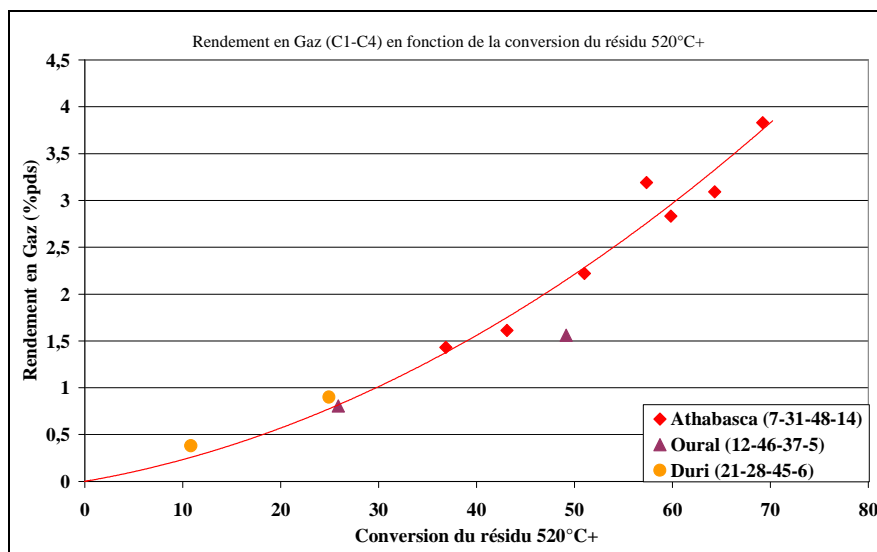
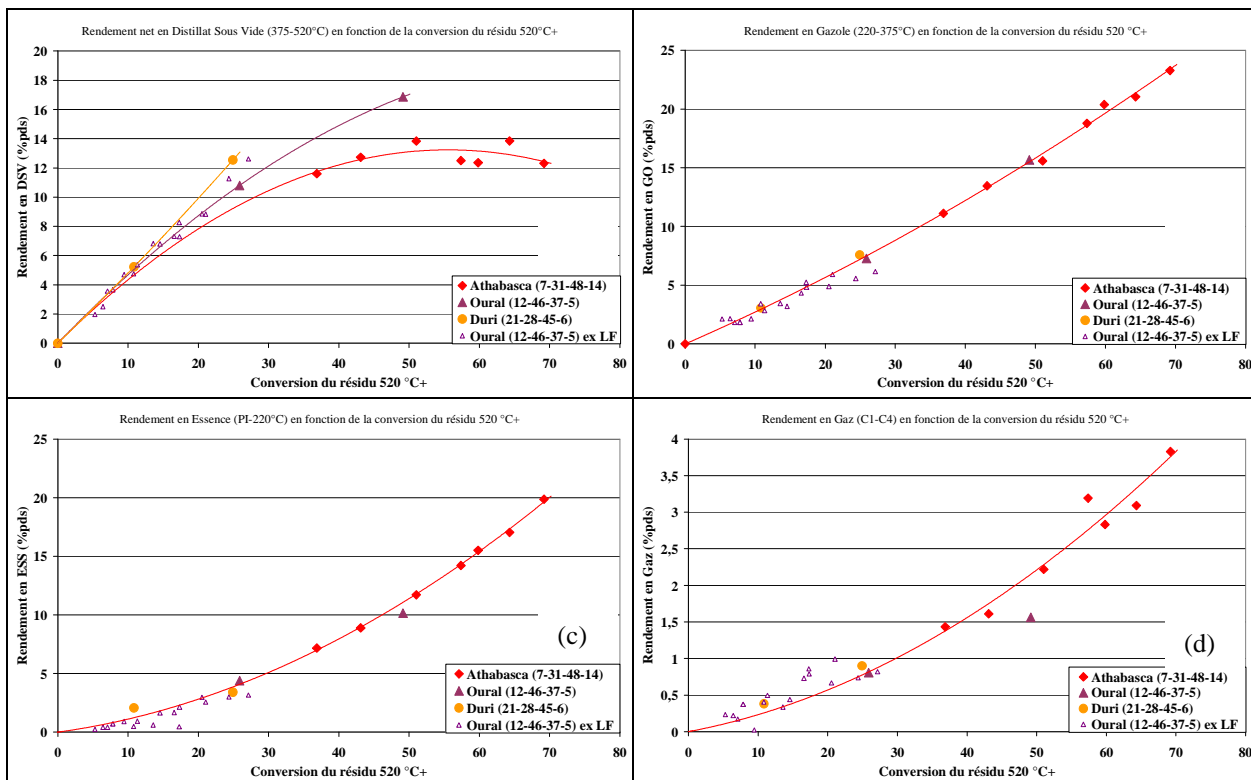


Figure 51. Rendement en Gaz (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) en fonction de la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup> pour les trois résidus sélectionnés.

Afin d'étudier si les rendements obtenus sont liés à la mise en œuvre réactionnelle, les rendements en coupes légères (Gaz C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, Essence PI-220°C, Gazole 220-375°C et DSV 375-520°C) obtenus avec une mise en œuvre différente dans des conditions d'hydrotraitement en lit fixe ont été comparés en fonction de la conversion. En effet, des résultats sont disponibles sur la même charge Oural. Une partie de ces résultats provient d'un travail de thèse (Ferreira, 2009) tandis que l'autre partie est issue d'une étude interne effectuée à l'IFP. L'ensemble de ces travaux n'a pas été publié.

La mise en œuvre de l'hydroconversion en lit fixe est différente de celle en lit bouillonnant pour plusieurs raisons : d'une part, la charge à traiter traverse plusieurs réacteurs en lit fixe placés en série. Chaque réacteur est rempli de catalyseur. Les catalyseurs utilisés sont différents puisque leur fonction principale consiste à hydrotraiter les charges (ils permettent soit de démétalliser, soit de désulfurer la charge). Enfin, les conditions opératoires mises en œuvre sont légèrement moins sévères puisque la température appliquée est généralement comprise entre 360 et 390°C. Les niveaux de conversion du résidu atteints sont donc généralement faibles (<30%pds) en lit fixe.

Les résultats sont présentés Figure 52. Les rendements en coupes obtenus à partir d'une mise en œuvre du procédé complètement différente sont particulièrement bien corrélés avec les résultats de thèse. La température est le seul paramètre commun qui permette la comparaison. Ces résultats confirment donc que le craquage thermique gouverne la conversion des résidus. D'ailleurs, la littérature a montré que la barrière du craquage thermique des résidus se situe aux environs de 360-380°C, ce qui explique les faibles niveaux de conversion observés en lit fixe (Andersen et Bartholdy, 2000).



**Figure 52. Rendements en coupes (a) DSY (375-520°C), (b) GO (220-375°C), (c) ESS (PI-220°C) et (d) Gaz (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), en fonction de la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup>. Les points pleins sont les résultats obtenus en lit bouillonnant, les points vides sont les résultats obtenus en lit fixe (ex LF).**

D'autre part, ce résultat appuie l'hypothèse proposée dans le paragraphe précédent disant:

- que l'avancement de la réaction régit la structure de rendements,
- que les structures chimiques des molécules produites dans chaque coupe varient probablement très peu en fonction de l'origine du RSV.

### 3.4.2 Consommation d'hydrogène

La Figure 53 montre la consommation d'hydrogène en fonction de la température, à 2h de temps de réaction. Dans les mêmes conditions opératoires, les consommations d'hydrogène sont plus faibles pour l'Oural et le Duri (respectivement 0,4 et 0,3%pds à 395°C) comparé à l'Athabasca (0,7%pds à 395°C). Les écarts sont encore plus importants à 410°C : respectivement 0,6, 0,3 et 1,1%pds. Cela est sans doute lié à plusieurs facteurs :

- une teneur initiale en hydrogène dans les charges plus élevée pour le Duri et l'Oural. La consommation d'hydrogène pour hydrogéner l'effluent liquide est par conséquent plus faible,
- une teneur initiale en soufre dans les charges plus faible pour le Duri et l'Oural. La consommation d'hydrogène pour la formation d'H<sub>2</sub>S est par conséquent plus faible,
- un avancement de la conversion plus faible à isocondition impliquant une hydrogénation plus faible.

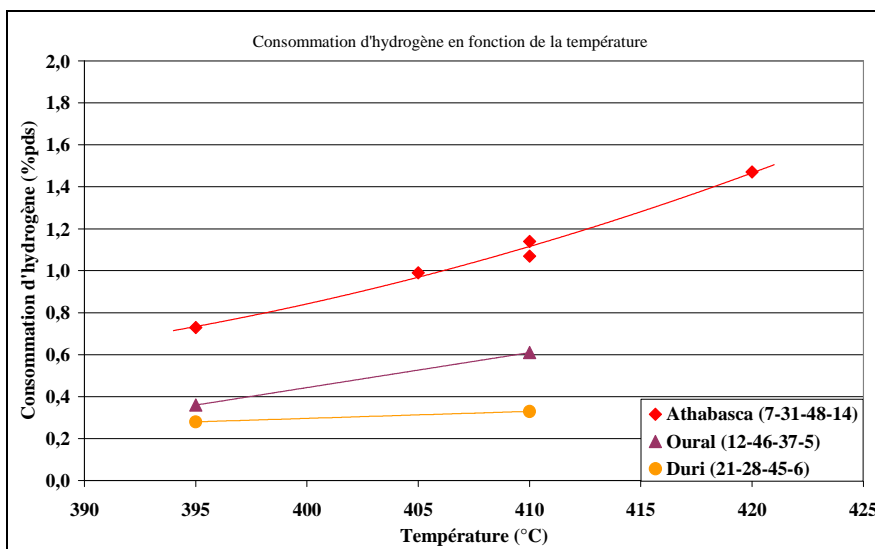


Figure 53. Consommation d'hydrogène en fonction de la température pour les trois résidus sélectionnés.

La Figure 54 présente les mêmes résultats de consommation d'hydrogène mais représentés en fonction de la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup>. Si à isoconditions opératoires, des différences notables sont observées, les résultats observés à isoconversion montrent que l'évolution de la consommation d'hydrogène est particulièrement bien corrélée quel que soit le résidu considéré. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment.

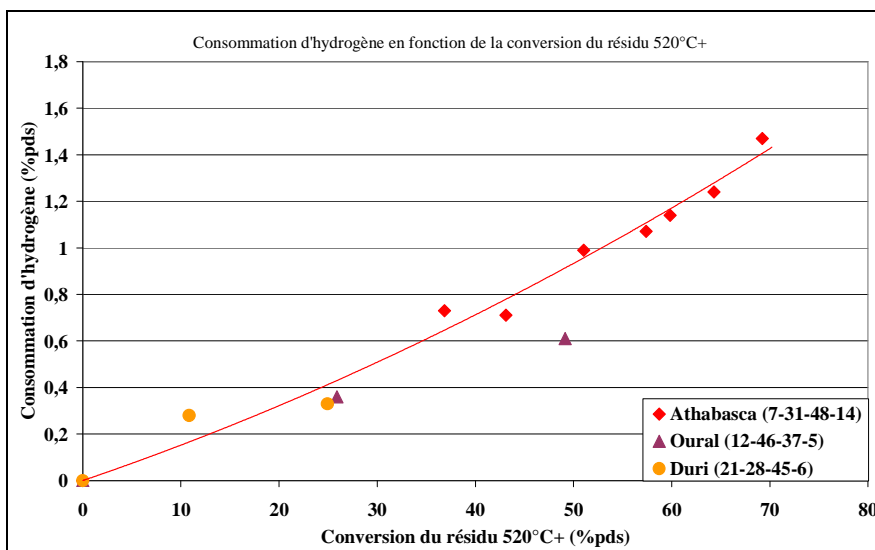


Figure 54. Consommation d'hydrogène en fonction de la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup> pour les trois résidus sélectionnés.

### 3.4.3 Hydrogénation de l'effluent liquide total

Comme dans le paragraphe 3.3.5 sur la charge Athabasca, la différence de teneur en hydrogène de l'effluent liquide total en sortie du réacteur a été déterminée pour les trois charges. Les résultats sont représentés Figure 55 en fonction de la conversion du résidu 520°C+.

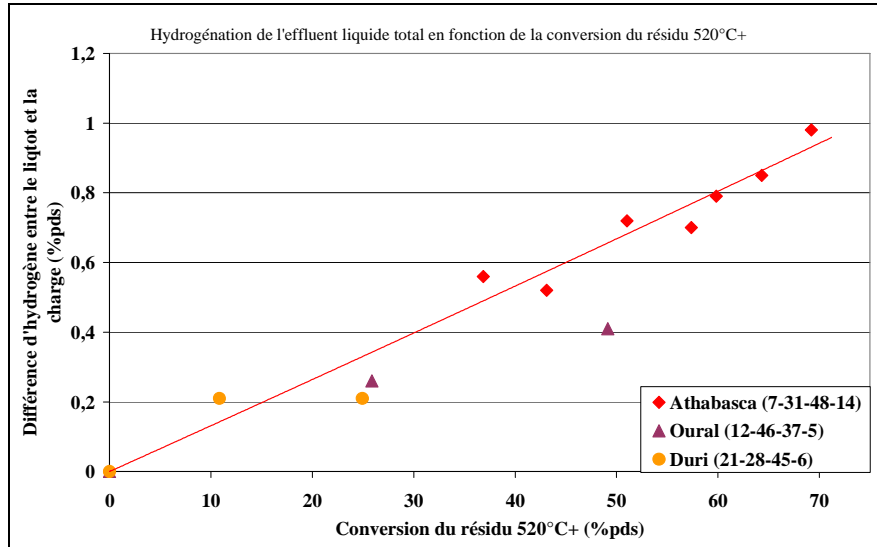


Figure 55. Hydrogénation de l'effluent liquide total en fonction de la conversion du résidu 520°C+. Les teneurs en hydrogène sont obtenues par différence entre la teneur dans le résidu initial et dans l'effluent liquide après réaction.

La Figure 55 met en évidence la capacité d'hydrogénation de chaque résidu. Ces résultats corroborent ceux obtenus précédemment sur le fait que la capacité d'hydrogénation la plus forte est pour le résidu Athabasca, qui contient la plus faible teneur en hydrogène initiale (9,9%pds). Il semble que l'Oural a une capacité d'hydrogénation plus faible (teneur en hydrogène initiale de 10,6%pds). Enfin le Duri possède la plus faible capacité d'hydrogénation avec une teneur en hydrogène initiale de 11,4%pds.

### 3.4.4 Hydrodésulfuration

La Figure 56 présente l'hydrodésulfuration en fonction de la température. Les résultats montrent qu'à même sévérité, l'hydrodésulfuration est plus élevée pour le résidu Athabasca alors que les RSV Oural et Duri ont un même niveau d'hydrodésulfuration plus faible. Les teneurs initiales en soufre, rappelées dans le Tableau 14, montrent que l'HDS la plus élevée est obtenue pour le résidu qui possède la teneur en soufre la plus élevée (Athabasca).



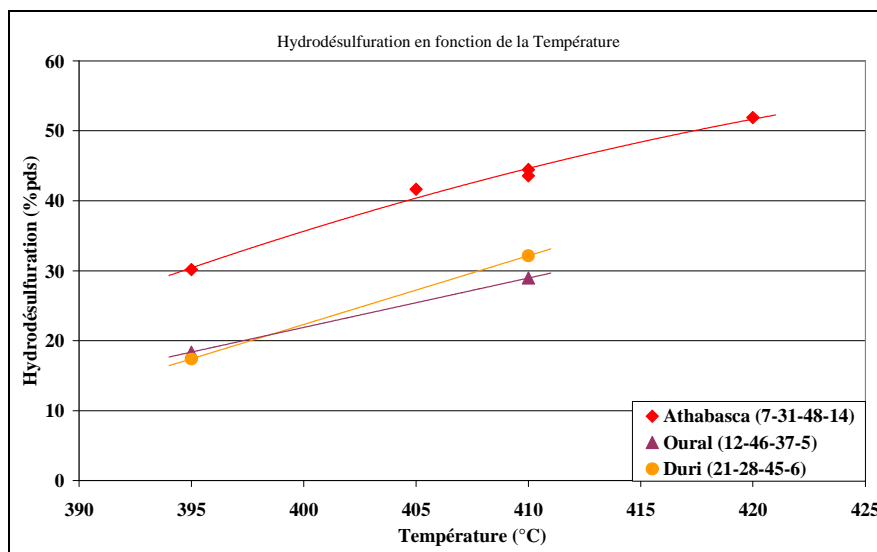


Figure 56. Hydrodésulfuration des résidus sélectionnés en fonction de la température.

Il est important de rappeler, une fois encore, que les niveaux d'hydrodésulfuration présentés sont relativement faibles par rapport aux performances industrielles, ce qui tend à montrer la faible quantité de catalyseur utilisée pour les tests dans cette thèse. Cependant, l'HDS étant principalement catalytique, cela n'influence pas les réactions de craquage thermique étudiées dans cette thèse.

### 3.5 Conclusions et perspectives

Plusieurs résidus sous vide (Athabasca - Canada, Oural - Russie, Duri - Indonésie et Arabian Light – Moyen Orient) ont été sélectionnés et analysés en détail. La composition chimique d'un résidu est très dépendante de son origine géochimique. La distribution SARA (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes) est en particulier un élément qui varie de manière significative entre les résidus. Cependant, les structures chimiques des fractions saturés, aromatiques et résines (SAR), qui représentent plus de 85%pds du résidu quelle que soit son origine, sont très proches entre résidus.

Des différences de réactivité importantes ont été mises en évidence entre les RSV. La réactivité de l'Athabasca à basse sévérité ( $T=395^{\circ}\text{C}$ ,  $t_r=2\text{h}$ ) est pratiquement quatre fois supérieure à celle du Duri (respectivement 36,9 et 10,8%pds).

Par conséquent, les différences de réactivité observées entre les résidus pourraient par exemple, être expliquées par leurs différentes distributions SARA.

L'étude a montré que la conversion du résidu Athabasca en lit bouillonnant peut être modélisée en utilisant un ordre apparent de réaction de 2. Le second ordre est probablement lié à la complexité du résidu qui est composé de multiples molécules de réactivité différente.

Les performances en hydroconversion en lit bouillonnant des résidus Athabasca, Oural et Duri ont été observées à travers l'étude principalement des évolutions de la structure de

rendements, de la consommation d'hydrogène et l'hydrodésulfuration en fonction de la conversion du résidu.

Les résultats obtenus sur le résidu Athabasca montrent que les réactions d'hydroconversion sont gouvernées par des réactions de craquage thermique, qui produisent ainsi des composés radicalaires. Un schéma de l'évolution de la structure de rendements en coupes pétrolières (Gaz, Essence, Gazole, DSV et RSV) en fonction de la conversion du résidu est proposé : les coupes légères (Gaz, Essence et Gazole) sont produites de manière linéaire; la coupe DSV est d'abord produite en quantité plus importante qu'elle n'est craquée jusqu'à atteindre une valeur maximale de production où le craquage de la coupe DSV devient prépondérant vis-à-vis de sa production obtenue par craquage de la coupe RSV; enfin, la teneur en RSV diminue logiquement en fonction de la conversion.

Le catalyseur mis en œuvre dans le procédé d'hydroconversion favorise l'hydrogénation, en particulier des radicaux. Cependant, l'hydrogénation des radicaux limite sans doute leur propagation, ce qui ralentit les réactions et crée un effet inhibiteur sur la conversion.

Malgré la composition macroscopique très différente des résidus, les rendements sont très similaires en fonction de l'avancement. Cela suggère que les résidus sont constitués de briques élémentaires similaires qui sont produites sous l'effet du craquage thermique.

Pour la suite de ce travail, l'étude expérimentale de la réactivité des fractions SARA séparément, issues du fractionnement SARA effectué au laboratoire, a été souhaitée. Le résidu Athabasca a ainsi été séparé à l'échelle préparative (de l'ordre du kilogramme) en plusieurs familles s'approchant au maximum des fractions SARA. L'objectif était de récolter des quantités suffisantes de chaque famille, de distribution SARA très différente, pour leur étude expérimentale en hydroconversion.

La suite de ce travail présente d'abord le fractionnement du RSV Athabasca par extraction liquide-liquide à l'échelle préparative. Les rendements de la séparation et les compositions chimiques des familles obtenues sont détaillés.

Puis l'étude de la réactivité des familles est présentée. Elle a été réalisée à deux niveaux de sévérité afin de comparer les vitesses de réaction et les structures de rendements en coupes pour chaque famille. Des analyses chimiques et structurales (Chromatographie en phase gazeuse, Spectrométrie de Masse, Analyse élémentaire, ...) ont été réalisées sur les coupes pétrolières obtenues après distillation de l'effluent. Ces résultats ont pour objectif de déterminer les effets de la composition et de la structure d'une charge sur la conversion du résidu, dans le but de modéliser les réactions de craquage et d'améliorer ainsi les connaissances sur les mécanismes réactionnels mis en jeu en hydroconversion profonde.

## 4 Etude de réactivité des familles SARA issues du résidu

L'hydroconversion du résidu Athabasca a été étudiée en détail dans le chapitre précédent. Sur la base d'un domaine de conversions comprises entre 37 et 69% pds, un schéma global de craquage a été obtenu. Celui-ci montre une production en coupes légères (375°C<sup>-</sup>) croissante en fonction de la conversion du résidu, la production d'une coupe DSV (375-520°C) intermédiaire passant par un maximum, celle-ci étant à la fois produite et craquée au cours de l'hydroconversion, ainsi qu'une diminution logique du rendement en coupe RSV (520°C<sup>+</sup>) avec la conversion. Il a également été constaté que la structure de rendements est fonction de l'avancement de la réaction et ne dépend pas *a priori* de la nature du résidu initial. Il semble que les résidus pétroliers soient constitués des mêmes blocs élémentaires mais dont l'accessibilité et l'arrangement sont variables selon les résidus.

Une méthode de fractionnement à l'échelle préparative a été mise au point dans le cadre de cette thèse afin de séparer le résidu Athabasca en familles de distributions Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes (SARA) différentes. Des essais d'hydroconversion ont donc été réalisés ensuite sur ces familles afin d'examiner leur réactivité et les rendements obtenus dans des conditions opératoires similaires à celles appliquées à l'hydroconversion du résidu Athabasca global.

L'analyse détaillée des propriétés des familles obtenues par la séparation préparative a tout d'abord été examinée. L'hydroconversion des familles dans le réacteur batch a ensuite été réalisée à deux niveaux de sévérité. Il a ainsi été possible de déterminer les performances en conversion et en structure de rendements pour tous les essais. Enfin, l'analyse structurale détaillée des effluents de conversion a été effectuée à un niveau de sévérité afin d'examiner la qualité des produits formés et d'en tirer des informations supplémentaires sur les mécanismes de craquage en hydroconversion.

### 4.1 Séparation du Résidu Sous Vide à l'échelle préparative

Ce chapitre présente les principaux résultats issus du fractionnement préparatif du résidu en différentes familles par extraction liquide-liquide pour obtenir des compositions SARA variables. Le protocole de la méthode utilisée est décrit dans la partie expérimentation (dans le paragraphe 2.2.2 p. 59). La méthode met en œuvre une séparation des asphaltènes à l'heptane suivie d'une seconde séparation au propane pour l'étape de dérésinage. Dans le cadre de cette étude, l'extraction au butane pour dérésiner le DAO C7 a également été étudiée. Cependant, notamment à cause de l'instabilité des Résines C4 produites, cette voie a été éliminée dans la préparation des familles. L'ensemble des résultats obtenus avec les deux protocoles mettant en jeu le butane et le propane est détaillé dans l'Annexe A, p. 171.

Un lexique est proposé en début de manuscrit pour mieux comprendre la terminologie utilisée dans cette thèse. Toutefois, pour qu'il n'y ait pas de confusion, il est nécessaire de rappeler certaines dénominations utilisées, en particulier dans ce chapitre : une différence doit être faite entre le fractionnement SARA qui est une caractérisation analytique effectuée au laboratoire à l'échelle semi-préparative (de l'ordre de quelques centaines de milligrammes) et le fractionnement en familles réalisé pendant cette thèse à l'échelle préparative (de l'ordre du kilogramme) qui visait à se rapprocher le plus possible des fractions SARA du laboratoire :

- Dans le cas de la caractérisation SARA effectuée au laboratoire, après séparation, les produits obtenus sont toujours dénommés fractions.
- Dans le cas du fractionnement liquide-liquide, après séparation, les produits obtenus sont toujours dénommés soit familles, soit charges. Généralement, le terme famille est utilisé pour exprimer les coupes produites par le fractionnement liquide-liquide. Le terme charge est employé de préférence pour exprimer la charge à hydroconvertir en réacteur batch.

Par conséquent, une famille / charge peut être composée des fractions saturés, aromatiques, résines et asphaltènes. L'inverse n'est pas possible. L'ensemble est illustré Figure 57.

Terminologie			Objectif
Charges	Résidu Athabasca global	<i>Fractionnement liquide-liquide à l'échelle préparative (kg)</i> 	Hydroconversion en réacteur batch
		S A R A	S A R A

Figure 57. Schéma précisant la terminologie employée.

#### 4.1.1 Rendements et caractérisation SARA des familles produites

La première étape de désasphaltage mettant en œuvre l'extraction liquide-liquide par le solvant *n*-heptane a permis d'obtenir la famille Asphalte C7 et la famille DAO C7 (pour DeAsphalted Oil – Huile désasphaltée). Une partie de cette famille DAO C7 a ensuite été séparée en utilisant le *n*-propane et a permis de récolter les familles Résines C3 et DARO C3 (pour DeAsphalted deResined Oil – Huile désasphaltée dérésinée).

Les résultats des analyses SARA des différentes familles Asphalte C7, DAO C7, Résines C3 et DARO C3, déterminés par chromatographie en phase liquide, sont reportés dans le Tableau 20.

**Tableau 20. Composition SARA (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) de chaque famille obtenue après fractionnement liquide-liquide à l'échelle préparative. "compo", pour composition, représente la répartition SARA de la fraction, exprimée en pourcentage; "select", pour sélectivité, représente la répartition SARA rapportée à la charge.**

Rdt (% pds)	résidu Athabasca		Désasphaltage au <i>n</i> -C <sub>7</sub>				Dérésinage au <i>n</i> -C <sub>3</sub>			
	SARA compo*	SARA select	Asphalte C7		DAO C7		Résines C3		DARO C3	
	100,0		24,8%pds du RSV		75,2%pds du RSV		41,4%pds du DAO		33,8%pds du DAO	
S (%pds)	7	100	0	0	9	100	0	0	20	100
A (%pds)	31	100	1	1	41	99	28	37	58	62
R (%pds)	48	100	42	22	50	78	72	62	22	16
As (%pds)	14	100	57	100	0	0	0	0	0	0

\* SARA normalisée par incorporation des pertes dans les résines.

Dans ce tableau sont présentées les compositions SARA de chaque famille obtenue (donné par "compo" dans le Tableau 20) et pour chaque fraction SARA, on donne sa proportion contenue dans chaque famille (donné par "select" dans le Tableau 20) par rapport au résidu Athabasca global. La sélectivité est calculée en pondérant la composition SARA par le rendement de la famille après fractionnement. Par exemple, après le désasphaltage au *n*-heptane, 22%pds de la fraction résines du résidu global sont concentrés dans la famille Asphalte C7 et 78%pds sont concentrés dans la famille DAO C7. Puis après dérésinage du DAO C7 au *n*-propane, 62%pds des résines du résidu global sont concentrés dans la famille Résines C3 et 16%pds sont concentrés dans la famille DARO C3. La sélectivité permet ainsi d'estimer la répartition des fractions saturés, aromatiques, résines et asphaltènes de la charge dans chaque famille Asphalte C7, DAO C7, Résines C3 et DARO C3.

L'Asphalte C7 représente environ 24,8%pds du résidu. Par raiileurs, il contient 100%pds des asphaltènes de la charge et 22%pds des résines initiales. Les Résines C3 représentent 41,4%pds de la charge. Cette famille est constituée de la plupart des résines du résidu (62%pds) et d'une part significative des aromatiques du résidu (37%pds). La famille DARO C3 contient la totalité des saturés de la charge initiale et la plupart des aromatiques (62%pds).

Les résultats mettent en évidence que la sélectivité de la séparation à l'échelle préparative est beaucoup moins bonne que par chromatographie en phase liquide, à cause de sa mise en œuvre. Néanmoins, la famille Asphalte C7 est constituée en majorité d'asphaltènes (57%pds), la famille Résines C3 en majorité de résines (72%pds) et la famille DARO C3 en majorité d'aromatiques et de saturés (respectivement 58 et 20%pds). Il faut noter qu'il n'a pas été possible de séparer les aromatiques des saturés à l'échelle préparative.

#### 4.1.2 Propriétés des familles produites

Le Tableau 21 reprend les analyses pétrolières des familles obtenues par fractionnement du résidu Athabasca. Compte tenu de la difficulté de mise en œuvre des familles Asphalte et Résines, les résultats indiqués pour l'Asphalte C7 ont été obtenus par la combinaison des résultats des analyses du résidu global et du DAO C7 en respectant le bilan matière; les résultats indiqués pour les Résines C3 ont également été obtenus par la combinaison des résultats des analyses du DAO C7 et du DARO C3 en respectant également le bilan matière.

L'évolution de la densité est cohérente avec la composition SARA. La densité diminue et la teneur en hydrogène augmente quand la teneur en aromatiques diminue. En effet, les familles considérées comme les plus réfractaires (Asphalte C7 et Résines C3) ont les densités les plus élevées, avec notamment une densité de 1,114 pour la famille Asphalte C7. Les familles DAO C7 et DARO C3 ont quant à elles les densités les plus faibles (respectivement 1,021 et 0,974). Les familles les plus réfractaires ont les teneurs les plus élevées en hétéro-atomes et en métaux. Les métaux sont d'ailleurs concentrés essentiellement dans la fraction asphaltènes et un peu dans la fraction résines puisque le DARO C3 possède des teneurs négligeables en métaux.

Enfin, la courbe d'ébullition de chaque famille, déterminée par la distillation simulée, est très différente d'une famille à l'autre. Les familles les plus réfractaires (Asphalte C7 et Résines C3) sont aussi les plus concentrées en résidu 520°C<sup>+</sup>, avec des teneurs de 97,0 et 93,0%pds respectivement. Les familles DAO C7 et DARO C3 possèdent des teneurs en 520°C<sup>+</sup> de 77,0 et 65,0%pds respectivement, et par conséquent des teneurs élevées en DSV (21,5 et 32,5%pds respectivement).

**Tableau 21. Analyses pétrolières des familles obtenues par fractionnement liquide-liquide à l'échelle préparative.**

	RSV Athabasca	Désasphaltage au $n\text{-C}_7$		Dérésinage au $n\text{-C}_3$	
		Asphalte C7	DAO C7	Résines C3	DARO C3
Densité	1,044	1,114*	1,021	1,059*	0,974
C (%pds)	82,7	81,1*	83,2	82,4*	84,5
H (%pds)	9,9	8,4*	10,3	9,4*	11,5
S (%pds)	5,7	7,9*	5,0	6,3*	3,5
N (%pds)	6,3	0,8*	0,6	0,9*	0,2
CCR (%pds)	21,0	47,2*	12,4	20,6*	2,5
V (ppm)	317	823*	150	269*	5
Ni (ppm)	115	305*	52	92*	2
Rendement en coupes					
(%pds)					
220-375°C (Gazole)	1,0	0,0	1,5	0,0	2,5
375-520°C (DSV)	12,5	3,0	21,5	7,0	32,5
520°C <sup>+</sup> (RSV)	86,5	97,0	77,0	93,0	65,0

\*Résultat calculé par recombinaison

### 4.1.3 Conclusions et perspectives

La séparation d'un résidu sous vide a été opérée à grande échelle (de l'ordre du kilogramme) pour étudier la réactivité des familles récoltées en hydroconversion dans un réacteur batch, nécessitant entre 50 et 100g de charge initiale.

La première étape de désasphaltage à l'heptane ( $n\text{-C}_7$ ) a permis de bien séparer la fraction asphaltènes des maltènes (ou SAR composé des saturés, aromatiques et résines). Cette étape a permis d'obtenir une famille Asphalte C7 contenant la totalité des asphaltènes de la charge. La seconde étape de dérésinage au propane ( $n\text{-C}_3$ ) a permis de récolter deux nouvelles familles : l'une riche en résines (Résines C3) et l'autre riche en aromatiques et en saturés (DARO C3).

La limite du protocole étudié concerne la séparation entre les fractions saturés et aromatiques qui semble impossible à réaliser en l'état. La littérature n'a pas montré de méthode applicable à l'échelle préparative sur les résidus. Une étude plus approfondie pourrait être conduite dans ce domaine en explorant notamment l'utilisation de solvants plus complexes tels que le furfural qui pourraient permettre d'extraire de la famille DARO une famille concentrée en fraction aromatiques.

La suite de ce chapitre se décompose en plusieurs étapes :

- Le paragraphe 4.2.1 présente les résultats des performances globales des charges (le résidu Athabasca global et les familles Asphalte C7, DAO C7, Résines C3 et DARO C3) obtenus à basse sévérité (BS) : conversion du résidu 520°C<sup>+</sup>, structure de rendements en coupes de distillation, consommation d'hydrogène et hydrodésulfuration.

- Le paragraphe 4.2.2 présente ensuite les résultats des mêmes performances globales des charges (le résidu Athabasca global<sup>3</sup> et les familles<sup>4</sup> DAO C7, Résines C3 et DARO C3) obtenus à moyenne sévérité (MS).
- Enfin, le paragraphe 4.2.3 présente les résultats des analyses détaillées des produits de conversion pour effectuer une caractérisation structurale plus approfondie :
  - La structure de la coupe Essence issue des tests réalisés sur le résidu Athabasca global (PI-150°C) fournit des informations importantes sur l'évolution de la coupe Essence en fonction de la conversion. Pour plus de lisibilité, cette coupe Essence est appelée "Essence BS". Puis la structure de la coupe Essence issue des tests réalisés à moyenne sévérité (PI-220°C) fournit des informations qualitatives sur la comparaison de la coupe Essence en fonction des charges. Cette coupe Essence de point final d'ébullition différent est appelée "Essence MS".
  - Les structures des coupes Gazole (220-375°C), Distillat Sous Vide (375-520°C) et Résidu Sous Vide (520°C<sup>+</sup>) sont présentées sur la base des analyses effectuées sur les effluents de conversion obtenus à Moyenne Sévérité.

Les analyses utilisées pour chaque étape sont rappelées au début de chaque paragraphe correspondant.

## 4.2 Résultats de l'étude de réactivité des familles

La réactivité du résidu Athabasca global a été étudiée en détail dans le chapitre 3.3 (p. 94) dans une large gamme de conversions. Comme évoqué précédemment, l'étude de la réactivité des familles, quant à elle, a été menée à deux niveaux de sévérité (soit deux niveaux de conversion), appelés Basse Sévérité (BS) et Moyenne Sévérité (MS). Les conditions opératoires des deux niveaux de sévérité ont été présentées dans le paragraphe 2.3.3.4.2 (p. 73).

Il est nécessaire de préciser que les résultats obtenus à Basse Sévérité (BS) et à Moyenne Sévérité (MS) sont exploités séparément car ils ne sont pas directement comparables à cause des conditions de mise en œuvre réactionnelle, en particulier avec des quantités de charge introduites dans l'autoclave différentes pour les deux sévérités.

Les raisons principales pour lesquelles tous les essais n'ont pas été réalisés avec 100g de charge sont liées à la mise en œuvre expérimentale, comme cela a été décrit dans le paragraphe 2.3.3.4.2 (p. 73) :

- la réalisation des essais avec 50g de charge permettait d'avoir un ciel gazeux d'environ 250cm<sup>3</sup> qui minimise les variations de pression liées aux réactions de craquage.
- la faible quantité de catalyseur disponible a été un facteur limitant.
- la faible quantité de charge disponible après fractionnement à l'échelle préparative a également été un facteur limitant. En effet, les masses des familles recueillies après extraction étaient limitées.

---

<sup>3</sup> Un test a effectivement été réalisé sur le résidu Athabasca global dans les conditions de mises en œuvre à moyenne sévérité sur les familles ( $m_{\text{charge}}=100,0\text{g}$ ,  $m_{\text{catalyseur}}=0,90\text{g}$ ), comme cela a été présenté dans le paragraphe 2.3.3.4.2 (p. 73), de manière à comparer les résultats obtenus sur les familles dans les mêmes conditions.

<sup>4</sup> Rappelons qu'aucun résultat sur la famille Asphalte C7 à Moyenne Sévérité n'a pu être exploité suite à un problème analytique sur la distillation simulée.

Une quantité de produit initial plus importante implique une diminution de la quantité de gaz pouvant être introduite dans le réacteur initialement. Or, si la pression initiale est identique à Moyenne Sévérité et à Basse Sévérité (150bar), le fait de travailler en réacteur batch implique une diminution de pression au cours de la réaction beaucoup plus rapide à Moyenne Sévérité. La quantité d'hydrogène nécessaire à l'hydrogénation des liquides sera alors plus faible à Moyenne Sévérité. Bien que le procédé travaille en excès d'hydrogène, il est préférable de ne pas comparer les résultats directement entre eux.

Pour l'intérêt de l'étude, qui vise à améliorer la compréhension des mécanismes réactionnels, une caractérisation structurale détaillée des produits est souhaitable, ce qui impose de disposer de quantités de produits suffisantes et donc de convertir une quantité substantielle de charge. La maquette analytique détaillée envisagée nécessitait 100mL de produit environ. Or la séparation préparative en familles par fractionnement liquide-liquide n'a pas permis de produire des quantités de familles permettant réaliser deux essais avec 100g de charge initiale. Par conséquent, la maquette analytique détaillée n'a été appliquée qu'à Moyenne Sévérité. A Basse Sévérité, la maquette analytique ne nécessite que 50mL de produit environ, soit 50g de charge initiale à convertir. La maquette analytique associée à chaque condition a également été présentée dans le paragraphe 2.3.4 (p. 75).

Le fait de conserver la même quantité de charge à Basse Sévérité (50g) que pour les essais réalisés sur le résidu Athabasca global permet cependant de disposer d'une condition de mise en œuvre identique entre le résidu Athabasca et les familles.

La caractérisation détaillée des effluents gazeux, obtenue par chromatographie en phase gazeuse à l'issue de chaque test, est présentée en Annexe D. Pour rappel, la coupe Gaz est composée des gaz comprenant un à quatre atomes de carbone. Les gaz de cinq atomes de carbone et plus sont inclus dans la coupe Essence.

#### **4.2.1 Résultats des performances globales de l'étude de réactivité à Basse Sévérité (BS)**

Dans cette partie, les résultats d'hydroconversion sur les familles sont examinés à Basse Sévérité (BS), dont les conditions opératoires sont reportées dans le Tableau 22. Les familles concernées sont : résidu Athabasca, Asphalte C7, DAO C7, Résines C3 et DARO C3. La Figure 58 présente les analyses exploitées pour la détermination des performances globales à Basse Sévérité (BS).

**Tableau 22. Conditions opératoires appliquées pour l'étude de la réactivité des familles à Basse Sévérité (BS).**

Température (°C)	Temps de réaction (h)	Pression initiale (bar)	Masse de charge (g)	Masse de catalyseur $c_r$ (g)
395°C	2	150	50,0	0,45



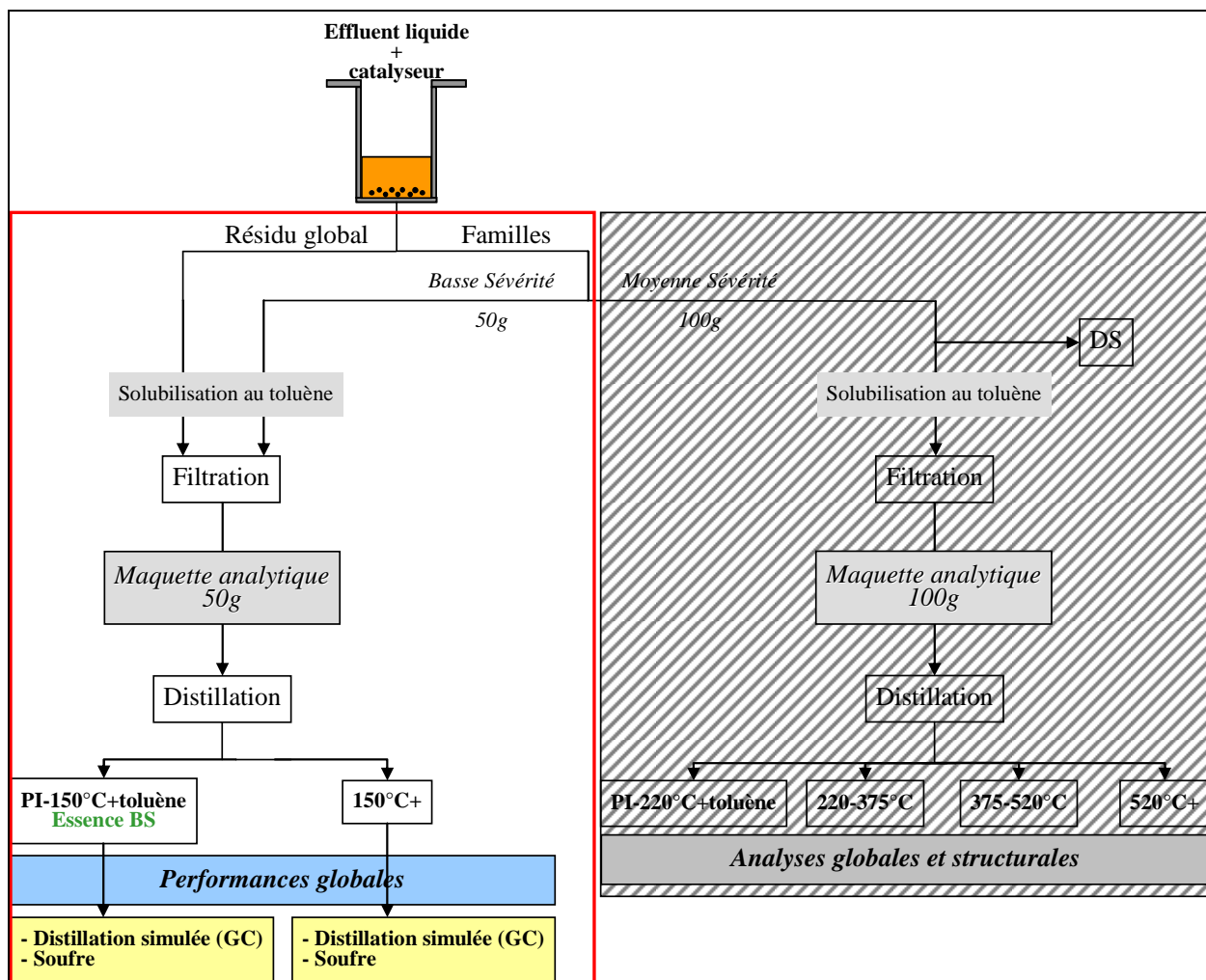
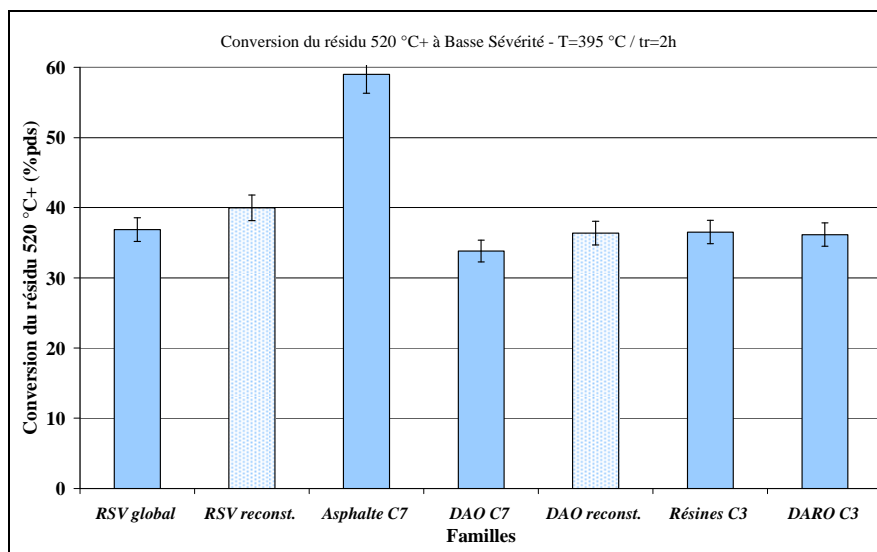


Figure 58. Détail des analyses exploitées pour la détermination des performances globales à Basse Sévérité (BS).

#### 4.2.1.1 Conversion du résidu 520°C<sup>+</sup>

Les résultats expérimentaux de la conversion du RSV Athabasca et des familles SARA à 395°C et 2h de temps de réaction sont présentés Figure 59. Ils sont symbolisés par les barres pleines. Les barres grisées représentent, elles, les conversions calculées du RSV et du DAO C7, appelées "RSV reconst" et "DAO reconst" respectivement. Elles sont obtenues par combinaisons des résultats de conversion de l'Asphalte C7 et du DAO C7 et des Résines C3 et du DARO C3 respectivement, avec pondération des rendements respectifs.



**Figure 59. Conversion du 520°C<sup>+</sup> pour chaque famille, à Basse Sévérité (BS). Les barres pleines correspondent aux valeurs expérimentales; les barres grisées correspondent aux valeurs calculées par combinaison des valeurs expérimentales des familles "filles". Le résidu reconstruit est la combinaison de l'Asphalte C7 et du DAO C7; le DAO C7 est la combinaison des Résines C3 et du DARO C3.**

A ce niveau de sévérité, les conversions des familles sont très proches entre elles et proches de la conversion du RSV global. Les valeurs de conversion varient de 33,8%pds pour les Résines C3 à 36,9%pds pour le RSV. Seule la conversion de la famille Asphalte C7 est largement supérieure aux autres, atteignant 59,0%pds.

La conversion élevée de l'Asphalte C7 est cohérente avec la littérature. En effet, cette famille contient la totalité des asphaltènes du résidu global. Elle concentre par conséquent la majorité des impuretés du résidu global, ce qui la rend très réactive et a conduit à de nombreuses études (Merdrignac et al., 2006; Ancheyta et Speight, 2007; Behar et al., 2008). En particulier, Merdrignac et al. (2006) ont montré que la conversion des asphaltènes est beaucoup plus rapide que la conversion du résidu global dans les conditions d'hydroconversion.

Le niveau de conversion de la famille Résines C3 est au même niveau que la famille constituée du mélange d'aromatiques et de saturés (DARO C3).

Les conversions recalculées du RSV et du DAO C7 à partir des conversions mesurées des familles les constituant révèlent des valeurs très proches des conversions mesurées : 40,0%pds contre 36,9%pds pour le RSV et 36,4%pds contre 33,8%pds pour la famille DAO C7. Ces résultats suggèrent qu'il n'y a pas d'effet de mélange significatif sur la conversion. Ce résultat est en accord avec les travaux de Behar et al. (2008) qui ont travaillé sur la pyrolyse d'un résidu Safaniya et de ses fractions saturés, aromatiques et un mélange de résines et d'asphaltènes.

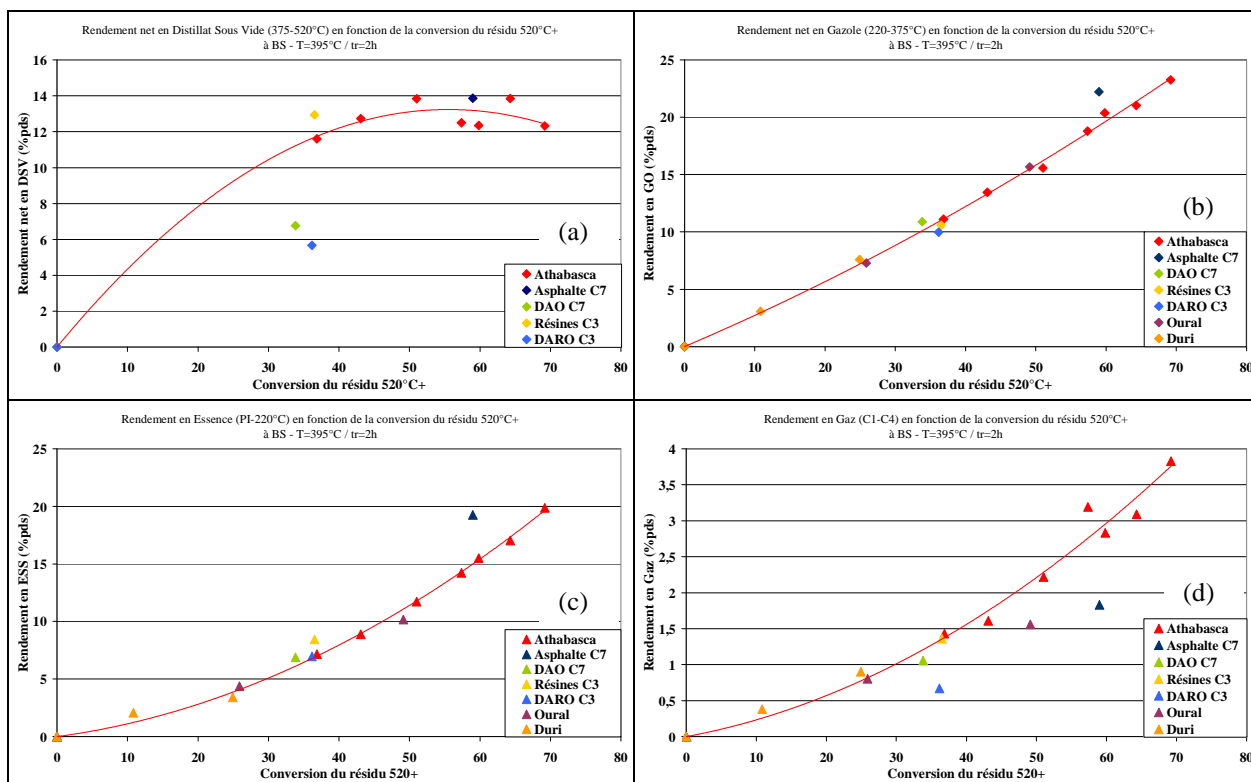
#### 4.2.1.2 Structure de rendement

La Figure 60 présente les rendements en coupes DSV (375-520°C), GO (220-375°C), ESS (PI-220°C) et Gaz (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), obtenus à Basse Sévérité, en fonction de la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup>.

La Figure 60.a montre l'évolution du rendement net en DSV en fonction de la conversion. Les familles les plus réfractaires (Asphalte C7 et Résines C3) produisent une quantité importante de distillat sous vide. Les valeurs de 13,9 et 12,9%pds pour l'Asphalte C7 et les Résines C3 respectivement sont proches des valeurs observées sur le résidu Athabasca global à isoconversion. Par contre, les familles DAO C7 et DARO C3 ont un rendement net en DSV de 6,8 et 5,7%pds respectivement. Ces valeurs sont nettement inférieures à celles de l'Athabasca à isoconversion.

La Figure 60.b, la Figure 60.c et la Figure 60.d montrent l'évolution des rendements en coupes légères (GO, ESS et Gaz). Comme le montre le Tableau 21 (présenté dans le paragraphe 4.1.2), ces coupes ne font pas, ou très peu, partie de la composition initiale des familles.

Les résultats présentés dans le chapitre 3 ont montré que les rendements en coupes légères (375°C) uniquement produites lors de l'hydroconversion, dépendent du niveau de conversion mais sont indépendants de la charge initiale. Cela est moins vrai pour la coupe distillat sous vide (DSV) qui est un produit intermédiaire. Les rendements en coupes légères (GO, ESS et Gaz) obtenus sur les résidus Oural et Duri et présentés dans le chapitre 3, ont été ajoutés sur les graphes de la Figure 60.

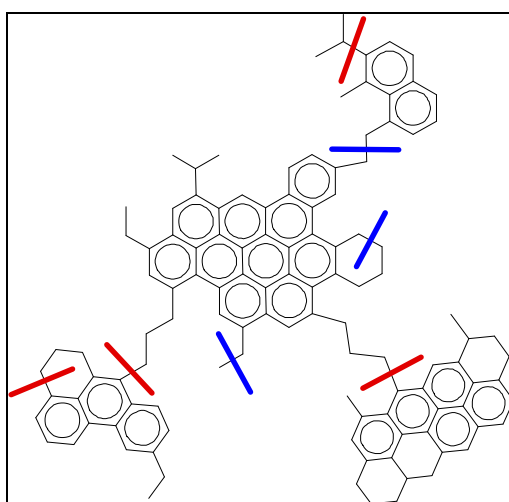


**Figure 60. Rendements en coupes (a) DSV (375-520°C), (b) GO (220-375°C), (c) ESS (PI-220°C) et (d) Gaz (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), en fonction de la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup> à Basse Sévérité (395°C / 2h) pour le résidu Athabasca et les familles obtenues par fractionnement. La courbe rouge interpole les résultats obtenus sur le résidu Athabasca (points rouges).**

Basé sur l'évolution des rendements du résidu Athabasca en fonction de la conversion et en incorporant les données obtenues par craquage des familles, l'ensemble des points est particulièrement bien aligné pour ces trois coupes (GO, ESS et Gaz). L'étude bibliographique a montré que le craquage thermique fait assez peu d'hydrogénation des molécules aromatiques

mais majoritairement de la désalkylation. Ces mécanismes ont d'ailleurs été utilisés par Gauthier et al. (2008) pour l'étude de l'évolution de la structure des asphaltènes en fonction de la conversion. Les réactions de craquage principalement mises en œuvre en hydroconversion et considérées par les auteurs sont schématisées Figure 61, en prenant exemple sur une molécule d'asphaltène issue de leurs travaux. A partir d'une méthode de reconstruction de structure de molécule, ils ont pu schématiser l'évolution de la structure des asphaltènes au travers d'une structure moyenne représentative de chaque niveau de conversion étudié.

En craquage, la rupture de la chaîne alkyle se fait sur la liaison en *beta* du cycle aromatique (en bleu Figure 61) car elle est plus fragile (Burklé-Vitzthum et al., 2003). En hydrogénation et/ou en présence de radicaux hydrogène, on peut également avoir une ipso-addition du radical H (Lannuzel et al., 2010) qui décroche la chaîne alkyle par rupture de la liaison en position *alpha* (en rouge Figure 61).



**Figure 61. Quelques exemples des réactions les plus fréquentes sur une molécule hydrocarbonée complexe en hydroconversion.**

Par conséquent, ces ruptures de liaisons interviendraient principalement entre les blocs élémentaires, induisant la formation de molécules saturées et de molécules aromatiques, principalement alkylées, de type monoaromatique, diaromatique, triaromatique, etc. Comme des rendements en coups légères (GO, ESS et Gaz) identiques sont obtenus en fonction de la sévérité, cela suggère que la rupture des composés aromatiques (mono, di, tri, ...) s'effectue de la même manière en fonction de l'avancement des réactions de craquage pour les différents résidus. Les différences entre les charges résideraient alors probablement dans les différences d'agencement d'un résidu à l'autre, impliquant une activation des réactions différente selon les résidus.

La description de la conversion des résidus proposée ci-dessus suggère d'autre part que la proportion des blocs élémentaires incorporés dans chaque résidu est sensiblement identique quelle que soit la charge. En effet, les rendements en coupes légères sont semblables à même niveau de conversion. C'est sans doute l'arrangement des différents blocs élémentaires, ou éventuellement l'agrégation des différentes molécules entre elles dans le résidu qui permet de réaliser plus ou moins facilement les réactions de craquage. Cela pourrait ainsi expliquer les différences de réactivité observées sur les différents résidus. Des essais sur Oural et Duri par

exemple à plus haute conversion permettraient de confirmer cette hypothèse si les rendements en coupes légères étaient alignés avec ceux obtenus sur le résidu Athabasca.

Enfin, notons qu'il n'a pas été possible, à cause de la faible quantité de charge mise en œuvre, de réaliser un bilan sur le carbone aromatique lors des tests réalisés pendant cette thèse, ce qui aurait pu s'avérer utile pour confirmer que le craquage fait assez peu d'hydrogénation de molécules aromatiques.

Afin d'étudier l'additivité des rendements issus des différentes familles, les rendements en coupes des charges "mères" (résidu Athabasca et DAO C7) obtenus expérimentalement ont été comparés aux rendements calculés par recombinaison des rendements en coupes des familles "filles" (Asphalte C7+DAO C7 et Résines C3+DARO C3 respectivement). Les résultats, reportés dans le Tableau 23, montrent une très bonne concordance, en particulier concernant le DAO C7. Concernant le résidu Athabasca, l'écart n'est pas négligeable sur la coupe 520°C<sup>+</sup> (54,6 contre 48,2%pds alors que l'incertitude sur la conversion est de 1,7%pds). Cependant, cet écart est distribué de manière cohérente sur l'ensemble des coupes légères. Ces résultats confirment qu'il y a très peu d'effet de mélange.

**Tableau 23. Rendements en coupes expérimentaux des familles "mères" (RSV global et DAO C7) seules et obtenues par reconstruction des familles "filles" (DAO C7+Asphalte C7 et Résines C3+DARO C3 respectivement), à Basse Sévérité (395°C / 2h).**

	Athabasca		DAO C7	
	seul	recombinaison	seul	recombinaison
Gaz (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )	1,4	1,3	1,1	1,1
ESS (PI-220°C)	7,2	9,9	6,9	7,8
GO (220-375°C)	12,1	14,8	12,4	11,4
DSV (375-520°C)	24,1	25,4	28,3	28,1
RSV (520°C <sup>+</sup> )	54,6	48,2	51,0	51,1

Finalement, les résultats obtenus ont permis de montrer qu'en hydroconversion profonde, quel que soit le résidu mis en œuvre, il est possible de prédire la structure de rendements en coupes légères (Gazole, Essence et dans un moindre mesure Gaz) issues de la conversion. En effet, les rendements obtenus pour différents résidus (Athabasca, Oural et Duri) ou pour différentes familles (Asphalte C7, DAO C7, Résines C3 et DARO C3) sont les mêmes. Seule la réactivité des charges change (liée à la vitesse de réaction) et nécessite donc des conditions plus ou moins sévères d'une charge à l'autre.

#### 4.2.1.3 Consommation d'hydrogène

Les valeurs des consommations d'hydrogène de chaque charge sont reportées dans le Tableau 24. Comparées aux consommations d'hydrogène obtenues sur les résidus et présentées dans le chapitre 3.3.3 (p. 101), les consommations déterminées sur les familles sont cohérentes avec ce qui est attendu. En effet, plus la teneur initiale en hydrogène est faible plus la consommation d'hydrogène est élevée. L'Asphalte C7 présente ainsi une consommation très supérieure aux autres charges (1,42%pds) tandis que la charge DARO C3 a une consommation d'hydrogène de 0,46%pds.

**Tableau 24. Consommation d'hydrogène de chaque charge à Basse Sévérité (395°C / 2h).**

Charge	Consommation d'hydrogène (%pds)	Teneur initiale en hydrogène (%pds)	Consommation d'hydrogène calculée (%pds)
RSV Athabasca	0,73	9,9	0,76
Asphalte C7	1,42	8,4	
DAO C7	0,55	10,3	0,62
Résines C3	0,76	9,4	
DARO C3	0,46	11,5	

Il est intéressant de noter que les valeurs de consommation calculées pour les familles "mères" par recombinaison des consommations des familles "filles" sont une nouvelle fois très proches des valeurs expérimentales, confirmant de nouveau l'absence d'effet de mélange. Ce résultat est d'autant plus important qu'il concerne cette fois-ci les réactions d'hydrogénation alors que l'effet de mélange discuté dans le paragraphe précédent visait les réactions de craquage.

#### 4.2.1.4 Hydrodésulfuration

Le Tableau 25 reprend les valeurs de l'hydrodésulfuration de chaque charge à Basse Sévérité. Quelle que soit la charge initiale et notamment sa teneur en soufre, l'hydrodésulfuration (HDS) varie peu. Toutefois, l'hydrodésulfuration du résidu global est légèrement supérieure aux autres. En combinant le niveau de conversion de chaque charge et sa teneur en soufre initiale, il semble que l'hydrodésulfuration soit très liée au niveau de conversion atteint.

**Tableau 25. Hydrodésulfuration des charges à Basse Sévérité.**

Charge	HDS (%pds)
Résidu Athabasca	29,6
Asphalte C7	67,5
DAO C7	25,2
Résines C3	26,8
DARO C3	27,1

L'hydrodésulfuration du procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant possède deux composantes, l'une thermique et l'autre catalytique. Par ailleurs, les conditions opératoires affectant l'hydrodésulfuration sont d'une part le temps de séjour de la charge et la température, d'autre part la concentration en catalyseur et la pression partielle d'hydrogène. Les deux premiers paramètres opératoires jouent également sur la conversion du résidu. Les deux derniers sont des paramètres indépendants qui n'ont pas été étudiés pendant la thèse. Il est donc normal que les résultats obtenus montrent une corrélation entre la conversion et le taux d'hydrodésulfuration. Il faut garder à l'esprit que, dans des conditions de concentration en catalyseur ou de pression partielle d'hydrogène différentes, des taux d'hydrodésulfuration différents auraient été obtenus. Les taux d'hydrodésulfuration considérés dans le Tableau 25 semblent relativement faibles comparativement aux niveaux atteints industriellement. Cela est certainement lié à la faible activité catalytique (liée à la concentration en catalyseur) mise en œuvre au cours des tests réalisés pendant ces travaux.

#### 4.2.1.5 Conclusions

Les familles issues du désasphaltage du résidu Athabasca à l'échelle préparative ont été converties à Basse Sévérité (395°C, 2h).

La charge Asphalte C7 atteint un niveau de conversion beaucoup plus élevé que les autres charges. Cette famille étant constituée de presque 60% pds d'asphaltènes, cela implique que les asphaltènes sont beaucoup plus réactifs que les autres fractions SARA. Ce résultat est en accord avec la littérature. Les autres fractions (saturés aromatiques et résines) semblent avoir des réactivités assez proches *a priori*.

Des valeurs très proches sont observées entre les rendements recombinaés des familles "filles" (Asphalte C7, Résines C3 et DARO C3) et les rendements des familles "mères" (résidu Athabasca et DAO C7). Ceci est vrai pour les rendements en coupes légères (Gazole, Essence et Gaz) et la conversion, ce qui suggère que les réactions de craquage des différentes familles ne sont pas sujettes à des interactions avec les autres familles lorsqu'elles craquent dans le résidu. On peut considérer qu'il n'existe pas d'effet de mélange pour les réactions de craquage. Les résultats obtenus suggèrent que cela est également le cas pour les réactions d'hydrogénation et d'hydrodésulfuration.

Les structures de rendements en coupes pétrolières dépendent uniquement du niveau de conversion du résidu 520°C<sup>+</sup>, quelle que soit la charge d'origine. Cela a été vérifié sur différents résidus (Oural et Duri) et sur différentes familles (Asphalte C7, DAO C7, Résines C3 et DARO C3). Cela suggère sans doute que tous les résidus sont constitués de blocs élémentaires semblables et que l'effet de charge n'est lié qu'à la vitesse de réaction, Par conséquent, à même avancement, il n'existe pas d'effet de charge sur la structure de rendement.

#### 4.2.2 Résultats des performances globales de l'étude de réactivité à Moyenne Sévérité (MS)

La seconde partie de l'étude sur les familles a été effectuée à Moyenne Sévérité (MS) dont les conditions opératoires mises en œuvre sont présentées dans le Tableau 26. Les familles concernées sont : RSV Athabasca, DAO C7, Résines C3 et DARO C3. Suite à un problème analytique, la famille Asphalte C7 n'a pas pu être étudiée dans ces conditions. La Figure 62 présente les analyses exploitées pour la détermination des performances globales à Moyenne Sévérité (MS).

**Tableau 26. Conditions opératoires appliquées pour l'étude de la réactivité des familles à Moyenne Sévérité (MS).**

Température (°C)	Temps de réaction (h)	Pression initiale (bar)	Masse de charge (g)	Masse de catalyseur $c_r$ (g)
410°C	2	150	100,0	0,90

Ces tests ayant été réalisés avec 100g de charge, les performances obtenues ne sont pas directement comparables aux performances obtenues avec 50g de charge, comme cela a été expliqué dans le paragraphe 4.2. Les résultats obtenus avec 100g de charge sont néanmoins très proches qualitativement de ceux obtenus avec 50g de charge, comme le montrent les résultats détaillés dans la suite de ce paragraphe.

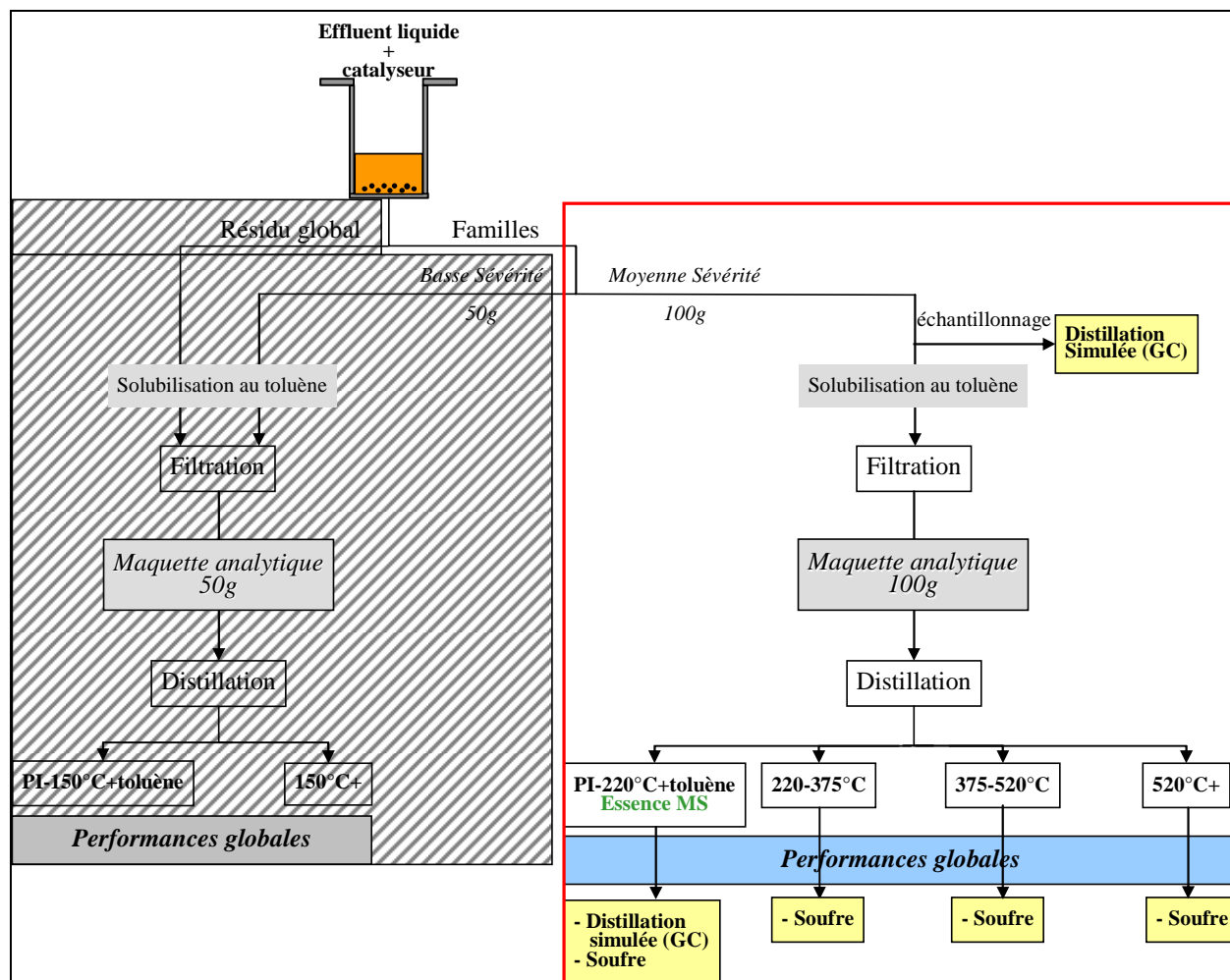


Figure 62. Détail des analyses exploitées pour la détermination des performances globales à Moyenne Sévérité (BS).

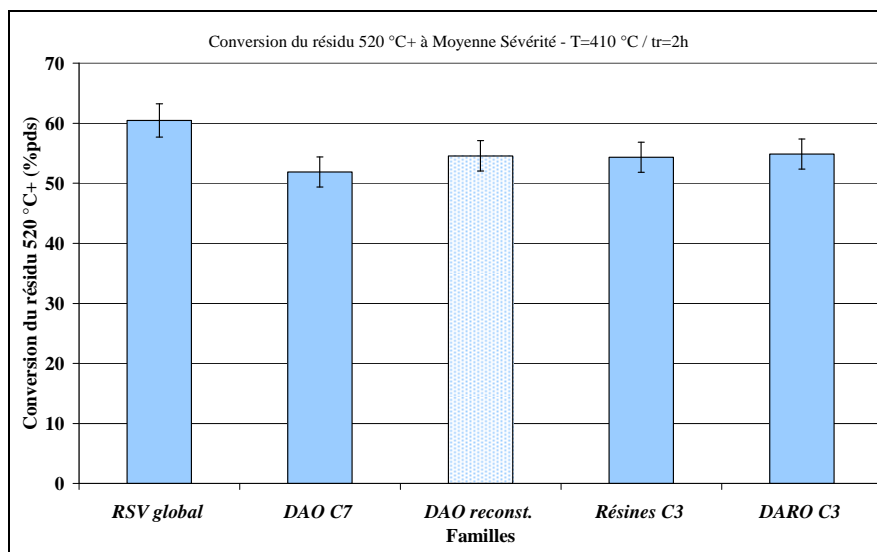
#### 4.2.2.1 Conversion du résidu 520°C<sup>+</sup>

Les résultats expérimentaux de la conversion du résidu Athabasca et des familles à 410°C et 2h de temps de réaction sont présentés Figure 63. Ils sont symbolisés par des barres pleines. La barre grisée représente la conversion calculée du DAO C7, appelée "DAO reconst". Elle est obtenue par combinaison des conversions des Résines C3 et du DARO C3.

Les résultats dans ces conditions suivent la même logique qu'à basse sévérité (BS). En effet, les conversions des familles sont très proches entre elles, les valeurs variant de 51,9% pds pour le DAO C7 à 54,9% pds pour le DARO C3. La conversion du résidu Athabasca est supérieure aux autres familles et s'élève à 60,5% pds.

La recombinaison du DAO C7 (54,6% pds) est très proche de la valeur expérimentale, ce qui est cohérent avec les résultats précédemment observés et avec la littérature (Behar et al., 2008).





**Figure 63. Conversion du résidu 520°C<sup>+</sup> pour chaque famille, à Moyenne Sévérité (410°C / 2h). Les barres pleines correspondent aux familles; la barre grisée correspond à la famille DAO C7 reconstruite par combinaison des Résines C3 et du DARO C3.**

#### 4.2.2.2 Structure de rendements et consommation d'hydrogène

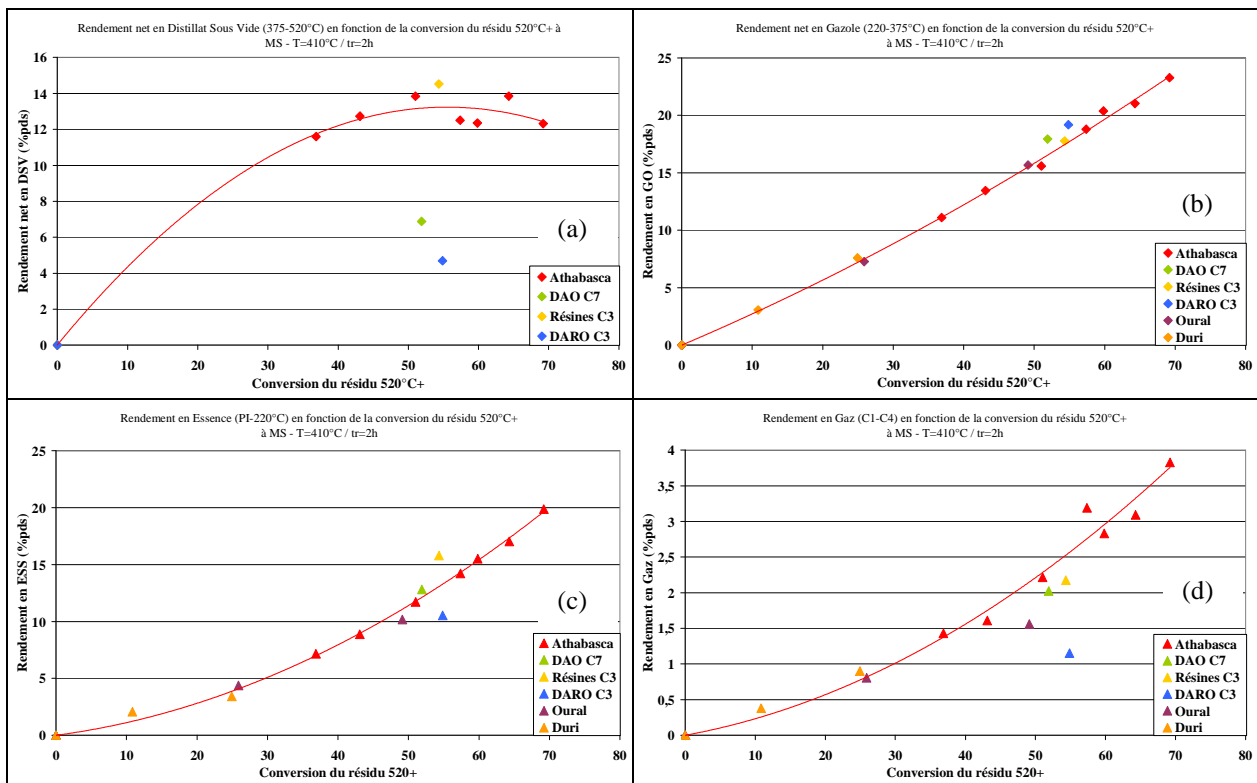
La Figure 64 présente les rendements en coupes distillat sous vide (DSV / 375-520°C), Gazole (GO / 220-375°C), Essence (ESS / PI-220°C) et Gaz (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), obtenus à Moyenne Sévérité, en fonction de la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup>. Globalement les résultats sont identiques à ce qui a été observé à Basse Sévérité.

La Figure 64.a présente les rendements nets en distillat sous vide en fonction de la conversion. La teneur en distillat sous vide des Résines C3 (14,5%pds) est plus élevée que celle des autres familles (6,9%pds pour le DAO C7 et 4,7%pds pour le DARO C3), comme cela a été observé à basse sévérité. Il semble que, dans les mêmes conditions, plus la teneur initiale en DSV est faible, plus le rendement net en DSV est élevé.

Les rendements en Gazole, en Essence et en Gaz sont présentés sur la Figure 64.b, la Figure 64.c et la Figure 64.d respectivement.

Les résultats exploités à basse et moyenne sévérité n'ont pas été comparés à cause de la mise œuvre réactionnelle légèrement différente. Dans le chapitre 3 (p. 105), la comparaison des rendements en coupes légères (GO, ESS et Gaz) obtenus à partir d'un procédé d'hydrotraitement en lit fixe, à ceux obtenus durant cette thèse, a montré qu'ils n'étaient pas liés à la mise en œuvre réactionnelle (voir Figure 52 p. 108).

Comme pour les rendements obtenus à basse sévérité, les rendements en coupes légères obtenus à moyenne sévérité sont particulièrement bien alignés avec l'évolution des rendements du résidu Athabasca (Figure 64). La discussion développée dans le paragraphe précédent est par conséquent confirmée par ces résultats : la structure de rendements en coupes est liée à l'avancement de la réaction d'hydroconversion. Seule la réactivité des charges est différente et nécessite une mise en œuvre plus ou moins sévère selon la charge traitée et l'objectif de conversion souhaité.



**Figure 64. Rendements en coupes (a) DSV (375-520°C), (b) GO (220-375°C), (c) ESS (PI-220°C) et (d) Gaz (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), en fonction de la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup> à Moyenne Sévérité (410°C / 2h) pour le résidu Athabasca et les familles obtenues par fractionnement. La courbe rouge interpole les résultats obtenus sur le résidu Athabasca (points rouges).**

Le Tableau 27 compare les rendements en coupes de la charge "mère" DAO C7 obtenue expérimentalement à ceux obtenus par recombinaison des rendements en coupes des familles "filles" Résines C3+DARO C3. Un très bon accord entre ces valeurs confirme l'analogie des résultats aux deux sévérités et montre une nouvelle fois qu'il n'y a pas d'effet de mélange. Notons qu'il n'a pas été possible d'étudier la comparaison des rendements entre la charge "mère" résidu Athabasca et les charges "filles" Asphalte C7+DAO C7 car, comme cela a été dit au début de ce chapitre, il n'a pas été possible d'exploiter le point obtenu à Moyenne Sévérité sur la famille Asphalte C7.

**Tableau 27. Rendements en coupes expérimentaux de la famille "mère" DAO C7 seule et obtenue par reconstruction des familles "filles" Résines C3+DARO C3, à Moyenne Sévérité (410°C / 2h).**

	DAO C7	
	seul	recombinaison
Gaz (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )	2,0	1,7
ESS (PI-220°C)	12,8	13,4
GO (220-375°C)	19,4	19,5
DSV (375-520°C)	28,4	28,6
RSV (520°C <sup>+</sup> )	37,0	36,6

Les valeurs de consommation d'hydrogène pour la conversion de chacune des familles, obtenues à Moyenne Sévérité, sont reportées dans le Tableau 28. Elles sont supérieures à cel-

les obtenues à basse sévérité, ce qui est logique, même s'il n'est pas possible de les comparer entre les deux sévérités car la mise en œuvre est différente. D'autre part, la valeur de la consommation calculée pour la famille DAO C7 par recombinaison des familles Résines C3 et DARO C3 est très proche de la valeur obtenue expérimentalement.

**Tableau 28. Consommation d'hydrogène de chaque charge à Moyenne Sévérité (410°C / 2h).**

Charge	Consommation d'hydrogène (%pds)	Consommation d'hydrogène calculée (%pds)
RSV Athabasca	1,01	
DAO C7	0,92	0,90
Résines C3	1,09	
DARO C3	0,67	

#### 4.2.2.3 Hydrodésulfuration

Le Tableau 29 présente les valeurs de l'hydrodésulfuration de chaque charge à Moyenne Sévérité. La valeur la plus élevée est recensée pour le RSV global (38,1%pds) et la valeur la plus faible est obtenue pour le DAO C7 (30,7%pds). Les Résines C3 et le DARO C3 atteignent des niveaux d'hydrodésulfuration (HDS) compris entre les deux précédents et équivalents entre eux (35,9 et 35,1%pds respectivement). Comme supposé à partir des résultats à basse sévérité (voir dans le Tableau 25), le niveau d'hydrodésulfuration est lié au niveau de conversion du résidu 520°C+ pour les résultats obtenus lors de cette étude. Cela est lié à la mise en œuvre réactionnelle des tests opérés durant cette thèse.

**Tableau 29. Hydrodésulfuration des charges à Moyenne Sévérité.**

Charge	HDS (%pds)
RSV Athabasca	38,1
DAO C7	30,7
Résines C3	35,9
DARO C3	35,1

#### 4.2.2.4 Conclusions

S'ils ne sont pas directement comparables du fait d'une mise en œuvre différente, les résultats obtenus à Moyenne Sévérité (410°C / 2h) sont largement cohérents avec ceux obtenus à BS.

Une augmentation des rendements des coupes légères (GO, ESS et Gaz) a été observée, qui va de pair avec une augmentation de la conversion du résidu 520°C+ de toutes les charges. Les structures de rendements s'inscrivent dans la tendance générale observée pour les différentes charges et familles testées dans les conditions standards ( $m_{\text{charge}}=50\text{g}$  et  $m_{\text{catalyseur}}=0,45\text{g}$  en particulier).

La conversion du résidu est quasiment identique pour le résidu global et les familles DAO C7, Résines C3 et DARO C3. Malheureusement, des problèmes analytiques n'ont pas permis d'étudier la famille Asphalte C7 à Moyenne Sévérité. La recombinaison du DAO C7 présente le même niveau de conversion que le DAO C7 qui a réagi, ce qui suggère qu'il n'y a pas d'effet de mélange significatif sur la conversion.

Enfin, l'hydrogénation et l'hydrodésulfuration sont limitées à cause de la quantité limitée de catalyseur mis en œuvre dans les conditions standards.

### 4.2.3 Résultats des analyses structurales détaillées

La composition des produits obtenus par hydroconversion est examinée en détail dans la suite de ce manuscrit à partir des résultats d'analyses détaillées obtenus lors des tests réalisés à moyenne sévérité (MS) et à basse sévérité (BS) sur les coupes de distillation produites. La Figure 65 présente l'ensemble des analyses structurales exploitées pour chaque coupe pétrolière. La majorité des analyses structurales a pu être effectuée à partir des tests sur 100g de charge. Toutefois, la distillation simulée sur la coupe Essence des tests réalisés sur 50g (appelée "Essence BS" / PI-150°C) a apporté des informations complémentaires pour la compréhension du craquage.

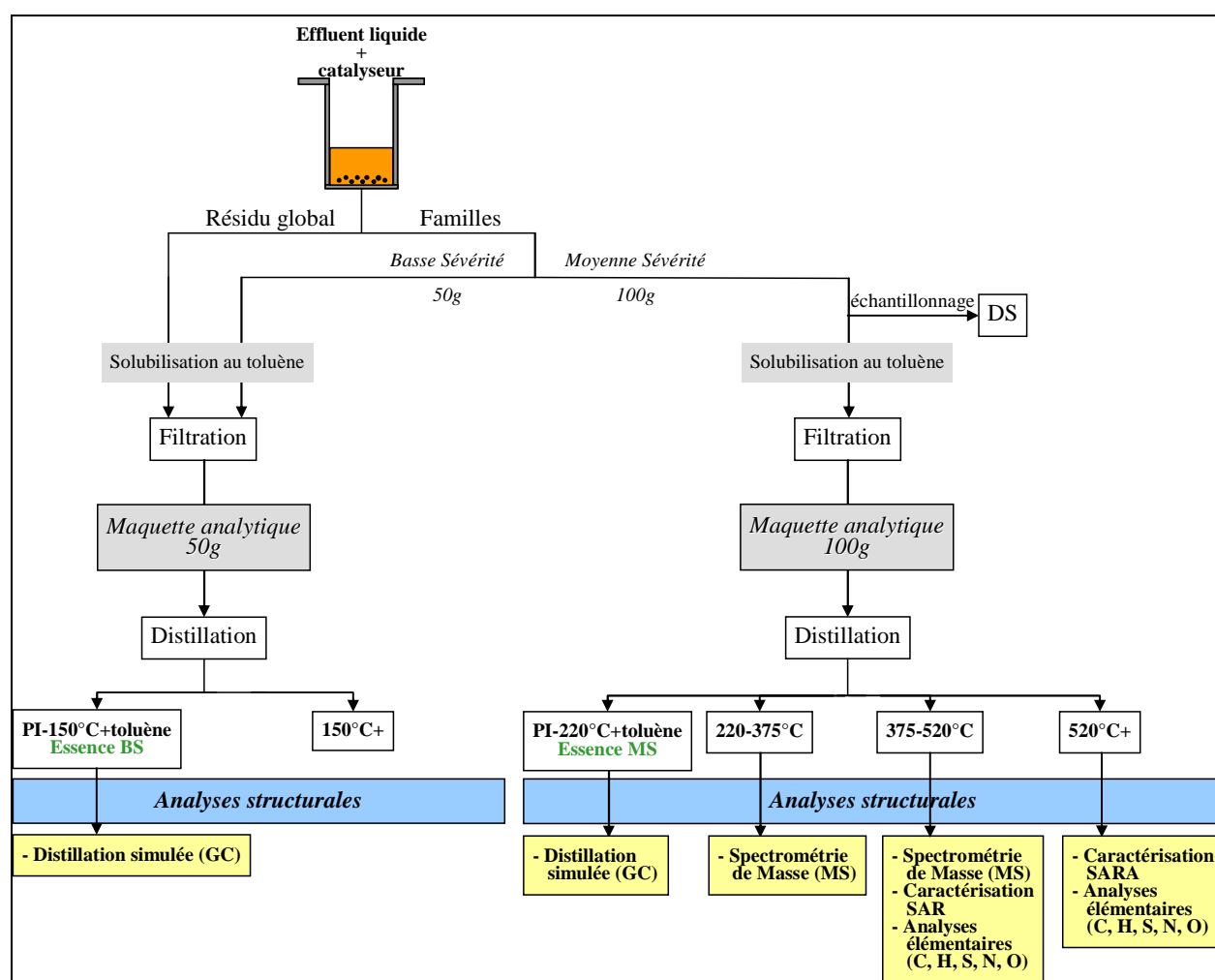


Figure 65. Détail des analyses exploitées pour la détermination des structures des effluents de conversion, par coupes pétrolières.

#### 4.2.3.1 Structure des coupes Essence

Comme le montre la Figure 65, la thèse a exploité deux coupes Essence dont les points finaux d'ébullition sont différents. Cela est lié à la mise en œuvre réactionnelle qui a conditionné la maquette analytique :

- à partir des essais réalisés avec 50g de charge, la distillation de l'effluent liquide de conversion à 150°C a créé une coupe Essence appelée "Essence BS" dont la distillation simulée a fourni des informations structurales détaillées.
- à partir des essais réalisés avec 100g de charge, la distillation de l'effluent liquide a pu être réalisée dans le but de fournir toutes les coupes souhaitées (Essence, Gazole, Distillat Sous Vide et Résidu Sous Vide). La coupe Essence obtenue, appelée "Essence MS" a son point final d'ébullition à 220°C. La distillation simulée effectuée sur cette coupe a fourni le même type d'informations que sur la coupe "Essence BS". Elles sont par conséquent comparables qualitativement mais elles ne le sont évidemment pas quantitativement.

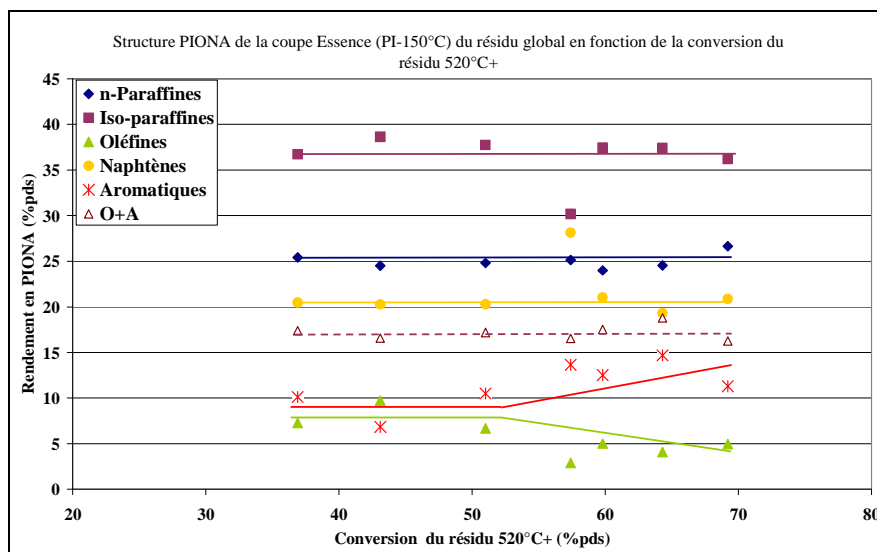
#### **Structure de la coupe Essence à Basse Sévérité**

Une analyse PIONA, effectuée par chromatographie en phase gazeuse, a été réalisée sur la coupe "Essence BS" (PI-150°C) afin de déterminer la répartition des familles chimiques principales : *n*-Paraffines (P), Iso-paraffines (I), Oléfines (O), Naphtènes (N) et Aromatiques (A).

Dans un premier temps, les analyses effectuées sur les effluents d'hydroconversion du résidu Athabasca, présentés dans le chapitre 3, ont été exploitées. Pour rappel, après chaque test utilisant 50g de charge, le toluène de lavage est séparé par distillation à 150°C afin de le concentrer dans la coupe PI-150°C. Une chromatographie en phase gazeuse est ensuite effectuée sur cette coupe avec le toluène de lavage dont la concentration est connue. L'analyse PIONA est ensuite corrigée pour éliminer la contribution du toluène de rinçage et déterminer l'analyse PIONA de l'échantillon.

Les résultats sont présentés Figure 66. Le point à 57%pds de conversion semble anormal et résulte probablement d'un problème d'identification des pics du chromatographe en phase gazeuse. Il a donc été exclu de l'interprétation. Sur la Figure 66, les évolutions ont été schématisées par des courbes.

Ainsi, sur un ensemble étendu de conversions (comprises entre 37 et 69%pds), les variations sont très limitées, ce qui signifie que la structure chimique de la coupe Essence est très peu affectée par le niveau de conversion du résidu. Ces résultats confirment ceux déjà observés lors de travaux internes IFP. Les teneurs en *n*-paraffines, iso-paraffines et naphtènes en particulier sont constantes. Les teneurs en oléfines et en aromatiques sont un peu plus variables. La somme "oléfines+aromatiques" est toutefois constante. Globalement, lorsque la conversion augmente, le rendement en coupe PI-150°C augmente mais la composition de ces coupes varie peu.



**Figure 66. Structure PIONA de la coupe Essence (PI-150°C) en fonction de la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup>, pour le résidu Athabasca global. Les courbes représentent l'évolution de chaque famille chimique PIONA.**

L'évolution des oléfines et des aromatiques dans la coupe PI-150°C est assez intéressante. En effet, à basse conversion du résidu 520°C<sup>+</sup> (<50%pds), les teneurs en oléfines et en aromatiques sont stables (comprises entre 7 et 10%pds pour les deux familles chimiques). A plus haute conversion (>60%pds), une diminution de la teneur en oléfines dans la coupe PI-150°C est constatée (jusqu'à des valeurs comprises entre 3 et 5%pds), compensée par une augmentation de la teneur en aromatiques (jusqu'à des valeurs comprises entre 12 et 15%pds).

Dans les procédés de craquage thermique, et notamment le procédé de cokéfaction, la production d'oléfines est élevée, du en particulier à des réactions de  $\beta$ -scission. Les résultats obtenus montrent que la production d'oléfines dans l'Essence à partir des tests d'hydroconversion est particulièrement élevée (comprise entre 3 et 9%pds). Or, dans le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant, la production d'oléfines dans l'Essence est généralement inférieure à 3%pds. En effet, la présence d'hydrogène a tendance à limiter la formation d'oléfines.

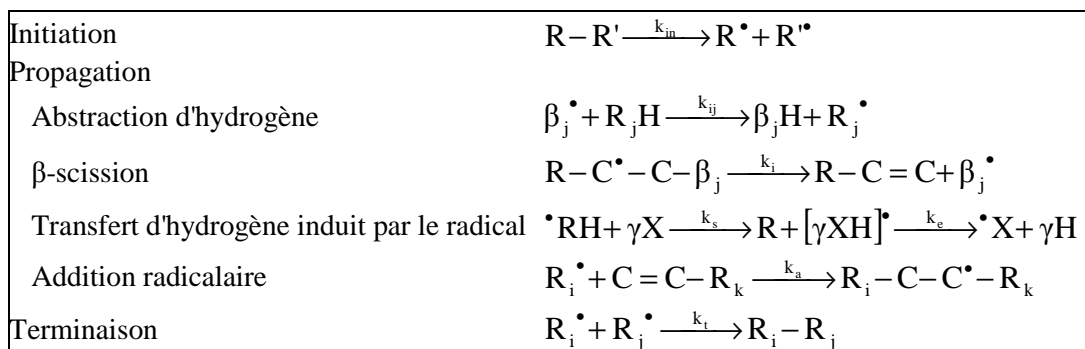
Les résultats présentés ci-dessus ont été comparés à ceux obtenus à l'IFP par l'unité pilote d'hydroconversion en lit bouillonnant. Les résultats sont présentés dans le Tableau 30. Les ordres de grandeur observés avec la thèse sont cohérents avec ceux de l'unité pilote même si les valeurs sont légèrement éloignées. Les familles *n*-paraffines (P) et isoparaffines (I), caractéristiques de la désalkylation, ont été regroupées (P+I) et des valeurs très proches entre elles sont observées (61,9 et 60,0%pds). Les familles naphtènes (N) et aromatiques (A) ont également été regroupées (P+A) car elles caractérisent plutôt la réaction d'hydrogénation. Les résultats de la thèse présentent une valeur légèrement plus faible (34,0 contre 38,2%pds). Par conséquent, les réactions semblent identiques pour les deux procédés mais la plus faible teneur en naphtènes observée lors de cette étude (19,3 contre 28,7%pds) montre que l'hydrogénation est plus faible pour cette étude.

**Tableau 30. Comparaison des structures PIONA des coupes Essence (PI-150°C) du résidu Athabasca global issues de tests différents.**

Test	Résultats thèse –	Résultats internes IFP –
	Point à X520°C <sup>+</sup> =64,3%pds	Point à X520°C <sup>+</sup> =65,6%pds
<i>n</i> -Paraffines	24,5	27,2
Iso-paraffines	37,4	32,8
Oléfines	4,1	1,7
Naphtènes	19,3	28,7
Aromatiques	14,7	9,5
P+I	61,9	60,0
N+A	34,0	38,2

Ces résultats montrent que la mise en œuvre réactionnelle réalisée durant cette thèse n'est pas idéale, en particulier la transposition du réacteur en lit continu vers le réacteur batch. Il semble que le craquage thermique soit plus important par rapport à l'hydrogénation que dans les réacteurs en lit continu. Cela est sans doute lié à la quantité limitée de catalyseur mise en œuvre au cours des tests dans le réacteur batch.

Les travaux de Gray et McCaffrey (2002) permettent de mieux comprendre les résultats observés à travers le rôle des oléfines. Les auteurs ont utilisé le schéma de réaction en chaîne développé par LaMarca et al. (1993), appelé mécanisme LaMarca-Libanati-Klein-Cronauer (LLKC), illustré Figure 67. Gray et McCaffrey (2002) ont montré en particulier que ce schéma permet de comprendre le mécanisme de craquage en phase liquide des résidus pétroliers.



**Figure 67. Schéma du mécanisme de réaction en chaîne des radicaux libres de LaMarca-Libanati-Klein-Cronauer (LLKC) pour le craquage en phase liquide (LaMarca et al., 1993). Les atomes d'hydrogène n'ont pas été notés pour une meilleure visibilité.**

Ils ont montré que l'accumulation des oléfines formées pendant le craquage rend possibles différents types de réactions telles que : un craquage plus poussé, une hydrogénation par un échange d'hydrogène avec d'autres composants du mélange réactionnel et une addition des radicaux libres. L'étape d'addition d'un radical sur une oléfine proposée par le mécanisme LLKC montre que les oléfines participent aux réactions de condensation et de cyclisation. Par conséquent, sur la Figure 66, lorsque la conversion augmente, les oléfines contribuent à ces réactions de manière importante, ce qui se traduit par une augmentation de la teneur en aromatiques. Toutefois, la condensation est vraisemblablement limitée par la présence d'hydrogène dans le procédé. Cette réaction ne permet donc sans doute pas d'atteindre des cycles polyaromatiques, voire du coke.

La teneur plus élevée en iso-paraffines avec le réacteur batch par rapport au réacteur en lit continu, comme le montre la Figure 66, peut également être expliquée par la teneur particulièrement élevée en oléfines dans l'essence (Khorasheh et Gray, 1993) et leur addition sur les radicaux. Le craquage du n-hexadecane, étudié par Khorasheh et Gray (1993), produit une distribution d'alcanes de C<sub>2</sub> à C<sub>14</sub> et des oléfines. Par contre, à haute conversion, le rendement en oléfines est supprimé et des alcanes branchés, avec un nombre d'atomes de carbone compris entre C<sub>17</sub> et C<sub>31</sub>, sont formés à la place. Cela signifie que le radical n-hexadecyl réagit avec les oléfines pour former des iso-paraffines.

Par ailleurs, trois tests supplémentaires ont été effectués sur la famille DARO C3 dans le but de confirmer le second ordre apparent de conversion des familles. Cela est discuté dans le paragraphe 4.3 (p. 143). L'évolution de la PIONA de l'essence produite au cours de ces essais est présentée Figure 68 en fonction de la conversion du résidu. Les évolutions de chaque famille chimique PIONA observées sur le résidu Athabasca (présentées Figure 66) sont également schématisées Figure 68, par des courbes, dans l'intervalle des conversions associé (37-69%pds). Les résultats montrent deux points importants :

- La structure PIONA varie très peu en fonction de la conversion. Ces résultats confirment les observations relevées pour le résidu Athabasca global.
- La structure PIONA varie également assez peu en fonction de la charge. En effet, globalement, les teneurs en chacune des familles chimiques PIONA du DARO C3 sont assez proches de celles du résidu Athabasca. Ce résultat suggère donc que la structure de l'essence obtenue par hydroconversion est identique quel que soit le résidu traité.

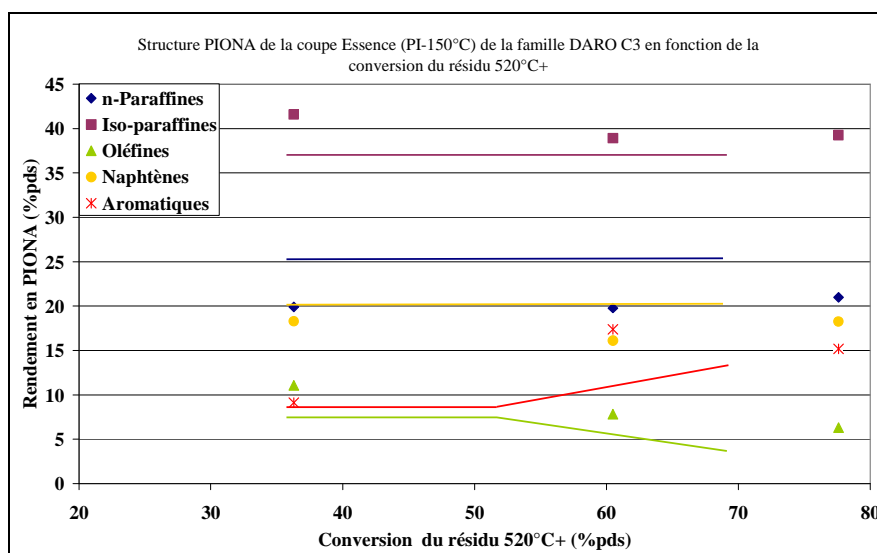
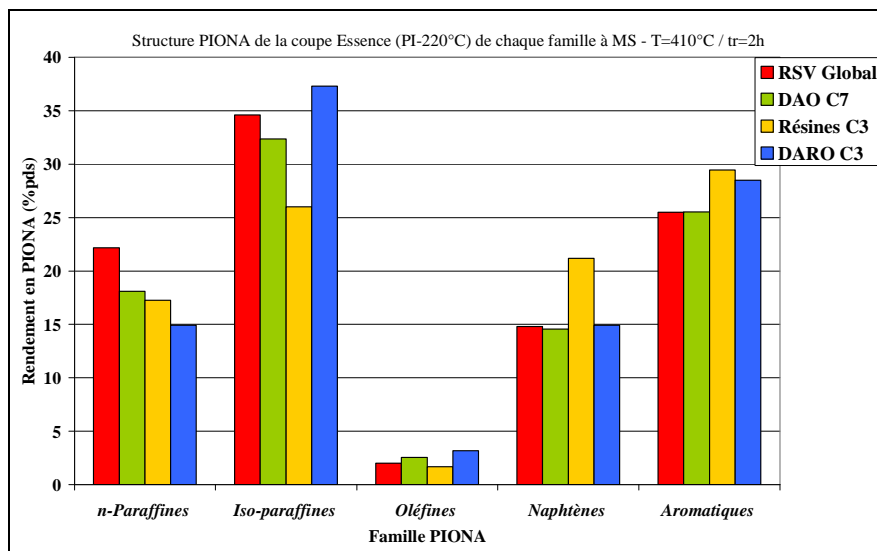


Figure 68. Structures PIONA de la coupe "Essence BS" (PI-150°C) du DARO C3 à plusieurs niveaux de conversion du résidu 520°C<sup>+</sup>. Les courbes schématisent l'évolution de la PIONA observée sur le résidu Athabasca (Figure 66), dans l'intervalle des conversions correspondant (37-69%pds).



## Structure de la coupe Essence à Moyenne Sévérité

L'analyse PIONA de la coupe "Essence MS" (PI-220°C) résultant, pour chaque famille, de l'hydroconversion à Moyenne Sévérité, est représentée Figure 69. Globalement, quelle que soit la famille initiale, la distribution PIONA de la coupe Essence est proche. Seule la teneur en naphènes des Résines C3 (21,2%pds) est supérieure à la teneur en naphènes dans les autres charges (environ 15,0%pds pour les trois charges). Elle semble être compensée par une teneur en iso-paraffines (26,0%pds) plus faible que dans les autres charges (>32,0%pds pour les trois charges).



**Figure 69. Structure PIONA de la coupe "Essence MS" (PI-220°C) de chaque famille à Moyenne Sévérité.**

Les résultats observés sur la coupe Essence confirment que :

- Pour une même charge, la structure de la coupe Essence est peu affectée par le niveau de conversion du résidu.
- La structure de la coupe Essence est relativement peu affectée par la nature de la charge initiale.

### 4.2.3.2 Structure de la coupe Gazole

La structure de la coupe Gazole de chaque famille à Moyenne Sévérité a été évaluée avec la spectrométrie de masse (SM). Rappelons qu'il n'a pas été possible de réaliser cette analyse à Basse Sévérité car les quantités de produits ne le permettaient pas. Les résultats sont regroupés en six familles chimiques : paraffines, naphènes, mono-aromatiques, di-aromatiques, tri-aromatiques et composés soufrés.

La Figure 70 montre que la structure de la coupe Gazole est très peu affectée par la nature de la charge. Les teneurs en paraffines et en naphènes sont respectivement d'environ 15 et 30%pds. Les teneurs en mono-aromatiques et en di-aromatiques varient autour de 15%pds environ et la teneur en tri-aromatique est inférieure à 2%pds. Enfin, la teneur en soufrés dépasse les 15%pds. La famille DARO C3 montre quelques spécificités, notamment des teneurs en naphènes et en mono-aromatiques plus élevées que les autres familles et une teneur en

composés soufrés plus faible. La très faible teneur en composés tri-aromatiques dans cette coupe 220-375°C s'explique par le point final choisi pour cette coupe (375°C).

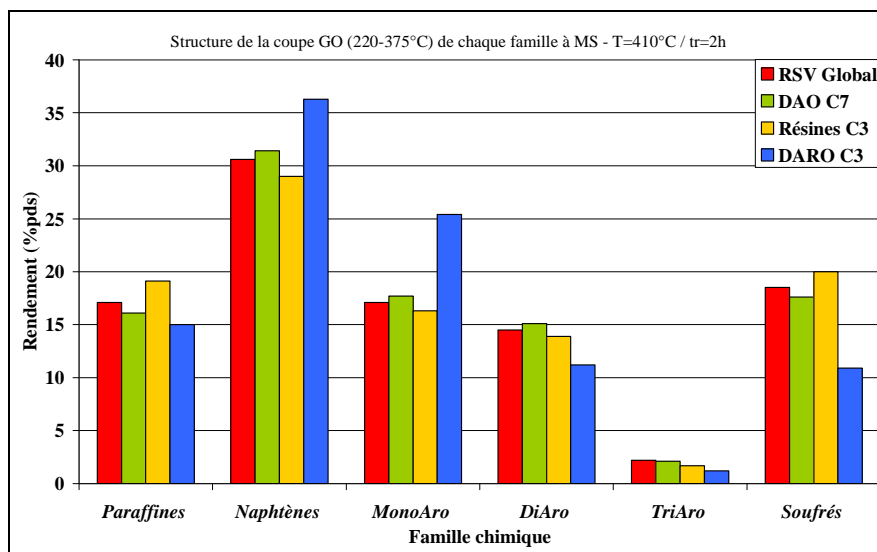


Figure 70. Structure de la coupe Gazole (220-375°C) de chaque famille à Moyenne Sévérité.

Les compositions des différentes coupes Gazole obtenues ont été comparées à celle d'un gazole obtenu par hydroconversion du même résidu Athabasca sur une unité pilote en continu (issue de travaux internes IFP). Le point de coupe initial est légèrement différent de celui adopté pour la thèse (250°C contre 220°C pour la thèse). Les analyses sont néanmoins très comparables. Afin d'affiner l'interprétation, les mono-aromatiques ont été découplés en alkylbenzènes, en indanes et tétralines et en indènes. Les composés soufrés ont été découplés en benzothiophènes et en dibenzothiophènes. Les résultats sont présentés Figure 71.

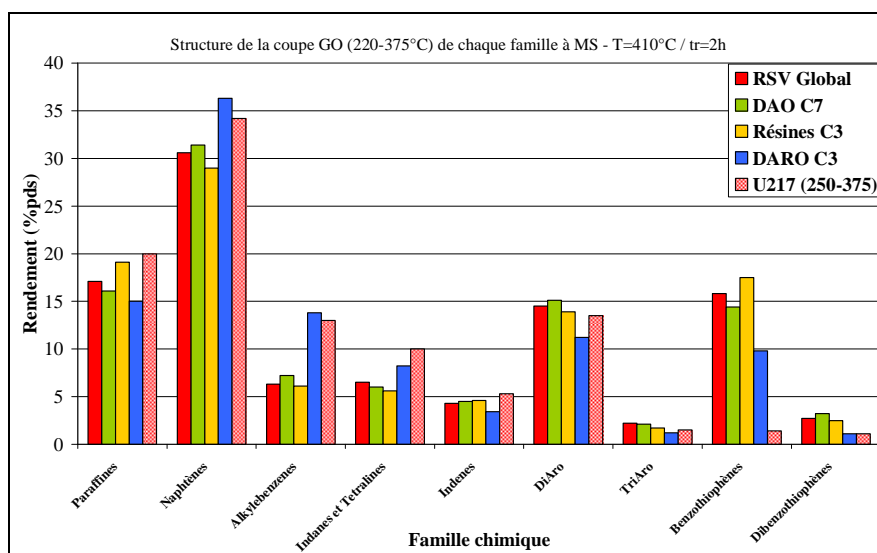


Figure 71. Structure de la coupe Gazole (GO) de chaque famille (220-375°C) à Moyenne Sévérité et de la coupe Gazole issue d'un test pilote (250-375°C).

Les teneurs en paraffines, en naphthènes, en di-aromatiques et en tri-aromatiques sont très proches. Par contre, la quantité de composés soufrés dans la coupe Gazole (GO) est plus élevée, quelle que soit la charge de départ, pour les essais réalisés pendant la thèse que pour les essais conduits sur l'unité pilote (dont le GO contient moins de 2% pds de composés soufrés). La faible activité catalytique mis en œuvre lors des tests réalisés pour ce travail est évidemment à l'origine de cet écart. On peut noter que ce sont les benzothiophènes qui sont à l'origine de la différence de concentration en soufrés. Or les benzothiophènes sont convertis en alkylaromatiques par craquage catalytique de la liaison C-S (Morel et Périès, 1998; Ancheyta et Speight, 2007). Effectivement, lorsqu'on observe la Figure 71, on se rend compte que le rendement en alkylbenzènes est plus élevé pendant le test réalisé sur l'unité pilote. Le rendement élevé en alkylbenzènes du DARO C3 est donc probablement aussi fortement lié au rendement plus faible que pour les autres charges en benzothiophènes, à cause d'une teneur en soufre de la charge plus faible.

#### 4.2.3.3 Structure de la coupe Distillat Sous Vide (DSV)

Comme cela a été fait pour les coupes précédentes, la structure de la coupe Distillat Sous Vide (DSV / 375-520°C) produite à partir de chaque famille à Moyenne Sévérité a été examinée. Les résultats, obtenus à partir de la spectrométrie de masse, sont présentés Figure 72.

Contrairement à ce qui a été observé avec les coupes Essence et Gazole, de nombreuses différences en fonction de la charge sont observées ici. L'analyse est plus complexe sur le Distillat Sous Vide (DSV) qui a un comportement particulier en conversion puisque c'est un produit intermédiaire qui résulte du craquage mais qui peut également craquer. L'analyse des différences de structure n'a par ailleurs pas pu être approfondie en détails. Les familles DAO C7 et Résines C3 présentent des teneurs élevées en tri-aromatiques, tétra-aromatiques, penta-aromatiques et hexa-aromatiques par rapport au résidu global et au DARO C3.

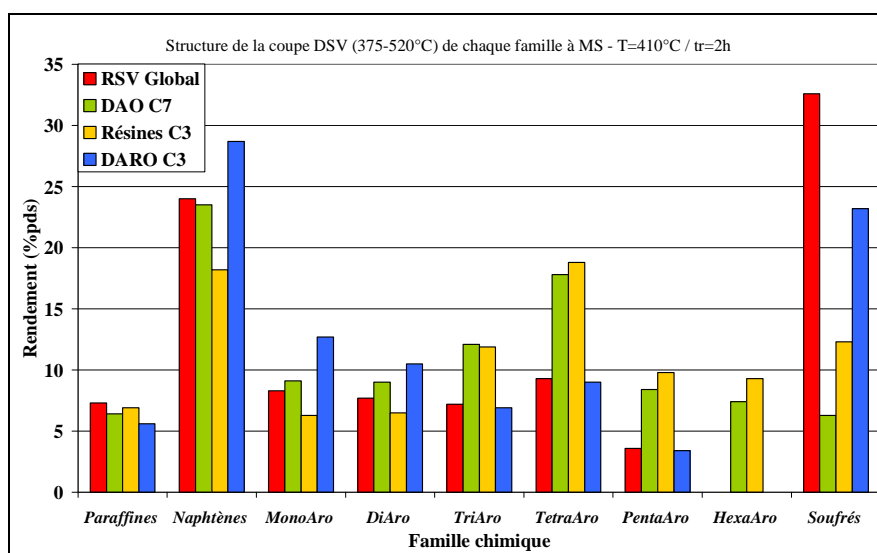


Figure 72. Structure de la coupe distillat sous vide (DSV / 375-520°C) de chaque famille à Moyenne Sévérité.

Concernant le résidu Athabasca global, la teneur en composés soufrés est extrêmement élevée (32,6%*pds*). Or, cette charge est la seule composée initialement d'asphaltènes (14%*pds*) dont la teneur en soufre est très élevée dans le résidu. Ces résultats peuvent s'expliquer de plusieurs manières. Les asphaltènes peuvent jouer un rôle inhibiteur de la désulfuration en bloquant les accès aux sites actifs du catalyseur. Par ailleurs, les composés soufrés observés dans cette coupe DSV peuvent être les produits du craquage et de la désalkylation des molécules soufrées d'asphaltènes de la charge initiale, qui eux, peuvent être particulièrement réfractaires (LeLannic et al., 2007).

Les analyses élémentaires des fractions SAR<sup>5</sup> (saturés, aromatiques et résines, appelés également maltènes) du distillat sous vide (DSV) de conversion issu de chaque charge sont présentées Figure 73.

Quelle que soit la charge initiale, la distribution C/H/S/N de chaque fraction est très proche. Par exemple, la fraction aromatiques de chaque charge (résidu Athabasca, DAO C7, Résines C3, et DARO C3) est caractérisée par une teneur en carbone comprise entre 84,3 à 85,3%*pds*, une teneur en hydrogène comprise entre 9,2 et 10,2%*pds* et une teneur en soufre comprise entre 4,2 et 6,4%*pds* selon la charge initiale. Ces résultats suggèrent que les fractions SAR composant les DSV de conversion sont très proches quelle que soit la charge initiale.

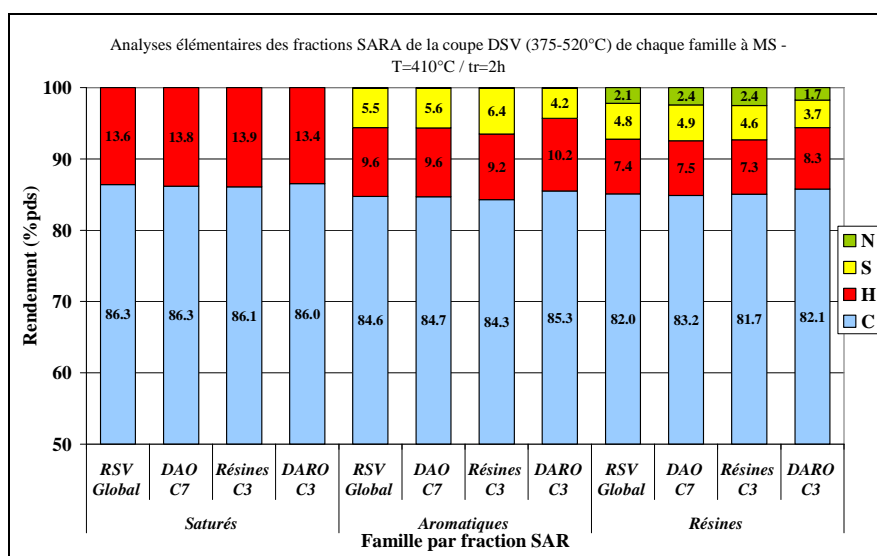


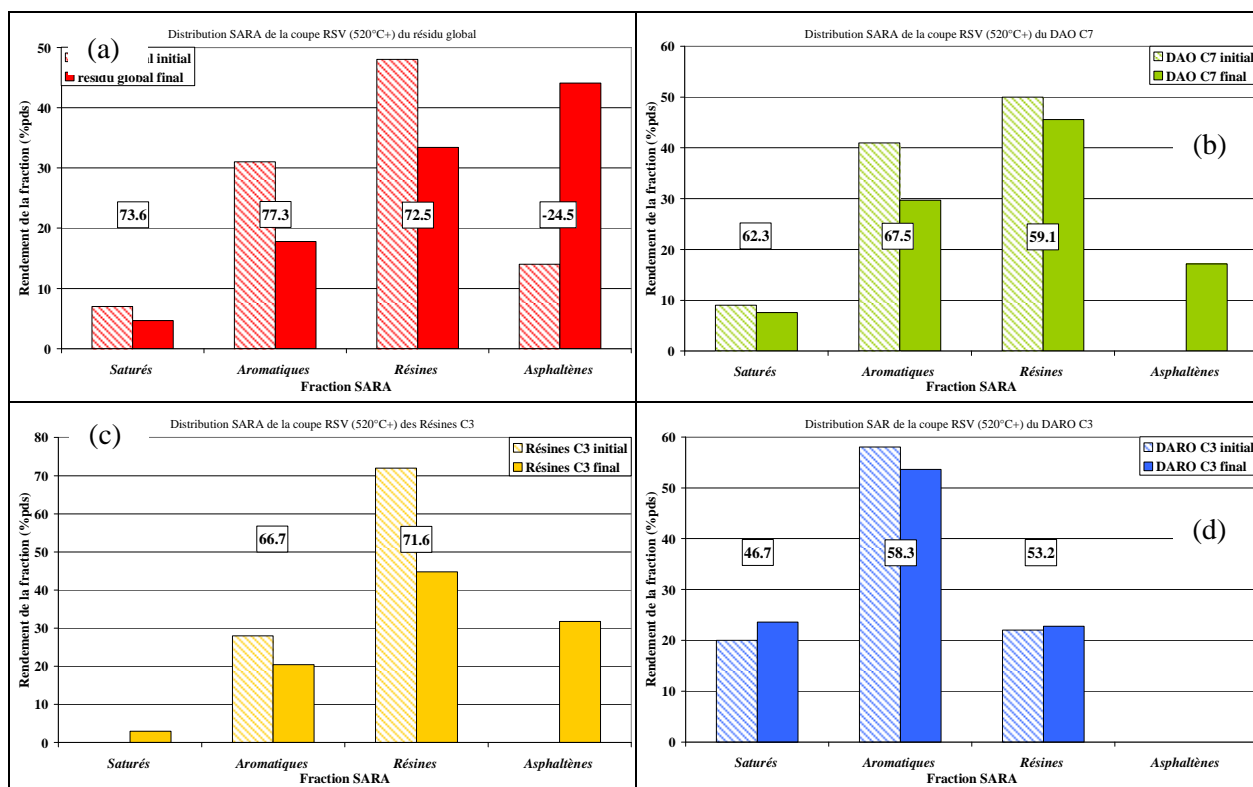
Figure 73. Analyses élémentaires des fractions SAR (saturés, aromatiques et résines) de la coupe distillat sous vide (DSV / 375-520°C) à Moyenne Sévérité, pour chaque charge.

<sup>5</sup> Les asphaltènes, étant des composés très polydisperses de haut poids moléculaire, sont tous concentrés dans la coupe résidu sous vide (RSV) de point d'ébullition supérieur à 520°C. Les résines sont quant à elles majoritairement concentrées dans la coupe résidu sous vide (RSV) mais une proportion non négligeable est également concentrée dans la coupe distillat sous vide (DSV).

#### 4.2.3.4 Structure de la coupe Résidu Sous vide (RSV)

La structure de la coupe Résidu Sous Vide (RSV / 520°C<sup>+</sup>) de chaque famille après conversion à Moyenne Sévérité a été examinée. La description structurale a été obtenue par la caractérisation SARA (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) de la coupe résidu sous vide (520°C<sup>+</sup>) convertie. La caractérisation SARA de la coupe Résidu Sous Vide de chaque charge (résidu Athabasca, DAO C7, Résines C3 et DARO C3) est présentée (représentée par des barres pleines) Figure 74.

La caractérisation SARA des charges initiales (résidu Athabasca global, DAO C7, Résines C3 et DARO C3) avait été réalisée dès leur obtention après deux désasphaltages successifs sur le résidu Athabasca global. Les résultats ont été présentés dans le Tableau 20 au début du chapitre 4 (p. 115). Ils sont également présentés Figure 74 (représentés par des barres hachurées) de manière à comparer l'évolution de chaque fraction SARA (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) dans chaque charge (résidu global, DAO C7, Résines C3 et DARO C3).



**Figure 74. Distributions SARA avant (représentée par des barres hachurées) et après (représentée par des barres pleines) conversion, à Moyenne Sévérité, des coupes Résidus Sous Vide (RSV) de chaque charge : (a) résidu Athabasca global, (b) DAO C7, (c) Résines C3 et (d) DARO C3. Pour chaque fraction (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) de chaque charge (résidu global, DAO C7, Résines C3 et DARO C3), la conversion calculée de la fraction a été ajoutée.**

Les résultats montrent que, quelle que soit la charge étudiée (résidu global, DAO C7, Résines C3 et DARO C3), l'évolution de chaque fraction (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) est identique :

- La concentration en saturés dans la coupe résidu sous vide reste constante après conversion.
- La concentration en aromatiques dans la coupe résidu sous vide diminue après conversion. Cette diminution est observée pour toutes les charges, de manière plus ou moins importante selon la charge.
- La concentration en résines dans la coupe résidu sous vide diminue après conversion. Cette diminution est élevée dans le cas des charges RSV global, DAO C7 et Résines C3. En accord avec les travaux de Merdrignac et al. (2006), la différence des teneurs en résines après conversion permet d'expliquer la production d'asphaltènes. Les structures résines après conversion sont probablement beaucoup plus aromatiques.
- La concentration en asphaltènes dans la coupe résidu sous vide augmente après conversion, sauf pour la charge DARO C3 (Figure 74.d) dont la concentration en asphaltènes est nulle avant et après conversion. On constate d'autre part une production d'asphaltènes dans les charges DAO C7 (Figure 74.b) et Résines C3 (Figure 74.c) qui n'en contenaient pas initialement (Tableau 20). Ce résultat suggère que des réactions de condensation ont lieu pendant les tests d'hydroconversion, se traduisant pas une génération d'asphaltènes à partir des autres fractions (aromatiques et résines).

D'autre part, la conversion de chaque fraction dans chacune des charges a été calculée pour cette coupe résidu sous vide dont le point initial d'ébullition est de 520°C. La conversion massique d'une fraction contenue dans la coupe résidu sous vide (520°C<sup>+</sup>) est définie par l'Équation 21 :

$$X_{fraction(520^{\circ}C^{+})} = 100 \cdot \left[ \frac{C_0^{fraction(520^{\circ}C^{+})} - C^{fraction(520^{\circ}C^{+})}}{C_0^{fraction(520^{\circ}C^{+})}} \right] \quad \text{Équation 21}$$

où  $C_0^{fraction(520^{\circ}C^{+})}$  représente la concentration massique initiale de la fraction dans la coupe résidu sous vide (520°C<sup>+</sup>) et  $C^{fraction(520^{\circ}C^{+})}$  représente la concentration massique de la fraction dans la coupe résidu sous vide (520°C<sup>+</sup>) après conversion.

Dans l'Équation 13, la concentration massique des fractions dans la coupe résidu sous vide après conversion ( $C^{fraction(520^{\circ}C^{+})}$ ) est connue à partir de la caractérisation SARA. Par contre, la concentration massique initiale de la fraction dans la coupe résidu sous vide ( $C_0^{fraction(520^{\circ}C^{+})}$ ) n'est pas connue. En effet, la caractérisation SARA des charges est connue (Tableau 20) mais les points initiaux d'ébullition des charges sont inférieurs à 520°C (Tableau 21). Par exemple, le résidu Athabasca global contient 13,5% pds de 520°C<sup>-</sup>. Pour calculer la conversion, il a donc été nécessaire de formuler une hypothèse supplémentaire : la caractérisation SARA des charges déterminées initialement est considérée comme identique à la caractérisation SARA de la coupe résidu sous vide (520°C<sup>+</sup>) des charges. Par conséquent, la conversion massique d'une fraction contenue dans la coupe résidu sous vide (520°C<sup>+</sup>) peut être calculée par l'Équation 22 :

$$X_{fraction(520^{\circ}C^{+})} = 100 \cdot \left[ \frac{C_0^{fraction(charge)} - C_{fraction(520^{\circ}C^{+})}}{C_0^{fraction(charge)}} \right] \quad \text{Équation 22}$$

où  $C_0^{fraction(charge)}$  représente la concentration massique initiale de la fraction dans la charge.

Ainsi, la conversion de chaque fraction (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) dans chacune des familles (résidu Athabasca global, DAO C7, Résines C3 et DARO C3) a été calculée, quand cela était possible. En effet, il n'est pas possible de calculer la conversion d'une fraction d'une charge si elle n'est pas présente initialement dans la charge. C'est le cas pour la fraction asphaltènes des charges DAO C7 et DARO C3 (Figure 74.b et Figure 74.d respectivement) et pour les fractions saturés et asphaltènes de la charge Résines C3 (Figure 74.c).

Les résultats des conversions de chaque fraction SARA dans chacune des charges sont présentés dans le Tableau 31. Ils sont également reportés Figure 74, pour chaque fraction. Le Tableau 31 rappelle d'autre part les valeurs de conversions des charges globales obtenues à Moyenne Sévérité (présentées Figure 63). Les valeurs des conversions révèlent plusieurs tendances :

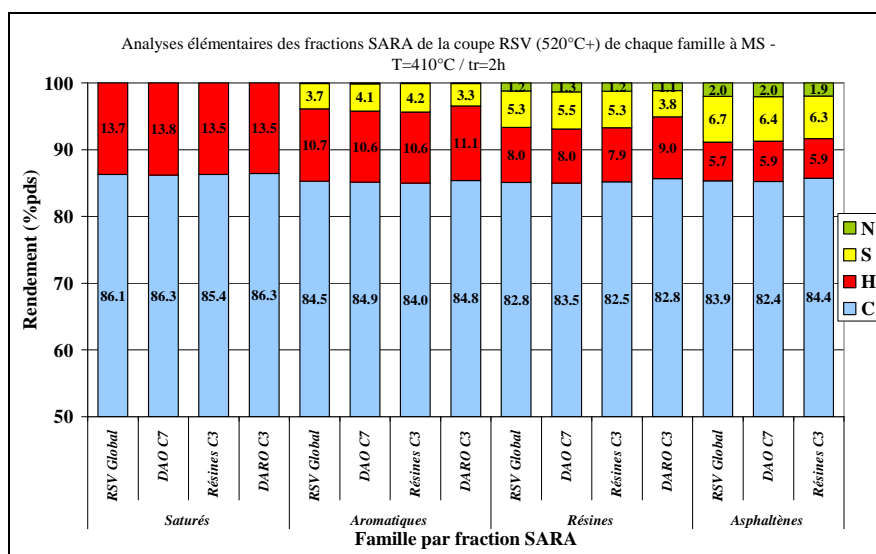
- Les conversions des fractions saturés, aromatiques et résines sont similaires pour une charge donnée. Par exemple, les valeurs de conversion des fractions SAR de la charge résidu global sont de 73,6%pds pour les saturés, de 77,3%pds pour les aromatiques et de 72,5%pds pour les résines du DAO C7.
- La production d'asphaltènes pour chaque charge après conversion est confirmée par le calcul des valeurs de conversions. En effet, une valeur négative de la conversion de la fraction asphaltènes pour la charge résidu global signifie une production d'asphaltènes par conversion. La conversion n'a pas pu être calculée pour les asphaltènes des charges DAO C7 et Résines C3 car la teneur initiale est nulle.
- Les valeurs de conversion des fractions supérieures à la valeur de conversion de la charge globale sont observées pour les charges résidu global, DAO C7 et Résines C3. Pour obtenir la valeur de la conversion de la charge globale (55,2%pds par exemple pour le DAO C7) par recombinaison des valeurs de conversion de chaque fraction d'une charge (62,3, 67,5 et 59,1%pds pour respectivement les saturés, aromatiques et les résines du DAO C7), il est nécessaire que les asphaltènes présentent une conversion négative, traduisant en fait une génération d'asphaltènes au cours de la réaction. Ce résultat confirme la production d'asphaltènes à partir des charges dépourvues initialement, et par conséquent la présence de réactions de condensation.

L'ensemble des résultats présentés sur la coupe résidu sous vide ( $520^{\circ}C^{+}$ ) est très cohérent avec les rendements et les qualités de produits observés sur les coupes Essence et Gazole. La coupe résidu sous vide disparaît progressivement avec la conversion mais sa composition SARA reste globalement assez constante, les fractions aromatiques et résines ayant tendance à être transformées en asphaltènes. Une modélisation détaillée de la conversion des résidus pourra prendre en compte ce phénomène.

**Tableau 31. Conversions du résidu 520°C<sup>+</sup> des charges (résidu Athabasca global, DAO C7, Résines C3 et DARO C3) et des fractions SARA (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) contenues dans la coupe résidu sous vide (520°C<sup>+</sup>), à Moyenne Sévérité.**

	Résidu Athabasca	DAO C7	Résines C3	DARO C3
Conversion de la charge (%pds)	60,5	55,2	54,3	54,9
Conversion des fractions SARA de la charge				
S (%pds)	73,6	62,3	production	46,7
A (%pds)	77,3	67,5	66,7	58,3
R (%pds)	72,5	59,1	71,6	53,2
A (%pds)	-24,5	production	production	-

Les analyses élémentaires des fractions SARA (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) de la coupe résidu sous vide (520°C<sup>+</sup>) issue de chaque charge sont présentées Figure 75. Comme pour l'analyse élémentaire des fractions SAR (saturés, aromatiques et résines) de la coupe distillat sous vide (DSV), la distribution C/H/S/N de chaque fraction est très proche quelle que soit la charge initiale. Par exemple, la teneur en carbone de la fraction aromatiques est comprise entre 84,0 et 84,5%pds quelle que soit la charge convertie (résidu global, DAO C7, Résines C3 et DARO C3), la teneur en hydrogène est comprise entre 10,6 et 11,1%pds et la teneur en soufre est comprise entre 3,3 et 4,2%pds selon la charge. Ce résultat suggère de nouveau que les structures chimiques des familles composant les coupes RSV (520°C<sup>+</sup>) issus de l'hydroconversion sont proches quelle que soit la charge initiale.



**Figure 75. Analyses élémentaires des fractions SARA (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) de la coupe résidu sous vide (RSV / 520°C<sup>+</sup>) à Moyenne Sévérité, pour chaque charge. Il n'y a pas d'analyses élémentaires pour la fractions asphaltènes de la charge DARO C3 car il n'y a pas d'asphaltènes dans l'effluent de conversion.**



#### 4.2.3.5 Conclusions

L'analyse des structures détaillées a montré qu'il y a très peu d'effet de la conversion sur la structure de la coupe Essence (ESS) au moins. Ce résultat a été confirmé basé sur les essais sur le résidu global et sur la famille DARO C3. D'autre part, la nature de la charge exerce une influence très faible sur la structure de la coupe Essence. A haute sévérité, des mécanismes de condensation des oléfines sont suggérés. Comme pour la coupe Essence, la coupe Gazole (GO) est relativement peu affectée par la nature de la charge.

Les analyses élémentaires des coupes Distillat Sous Vide (DSV) et Résidu Sous Vide (RSV) produites suggèrent que le résidu de conversion évolue assez peu en composition, à l'exception d'une transformation des fractions aromatiques et résines en fraction asphaltènes.

### 4.3 Modélisation cinétique de la conversion de la famille DARO C3

Une étude complémentaire a porté sur la famille DARO C3 afin d'en étudier le comportement, en particulier l'ordre de réaction. Les tests ont été réalisés dans les mêmes conditions que pour la modélisation du RSV Athabasca, c'est-à-dire avec 50g de charge et 0,45g de catalyseur  $c_r$ .

La modélisation cinétique a été effectuée pour des ordres de réaction de 1 et 2 à partir des trois points expérimentaux obtenus. La famille DARO C3 est issue du résidu Athabasca global, les mêmes énergies d'activation ont donc été utilisées pour le DARO C3, soit  $155\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $217\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les ordres 1 et 2 respectivement. La constante cinétique  $k_0$  a été déterminée à partir de la conversion à deux heures. La conversion à quatre heures a ensuite été recalculée. Les résultats sont présentés Figure 76. La conversion de la famille DARO C3 en fonction du temps de réaction est plutôt cohérente avec un ordre apparent de 2. La constante  $k_0$  évaluée à partir de la conversion à 4h est de  $1,25\cdot 10^{16}$  pour un ordre 2, assez proche de la constante cinétique du résidu Athabasca ( $9,22\cdot 10^{15}$ ), ce qui est logique compte tenu des niveaux de conversions et les concentrations en résidu  $520^\circ\text{C}^+$  qui sont proches.

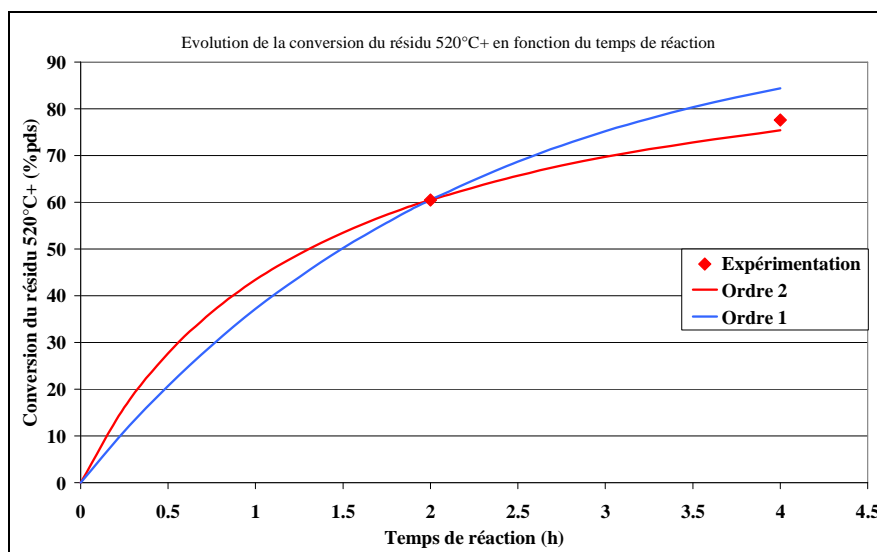


Figure 76. Conversion du résidu  $520^\circ\text{C}^+$  en fonction du temps de réaction.

Basé sur ce résultat, un comportement similaire est suggéré pour les autres familles. Les familles, bien que composées majoritairement d'une des fractions SARA, restent des charges particulièrement complexes qui se comportent comme un résidu. Il est donc raisonnable d'avancer que la multitude des réactions en parallèle sur des composés largement distribués en taille induit un ordre apparent de réaction de 2 pour la conversion des différentes familles présentes dans le résidu global.

#### 4.4 Conclusions et perspectives

Une méthode originale de séparation des résidus pétroliers à l'échelle préparative (de l'ordre du kilogramme) a été mise en œuvre dans le but d'étudier la réactivité spécifique des différentes fractions SARA (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) constituant le résidu. La méthode, consistant à la succession de deux désasphaltages au solvant (*n*-heptane puis *n*-propane), a permis de séparer le résidu Athabasca sélectionné en trois familles de compositions SARA différentes : Asphalté C7 enrichie en asphaltènes, Résines C3 enrichie en résines et DARO C3 enrichie en aromatiques et en saturés.

L'étude de la réactivité de ces familles a été réalisée à deux niveaux de sévérité appliqués au résidu global (dont les résultats ont été présentés dans le chapitre 3 p. 81) pour pouvoir comparer les résultats (Basse Sévérité :  $T=395^{\circ}\text{C}$  /  $t_r=2\text{h}$  et Moyenne Sévérité :  $T=410^{\circ}\text{C}$  /  $t_r=2\text{h}$ ).

Les résultats obtenus à basse sévérité montrent que la fraction asphaltènes est beaucoup plus réactive que les autres fractions (résines, aromatiques et saturés) qui semblent avoir des réactivités proches.

Pour les deux niveaux de sévérité étudiés, un bon accord est observé entre les valeurs des conversions déterminées expérimentalement et celles calculées par recombinaison des familles "filles" (DAO C7+Asphalté C7 pour le résidu global et DARO C3+Résines C3 pour le DAO C7). Cela est également le cas pour les rendements en coupes légères (Gazole, Essence et Gaz). Ces résultats montrent qu'il n'y a pas d'effet de mélange significatif pour les réactions de craquage thermique, ni pour les réactions d'hydrogénation et d'hydrodésulfuration.

Les rendements en coupes dépendent uniquement du niveau de conversion du résidu  $520^{\circ}\text{C}^+$ , quel que soit la charge traitée (résidu Athabasca global ou famille). Ce résultat confirme celui obtenu avec des résidus d'origine différente (Oural et Duri) présenté dans le chapitre 3, et suggère par conséquent que tous les résidus sont constitués de briques élémentaires similaires. Ainsi, la structure de rendements est déterminée par l'avancement de la réaction d'hydroconversion.

Des analyses structurales détaillées ont été effectuées sur les produits de conversion des charges résidu global, DAO C7, Résines C3 et DARO C3, à moyenne sévérité. Les résultats ont montré que la conversion a très peu d'effet sur les structures des coupes légères produites (Gaz, Essence et Gazole). Une quantité non négligeable d'oléfines est formée durant l'hydroconversion et participe à la formation d'iso-paraffines et d'aromatiques.

Les analyses élémentaires du distillat sous vide et du résidu sous vide ont montré que la composition chimique de ces coupes est similaire quelle que soit la charge.

L'étude de l'évolution des structures en fonction de la conversion a permis de confirmer l'hypothèse selon laquelle tous les résidus sont constitués de blocs élémentaires similaires.

Une étude spécifique a été réalisée sur la famille DARO C3 à deux niveaux de sévérité supplémentaires, en faisant varier soit la température soit le temps de réaction, dans le but d'étudier l'ordre de conversion des familles simplifiées. Les résultats montrent que la conversion de la famille DARO C3 en fonction du temps de réaction peut également être modélisée en utilisant un ordre apparent de réaction de 2. Cette hypothèse a été étendue aux autres familles en considérant qu'elles demeurent des charges très complexes malgré leur composition SARA simplifiée. Elles se comportent alors probablement comme un résidu pétrolier global.

La suite de ce travail présente les résultats de la modélisation cinétique réalisée pour tenter de prédire l'avancement de la réaction de conversion du résidu Athabasca en fonction de sa distribution SARA. La méthodologie mise en œuvre est d'abord détaillée étape par étape. Les résultats de chacune des étapes, obtenus à partir des résultats expérimentaux à Basse Sévérité, sont ensuite présentés pour permettre d'étudier la validité du modèle de conversion développé.



## 5 Modélisation cinétique

Dans les chapitres précédents, les modifications structurales induites par le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant ont été étudiées en profondeur sur les charges (résidu global et familles) de distributions SARA différentes.

Les résultats ont montré que la réactivité en hydroconversion varie fortement d'une charge à l'autre. Une modélisation simple a été développée dans le but d'expliquer ces différences en fonction de la structure des charges sur la base des informations disponibles.

La modélisation cinétique des réactions d'hydroconversion a pour but :

- de prédire le niveau de conversion d'un résidu donné en fonction des conditions opératoires appliquées,
- de prédire la structure de rendement en coupes (Gaz, Essence, Gazole, Distillat Sous Vide et Résidu Sous Vide) en se basant sur les analyses structurales d'une charge et de ses effluents (composition SARA par exemple) et sur les différentes réactions de craquage du procédé d'hydroconversion.

La première partie de la modélisation a été réalisée en fonction de la distribution SARA des différentes charges<sup>6</sup>. Le détail de la méthodologie adoptée et les résultats obtenus sont décrits dans ce chapitre. Par contre, la seconde étape de la modélisation, prévue initialement pour prédire les rendements dans les différentes coupes pétrolières produites, n'a pas pu être réalisée par manque de temps. Toutefois, les résultats présentés dans les chapitres précédents ont montré que la structure de rendements ne dépend pas particulièrement de la composition initiale des charges converties mais surtout de l'avancement du processus de conversion. Il importe donc surtout de prédire l'avancement des réactions d'hydroconversion en fonction des conditions opératoires, ce qui permet ensuite d'obtenir la structure de rendements.

La première partie de ce chapitre présente la méthodologie mise en œuvre pour modéliser la conversion d'un résidu donné, Athabasca en l'occurrence. Les résultats de la modélisation sont présentés dans la seconde partie du chapitre et permettent d'analyser la validité du modèle développé.

### 5.1 Méthodologie

L'objectif était initialement de prédire la conversion des résidus Oural et Duri à partir des expérimentations réalisées sur les charges (le résidu Athabasca global et les familles issues de ce résidu) de compositions SARA (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes) différentes, en se basant sur les compositions SARA différentes des deux résidus considérés.

La méthodologie employée pour la modélisation de la conversion met en œuvre plusieurs étapes détaillées dans la suite du paragraphe :

---

<sup>6</sup> Dans ce chapitre, le résidu Athabasca global, les familles Asphalte C7, DAO C7, Résines C3 et DARO C3 ainsi que les résidus Oural et Duri sont toujours dénommées **charges**.

- Détermination des constantes cinétiques de conversion des charges (résidu Athabasca et familles), basée sur l'expérimentation à une sévérité de conversion donnée.
- Détermination des concentrations en résidu 520°C<sup>+</sup> et des constantes cinétiques des fractions SARA (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) qui composent les charges initialement converties.
- Détermination de la concentration en résidu 520°C<sup>+</sup> de la fraction saturés+aromatiques<sup>7</sup> des deux autres résidus (Oural et Duri) puis détermination de la constante cinétique de chaque résidu.
- Prédiction des constantes cinétiques et de la conversion des deux autres résidus.

### 5.1.1 Détermination des constantes cinétiques des charges

La première étape consiste à déterminer les paramètres cinétiques (énergie d'activation et constante cinétique) des différentes charges étudiées expérimentalement : Asphalté C7, Résines C3, DARO C3, Résidu Athabasca et DAO C7.

Les familles étant issues de la séparation du résidu Athabasca global, une hypothèse a été formulée en supposant que l'énergie d'activation est la même pour le résidu et pour toutes les familles, soit 217kJ.mol<sup>-1</sup>. En effet, l'expérimentation a été réalisée dans un domaine restreint de températures ne permettant pas de déterminer précisément les énergies d'activation. Les valeurs d'énergie d'activation considérées dans ce travail sont cohérentes avec les données habituellement considérées dans le domaine de la conversion chimique des résidus (Del Bianco et al., 1994). Par contre, il faut souligner que d'autres domaines, tels que la géochimie, avec des domaines opératoires différents (gamme de températures plus faible et plus large, temps de réaction beaucoup plus long) considèrent des énergies d'activation différentes en fonction de la nature des réactifs (Behar et al., 2008).

Pour le calcul des constantes cinétiques des charges, en se basant sur l'ordre 2 apparent établi expérimentalement, l'Équation 23 a été utilisée :

$$r_{Charge}^{520^{\circ}C^{+}} = -\frac{dC_{Charge}^{520^{\circ}C^{+}}}{dt} = k_{Charge} \left( C_{Charge}^{520^{\circ}C^{+}} \right)^2 \quad \text{Équation 23}$$

où  $C_{Charge}^{520^{\circ}C^{+}}$  est la concentration massique en résidu 520°C<sup>+</sup> pour une charge donnée; et  $k_{Charge}$  est la constante de vitesse de la réaction pour une charge donnée.

A partir d'une valeur de conversion donnée, la constante cinétique peut ainsi être définie par l'Équation 24 :

$$k_{Charge} = \frac{X_{Charge}^{520^{\circ}C^{+}}}{C_{Charge}^{520^{\circ}C^{+}}} \frac{1}{t_r} \quad \text{Équation 24}$$

où  $X_{Charge}^{520^{\circ}C^{+}}$  représente la conversion du résidu 520°C<sup>+</sup> d'une charge et  $t_r$  le temps de réaction.

---

<sup>7</sup> La raison pour laquelle seule la concentration en résidu 520°C<sup>+</sup> de la fraction saturés+aromatiques des deux autres résidus a été déterminée est détaillée dans le paragraphe 5.2.3.

La concentration  $C_{Charge}^{520^{\circ}C^+}$  est déterminée à partir de l'Équation 25 de la conversion pour donner :

$$C_{Charge}^{520^{\circ}C^+} = [C_{Charge}^{520^{\circ}C^+}]_0 \cdot (1 - X_{Charge}^{520^{\circ}C^+}) \quad \text{Équation 25}$$

où  $[C_{Charge}^{520^{\circ}C^+}]_0$  représente la concentration initiale en  $520^{\circ}C^+$  de la charge.

Ces valeurs  $[C_{Charge}^{520^{\circ}C^+}]_0$  ont été déterminées par la distillation simulée effectuée sur toutes les charges. Les valeurs sont rappelées dans le Tableau 32. Elles sont cohérentes *a priori* avec le principe de la séparation par polarité opérée sur le résidu puis le DAO C7. En effet, la famille Asphalte C7, qui concentre la majorité de la fraction asphaltènes de la charge, c'est-à-dire les molécules les plus polydisperses, possède la concentration la plus élevée en résidu  $520^{\circ}C^+$  (97% pds). Ce résultat analytique est important car la concentration en résidu  $520^{\circ}C^+$  des charges est une donnée d'entrée de la modélisation.

La famille DARO C3, qui concentre la totalité de la fraction saturés de la charge et la majorité de la fraction aromatiques, est quant à elle caractérisée par la concentration en résidu  $520^{\circ}C^+$  la plus faible (65% pds).

**Tableau 32. Concentration initiale en résidu  $520^{\circ}C^+$  des charges.**

Charge	Concentration $[C_{Charge}^{520^{\circ}C^+}]_0$ (% pds)
Asphalte C7	97,0
Résines C3	93,0
DARO C3	65,0
Résidu Athabasca	86,5
DAO C7	77,0

Finalement, la constante cinétique d'une charge s'écrit selon l'Équation 26 :

$$k_{Charge} = \frac{X_{Charge}^{520^{\circ}C^+}}{(1 - X_{Charge}^{520^{\circ}C^+})} \cdot \frac{1}{t_r} \cdot \frac{1}{[C_{Charge}^{520^{\circ}C^+}]_0} \quad \text{Équation 26}$$

### 5.1.2 Détermination des concentrations en résidu $520^{\circ}C^+$ et des constantes cinétiques des fractions SARA

Lors de cette étape, les concentrations en résidu  $520^{\circ}C^+$  et les constantes cinétiques des fractions SARA ont été déterminées en se basant sur les analyses, les distillations simulées et les compositions SARA des différentes charges et sur leurs constantes cinétiques déterminées précédemment.

A partir des informations disponibles sur le résidu Athabasca et sur les familles Asphalte C7, DAO C7, Résines C3 et DARO C3, qui sont toutes issues du résidu Athabasca, seules trois informations totalement indépendantes sont disponibles. En effet, en termes de composition SARA, le résidu global est la combinaison des familles Asphalte C7 et DAO C7;

le DAO C7 est la combinaison des Résines C3 et du DARO C3. Seules l'Asphalte C7, les Résines C3 et le DARO C3 sont donc des entrées exploitables pour le modèle. Les deux autres charges (résidu global et DAO C7) seront donc utilisées pour contrôler la cohérence des informations associées à la modélisation des résultats.

Les résultats obtenus ont confirmé la réactivité élevée de la fraction asphaltènes par rapport aux autres fractions (résines, aromatiques et saturés), qui avait déjà été observée dans la littérature (Merdrignac et al., 2006). La fraction asphaltènes a alors été définie comme la première variable cinétique (de paramètres  $C_{As}^{520^{\circ}C^+}$  et  $k_{As}$ ).

Parmi les trois fractions restantes (résines, aromatiques et saturés), une des deux fractions dont la concentration est élevée dans le résidu Athabasca, à savoir soit la fraction résines (48%pds comme le montre Tableau 20), soit la fraction aromatiques (31%pds comme le montre le Tableau 20), a été isolée, afin de maximiser l'influence de la composition SARA. Puisque la dernière variable sera un regroupement d'une des deux fractions précédentes (résines ou aromatiques) avec la fraction saturés, la combinaison "saturés+aromatiques" (S+A) a été choisie comme seconde variable (de paramètres  $C_{S+A}^{520^{\circ}C^+}$  et  $k_{S+A}$ ). La dernière variable correspond ainsi à la fraction "résines" (de paramètres  $C_R^{520^{\circ}C^+}$  et  $k_R$ ).

Par conséquent, **les compositions S+A.R.A. des différentes charges** (Athabasca et familles) sont présentées dans le Tableau 33.

**Tableau 33. Compositions S+A.R.A. des charges (résidu global et familles), exprimées en %pds. Les deux lignes en italique correspondent aux charges servant à contrôler la cohérence de la modélisation. La distribution SARA de ces charges est présentée dans le Tableau 20.**

Charge	saturés+aromatiques (S+A)	résines (R)	asphaltènes (As)
Asphalte C7	1	42	57
Résines C3	28	72	0
DARO C3	78	22	0
<i>Résidu Athabasca</i>	<i>38</i>	<i>48</i>	<i>14</i>
<i>DAO C7</i>	<i>50</i>	<i>50</i>	<i>0</i>

- La concentration en résidu  $520^{\circ}C^+$  des charges peut être définie par l'Équation 27 suivante :

$$[C_{Charge}^{520^{\circ}C^+}]_0 = \omega_{As}^{Charge} [C_{As}^{520^{\circ}C^+}]_{RSV} + \omega_R^{Charge} [C_R^{520^{\circ}C^+}]_{RSV} + \omega_{S+A}^{Charge} [C_{S+A}^{520^{\circ}C^+}]_{RSV} \quad \text{Équation 27}$$

où  $\omega_{As}^{Charge}$ ,  $\omega_R^{Charge}$  et  $\omega_{S+A}^{Charge}$  sont les proportions respectives des fractions asphaltènes, résines et saturés+aromatiques du résidu global et  $[C_{As}^{520^{\circ}C^+}]_{RSV}$ ,  $[C_R^{520^{\circ}C^+}]_{RSV}$  et  $[C_{S+A}^{520^{\circ}C^+}]_{RSV}$  sont les concentrations en coupe  $520^{\circ}C^+$  dans le résidu global respectivement des fractions asphaltènes, résines et saturés+aromatiques du résidu considéré.



- La constante cinétique des charges est déterminée en dérivant l'Équation 27 précédente pour obtenir l'Équation 28 :

$$\frac{d[C_{Charge}^{520^{\circ}C^+}]_0}{dt} = \omega_{As}^{Charge} \frac{d[C_{As}^{520^{\circ}C^+}]_{RSV}}{dt} + \omega_R^{Charge} \frac{d[C_R^{520^{\circ}C^+}]_{RSV}}{dt} + \omega_{S+A}^{Charge} \frac{d[C_{S+A}^{520^{\circ}C^+}]_{RSV}}{dt} \quad \text{Équation 28}$$

En combinant l'Équation 28 avec l'Équation 29 :

$$-\frac{d[C_{Charge}^{520^{\circ}C^+}]_0}{dt} = k_{Charge} \left( [C_{Charge}^{520^{\circ}C^+}]_0 \right)^2 \quad \text{Équation 29}$$

L'Équation 30 suivante est alors obtenue :

$$k_{Charge} = k_{As} \omega_{As}^{Charge} \left( \frac{C_{As}^{520^{\circ}C^+}}{[C_{Charge}^{520^{\circ}C^+}]_0} \right)^2 + k_R \omega_R^{Charge} \left( \frac{C_R^{520^{\circ}C^+}}{[C_{Charge}^{520^{\circ}C^+}]_0} \right)^2 + k_{S+A} \omega_{S+A}^{Charge} \left( \frac{C_{S+A}^{520^{\circ}C^+}}{[C_{Charge}^{520^{\circ}C^+}]_0} \right)^2 \quad \text{Équation 30}$$

où  $k_{As}$ ,  $k_R$  et  $k_{S+A}$  sont les constantes cinétiques des fractions asphaltènes, résines et saturés+aromatiques respectivement.

La formulation de l'Équation 30 n'est possible qu'en supposant que les fractions asphaltènes, résines et saturés+aromatiques ne subissent pas d'interactions lorsqu'elles sont mélangées. Les résultats sur la conversion du résidu Athabasca global et de ses familles présentés dans le chapitre 4 ont précisément montré qu'il n'y avait pas d'effet de mélange *a priori*.

Les concentrations en  $520^{\circ}C^+$  ( $[C_{As}^{520^{\circ}C^+}]_{RSV}$ ,  $[C_R^{520^{\circ}C^+}]_{RSV}$  et  $[C_{S+A}^{520^{\circ}C^+}]_{RSV}$ ) et les constantes cinétiques ( $k_{As}$ ,  $k_R$  et  $k_{S+A}$ ) des fractions S+A.R.A. sont ensuite optimisées en considérant les résultats obtenus sur les familles Asphalte C7, Résines C3 et DARO C3 (deux fois 3 équations pour 6 inconnues) de manière à ce que l'Équation 27 (3 inconnues) et l'Équation 30 (3 inconnues) soient vérifiées pour chaque charge indépendante (Asphalte C7, Résines C3 et DARO C3).

### 5.1.3 Détermination des concentrations en résidu $520^{\circ}C^+$ et des constantes cinétiques des fractions asphaltènes, résines et saturés+aromatiques des autres résidus (Oural et Duri dans cette étude) pour calculer leur conversion

L'étape décrite précédemment permet de déterminer ces six paramètres indiqués ci-dessus pour le résidu Athabasca avec l'aide des données expérimentales sur la conversion des familles Asphalte C7, Résines C3 et DARO C3. Or, les autres résidus n'ont pas été séparés, ce qui impose d'utiliser sur les autres résidus une partie des données calculées sur le résidu Athabasca. Plusieurs hypothèses ont ainsi été formulées afin de n'avoir plus qu'un unique paramètre à déterminer pour les autres résidus. Les deux hypothèses posées sont les suivantes :

- La concentration en résidu 520°C<sup>+</sup> des fractions SARA des autres résidus (Oural et Duri) est égale à la concentration en résidu 520°C<sup>+</sup> de la fraction SARA correspondante sur Athabasca.
- Les constantes cinétiques des fractions asphaltènes, résines et saturés+aromatiques sont identiques pour tout résidu. Cette hypothèse est basée sur les similarités structurales observées sur les fractions SARA des quatre résidus et décrites dans le chapitre 3. Ainsi, la réaction de conversion d'une fraction SARA en produits est supposée similaire quel que soit le résidu.

Basé sur ces hypothèses, le paramètre caractéristique de chaque résidu restant à déterminer est la concentration en résidu 520°C<sup>+</sup> dans les saturés+aromatiques  $[C_{S+A}^{520^\circ C^+}]_{RSV}$ <sup>8</sup>.

- Calcul de la concentration en résidu 520°C<sup>+</sup> dans la fraction saturés+aromatiques de chaque résidu à partir de l'Équation 31 :

$$[C_{RSV}^{520^\circ C^+}]_0 = \omega_{As}^{RSV} \cdot C_{As}^{520^\circ C^+} + \omega_R^{RSV} \cdot C_R^{520^\circ C^+} + \omega_{S+A}^{RSV} \cdot [C_{S+A}^{520^\circ C^+}]_{RSV} \quad \text{Équation 31}$$

d'où l'Équation 32 :

$$[C_{S+A}^{520^\circ C^+}]_{RSV} = \frac{([C_{RSV}^{520^\circ C^+}]_0 - (\omega_{As}^{RSV} \cdot C_{As}^{520^\circ C^+} + \omega_R^{RSV} \cdot C_R^{520^\circ C^+}))}{\omega_{S+A}^{RSV}} \quad \text{Équation 32}$$

- Calcul de la constante cinétique du résidu à partir de la concentration en 520°C<sup>+</sup> de la fraction saturés+aromatiques déterminée précédemment. Comme pour l'Équation 30, cette équation est une combinaison linéaire des différentes fractions, et est représentée par l'Équation 33 :

$$k_{RSV} = k_{As} \omega_{As}^{RSV} \left( \frac{C_{As}^{520^\circ C^+}}{[C_{RSV}^{520^\circ C^+}]_0} \right)^2 + k_R \omega_R^{RSV} \left( \frac{C_R^{520^\circ C^+}}{[C_{RSV}^{520^\circ C^+}]_0} \right)^2 + k_{S+A} \omega_{S+A}^{RSV} \left( \frac{[C_{S+A}^{520^\circ C^+}]_{RSV}}{[C_{RSV}^{520^\circ C^+}]_0} \right)^2 \quad \text{Équation 33}$$

#### 5.1.4 Prédiction de la conversion des autres résidus (Oural et Duri)

La conversion des deux autres résidus (Oural et Duri) peut alors être estimée à partir des constantes cinétiques déterminées précédemment. Finalement, à partir des constantes précédemment calculées, les conversions sont prédites à l'aide de l'Équation 34 :

$$X_{RSV}^{520^\circ C^+} = \frac{k_{RSV} \cdot t_r \cdot [C_{RSV}^{520^\circ C^+}]_0}{(1 + k_{RSV} \cdot t_r \cdot [C_{RSV}^{520^\circ C^+}]_0)} \quad \text{Équation 34}$$

<sup>8</sup> Lorsqu'une équation fait appel au résidu (Athabasca, Oural ou Duri), le résidu est noté RSV pour simplifier l'équation. Par conséquent, RSV est un terme général valable pour les résidus Athabasca, Oural et Duri.

## 5.2 Résultats

Le paragraphe précédent a décrit la méthodologie employée pour modéliser la conversion d'un résidu à partir de sa distribution SARA. Les difficultés rencontrées puis les résultats obtenus sont présentés dans ce paragraphe. Enfin, la validité du modèle développé sera évaluée.

Les données utilisées pour la modélisation cinétique sont celles obtenues à Basse Sévérité (395°C / 2h) pour lesquelles un jeu de données expérimentales complet est disponible. En effet, pour des raisons analytiques expliquées dans le chapitre 4, la famille Asphalte C7 ne présente pas de résultat fiable en termes de réactivité à Moyenne Sévérité (410°C / 2h).

### 5.2.1 Détermination des constantes cinétiques des charges, basée sur l'expérimentation à une sévérité de conversion.

Le Tableau 34 révèle les constantes cinétiques des charges calculées en utilisant les données de conversion à Basse Sévérité (BS).

**Tableau 34. Constantes cinétiques des charges obtenues à Basse Sévérité (395°C / 2h). Les deux lignes en italique correspondent aux charges servant à contrôler la cohérence de la modélisation.**

Charge	Constante $k_{\text{Charge}}$ ( $\text{Conc}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )
Asphalte C7	$12,4 \cdot 10^{-3}$
Résines C3	$3,1 \cdot 10^{-3}$
DARO C3	$4,4 \cdot 10^{-3}$
<i>Résidu Athabasca</i>	$3,4 \cdot 10^{-3}$
<i>DAO C7</i>	$3,3 \cdot 10^{-3}$

Dans le cas du procédé d'hydroconversion les écarts entre les valeurs des constantes cinétiques reflètent les écarts de conversion observés entre les charges à Basse Sévérité. La famille Asphalte C7 affiche notamment une constante cinétique très élevée ( $12,4 \cdot 10^{-3} \text{Conc}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) comparativement aux autres charges. On peut d'autre part noter que la famille DARO C3, dont la conversion était équivalente aux autres charges hormis l'Asphalte C7 (résidu Athabasca, DAO C7 et Résines C3, voir dans le chapitre 4), exprime une réactivité légèrement supérieure aux autres familles ( $4,4 \cdot 10^{-3} \text{Conc}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  contre des valeurs comprises entre 3,1 et  $3,4 \cdot 10^{-3} \text{Conc}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  pour les trois familles restantes). Ce résultat peut s'expliquer par la concentration plus faible en résidu 520°C<sup>+</sup> de cette charge (65%pds contre des valeurs comprises entre 77 et 93%pds pour les trois autres familles, voir le Tableau 21 p. 116).

### 5.2.2 Détermination des concentrations en résidu 520°C<sup>+</sup> et des constantes cinétiques des fractions S+A.R.A. qui composent les charges initialement converties.

Contrairement à l'étape précédente où les constantes cinétiques des charges étaient directement calculées, cette étape a été effectuée en résolvant par optimisation l'Équation 27 et l'Équation 30, qui mettent en jeu un total de six équations et six inconnues.

Les premiers résultats d'optimisation ont abouti à une concentration en 520°C<sup>+</sup> supérieure à 100%pds dans la fraction résines. Par conséquent, une première hypothèse a été for-

mulée pour améliorer l'approche : la concentration en 520°C<sup>+</sup> dans les résines et dans les asphaltènes a été considérée égale à 100%pds. Cette hypothèse est cohérente avec la présence de structures polyaromatiques de très hauts poids moléculaires qui composent les asphaltènes et les résines.

L'optimisation des six paramètres en prenant en compte cette hypothèse n'a pas permis de modéliser convenablement toutes les conversions des charges (résidu Athabasca global et familles). En effet, un écart entre la valeur expérimentale de conversion et celle déterminée par le modèle a été observé. Une incohérence des distillations simulées, obtenues par chromatographie en phase gazeuse, a été suspectée. Les concentrations en 520°C<sup>+</sup> qui n'ont pas paru cohérentes ont donc été modifiées par calcul, une à une, avec optimisation entre chaque calcul de la concentration en 520°C<sup>+</sup>. Par exemple, la concentration en résidu 520°C<sup>+</sup> de la famille Résines C3 a été calculée par la différence des concentrations en 520°C<sup>+</sup> du résidu DAO C7 et du DARO C3. Cependant, les optimisations après chaque calcul de concentration en 520°C<sup>+</sup> ont conduit à la même erreur systématique.

Par conséquent, pour pouvoir continuer la modélisation, et notamment pour pouvoir tenter de prédire la conversion des autres résidus (Oural et Duri), les résultats d'optimisation choisis ont été ceux obtenus avec les concentrations en résidu 520°C<sup>+</sup> déterminés par l'analyse (par distillation simulée). Les résultats des calculs d'optimisation sont reportés dans le Tableau 35. Ils montrent que la concentration en résidu 520°C<sup>+</sup> dans la fraction saturés+aromatiques est logiquement plus faible (57,7%pds) que celle dans les deux autres fractions, établies à 100,0%pds.

**Tableau 35. Concentrations en 520°C<sup>+</sup> et constantes cinétiques des fractions S+A.R.A., obtenues à Basse Sévérité (395°C / 2h).**

Fraction	Concentration [ $C_{Fraction}^{520^{\circ}C^+}$ ] <sub>Athabasca</sub> (%pds)	Constante $k_{Fraction}$ (h <sup>-1</sup> )
saturés+aromatiques (S+A)	57,7	$4,7 \cdot 10^{-3}$
résines (R)	100,0	$2,6 \cdot 10^{-3}$
asphaltènes (A)	100,0	$9,2 \cdot 10^{-3}$

Les valeurs des constantes cinétiques pour les fractions asphaltènes, résines et le mélange saturés+aromatiques montrent des réactivités légèrement différentes d'une fraction à l'autre. De manière logique compte tenu des résultats sur l'Asphalte C7, les asphaltènes ont tendance à être plus réactifs que la fraction saturés+aromatiques qui est elle-même plus réactive que la fraction résines.

La conversion des charges recalculée après optimisation est présentée dans le Tableau 36. Rappelons que l'incertitude expérimentale sur la conversion a été calculée à 1,7%pds. Toutes les familles montrent un écart de conversion du résidu entre la valeur expérimentale et la valeur calculée par le modèle légèrement supérieur à l'incertitude expérimentale. Par contre, le résidu Athabasca global montre un écart de 5,8%pds, ce qui est très éloigné de l'incertitude expérimentale. Cet écart indique sans doute un problème d'analyse, comme cela a été évoqué ci-dessus, et risque probablement de perturber la modélisation de la conversion des autres résidus (Oural et Duri).

**Tableau 36. Différence entre la conversion obtenue expérimentalement et la conversion calculée par le modèle, à Basse Sévérité (395°C / 2h). Les deux lignes en italique correspondent aux charges servant à contrôler la cohérence de la modélisation. Pour rappel, l'incertitude sur la conversion expérimentale est de 1,7%pds.**

Charge	Différence entre les conversions calculée et expérimentale (%pds)
Asphalte C7	2,9
Résines C3	2,3
DARO C3	1,4
<i>Résidu Athabasca</i>	5,8
<i>DAO C7</i>	0,6

Afin de vérifier l'hypothèse impliquant que les concentrations en 520°C<sup>+</sup> dans les fractions résines et asphaltènes sont égales à 100,0%pds, le modèle a été optimisé sans poser de contraintes sur ces concentrations. Les résultats obtenus sont quasiment identiques aux précédents concernant les concentrations en 520°C<sup>+</sup> et les constantes cinétiques des saturés+aromatiques et des résines par rapport à celles présentées dans le Tableau 35. Les deux valeurs légèrement affectées sont la concentration en résidu 520°C<sup>+</sup> et la constante cinétique des asphaltènes dont l'optimisation donne des valeurs de 96,3%pds (contre 100%pds précédemment causée par la contrainte, présenté dans le Tableau 35) et 9,7.10<sup>-3</sup>h<sup>-1</sup> (contre 9,2.10<sup>-3</sup>h<sup>-1</sup> obtenu précédemment, présenté dans le Tableau 35). Ces résultats justifient la première hypothèse posée.

### 5.2.3 Détermination de la concentration en résidu 520°C<sup>+</sup> de la fraction saturés+aromatiques des deux autres résidus (Oural et Duri) puis détermination de la constante cinétique de chacun d'entre eux.

Les résultats sont reportés dans le Tableau 37. Les valeurs des constantes cinétiques des résidus sont quasiment identiques puisqu'ils sont compris entre 4,0 et 4,4.10<sup>-3</sup>h<sup>-1</sup>. Les écarts des constantes cinétiques des fractions calculées précédemment ne sont pas suffisamment différents pour différencier significativement les constantes globales sur ces résidus. La confrontation entre les conversions expérimentales et calculées sur ces différents résidus, présentés dans le paragraphe suivant, confirme ce résultat.

**Tableau 37. Concentrations en 520°C<sup>+</sup> de la fraction saturés+aromatiques des résidus et constantes cinétiques des résidus, obtenues à Basse Sévérité (395°C / 2h). La ligne en italique correspond à la charge servant à contrôler la cohérence de la modélisation.**

résidu	Concentration $\left[ C_{S+A}^{520^{\circ}C^+} \right]_{RSV}$ (%pds)	Constante $k_{résidu}$ (h <sup>-1</sup> )
Oural	82,7	4,0.10 <sup>-3</sup>
Duri	94,0	4,0.10 <sup>-3</sup>
<i>Athabasca</i>	64,5	4,4.10 <sup>-3</sup>

### 5.2.4 Prédiction de la conversion des deux autres résidus (Oural et Duri).

Les conversions du résidu 520°C<sup>+</sup> des résidus calculées à partir des constantes cinétiques estimées par modélisation des résultats obtenus sur le résidu Athabasca, sont présentées dans le Tableau 38. Les valeurs expérimentales des conversions obtenues à Basse Sévérité sont rappalées.

Les conversions obtenues par la modélisation sont pratiquement identiques pour les trois résidus, avec des valeurs comprises entre 41,9 et 43,5% pds. Elles sont très éloignées des conversions expérimentales observées dans ces conditions qui sont comprises entre 10,8% pds pour le Duri et 36,9% pds pour l'Athabasca. Ces résultats ne sont donc pas satisfaisants au regard des conversions expérimentales.

**Tableau 38. Conversions prédites des résidus à Basse Sévérité (395°C / 2h). Les conversions expérimentales sont également reportées. La ligne en italique correspond à la charge servant à contrôler la cohérence de la modélisation.**

Résidu	Conversion $X_{RSV}^{520^{\circ}C^+}$ prédite (%pds)	Conversion $X_{RSV}^{520^{\circ}C^+}$ expérimentale (%pds)
Oural	41,9	25,9
Duri	43,5	10,8
<i>Athabasca</i>	<i>43,1</i>	<i>36,9</i>

Le calcul de la constante cinétique d'un résidu par l'approche de modélisation entreprise est lié aux constantes cinétiques des fractions S+A.R.A. et à leurs compositions S+A.R.A. Comme les constantes cinétiques optimisées des fractions S+A.R.A. ne sont pas significativement différentes, il n'est pas surprenant de trouver des conversions proches sur les résidus Oural et Duri, même si les compositions S+A.R.A. des résidus sont différentes.

La littérature a montré que les saturés d'une charge sont clairement les espèces les moins réactives (Behar et al., 2008). Une modélisation plus précise de la réactivité des résidus a été entreprise, prenant en compte non plus la fraction saturés+aromatiques globalement mais les fractions saturés et aromatiques séparément. Compte tenu des données expérimentales disponibles, il est alors nécessaire d'ajouter au jeu de données utilisé pour caler les constantes, un nouveau jeu de données indépendantes. Deux essais ont été réalisés en ajoutant aux données obtenues sur l'Athabasca soit les données de conversion du résidu Oural, soit celles du résidu Duri. Puis la prédiction de la conversion respectivement du résidu Duri et celle du résidu Oural a été entreprise.

Le Tableau 39 montre directement le résultat des calculs des conversions des résidus. Ces résultats obtenus par cette nouvelle approche plus détaillée restent encore très éloignés des résultats expérimentaux. Ils soulignent le fait que malgré l'ajout des données expérimentales obtenues soit sur le résidu Oural soit sur le résidu Duri, il n'est pas possible non plus de modéliser la conversion d'un résidu convenablement.

**Tableau 39. Conversions prédites des résidus à Basse Sévérité (395°C / 2h) en utilisant soit les données Oural, soit les données Duri afin d'isoler la fraction saturés. Les conversions expérimentales sont également reportées.**

Résidu	Conversion $X_{RSV}^{520^{\circ}C^+}$ prédite (%pds)		Conversion $X_{RSV}^{520^{\circ}C^+}$ expérimentale (%pds)
	Basée sur les données Oural	Basée sur les données Duri	
Athabasca	39,4	21,6	36,9
Oural	32,8	23,0	25,9
Duri	35,4	15,8	10,8

Ces résultats montrent que l'approche de la modélisation réalisée s'avère particulièrement difficile à optimiser, notamment en faisant appel à un certain nombre d'hypothèses qu'il serait intéressant de vérifier. Par exemple, les concentrations en résidu 520°C<sup>+</sup> des fractions SARA (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) pourraient être un premier élément à déterminer pour améliorer la modélisation réalisée. Par ailleurs, ces concentrations en 520°C<sup>+</sup> ne sont pas nécessairement identiques quel que soit le résidu considéré.

L'origine de l'écart entre les réactivités expérimentales et calculées a été examinée. Pour cela, les constantes cinétiques du DARO C3 et des Résines C3 ont été recombinaisonnées pour obtenir la constante cinétique du DAO C7. Les constantes cinétiques du DAO C7 et de l'Asphalte C7 ont également été recombinaisonnées pour obtenir la constante cinétique du résidu global. Les résultats ont ensuite été comparés aux constantes cinétiques du DAO C7 et du résidu global. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 40. L'écart de conversion entre la valeur expérimentale et la valeur recalculée est aussi présenté pour les deux cas.

**Tableau 40. Constantes cinétiques du DAO C7 et du résidu global expérimentale et recombinaisonnée, à Basse Sévérité (395°C / 2h). Les valeurs recombinaisonnées correspondent à la recombinaison des familles "filles" respectives : DARO C3+Résines C3 pour DAO C7 et DAO C7+Asphalte C7 pour résidu global. L'écart avec les conversions expérimentales est également reporté.**

	Constante k recombinaisonnée (h <sup>-1</sup> )	Constante k expérimentale (h <sup>-1</sup> )	Ecart de conversion correspondant (% pds)
DAO C7	3,32.10 <sup>-3</sup>	3,66.10 <sup>-3</sup>	2,3
résidu global	3,38.10 <sup>-3</sup>	5,56.10 <sup>-3</sup>	12,1

Les résultats montrent un bon accord entre les constantes recombinaisonnée et expérimentale du DAO C7. L'écart entre les deux conversions est de 2,3%pds, ce qui n'est pas très éloigné de l'incertitude expérimentale ( $\pm 1,7\%$ pds). Par contre, un écart significatif entre les deux constantes est observé pour le résidu global : l'écart entre les deux conversions correspondant est de 12,1%pds. Par conséquent, la famille Asphalte C7 pourrait être à l'origine de cet écart. De fait, quelques pistes supplémentaires pour expliquer les raisons pour lesquelles la modélisation de la conversion n'a pas été conforme à nos attentes sont suggérées :

- Un résidu est difficilement manipulable et certaines analyses sont parfois très compliquées à réaliser. Par conséquent, la famille Asphalte C7, qui correspond à la fraction la plus réfractaire d'un résidu et concentre les molécules les plus polyaromatiques de haut poids moléculaire, possède une viscosité particulièrement élevée et des propriétés qui en font un produit très difficile à analyser.
- Une autre cause possible mettant en jeu la fraction Asphalte C7 concerne sa dissolution dans le LCO. Cette manipulation peut avoir modifié son comportement en hydroconversion. L'effet de la dissolution dans le LCO pourrait ainsi être étudié à plusieurs concentrations en Asphalte C7 dans le LCO.
- En général, un résidu possède une teneur en asphaltènes qui dépasse rarement 15%pds. L'Athabasca sur lequel s'est basé ce travail possède une teneur en asphaltènes de 14%pds par exemple. Néanmoins, les asphaltènes d'une charge peuvent en réalité jouer un rôle proportionnellement beaucoup plus important que leur concentration dans la charge ne le laisse supposer, notamment à cause :
  - des structures polydisperses qui composent cette fraction et jouent un rôle sur la stabilité du résidu,

- du fait que cette fraction concentre la majorité des impuretés du résidu global (soufre, métaux, azote) qui joue un rôle sur la désactivation du catalyseur.
- La modélisation cinétique mise en œuvre lors de ces travaux de thèse suggère que les différentes fractions SARA disparaissent toutes par conversion, sans interaction les unes avec les autres. Or, les résultats présentés dans le paragraphe 4.2.3.4 (sur la Figure 74, p. 139) ont montré que des asphaltènes sont formés par craquage de la fraction résines et dans une moindre mesure de la fraction aromatiques. Ce résultat n'a pas pu être pris en compte car les résultats de caractérisation SARA des coupes résidu sous vide ont été obtenus au dernier moment. Il peut en partie expliquer pourquoi la modélisation entreprise n'a pas bien fonctionné. Ce résultat devra probablement être pris en compte par modification et complexification du schéma cinétique.
- On peut également s'interroger sur l'ordre de réaction des familles. Basé sur les essais sur le résidu global et sur le DARO C3, il semble que toutes les familles suivent un ordre apparent de réaction de conversion de 2. Il serait nécessaire d'approfondir ce point en étudiant la réactivité des familles à plusieurs niveaux de conversion en faisant varier plus largement la température et le temps de résidence.
- Enfin, la définition arbitraire du point d'ébullition initial de la coupe résidu à 520°C est liée aux limites des techniques de distillation. Le pétrole est un continuum de molécules de points d'ébullitions croissants. Ainsi, si la modélisation cinétique est relativement simple à étudier dans le cas de la conversion d'une espèce moléculaire, il est beaucoup plus difficile d'étudier la conversion d'un mélange moléculaire très complexe dont la caractéristique physique principale est le point d'ébullition.

### 5.3 Conclusions et perspectives sur la modélisation

Les résultats ont montré qu'à partir des données obtenues durant cette thèse, il n'est pas possible de modéliser la conversion d'un résidu en se basant uniquement sur sa distribution SARA (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes), les valeurs calculées étant très éloignées des valeurs expérimentales.

En particulier, un écart de 6,2 points est observé (voir Tableau 38) sur la conversion du résidu Athabasca. Ce résultat situé en dehors de l'incertitude expérimentale ( $\pm 1,7\%$ pds) révèle une incohérence entre les réactivités des familles d'une part et le résidu d'origine d'autre part. Ce problème d'additivité des réactivités, surprenant *a priori* compte tenu de l'additivité des rendements observée, peut avoir diverses origines :

- La qualité des résultats expérimentaux :
  - la base expérimentale qui a été réalisée est limitée compte tenu de la difficulté de l'expérimentation,
  - un problème lié à l'expérimentation. Toutefois, les bilans matière des tests sont satisfaisants et la cohérence des résultats expérimentaux entre eux est satisfaisante *a priori*.
- Les hypothèses prises en compte pour la modélisation :
  - l'ordre 2 de réaction utilisé pour la conversion des familles est à confirmer à travers une expérimentation détaillée sur ces familles,
  - la prise en compte dans le schéma cinétique de la transformation, principalement de la fraction résines mais également de la fraction aromatiques, en asphaltènes,
  - l'énergie d'activation considérée identique pour toutes les charges (résidus Athabasca, Oural et Duri et les familles),



- la composition en résidu 520°C<sup>+</sup> supposée identique pour les fractions des différents résidus,
- la détermination de la concentration en résidu 520°C<sup>+</sup> des familles par la distillation simulée (obtenue par chromatographie en phase gazeuse). Cette technique adaptée aux produits lourds semble montrer quelques limites.

Il faut souligner que, contrairement aux réactivités, l'additivité des rendements de conversion est remarquable et suggère une cohérence d'ensemble des résultats expérimentaux. La fraction asphaltènes présente dans les résidus peut néanmoins être à l'origine de problèmes inhérents à sa composition chimique et structurale (concentration d'impuretés, difficultés à analyser,...) et nécessite probablement une étude spécifique approfondie.

La distribution SARA ne permet pas, seule, de modéliser la réactivité en conversion *a priori*. Un lien entre les constantes cinétiques des différentes charges et des descripteurs de charge macroscopiques a été expérimenté :

- La constante cinétique des charges a été reliée à leur teneur en hydrogène, car elle est parfois présentée comme un indicateur de conversion. En effet, le procédé d'hydroconversion consiste à ajouter de l'hydrogène à la charge. Par conséquent, plus la charge est pauvre en hydrogène, plus elle est susceptible d'être hydrogénée. Le résultat est présenté Figure 77. Basé uniquement sur les données des résidus (Athabasca, Oural et Duri représentés par des points bleus sur la Figure 77), il semble y avoir une relation entre la constante de réaction et la teneur en hydrogène de la charge. Toutefois, en incluant dans l'analyse les résultats obtenus avec les familles (Asphalte C7, DAO C7, Résines C3 et DARO C3 représentés par des points rouges sur la Figure 77), la tendance est beaucoup moins claire et ne permet pas d'établir une relation claire entre la constante cinétique et la teneur en hydrogène.

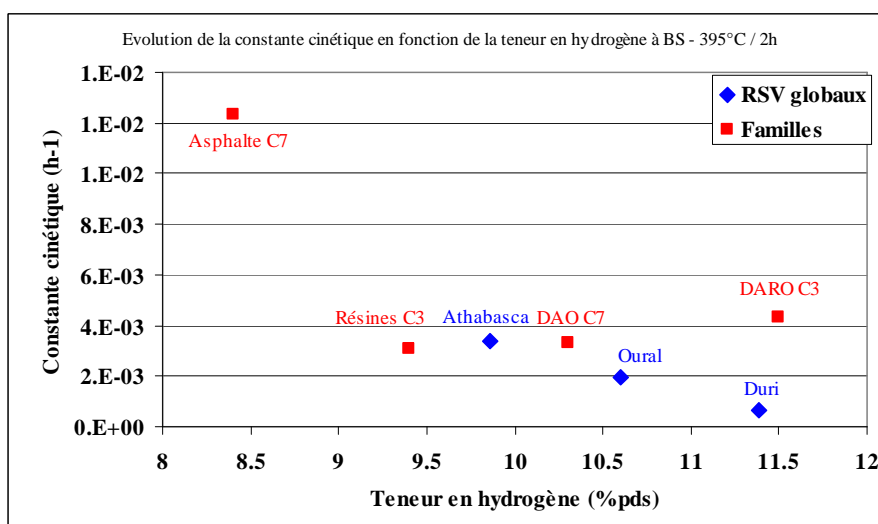
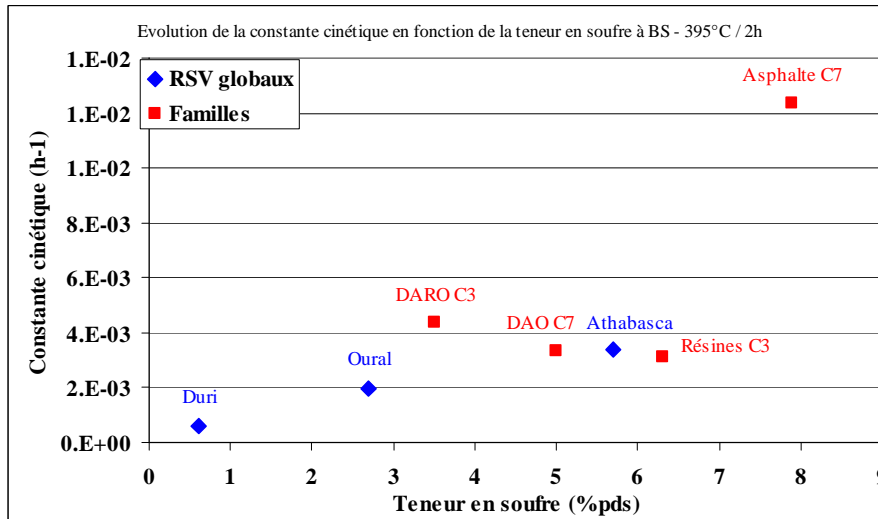


Figure 77. Evolution de la constante cinétique en fonction de la teneur en hydrogène de la charge à Basse Sévérité (395°C / 2h).

- La constante cinétique des charges a également été reliée à leur teneur en soufre. En effet, une des formes majoritaires dans lesquels se retrouvent engagés les atomes de soufre est la liaison disulfure, qui est un point faible des molécules et qui par conséquent, est facile à craquer. Le résultat est présenté Figure 78 et montre la même tendance qu'avec la teneur en hydrogène : aucune relation claire n'est mise en évidence.



**Figure 78. Evolution de la constante cinétique en fonction de la teneur en soufre de la charge à Basse Sévérité (395°C / 2h).**

Il ne semble donc pas non plus possible d'établir une relation simple entre la constante de conversion et ces deux descripteurs de charge macroscopiques. Les tendances observées sur les familles ne semblent pas en accord avec celles observées sur les résidus globaux.

## Conclusions et perspectives

La valorisation des résidus pétroliers est devenu un enjeu majeur pour satisfaire les besoins énergétiques. L'hydroconversion en lit bouillonnant est une voie intéressante qui permet de maximiser le rendement en produits liquides. Néanmoins, peu d'études et de compréhension associée à la transformation des fractions lourdes par hydroconversion ont été réalisées à ce jour. Cette thèse visait ainsi à augmenter les connaissances dans le domaine.

Dans le cadre de ce travail, une méthodologie a été développée basée sur la sélection de résidus de caractéristiques très différentes sur lesquelles les méthodes analytiques disponibles (GC, MS, SEC, RMN, ...) ont été utilisées. Un résidu a également été fractionné à l'échelle préparative dans le but d'isoler les différentes familles le composant. Ces fractions de résidu ont également été caractérisées en détail.

L'hydroconversion des résidus et des fractions préparatives obtenues a ensuite été étudiée dans le but de relier les performances réactionnelles à leur caractérisation analytique.

La caractérisation analytique des résidus montre :

- que la composition chimique des résidus, et en particulier leur distribution SARA (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes) varie de manière significative entre les résidus,
- que les trois fractions Saturés, Aromatiques et Résines des résidus, analysées individuellement, possèdent des structures similaires entre elles (distribution des masses moléculaires, indices de substitution et de condensation des carbones aromatiques et longueur et branchements des chaînes aliphatiques).

Les trois fractions saturés, aromatiques et résines représentant au minimum 85% pds des résidus sous vide étudiés, les effets de charge sur la conversion peuvent probablement être liés à la distribution en saturés, aromatiques et résines entre les résidus.

Afin d'étudier spécifiquement la réactivité de différentes fractions, une méthode originale de séparation SARA à l'échelle préparative (de l'ordre du kilogramme) a été mise en œuvre. Par désasphaltages successifs à l'heptane ( $n-C_7$ ) puis au propane ( $n-C_3$ ), il a été possible de séparer un résidu en trois fractions de composition SARA très différentes : Asphalté C7, Résines C3 et DARO C3, chacune enrichie respectivement en asphaltènes, résines et saturés+aromatiques.

Un outil de test d'hydroconversion opérant en batch a été développé spécifiquement. Cet outil permet d'étudier la mise en œuvre réactionnelle sur de faibles quantités (50-100g) dans des conditions proches de celles rencontrées industriellement. Cette unité a permis de réaliser l'hydroconversion des résidus dans les conditions de mise en œuvre du procédé (température, temps de séjour). Les résultats obtenus sont largement exploitables grâce au protocole expérimental permettant un bouclage du bilan matière supérieur à 96% pds. L'analyse des gaz et des produits liquides permet de caractériser la formation des gaz, la consommation d'hydrogène et d'obtenir les rendements et les propriétés des différentes coupes de produit liquide.

Néanmoins :

- l'expérimentation est lourde et a limité le nombre de tests
- la transposition entre le réacteur batch et le réacteur continu est délicate : la quantité de catalyseur mise en œuvre dans les tests s'est montrée insuffisante. Cela n'a eu pratiquement aucune influence sur les réactions de conversion mais les réactions d'hydrodésulfuration ont été affectées.
- les produits de conversion sont disponibles en quantités limitées. Leur caractérisation analytique est par conséquent limitée également.

Cette unité a permis de confirmer et d'établir un certain nombre de points essentiels pour la compréhension des mécanismes d'hydroconversion :

- Les mécanismes de conversion sont essentiellement thermiques. Le catalyseur favorise l'hydrogénation des radicaux qui sont vraisemblablement formés lors du craquage thermique. La présence de catalyseur tend à inhiber les réactions de conversion.
- La conversion dépend de la température et du temps de réaction. Il n'a pas été possible d'étudier précisément les énergies d'activation mais l'ordre de grandeur des énergies d'activation couramment utilisée semble confirmé.
- Pour une charge donnée, les rendements en produits sont uniquement fonction du niveau de conversion et ne dépendent pas de l'activité hydrogénante du catalyseur.
- L'ordre cinétique apparent associé à la conversion du résidu est un ordre 2. Ceci a été clairement confirmé sur le résidu Athabasca et sur la famille DARO C3 issue de ce résidu. Cela est probablement dû à la composition du résidu en molécules très variées de réactivité très différente.
- L'avancement des réactions de conversion en fonction des conditions opératoires dépend fortement de la nature des charges. Ainsi, les charges les plus hydrogénées testées lors de cette thèse requièrent une sévérité plus importante pour atteindre un même niveau de conversion.
- Bien que la réactivité des résidus soit différente, les rendements en produits légers (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, essence et gazole) ne dépendent que de l'avancement. A un même avancement de la conversion, les rendements dans les différentes coupes sont identiques et leur analyse révèle des structures proches. Les "briques" élémentaires composant les différents résidus sont donc sans doute très similaires.
- La coupe Distillat Sous Vide (DSV / 375-520°C) est un produit particulier. D'une part, le résidu contient une fraction non négligeable de DSV. D'autre part, le DSV est composé de molécules suffisamment lourdes pour craquer dans les conditions d'hydroconversion du résidu. C'est donc à la fois une charge primaire (contenue dans le résidu initial) et secondaire (produit de conversion du résidu) et qui réagit également.

L'étude d'hydroconversion réalisée sur les familles issues du résidu Athabasca a apporté des informations importantes complémentaires sur les mécanismes de réaction mis en jeu en hydroconversion profonde :

- Il n'existe pas d'effet de mélange pour les réactions de craquage. En effet, les conversions calculées par recombinaison des familles "filles" sont très proches avec les conversions de familles "mères", suggérant qu'il n'existe pas ou très peu d'interactions entre les composés constituant chaque famille.
- La fraction asphaltènes est beaucoup plus réactive que les autres fractions (saturés, aromatiques et résines) qui semblent avoir des réactivités similaires entre elles.
- La composition du résidu de conversion n'évolue pratiquement pas en fonction de la conversion, la fraction résines, et dans une moindre mesure la fraction aromatiques, semblent se transformer en asphaltènes.
- Bien que la réactivité des familles soit différente, les rendements en produits légers (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, essence et gazole) ne dépendent que de l'avancement. A un même avancement de la conversion, les rendements dans les différentes coupes sont identiques et leur analyse révèle des structures proches. Les rendements obtenus avec les familles correspondent aux rendements obtenus avec les différents résidus.
- A haute sévérité, les oléfines formées par craquage dans la coupe essence semblent se condenser en composés aromatiques.
- Le nombre de cycles aromatiques de la charge permet d'expliquer les écarts de rendements. Cela provient sans doute du fait que les aromatiques sont peu hydrogénés pendant l'hydroconversion, ce qui n'a pas pu être établi clairement.

Les résultats suggèrent que des blocs élémentaires similaires composent tous les résidus. Les différences entre les résidus pourraient alors être dues à deux raisons principales prenant en compte leur structure :

- L'arrangement entre ces blocs élémentaires, c'est-à-dire principalement le type de liaison. Il serait intéressant de pouvoir déterminer en particulier :
  - les quantités de liaisons les plus faibles dans chaque charge, telles que celles mettant en jeu les atomes de soufre.
  - les molécules favorisant les réactions radicalaires en chaîne.
- La disponibilité des points de rupture, en fonction de l'état d'agrégation des molécules qui composent la charge, en particulier les asphaltènes. Ceci peut être mis en évidence par la détermination de l'encombrement stérique des molécules qui composent le résidu.

Une modélisation de la conversion des résidus sous vide a été réalisée sur la base des résultats obtenus par ce travail, en s'appuyant sur leur distribution SARA. Les résultats obtenus ont montré qu'il n'est *a priori* pas possible de modéliser l'avancement de la conversion en fonction de la distribution SARA d'une charge, ni *a priori* en fonction d'autres caractéristiques plus macroscopiques comme sa teneur en hydrogène ou sa teneur en soufre. Compte tenu de la complexité de l'étude, la quantité de travail fournie pour obtenir les résultats expérimentaux n'a cependant pas permis de consacrer suffisamment de temps à la modélisation des résultats. Il reste donc encore un travail important pour arriver à prédire l'avancement des réactions en fonction des charges traitées.

Toutefois, sur la base des résultats obtenus, il est possible de limiter l'expérimentation préliminaire pour prédire les performances d'une charge en hydroconversion. Cela représente une simplification importante pour les études à venir compte tenu de la difficulté à expérimenter sur les fractions lourdes en hydroconversion. En effet :

- L'ordre cinétique apparent d'hydroconversion de 2 et l'énergie d'activation de  $217\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  permettent *a priori* de décrire la conversion dans le domaine considéré.
- Les rendements et propriétés des coupes gaz, essence et gazole ne dépendent que de l'avancement de la réaction.

Il est donc possible, à partir d'un seul point expérimental, de déterminer la constante cinétique permettant de calculer l'avancement des réactions en fonction des conditions opératoires, et à partir de l'avancement de déterminer les rendements en gaz, en essence et en gazole.

Les perspectives ouvertes par ce travail sont importantes. Une modélisation plus approfondie des résultats obtenus est nécessaire pour compléter la compréhension des mécanismes réactionnels. Le manque de temps a limité l'exploitation des données expérimentales récoltées. Cependant, des perspectives intéressantes sont envisageables afin d'améliorer la description de la réactivité des résidus en hydroconversion :

- Amélioration de la technique de séparation à l'échelle préparative pour mieux isoler les différentes familles composant le résidu et améliorer l'étude de leur réactivité.
- Etude de l'évolution des composés polyaromatiques pendant l'hydroconversion.
- Etude des réactions d'hydrogénation, d'hydrodésulfuration (HDS), d'hydrodémétallisation (HDM) en fonction de la pression partielle d'hydrogène ( $P_{\text{H}_2}$ ) et de la concentration en catalyseur (variables opératoires peu étudiées dans ce travail car affectant peu les réactions de craquage d'hydrocarbures).

## Références bibliographiques

- Alboudwarej H., Yarranton H. W., Beck J., Svrcek W. Y., Akbarzadeh K. Sensitivity of asphaltene properties to separation techniques. *Energy Fuels*, 2002, 16 (2), p. 462-469.
- Ancheyta J., Centeno G., Marroquin G., Tenorio E., Torres A., Trejo F. Extraction and characterization of asphaltenes from different crude oils and solvents. *Energy Fuels*, 2002, 16 (5), p. 1121-1127.
- Ancheyta J., Marroquin G., Centeno G., Trejo F. Changes in Asphaltene Properties during Hydrotreating of Heavy Crudes. *Energy Fuels*, 2003, 17 (5), p. 1233-1238.
- Ancheyta J., Sanchez S., Rodriguez M. A. Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions : a review. *Catal. Today*, 2005, 109, p. 76-92.
- Ancheyta J., Speight J. G. *Hydroprocessing of heavy oils and residua*. Edition Taylor et Francis, 2007.
- Andersen S. I., Birdi K. S. Aggregation of asphaltenes as determined by calorimetry. *J. Coll. Interf. Sci.*, 1991, 142 (2), p. 497-502.
- Andersen S. I., Stenby E. H. Thermodynamics of asphaltene precipitation and dissolution investigation of temperature and solvent effects. *Petrol. Sci. Technol.*, 1996, 14 (1/2), p. 261-287.
- Andersen S. I., Bartholdy J. Changes in asphaltene stability during hydrotreating. *Energy Fuels*, 2000, 14 (1), p. 52-55.
- Andersen S. I., Christensen S. D. The critical micelle concentration of asphaltenes as measured by calorimetry. *Energy Fuels*, 2000, 14 (1), p. 38-42.
- Ayasse A. R., Nagaishi H., Chan E. W., Gray M. R. Lumped kinetics of hydrocracking of bitumen. *Fuel*, 1997, 76 (11), p. 1025-1033.
- Barman B. N. Characterization of feeds, intermediates, and products from heavy oil processes by high-temperature simulated distillation and thin-layer chromatography with flame ionization detection. *Energy Fuels*, 2005, 19 (5), p. 1995-2000.
- Behar F., Lorant F., Mazeas L. Elaboration of a new compositional kinetic schema for oil cracking. *Organic Geochem.*, 2008, 39, p. 764-782.
- Bordenave M. L. *Applied Petroleum Geochemistry*. Edition Technip, Paris, 1993.
- Boukir A., Aries E., Guiliano M., Asia L., Doumenq P., Mille G. Subfractionation, characterization and photooxidation of crude oil resins. *Chemosphere*, 2001, 43 (3), p. 279-286.
- Brandt H. C. A., Hendriks E. M., Michels M. A. M., Visser F. Thermodynamic modeling of asphaltene stacking. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99 (26), p. 10430-10432.
- Burklé-Vitzthum V., Michels R., Scacchi G., Marquaire P.-M. Mechanistic modeling of the thermal cracking of decylbenzene. Application to the prediction of its thermal stability at geological temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42 (23), p. 5791-5808.
- Callejas M. A., Martinez M. T. Hydrocracking of a Maya Residue. Kinetics and Product Yield Distributions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38 (9), p. 3285-3289.

- Carbognani L., Espidel J., Carbognani N., Albuja L., Rosquete M., Parra L., Mota J., Espidel A., Querales N. *Petrol. Sci. Technol.*, 2000, **18** (5/6), p. 671-699.
- Carbognani L., Gonzalez M. F., Pereira-Almao P. Characterization of Athabasca vacuum residue and its visbroken products. Stability and fast hydrocarbon group-type distributions. *Energy Fuels*, 2007, 21 (3), p. 1631-1639.
- Chombart D., Cormerais, F. X., and Laborde, M. (Total, France). Procédé de désasphaltage d'une charge hydrocarbonée lourde. 1987. EU 0,246,956 A1.
- Del Bianco A., Panariti N., Di Carlo S., Beltrame P. L., Carniti P. New developments in deep hydroconversion of heavy oil residues with dispersed catalyst. 2. Kinetic aspects of reaction. *Energy Fuels*, 1994, 8, p. 593-597.
- Donaggio F., Corraera S., Lockhart T. P. Precipitation onset and physical models of asphaltene solution behavior. *Petrol. Sci. Technol.*, 2001, 19 (1/2), p. 129-142.
- Favre A. Thèse de doctorat : Comportement des produits lourds du pétrole au cours du procédé de viscoréduction. Etude structurale et simulation, 1984.
- Ferreira C.. Thèse de doctorat : Modélisation de l'hydrotraitement de résidus pétroliers en lit fixe : étude de la réactivité des charges, 2009.
- Fukuyama H., Terai S. Kinetic study on the hydrocracking reaction of vacuum residue using a lumping model. *Petrol. Sci. Technol.*, 2007, 25 (1/2), p. 277-287.
- Furimsky E., Massoth F. E. Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catal. Today*, 1999, 52 (4), p. 381-495.
- Galiasso-Tailleur R., Caprioli L. Catalyst pore plugging effects on hydrocracking reactions in an ebullated bed reactor operation. *Catal. Today*, 2005, 109, p. 185-194.
- Gard E. W. (Union Oil Company of California, Los Angeles, Californie). Process for treating oil. 1935. US 2,002,004.
- Gauthier T., Heraud J. P., Kressmann S., Verstraete J. Impact of vaporization in a residue hydroconversion process. *Chem. Eng. Sci.*, 2007, 62 (18/20), p. 5409-5417.
- Gauthier T., Danial-Fortain P., Merdrignac I., Guibard I., Quoineaud A. A. Studies on the evolution of asphaltene structure during hydroconversion of petroleum residues. *Catal. Today*, 2008, 130 (2-4), p. 429-438.
- Gray M. R., Jokuty P., Yeniova H., Nazarewycz L., Wanke S. E., Achia U., Krzywicki A., Sanford E. C., Sy O. K. Y. The relationship between chemical structure and reactivity of Alberta bitumens and heavy oils. *Can. J. Chem. Eng.*, 1991, 69, p. 833-843.
- Gray M. R., Khorasheh F., Wanke S. E., Achia U., Krzywicki A., Sanford E. C., Sy O. K. Y., Ternan M. Role of catalyst in hydrocracking of residues from Alberta bitumens. *Energy Fuels*, 1992, 6, p. 478-485.
- Gray M. R., McCaffrey W. C. Role of chain reactions and olefin formation in cracking, hydroconversion, and coking of petroleum and bitumen fractions. *Energy Fuels*, 2002, 16, p. 756-766.
- Haulle F. X. Thèse de doctorat : Modélisation cinétique de l'hydrotraitement en lit fixe des résidus pétroliers : étude de la réactivité des composés soufrés, 2002.



- Haylett R. E. (Union Oil Company of California, Los Angeles, Californie). Method for producing asphalt. 1934. US 1,948,296.
- Ho T. C., Aris R. On apparent second-order kinetics. *AIChE J.*, 1987, 33 (6), p. 1050-1051.
- Honjo I., Ohta K., Kamiya K., Kubo J., Sakai K. Change in composition of deasphalted oils (DAO) by type of solvent deasphalting for various vacuum residues. *J. Jpn. Pet. Inst.*, 1989, 32 (4), p. 199-205.
- Jacobson J. M., Gray M. R. Use of IR spectroscopy and nitrogen titration data in structural group analysis of bitumen. *Fuel*, 1987, 66 (6), p. 749-752.
- Jewell D., Davis B., Albaugh E., Ruberto R. Integration of chromatographic and spectroscopic techniques for the characterization of residual oils. *Ind. Eng. Chem., Fund.*, 1974, 13 (3), p. 278-282.
- Khorasheh F., Rangwala H. A., Gray M. R., Dalla Lana I. G. Interactions between thermal and catalytic reactions in mild hydrocracking of gas oil. *Energy Fuels*, 1989, 3, p. 716-722.
- Khorasheh F., Gray M. R. High-pressure thermal cracking of n-hexadecane in tetralin. *Energy Fuels*, 1993, 7, p. 960-967.
- Kim J., Longstaff D. C., Hanson F. V. Thermal conversion of PR Spring bitumen-derived heavy oil in the presence of Na/alumina. *Fuel Proc. Tech.*, 1998, 55, p. 71-82.
- Kolstad J. J. (Amoco Corporation, Chicago, Illinois). Process for deasphalting resid, recovering oils, removing fines from decanted oil and apparatus therefor. 1992. US 5,124,025.
- Koseoglu R. O., Phillips C. R. Kinetic models for the non-catalytic hydrocracking of Athabasca bitumen. *Fuel*, 1988, 67 (7), p. 906-915.
- Kressmann S., Morel F., Harle V., Kasztelan S. Recent developments in fixed-bed catalytic residue upgrading. *Catal. Today*, 1998, 43 (3-4), p. 203-215.
- LaMarca C., Libanati C., Klein M. T., Cronauer D. C. Enhancing chain transfer during coal liquefaction: a model system analysis. *Energy Fuels*, 1993, 7, p. 473-478.
- LeLannic K., Guibard I., Merdrignac I. Behavior and role of asphaltenes in a two-stage fixed bed hydrotreating process. *Petrol. Sci. Technol.*, 2007, 25, p. 169-186.
- Le Page J. F., Chatila S. G., Davidson M. Raffinage et conversion des produits lourds du pétrole. Edition Technip, 1990.
- Leonard R. E. (Kerr-McGee Refining Corporation, Oklahoma City, Oklahoma). Supercritical process for producing deasphalted demetallized and deresined oils. 1981. US 4,290,880.
- Lannuzel F., Bounaceur R., Michels R., Scacchi G., Marquaire P.-M. An extended mechanism including high pressure conditions (700bar) for toluene pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2010, 87, p. 236-247.
- Maity S. K., Perez V. H., Ancheyta J., Rana M. S. Catalyst deactivation during hydrotreating of Maya crude in a batch reactor. *Energy Fuels*, 2007, 21 (2), p. 636-639.
- Mazza A. G., Cormack D. E. Thermal cracking of the major chemical fractions of Athabasca bitumen. *AOSTRA J. Res.*, 1988, 4, p. 193-208.

- Merdrignac I., Truchy C., Robert E., Guibard I., Kressmann S. Size Exclusion Chromatography : Characterization of Heavy Petroleum Residues. Application to Resid Desulfurization Process. *Petrol. Sci. Technol.*, 2004, 22 (7/8), p. 1003-1022.
- Merdrignac I., Quoineaud A. A., Gauthier T. Evolution of asphaltene structure during hydro-conversion conditions. *Energy Fuels*, 2006, 20, p. 2028-2036.
- Merdrignac I., Espinat D. Physicochemical characterization of petroleum fractions: The state of the art. *Oil and Gas Sci. Tech.*, 2007, 62 (1), p. 7-32.
- Miki Y., Yamadaya S., Oba M., Sugimoto Y. Role of catalyst in hydrocracking of heavy oil. *J. Catalysis*, 1983, 83 (2), p. 371-383.
- Miller J. T., Fisher R. B., van der Eerden A. M. J., Koningsberger D. C. Structural Determination by XAFS Spectroscopy of Non-Porphyrin Nickel and Vanadium in Maya Residuum, Hydrocracked Residuum, and Toluene-Insoluble Solid. *Energy Fuels*, 1999, 13 (3), p. 719-727.
- Mitra-Kirtley S., Mullins O. C., Ralston C. Y., Sellis D., Pareis C. Determination of sulfur species in asphaltene, resin, and oil fractions of crude oils. *Appl. Spectrosc.*, 1998, 52 (12), p. 1522-1525.
- Morel F., Périès J. P. Hydroconversion des résidus, Chap.13, dans : *Le raffinage du pétrole. 3. Procédés de transformation*, 1998, p. 421-462.
- Mosby J. F., Buttke R. D., Cox J. A., Nikolaidis C. Process characterization of expanded-bed reactors in series. *Chem. Eng. Sci.*, 1986, 41, p. 989-995.
- Moschopedis S. E., Speight J. G. Influence of metal salts on bitumen oxidation. *Fuel*, 1978, 57 (4), p. 235-240.
- Mosio-Mosiewski J., Morawski I. Study on single-stage hydrocracking of vacuum residue in the suspension of Ni-Mo catalyst. *Appl. Catal. A : Gen.*, 2005, 283 (1-2), p. 147-155.
- Murgich J. Molecular simulation and the aggregation of the heavy fractions in crude oils. *Mol. Simul.*, 2003, 29 (6/7), p. 451-461.
- Murgich J. Preprints, International Conference on Heavy Organics depositions, div. Field level tools & applications, 2004.
- Nagaishi H., Chan E. W., Sanford E. C., Gray M. R. Kinetics of high conversion hydrocracking of bitumen. *Energy Fuels*, 1997, 11, p. 402-410.
- Pfeiffer J. P., Saal R. N. J. Asphaltic Bitumen as Colloid System. *J. Phys. Chem.*, 1940, 44 (2), p. 139-149.
- Plumail J. C. Thèse de doctorat : Etude de l'influence de la texture poreuse des catalyseurs CoO-MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lors de l'hydrotraitement du pétrole brut de Boscan, 1983.
- Raybaud P. Understanding and predicting improved sulfide catalysts: Insights from first principles modeling. *Appl. Catal. A : Gen.*, 2007, 322 p. 76-91.
- Sanford E. C. Molecular approach to understanding residuum conversion. *Ind. Eng. Chem., Fund.*, 1994, 33 (1), p. 109-117.
- Sanchez S., Rodriguez M. A., Ancheyta J. Kinetic model for moderate hydrocracking of heavy oils. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44 (25), p. 9409-9413.

- Sheu E. Y., DeTar M. M., Storm D. A., DeCanio S. J. Aggregation and kinetics of asphaltenes in organic solvents. *Fuel*, 1992, 71 (3), p. 299-302.
- Shuyi Z., Wenan D., Hui L., Dong L., Guohe Q. Slurry-phase residue hydrocracking with dispersed nickel catalyst. *Energy Fuels*, 2008, 22, p. 3583-3586.
- Singh J., Kumar M. M., Saxena A. K., Kumar S. Studies on thermal cracking behaviour of residual feedstocks in a batch reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 2004, 59, p. 4505-4515.
- Speight J. G., Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks. *Fuel*, 1984, 63 (5), p. 616-620.
- Speight J. G. *The chemistry and technology of petroleum*, 3rd Edition. Edition M. Dekker, New-York, 1998.
- Speight J. G. *The chemistry and technology of petroleum*, 4th Edition. Edition Taylor et Francis, 2007.
- Swindell R. Cokéfaction, Chap.12, dans : *Le raffinage du pétrole. 3. Procédés de transformation*, 1998, p. 391-419.
- Szewczyk V., Scarsella M., Behar F., Behar E. Evidence of the physico-chemical polydispersity of asphaltenes. *Rev. Inst. Fran. Pet.*, 1996, 51 (4), p. 575-590.
- Tissot Bernard P. Current knowledge of the heavy components of crude oils. *Rev. Inst. Fran. Pet.*, 1981, 36 (4), p. 429-446.
- Tissot B. P., Welte D. H. *Petroleum formation and occurrence*. Edition Springer, 1984.
- Vogelaar B. M., Gast J., Douma E. M., Van Langeveld A. D., Eijsbouts S., Moulijn J. A. Coke deposition profiles during artificial aging of hydroprocessing catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46 (2), p. 421-429.
- Watkins C. H. (Universal Oil Products Company, Arlington Hgts., Illinois). Desulfurization of as-phaltene-containing hydrocarbonaceous black oils. 1973. US 3,775,293.
- Wiehe I. A., Liang K. S. Asphaltenes, resins, and other petroleum macromolecules. *Fluid Phase Eq.*, 1996, 117 (1-2), p. 201-210.
- Yen T. F., Erdman J. G., Pollack S. S. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction. *Anal. Chem.*, 1961, 33 (11), p. 1587-1594.
- Yen T. F. The present status of the structure of petroleum heavy ends and its significance to various technical applications. ACS Division of Petroleum Chemistry, Inc. Preprints, 1972, 17, p. F102-F114.

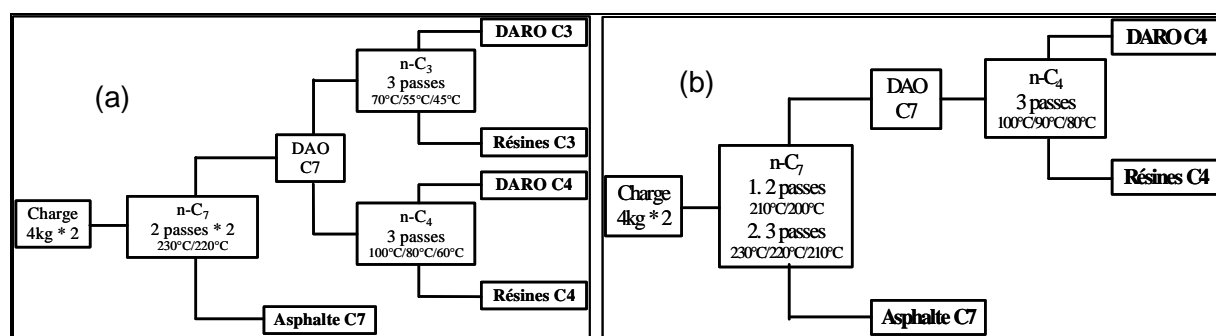


## Annexe A Fractionnement du résidu à l'échelle préparative

Cette annexe détaille le protocole et les résultats de l'expérimentation à l'échelle préparative effectuée pour récolter des fractions de résidus (familles) afin de les étudier en hydro-conversion dans le réacteur batch pendant la thèse.

### A.1 Protocole expérimental

Deux séries de tests ont été réalisées. Une première série de tests a permis de montrer l'obtention de trois familles distinctes avec le butane ou avec le propane mais avec des sélectivités différentes. Le protocole expérimental de cette première série de tests est présenté sur la Figure 79.a. Suite à ces essais, la sélectivité est apparue meilleure avec un dérésinage au C<sub>4</sub> qu'au C<sub>3</sub>. Cependant, des problèmes de stabilité des effluents et en particulier des familles Résines ont été observés. C'est pourquoi une deuxième série d'essais a eu lieu avec uniquement un enchaînement désasphaltage au C<sub>7</sub> puis dérésinage au C<sub>4</sub> afin d'une part de confirmer voire d'améliorer les résultats en sélectivité du premier test et d'autre part d'obtenir des effluents plus stables en modifiant les conditions de soutirage des effluents. Le protocole expérimental de la seconde série de tests est présenté sur la Figure 79.b.



**Figure 79. Déroulement de l'opération de désasphaltage + dérésinage lors du Test 1 (a) et lors du Test 2 (b).**

#### A.1.1 Désasphaltage

Le désasphaltage du résidu a été effectué en utilisant l'heptane comme solvant d'extraction. La quantité nécessaire de chaque famille souhaitée (1kg minimum) ne permet pas de faire un unique batch de 4kg, les pertes n'étant pas négligeables lors des manipulations sur cette unité. Deux batchs de 4kg de RSV ont donc été effectués, avec deux passes sur chaque batch lors du Test 1. Les expérimentations pour ce test ont été effectuées à 220°C environ. Le DAO a été soutiré après chaque passe. L'asphalte est resté en fond de réacteur à la fin du premier batch. Il a été soutiré après les deux batchs par solubilisation au toluène. Celui-ci a été évaporé dans une étuve à 110°C sous azote, ce qui a permis de récupérer la famille Asphalte C7. Toutes les passes de DAO ont quant à elles été recombinaées pour constituer le DAO C7.

Pour le Test 2, les conditions de températures ont été un peu modifiées afin d'améliorer les qualités des familles Asphalte C7 et DAO C7. Elles ont été abaissées de 20°C chacune par

rapport au Test 1 pour le premier batch. Pour le second batch, il y a eu 3 passes à 230°C, 220°C et 210°C.

### A.1.2 Dérésinage

N'ayant que très peu de données sur l'étape de dérésinage, il a été décidé d'effectuer pour le Test 1, deux essais de dérésinage avec deux solvants différents, le butane et le propane, qui semblent séparer au mieux les résines et le DARO (composée essentiellement des fractions aromatiques et saturés). Le DAO C7 obtenu après désasphaltage a été partagé en deux lots équivalents : la première partie a subi un dérésinage au propane en effectuant 3 passes aux alentours de 60°C. Le but est d'obtenir une famille DARO C3 *a priori* composée essentiellement de saturés et d'aromatiques et une famille Résines C3. La deuxième partie a subi un dérésinage au butane en 3 passes aux alentours de 80°C. Un DARO C4 le plus riche possible en saturés et en aromatiques et des Résines C4 fortement enrichies en résines ont été obtenus. Pour ces deux traitements, le taux de solvant a été maximisé pour favoriser la sélectivité de la séparation. A la fin de chacun des deux batches, les Résines ont été soutirées en fond d'extracteur sans solvant.

De la même façon, pour le dérésinage au C<sub>4</sub> lors du Test 2, les températures des 3 passes ont été réajustées à 100°C, 90°C et 80°C afin d'améliorer la sélectivité de la séparation.

A noter que pour le Test 2, du LCO a servi à fluxer les familles Asphalte et Résines pour étudier leur stabilité. Le LCO (Light Cycle Oil) est la coupe gazole des effluents de conversion de FCC (Fluid Catalytic Cracking), caractérisée par une forte aromaticité. C'est donc *a priori* un bon solvant pour les familles Asphalte et Résines. La solubilisation des asphaltènes et des résines est importante car elle évite l'évolution de ces produits (oxydation) et permet leur manipulation sans chauffage préalable.

## A.2 Rendements et propriétés des familles produites

Les résultats obtenus au cours des tests de fractionnement sont présentés pour les différentes familles produites à partir des différents bilans réalisés. Pour obtenir ces résultats, Les bilans matière ont été consolidés sur le pilote et sur les résultats de l'analyse SARA en posant un certain nombre d'hypothèses justifiées par le déroulement des essais et par les résultats :

- le bouclage du bilan matière sur le pilote a été effectué en attribuant les pertes soit sur l'une des familles produites lorsque la cause des pertes a été identifiée, soit en répartissant les pertes sur l'ensemble des familles au prorata de leur production.
- dans le cas des analyses SARA effectuées sur des résidus, on observe en général une quantité non négligeable de pertes que l'on peut attribuer à la fraction résines. En effet, la chromatographie en phase liquide permet une séparation par polarité croissante, différents mélanges de solvants permettant d'éluer d'abord les saturés, puis les aromatiques et enfin les résines. Ces dernières ayant une forte polarité, ce sont elles qui sont les plus difficiles à éluer et il est probable qu'une partie des résines s'adsorbent de façon irréversible, générant des pertes dans le bilan matière.

A l'aide des caractérisations SARA, pour chacune des familles produites, la **composition SARA** et la **sélectivité SARA** ont pu être calculées, qui représente la fraction de saturés, d'aromatiques, de résines ou d'asphaltènes de la charge présente dans chacune des familles, exprimée en pourcentage de la charge de départ.

### A.2.1 Étape de désasphaltage

Cette étape d'extraction à l'heptane a permis d'obtenir la famille Asphalte C7 et la famille DAO C7. L'ensemble des résultats d'analyses de la famille Asphalte C7 obtenus au cours des 2 tests (dont les protocoles ont été présentés dans le paragraphe A.1) est consigné dans le Tableau 41. Compte tenu de la difficulté de mise en œuvre de l'asphalte, l'analyse de l'asphalte est déduite de la combinaison des analyses de la charge et du DAO en respectant le bilan matière. Dans le Test 2, l'asphalte a été soutiré du réacteur de l'unité de désasphaltage avec du LCO. Les propriétés de l'asphalte ont également été déterminées en fonction de l'analyse du mélange LCO/asphalte et des analyses du LCO. Les rendements pour les deux familles (Asphalte C7 et DAO C7) sont exprimés par rapport à la quantité de résidu introduite au départ. Les rendements bruts correspondent aux quantités réellement collectées dans chacune des familles à l'issue de la séparation. Ces rendements ont ensuite été corrigés en fonction des pertes obtenues après les expérimentations. Pour les 2 tests, les pertes ont été équitablement réparties entre les 2 familles Asphalte C7 et DAO C7 au prorata des rendements obtenus. Pour le Test 1, les pertes sont faibles (<1%pds), mais pour le Test 2, elles sont d'environ 7%pds et leur répartition a été décidée en fonction de la comparaison des analyses de la charge et les analyses reconstituées à partir des analyses du DAO et de l'Asphalte.

**Tableau 41. Résultats analytiques de la famille Asphalte C7 après l'étape de désasphaltage en fonction des 2 tests.**

	Données exploitées					
	[Charge - DAO C7] <sup>1</sup>		[Charge - DAO C7] <sup>1</sup>		[Asphalte fluxé - LCO] <sup>2</sup>	
	T1	T2	T2	T2		
Rdt brut	24,5%	19,5%	19,5%	19,5%		
Rdt corrigé	24,8%	23,2%	23,2%	23,2%		
densité (g.mL <sup>-1</sup> )	1,114	1,117	1,117	1,406		
	Composition	Sélectivité	Composition	Sélectivité	Composition	Sélectivité
	SARA	SARA	SARA	SARA	SARA	SARA
S (%pds)	0		2	6		
A (%pds)	1	1	0	0		
R (%pds)	42	22	38	18		
A (%pds)	57	100	61	100	131 <sup>3</sup>	
perdes (%pds)						
Asph C7 (%pds)			60,1			
CCR (%pds)	47,2		45,0			
V (ppm)	823		847		1128	
Ni (ppm)	305		310		433	
S (%pds)	7,890		7,801		9,196	
C (%pds)	81,13					
H (%pds)	8,40					
N (%pds)	0,80					
O (%pds)						

<sup>1</sup> Analyses de l'Asphalte C7 calculées par différence entre les analyses de la charge et les analyses du DAO C7

<sup>2</sup> Analyses de l'Asphalte C7 calculées par différence entre les analyses de l'Asphalte fluxé (mélange Asphalte C7+LCO) et les analyses de du LCO

<sup>3</sup> Valeur aberrante : caractérisation éliminée de l'interprétation

Les résultats montrent une bonne qualité de séparation pour les 2 tests après l'étape de désasphaltage au n-C<sub>7</sub>. En effet, en termes de sélectivité, les résultats montrent que 100%pds des asphaltènes de la charge sont dans la famille Asphalte C7 et 0%pds dans la famille DAO C7. Cependant, la séparation semble légèrement améliorée dans le Test 2 car seulement 18%pds des résines de la charge ont été entraînées dans la famille Asphalte C7, contre 22%pds pour le Test 1. La teneur en aromatiques est quasiment identique dans les 2 tests puisque 99 et 100%pds des aromatiques de la charge sont dans la famille DAO C7. Enfin, alors que 100%pds des saturés de la charge sont dans la famille DAO C7 pour le Test 1, on en retrouve seulement 94%pds dans cette famille pour le Test 2. Les 6%pds restants dans l'Asphalte représentent néanmoins une très faible quantité.

**Le désasphaltage à l'heptane est par conséquent assez sélectif et une famille Asphalte C7 contenant *a priori* tous les asphaltènes a été obtenue, ainsi qu'une famille DAO C7 contenant la très grande majorité des saturés, des aromatiques et des résines.**

En comparant les familles Asphalte C7 des deux tests, on s'aperçoit que les rendements et les qualités sont relativement similaires, ce qui met en avant la reproductibilité de la manipulation. Le rendement corrigé de la famille Asphalte C7 du Test 1 est de 24,8%pds alors que le rendement de la même famille du Test 2 est de 23,2%pds. Cette légère diminution du rendement montre en fait une légère amélioration du protocole dans la qualité de séparation. En effet, plus le rendement en Asphalte C7 se rapproche de la teneur en asphaltènes C7 de la charge définie par la méthode normée, soit 14,1%pds, plus on peut penser que ce sont les résines qui sont séparées de la famille Asphalte C7 pour se retrouver dans la famille DAO C7. C'est ce qu'on a pu constater dans l'évolution du pourcentage des résines de la charge entre les deux tests.

Les densités obtenues par différence entre les analyses de la charge et du DAO C7 sont identiques : 1,11 g.mL<sup>-1</sup>. Les teneurs en Carbone Conradson sont très proches et très élevées : 47,2 et 45,0%pds respectivement. Les teneurs en métaux et en soufre sont élevées aussi, ce qui montre que cette famille contient bien la majorité des impuretés du résidu. Pour les deux tests, les teneurs totales en métaux (V, Ni) sont supérieures à 1000ppm et celles en soufre supérieures à 7,8%pds.

On peut ajouter quelques remarques sur les analyses issues de la famille Asphalte fluxée au LCO. En effet, pendant le Test 2, l'Asphalte a été fluxé au LCO dans l'unité 427 pour faciliter la vidange de l'unité mais dans ces conditions, il n'a pas été possible de soutirer tout l'Asphalte. Il a aussi fallu utiliser le xylène pour récupérer l'Asphalte résiduel qui n'a pu être analysé. Les analyses de la famille [Asphalte fluxé-LCO] ont été obtenues par différence entre les données de la famille Asphalte fluxé et les données du LCO, en fonction de la proportion de LCO introduite. Ces résultats d'analyses basées sur le LCO sont supérieurs à celles obtenues par différence entre la charge et le DAO C7. L'explication la plus probable est que la famille Asphalte fluxée ne contient pas tout le LCO introduit, ce qui modifie les proportions des deux constituants dans le mélange. Les analyses de la famille Asphalte issue de l'Asphalte fluxé ont été à nouveau exploitées en tentant de les rapprocher des résultats obtenus par différence entre les analyses de la charge et du DAO C7. Pour cela, les analyses qui semblent les plus fiables ont été utilisées, c'est-à-dire les analyses par Fluorescence X et en particulier la teneur en soufre. **Pour arriver à des analyses cohérentes, il faut supposer que la proportion de LCO est de 59,3%pds contre 65,8%pds, sur la base des quantités introduites dans l'U427.**



De la même façon que pour l'Asphalte, l'ensemble des résultats analytiques de la famille DAO C7 ont été consignés dans le Tableau 42. Dans ce cas cependant, les propriétés des familles sont issues directement des analyses conduites sur le DAO C7.

**Tableau 42. Résultats analytiques de la famille DAO C7 après l'étape de désasphaltage en fonction des 2 tests.**

	Données brutes – exploitées					
	T1		T2		T2	
	Analyses du mélange des 2 batchs		Analyses du second batch, qui a servi pour le dérésinage		Analyses du batch conservé	
Rdt brut	75,0%		73,2%		75,8%	
Rdt corrigé	75,2%		76,8%			
densité (g/mL)	1,021		1,022		1,022	
	Composition	Sélectivité	Composition	Sélectivité	Composition	Sélectivité
	SARA	SARA	SARA	SARA	SARA	SARA
S (%pds)	9	100	8	94	8	92
A (%pds)	41	99	41	100	40	97
R (%pds)	50	78	51	82	52	82
A (%pds)						
perdes (%pds)						
Asph C7 (%pds)	0,5		0,2		0,5	
CCR (%pds)	12,4		13,8		14,5	
V (ppm)	150		157		165	
Ni (ppm)	52		56		58	
S (%pds)	5,037		5,123		5,055	
C (%pds)	83,19					
H (%pds)	10,34					
N (%pds)	0,57					
O (%pds)	0,75					

On peut noter, à partir de la technique SARA, que la sélectivité des asphaltènes dans l'Asphalte C7 est de 100%pds, montrant qu'il n'y a pas d'asphaltènes dans le DAO C7. Cependant, la méthode normée donne une teneur en asphaltènes dans cette fraction comprise entre 0,5 et 0,2%pds selon les tests. Or, ce sont deux techniques différentes mais la sélectivité SARA calculée pour cette thèse est basée sur la technique de la caractérisation SARA, et non de la méthode normée.

La comparaison des familles DAO C7 des deux tests permet logiquement d'aboutir au même type de conclusions, notamment en ce qui concerne la qualité de la séparation à l'heptane. Dans les deux cas, les séparations sont très bonnes mais comme pour l'Asphalte C7, l'analyse du DAO C7 produit pendant le deuxième test (T2) montre une meilleure séparation des résines de la charge et une moins bonne séparation des saturés. Les rendements sont très cohérents d'un test à l'autre et les analyses également. Les densités sont très proches, voisines de 1,02g.mL<sup>-1</sup>. Les teneurs en Carbone Conradson et en hétéro-éléments (V, Ni et S) sont proches : entre 200 et 210ppm de métaux et un peu plus de 5%pds de soufre.

La troisième colonne montre les analyses du DAO C7 qui a été conservé pour d'éventuelles analyses et/ou traitements complémentaires (cette charge peut être conservée au moins 1 an sans conditions particulières) et met en avant la reproductibilité de la séparation d'une

part entre les tests et d'autre part pour le même test puisque la qualité de cette dernière famille est quasiment identique aux deux autres.

On peut donc conclure les points suivants à l'issue de cette première étape de désasphaltage :

- le protocole du Test 2 permet de séparer de manière relativement sélective une famille contenant les asphaltènes et une famille contenant l'essentiel des résines, des aromatiques et des saturés,
- les résultats sont cohérents et reproductibles d'un test à l'autre,
- les analyses de l'Asphalte ne peuvent être déduites qu'à partir de la différence entre les analyses de la charge et du DAO,
- le DAO C7 peut être conservé en chambre froide pendant plusieurs années car il est stable dans le temps,
- le fluxage de la famille Asphalte directement dans l'unité 427 n'a pas abouti aux résultats escomptés.

#### **A.2.2 Étape de dérésinage au butane C<sub>4</sub>**

Cette étape a permis de séparer en deux familles le DAO C7 précédemment obtenu par désasphaltage grâce à l'utilisation du butane. Les deux familles obtenues sont les Résines C4 et le DARO C4 (DeAsphalted deResined Oil). Le Tableau 43 donne les rendements de séparation et les résultats analytiques obtenus sur les familles Résines C4 pendant les deux tests 1 et 2.

Le Tableau 44 présente de la même manière les résultats analytiques des familles DARO C4 produites.

Comme pour l'étape de désasphaltage, les résultats SARA pour les deux familles sont exprimés en composition dans la famille et en sélectivité par rapport au RSV de départ.

Pour consolider les rendements massiques, les pertes associées à chaque test ont été redistribuées dans les familles Résines C4 respectives. En effet, pour les deux tests, les pertes ne sont pas négligeables, elles sont de 4,8%pds pour le Test 1 et d'environ 7,0%pds pour le Test 2. La répartition des pertes a été décidée après comparaison des analyses du DAO C7 avec les analyses reconstituées à partir des analyses du DARO C4 et des Résines qui suggèrent un manque en résines sur la base du rendement brut.

Si les analyses du DAO C7 et du DARO C4 paraissent assez fiables (ces familles sont stables dans le temps), il semble que les Résines C4 sont relativement instables dès le Test 1. En effet, une augmentation de la teneur en asphaltènes au cours du temps avait été observée. Ainsi, les analyses présentées dans les deux premières colonnes du Tableau 43 sont les analyses calculées par différence entre les analyses du DAO C7 et du DARO C4. D'autre part, pour étudier la stabilité des résines, une partie des résines produites a été mise en solution dans le LCO à la fin de la séparation lors du Test 2.

La troisième colonne présente donc les analyses sur la famille Résines C4 sortie sans l'aide ni du LCO ni du toluène. La quatrième colonne montre les analyses de la famille Résines C4 issue de la famille fluxée au LCO obtenues par différence entre les analyses du mé-

lange fluxé et les analyses du LCO. Les résultats sont globalement supérieurs aux analyses obtenues par différence dans le cas des deux premiers tests.

Les résultats, notamment grâce aux analyses SARA brutes, montrent une bonne qualité de séparation au C<sub>4</sub> avec des teneurs en résines supérieures à 80%pds et en aromatiques entre 12 et 18%pds dans les familles Résines C4 (voir Tableau 43). Exprimée en pourcentage par rapport au résidu de départ, la famille Résines C4 contient plus de 50%pds des résines de la charge et entre 12 et 17%pds de ses aromatiques. En parallèle, on peut constater dans le Tableau 44 que les familles DARO C4 contiennent environ 95%pds des saturés de la charge et de 82 et 88%pds de ses aromatiques. Par contre, cette famille contient encore une teneur non négligeable en résines (27% dans la famille correspondant à 27% des résines de la charge).

**Tableau 43. Résultats analytiques de la famille Résines C4 après l'étape de dérésinage en fonction des 2 tests.**

	Données brutes et exploitées					
	Données exploitées [DAO C7 - DARO C4]		Données exploitées [DAO C7 - DARO C4]		Données brutes	Données exploitées [Résines fluxées – LCO]
	T1	T2	T2	T2	T2	
Rdt brut	35,0%	32,0%	32,0%	32,0%	32,0%	
Rdt corrigé	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	
densité (g/mL)	1,065	1,069	1,075	1,075	1,095	
	Composition SARA	Sélectivité SARA	Composition SARA	Sélectivité SARA	Composition SARA	Sélectivité SARA
S (%pds)	0	0	0	0	1	4
A (%pds)	18	17	12	12	15	14
R (%pds)	83	52	88	55	81	51
A (%pds)					3	7
pertes (%pds)						
Asph C7 (%pds)	1,0				1,9	2,5
CCR (%pds)	22,8		28,0		27,4	
V (ppm)	341		374		414	472
Ni (ppm)	115		127		137	155
S (%pds)	6,553		6,726		5,654	6,637
C (%pds)	81,66					
H (%pds)	9,40					
N (%pds)	0,98				0,95	
O (%pds)	0,96					

La séparation a été meilleure lors du Test 2 avec notamment un partage des aromatiques de la charge plus net puisqu'on en retrouve 88%pds dans la famille DARO contre 82%pds pour le Test 1. Par contre, si dans cette famille, la teneur en résines ne varie pas, elle varie légèrement dans la famille Résines C4 de 52%pds lors du Test 1 contre 55%pds lors du Test 2, correspondant d'ailleurs à l'amélioration apportée dans la famille DAO C7 pendant l'étape de désasphaltage : +4% dans la famille DAO C7 et +3% dans la famille Résines C4.

**Une famille Résines C4 riche en résines et une famille DARO C4 riche en saturés et en aromatiques ont ainsi été récoltées.**

La comparaison des analyses des familles Résines C4 entre les deux tests met en avant certaines similitudes en termes de rendement et de qualité. Les rendements sont identiques et correspondent à 30% de la charge totale. Les analyses calculées par différence entre le DAO C7 et le DARO C4 montrent que la densité, la teneur en Carbone Conradson et la teneur en hétéro-éléments sont très proches entre les deux tests. On peut noter que les Résines C4 issues du Test 2 ont des analyses légèrement plus élevées que celles du Test 1. Par exemple, la teneur en Carbone Conradson est de 28,0%pds contre 22,8%pds pour le Test 1, la teneur en métaux est de 500ppm contre 450ppm.

**Tableau 44. Résultats analytiques de la famille DARO C4 après l'étape de dérésinage en fonction des 2 tests.**

	Données brutes - exploitées			
	T1		T2	
Rdt brut	60,2%		61,0%	
Rdt corrigé	45,3%		46,9%	
densité (g/mL)	0,992		0,992	
	Composition	Sélectivité	Composition	Sélectivité
	SARA	SARA	SARA	SARA
S (%pds)	15	100	14	96
A (%pds)	57	82	59	88
R (%pds)	28	27	27	27
A (%pds) pertes (%pds)				
Asph C7 (%pds)	0,2			
CCR (%pds)	5,5		4,7	
V (ppm)	24		18	
Ni (ppm)	10		10	
S (%pds)	4,034		4,098	
C (%pds)	84,20			
H (%pds)	10,96			
N (%pds)	0,30			
O (%pds)	0,61			

Deux autres types d'analyses sur les Résines C4 du Test 2 sont également disponibles : celles de la famille récoltée sans solvant (ni LCO, ni toluène) présentées dans la troisième colonne du Tableau 43, et celles de la famille issue du mélange fluxé, obtenues par différence entre les analyses du mélange et celles du LCO et présentée dans la quatrième colonne du Tableau 43. Pour les premières, on observe 3%pds brut d'asphaltènes C7 par la méthode SARA, soit 7%pds des asphaltènes de la charge. Cependant, cette famille est issue de la famille DAO C7 qui ne contient pas d'asphaltènes par la méthode SARA. Cela montre de nouveau le caractère très instable de la famille Résines C4 déjà observé à l'issue du Test 1, et l'intérêt de la solubiliser. En effet, il est apparu, à l'issue du Test 1, que les résines sont très sensibles aux conditions de stockage et probablement à la température qui semble provoquer une agrégation et former des espèces qui s'apparenteraient à des asphaltènes, ou qui en tout cas sont détectées comme tels. Différentes expériences en faisant varier les conditions opératoires (température de conservation et exposition à la lumière séparément et ensemble) ont montré que la température joue un rôle important sur le comportement des résines et l'évolution de leur teneur en asphaltènes.

Le problème de la stabilité des Résines C4 a été approfondi en mesurant la stabilité dans le temps à l'issue du Test 2. Les teneurs en asphaltènes dans les familles Résines C4 seules et Résines C4 fluxées issues du Test 2 ont été reprises. Puis des analyses, six mois après, sur la famille Résines C4 conservée à l'issue du Test 2, et sur les Résines C4 obtenues par distillation (D1160) de la famille Résines C4 fluxées au LCO issue du Test 2 ont été faites à nouveau (ces familles ont été conservées en chambre froide). Rappelons que le LCO choisi a un point d'ébullition compris entre 142°C et 337°C et les Résines sont issues du RSV qui a un point initial d'ébullition de 480°C. Le mélange a ainsi été distillé afin d'éliminer le LCO et ne conserver que les Résines. Toutes ces analyses ont mis en jeu différentes méthodes dont les résultats sont compilés dans le Tableau 45.

**Tableau 45. Teneurs en asphaltènes des Résines C4 seules, fluxées au LCO et fluxées puis distillées, sur le Test 2, et selon différentes méthodes.**

Méthode	Résines C4	Résines C4 fluxées	Résines C4 fluxées distillées
norme (%pds)		14,3	
microdésasphaltage (opérateur 1) (%pds)	6,8		
microdésasphaltage (opérateur 2, <b>6 mois après</b> ) (%pds)	9,4		19,6

La comparaison entre les méthodes utilisées semble délicate. En effet, il est évident que le rendement en asphaltènes peut varier de manière non négligeable avec la méthode de séparation employée et quelquefois avec l'opérateur utilisé pour une même méthode. Cependant, plusieurs points peuvent être dégagés de l'ensemble des résultats présentés dans le Tableau 45 :

- une teneur non négligeable de 6,8%pds d'asphaltènes dans les Résines C4 seules est observée par microdésasphaltage. Il faut noter que l'analyse SARA n'est pas disponible pour la famille Résines C4 fluxée car les résultats ne seraient pas représentatifs. En effet, les rendements seraient faussés du fait d'une importante saturation de la colonne.
- après 6 mois de stockage, on observe une augmentation de la teneur en asphaltènes C7 dans les Résines C4 par microdésasphaltage puisqu'elle passe de 6,8 à 9,4%pds.
- par contre, avec le même opérateur, la teneur en asphaltènes de la famille Résines C4 fluxée puis distillée est de 19,6%pds. On observe dans ce cas une augmentation importante. Cependant, pour distiller le LCO qui possède un point final de distillation à 337°C, il a fallu chauffer à environ 200°C sous vide, ce qui a certainement déstabilisé les résines. C'est pourquoi une partie a été détectée comme des asphaltènes.
- enfin, la teneur déterminée avec la méthode normée est très élevée dans la famille Résines C4 fluxée (14,3%pds).

Au vu de ces résultats, le LCO n'est pas particulièrement bénéfique pour conserver la charge Résines sans que celle-ci ne se détériore. En effet, la seule teneur en asphaltènes C7 disponible pour la famille Résines C4 fluxée donne une valeur très élevée (14,3%pds).

Tout cela montre que les Résines C4 sont difficiles à conserver et évoluent finalement vers les asphaltènes en fonction du chauffage, même limité à des températures relativement faibles (100-200°C). Pour contrôler la mise en œuvre des résines, un protocole détaillé est donc proposé en fin d'annexe (p. 183) qui prend en compte toutes les informations issues des tests présentés.

Les analyses des familles DARO C4 des deux tests montrent de la même façon que la qualité du DARO C4 du Test 2 est meilleure que celle du Test 1 car les teneurs respectives en aromatiques correspondent à 88%pds contre 82%pds des aromatiques de la charge. D'autre part, les rendements entre les deux tests sont très proches et supérieurs à 45%pds de la charge.

Les analyses présentées dans la dernière colonne du Tableau 43 issues du mélange fluxé sont pratiquement toutes plus élevées que les autres analyses, excepté la teneur en soufre qui est la même, environ 6,6%pds. Deux explications peuvent répondre à cette différence :

- il semble dans ce cas que les analyses obtenues par différence ne sont pas cohérentes, il ne faudra donc pas en tenir compte. On peut penser à des effets de mélange pour expliquer la surestimation dans le cas de la densité,
- cependant, dans le cas des teneurs en métaux et en asphaltènes qui sont nulles dans le LCO, on devrait être proche des analyses obtenues par différence. On peut donc expliquer ces différences par une proportion en LCO plus faible que celle ajoutée initialement pour fluxer les Résines, probablement due à des pertes par évaporation lors de la mise en œuvre de l'extraction.

Si l'intérêt de solubiliser les Résines dans le LCO apparaît essentiel, les valeurs à prendre en compte seront celles issues du calcul de la différence entre le DAO C7 et le DARO C4 car les analyses des ces familles sont fiables.

En se basant sur les analyses des Résines C4 obtenues par différence entre les analyses du DAO C7 et celles du DARO C4, il semble que la qualité de la séparation au butane a été améliorée entre les tests. En effet, les Résines C4 du Test 2 présentent une teneur en aromatiques inférieure à celles du Test 1 et une teneur en résines supérieure. D'autre part, les impuretés sont plus concentrées dans cette famille plutôt que dans celle issue du Test 1. Cela confirme que les résines contiennent le reste des impuretés de la charge et qu'elles sont donc réfractaires (en termes de traitement, de manipulation, d'analyses, ...). De manière globale sur les analyses, une bonne reproductibilité entre les tests est constatée, les analyses étant dans la même gamme. D'autre part, le fluxage au LCO comporte un avantage et un inconvénient. L'avantage réside dans le fait que la famille Résines est probablement stabilisée grâce au fluxage. L'inconvénient est que l'on doit connaître exactement la proportion de LCO dans le mélange pour la suite du travail.

### **A.2.3 Étape de dérésinage au propane C<sub>3</sub>**

Cette séparation n'a été réalisée que lors du Test 1. Elle a permis de séparer le DAO C7 par désasphaltage en deux familles grâce à l'utilisation du propane. Les deux familles obtenues sont les Résines C3 et le DARO C3. Le Tableau 46 montre les résultats analytiques de la famille Résines C3 obtenus par combinaison des analyses du DAO C7 et du DARO C3 ou mesurés directement sur les Résines C3.

Le Tableau 47 présente les résultats analytiques obtenus sur la famille DARO C3 produite.

De la même manière, les résultats de la caractérisation SARA sont exprimés en composition ou en sélectivité par rapport à la charge de départ. Les pertes ne sont pas négligeables, environ 11%pds. Pour consolider les rendements, elles ont été totalement associées au DARO C3. Cette répartition a été faite après comparaison des analyses du DAO C7 et les analyses

reconstituées à partir du DARO C3 et des Résines C3. Les analyses obtenues par recombinaison du DARO C3 et des Résines C3, pondérées de leurs rendements respectifs, se sont en effet montrées les plus proches des analyses du DAO C7 en affectant la totalité des pertes à la famille DARO C3.

**Tableau 46. Résultats analytiques de la famille Résines C3 après l'étape de dérésinage issue du Test 1.**

	Données exploitées : [DAO C7-DARO C3]		Données brutes	
	T1		T1	
Rdt brut	55,0%		55,0%	
Rdt corrigé	41,4%		41,4%	
densité (g/mL)	1,059		1,060	
	Composition	Sélectivité	Composition	Sélectivité
	SARA	SARA	SARA	SARA
S (%pds)	0	1	1	9
A (%pds)	28	37	25	33
R (%pds)	72	62	74	64
A (%pds) pertes (%pds)				
Asph C7 (%pds)	0,9		1,0	
CCR (%pds)	20,6		27,3	
V (ppm)	269		264	
Ni (ppm)	92		95	
S (%pds)	6,281		5,888	
C (%pds)	82,11		82,86	
H (%pds)	9,36		9,70	
N (%pds)	0,88		0,69	
O (%pds)	1,00		1,07	

Les teneurs en asphaltènes C7 sont faibles et répétables dans la famille Résines C3 (environ 1,0%pds), ce qui tend à prouver la relative stabilité de cette famille comparé à la famille Résines C4.

Les analyses montrent que la qualité de la séparation au C<sub>3</sub> est légèrement moins bonne qu'au C<sub>4</sub>, notamment sur les aromatiques. En effet, si l'on retrouve bien environ 63%pds des résines de la charge de départ dans la famille Résines C3 et 100%pds des saturés dans la phase DARO C3, les aromatiques sont par contre plus partagés puisque 35%pds environ sont dans la famille Résines C3 et 62%pds dans la famille DARO C3.

D'autre part, si on compare les rendements des deux dérésinages au C<sub>4</sub> et au C<sub>3</sub>, on constate que le rendement en DARO est plus élevé avec le butane : environ 47%pds contre 34%pds. Ce résultat est cohérent avec le principe de la séparation par polarité avec des solvants hydrocarbonés. En effet, plus le solvant a une longueur de chaîne élevée, plus la séparation des composés polaires est sélective : par exemple, un désasphaltage à l'heptane conduit à un rendement en Asphalte (famille contenant les molécules les plus polaires) beaucoup plus faible qu'un désasphaltage au propane.

Cependant, des tests complémentaires sur la stabilité de la famille Résines C3 ont été effectués et sont présentés dans le Tableau 48. On observe des teneurs en asphaltènes C7 très proches après trois mois de conservation sous atmosphère inerte (flacon sous azote et placé en chambre froide).

**Tableau 47. Résultats analytiques de la famille DARO C3 après l'étape de dérésinage issue du Test 1.**

Données brutes-exploitées		
T1		
Rdt brut	33,7%	
Rdt corrigé	33,9%	
densité (g/mL)	0,974	
	Composition	Sélectivité
	SARA	SARA
S (%pds)	20	100
A (%pds)	58	62
R (%pds)	23	16
A (%pds)		
pertes (%pds)		
Asph C7(%pds)		
CCR (%pds)	2,5	
V (ppm)	5	
Ni (ppm)	2	
S (%pds)	3,516	
C (%pds)	84,51	
H (%pds)	11,54	
N (%pds)	0,19	
O (%pds)	0,45	

**Tableau 48. Teneurs en asphaltènes C7 obtenues par microdésasphaltage dans les familles Résines C3 à deux intervalles de temps différents.**

	Résines C3	Résines C3, 3 mois après
Teneur en asphaltènes C7 par microdésasphaltage (%pds)	1	1,2

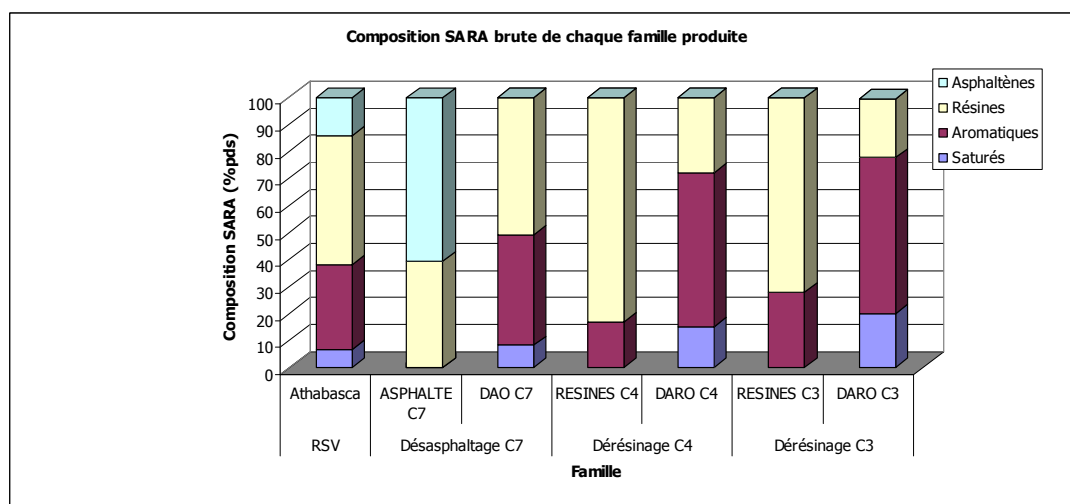
Pour illustrer la globalité des résultats de ces tests, la Figure 80 présente les résultats des compositions SARA brutes de la charge et des effluents.

Toutes ces informations issues des tests de séparation apportent un certain nombre de conclusions sur le choix de l'expérimentation et donc sur le protocole de séparation de charge.

- En termes de composition brute, les familles Résines C3 et Résines C4 sont majoritairement composées de résines, même si la famille Résines C4 est légèrement plus concentrée en résines (respectivement 72%pds et 83%pds à l'issue du Test 1). Les familles DARO sont très proches en composition brute, la somme des teneurs en aromatiques et en saturés dans le DARO C3 étant légèrement supérieure que dans le DARO C4 (respectivement 78%pds contre 72%pds à l'issue du Test 1).



- En termes de sélectivité, la séparation au C<sub>4</sub> est meilleure qu'au C<sub>3</sub>. Les aromatiques sont notamment mieux répartis dans la famille DARO (saturés + aromatiques).
- Cependant, en termes de stabilité, de nombreux problèmes ont été rencontrés lors de la conservation des Résines C<sub>4</sub>. Elles se détériorent très rapidement lorsqu'elles sont conservées simplement sous atmosphère inerte. Le Test 2 n'apparaît pas non plus suffisamment concluant quant à la stabilité des Résines C<sub>4</sub>. Le LCO n'a pas l'effet solubilisateur escompté. De plus, l'expérimentation se complique beaucoup quand on veut l'utiliser.



**Figure 80. Composition SARA brute de la charge et des familles.**

Le protocole analytique présenté dans le paragraphe A.1 a montré que la réactivité est étudiée sur les familles issues de la séparation du résidu par extraction liquide-liquide au solvant. Ainsi, quelque soit le solvant utilisé, il faudra définir la famille en fonction de sa composition pour la relier à la composition des effluents. Au vu de la faible différence de composition brute des deux DARO obtenus (au C<sub>3</sub> et au C<sub>4</sub>) et surtout de la conservation beaucoup plus aisée de la famille Résines C<sub>3</sub>, l'enchaînement n-C<sub>7</sub> puis n-C<sub>3</sub> a été sélectionné pour séparer un résidu. Le protocole de séparation d'un résidu en 3 familles pour étudier leur réactivité est proposé dans le paragraphe suivant.

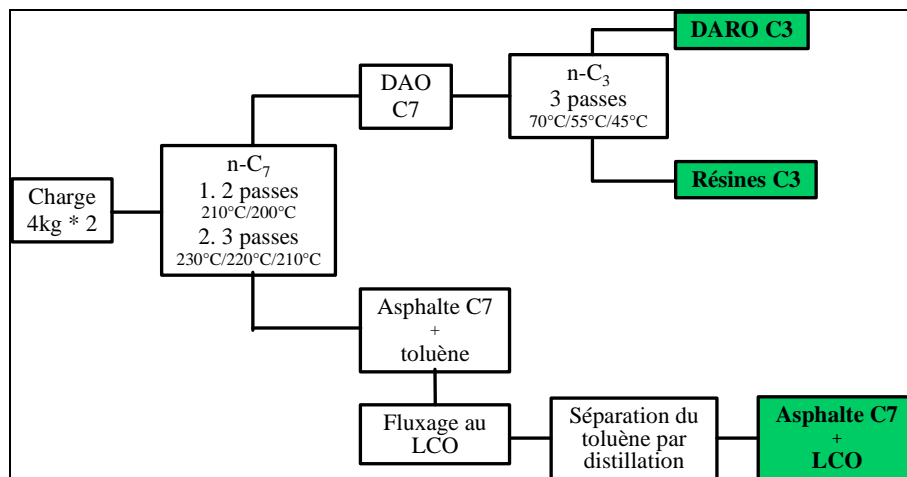
### A.3 Protocole de séparation de charge

Suite à ces résultats, un protocole qui permet de séparer un résidu en 3 familles (Asphalte, Résines et DARO) relativement proches de la séparation SARA faite en laboratoire a été proposé. C'était le premier objectif de ce travail puisqu'il devait permettre de donner des charges de départ pour la thèse sur l'étude de la réactivité des résidus en hydroconversion.

La Figure 81 présente le protocole général en termes de solvant utilisé pour séparer en familles, en termes de températures à appliquer et en termes de nombre de passes pour chaque étape. L'Asphalte C<sub>7</sub> est récupéré au toluène de manière classique puis mis en solution dans du LCO. Le toluène est ensuite séparé par distillation. D'autre part, les Résines C<sub>3</sub> produites à partir du DAO C<sub>7</sub> sont extraites au toluène qui est ensuite évaporé. Cette famille est donc

conservée sans solvant sous atmosphère inerte (sous azote en chambre froide). Les Résines C3 sont à l'état solide à température ambiante mais elles se brisent facilement.

En ce qui concerne la famille DARO C3, il paraît difficile d'envisager sur l'unité 427 une séparation des aromatiques et des saturés.



**Figure 81. Protocole expérimental envisagé pour la séparation d'un résidu en 3 familles à l'échelle préparative.**

#### A.4 Remarques sur les pertes à chaque étape

Lors du Test 2, des pertes non négligeables et à peu près identiques pour les deux étapes, d'environ 7%pds (7,3%pds pour l'étape de désasphaltage, 7,1%pds pour l'étape de dérésinage) ont été observées. Il est nécessaire de rappeler que pour ces 2 étapes, lors du Test 1, peu de pertes ont été observées : moins de 1%pds pour l'étape de désasphaltage et seulement 4,5%pds pour l'étape de dérésinage. Il paraît anormal d'avoir autant de pertes et il semble probable que l'origine de ces pertes soit identique.

Pour expliquer les pertes obtenues après le désasphaltage, plusieurs raisons sont à mettre en avant. D'une part, après quelques problèmes lors du premier batch, l'asphalte est resté dans le fond de l'extracteur à température ambiante pendant 5 jours. Il a probablement durci et il a donc été plus difficile de le solubiliser avec le LCO qu'après une seule nuit dans l'extracteur. D'autre part, le LCO a semblé former avec l'asphalte un mélange pâteux relativement visqueux et peu homogène. Deux problèmes peuvent expliquer cette observation : il n'y avait pas suffisamment de LCO et l'agitation n'a pas été assez longue pour obtenir un mélange homogène. Le LCO qui est resté dans le réacteur semble avoir pu gêner le rôle de solubilisation du toluène. Enfin, en considérant que c'est l'Asphalte qui est perdu, c'est cohérent avec les analyses de l'Asphalte C7 calculées par différence des analyses du mélange Asphalte C7 + LCO et de celles du LCO.

C'est aussi l'explication qui peut être mise en avant pour expliquer les pertes liées au dérésinage au butane, c'est-à-dire une interaction entre le LCO et le toluène qui a pu gêner le rôle de solubilisation du toluène.

## A.5 Conclusion et perspectives

La séparation SARA d'un RSV a été étudiée à grande échelle pour préparer l'étude de la réactivité de ces familles en hydroconversion.

La première étape de désasphaltage à l'heptane (n-C<sub>7</sub>) a permis de bien séparer les asphaltènes des maltènes (résines, aromatiques et saturés) et a fourni une famille Asphalte contenant quasiment la totalité des asphaltènes de la charge. Cependant la démarche pourrait être encore améliorée de manière à éviter l'entraînement des résines dans l'Asphalte, actuellement environ 20%pds.

Les deux dérésinages au butane et au propane ont permis d'obtenir des qualités de familles différentes. Avec le butane, la famille Résines C4 est plus concentrée en résines. Ce solvant permet de mieux séparer les aromatiques de la charge en les concentrant dans la famille DARO C4. Les saturés sont pratiquement tous concentrés dans la famille DARO, que ce soit au butane ou au propane. De manière générale, la sélectivité est améliorée au butane. Cependant, les compositions brutes des familles Résines et DARO sont très proches selon le solvant utilisé.

Le second point important de ce travail concerne l'utilisation du LCO comme solvant pour solubiliser les familles Asphalte et Résines C4 très instables. Les résultats ont montré que le LCO permet de bien solubiliser la famille Asphalte mais pas la famille Résines. Le principe pour extraire la famille Asphalte du réacteur et la conserver stable et manipulable est de la fluxer avec le même solvant qui est utilisé habituellement (toluène) dans un premier temps. La deuxième étape consiste à ajouter le LCO dans le mélange en quantité connue à température ambiante. Enfin, la dernière étape consiste à séparer le toluène par distillation. D'une part, le point d'ébullition du toluène (110°C) est suffisamment éloigné du point initial d'ébullition du LCO (142°C) pour que celui-ci ne soit pas entraîné, d'autre part, cette température n'est pas suffisamment élevée pour que les asphaltènes soient détériorées pendant le temps de la distillation.

Les essais réalisés montrent d'autre part qu'il est préférable d'utiliser le propane (n-C<sub>3</sub>) en tant que solvant de dérésinage. Les familles produites ne sont pas complètement pures mais contiennent la majorité des familles de la charge et la famille Résines C3 peut être conservée à température ambiante sans problème de stabilité.

La limite du protocole que étudié concerne la séparation Saturés-Aromatiques. Cette séparation semble impossible à réaliser en l'état.



## Annexe B Méthodes analytiques

L'ensemble de analyses, méthodes et techniques, ayant été utilisées pendant ces travaux de thèse pour la caractérisation des charges et des effluents de conversion, sont référencées dans cette annexe. Les principales techniques ont déjà été présentées dans le chapitre 1 et dans le chapitre 2.

Récapitulatif des analyses réalisées sur les résidus et les effluents de conversion.

Mesure	Méthode	Technique analytique
Densité à 15°C	NF EN ISO 12185	
Distillation préparative	ASTM D1160 modifiée	
Essences commerciales	NF M07-086	Chromatographie en phase gazeuse
Distillation simulée pour coupes légères	IFP 9301	Chromatographie en phase gazeuse
Distillation simulée pour distillats	IFP 9628	Chromatographie en phase gazeuse
Distillation simulée pour coupes avec asphaltènes	IFP 9522	Chromatographie en phase gazeuse
C, H, S, N, O	MO 097 LA/MO 0238 LA 2008/ MO 0240 LA	Conductibilité thermique
Soufre	IFP 9910	Fluorescence X
Nickel et Vanadium	IFP 9422	Fluorescence X
Nickel et Vanadium dans les asphaltènes	IFP 9507	Plasma à Couplage Inductif (ICP)
Asphaltènes C7	NFT60-115	
Carbone Conradson	EN ISO 10370	
Caractérisation SARA	IFP 9305	Chromatographie en phase liquide
Analyse quantitative par familles chimiques pour gazole (Fitzgerald)	IFP 9518	Spectrométrie de Masse
Analyse quantitative par familles chimiques pour distillat (Fisher)	IFP 9712	Spectrométrie de Masse
Distribution en masse moléculaire	IFP 0305	Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)
Motifs structuraux	SP34 QI 011	RMN <sup>13</sup> C



## Annexe C Expérimentation

### C.1 Bilan matière

Le détail du calcul du bilan matière réalisé pour chaque test est présenté dans cette annexe.

#### C.1.1 Détermination de la masse d'H<sub>2</sub> participant à la réaction

Cette première étape doit permettre de calculer la masse d'hydrogène mise en jeu pendant la réaction d'hydroconversion. Elle est déterminée grâce au volume du ciel gazeux, à la pression  $P_{ad}$  (Pa) et à la température  $T_{ad}$  (°K) avant la montée en température. En utilisant la loi des gaz parfaits, on détermine le nombre de moles d'hydrogène mises en jeu :

$$PV = n_{H_2} ZRT$$

où  $Z$  correspond à la correction de l'équation des gaz parfaits par rapport à l'idéalité. C'est le facteur de compressibilité de l'hydrogène déterminé grâce à la pression  $P$  (bar) et à la température  $T$  (°K). L'équation proposée a été déterminée grâce aux données de Perry (Perry et Green, 1984) :

$$Z = e^{\frac{P}{4,7624T+394,22}}$$

Le volume de la phase gazeuse est calculé à partir du volume de l'autoclave auquel on soustrait le volume de liquide déterminé à partir de la masse de charge introduite et de la densité du liquide estimée en température  $t$  (°C) à partir de l'équation suivante (corrélation interne IFP) :

$$d(T) = d(15^\circ) - 0,00063t$$

Enfin l'équation suivante permet d'estimer la masse d'hydrogène dissoute aux conditions de température  $T$  (°K) et de pression  $P$  (bar) :

$$S = 0,000261PT + 0,0722P - 0,00311T \quad (Nl/kg)$$

Ainsi, la masse d'hydrogène participant à la réaction pour 50g de charge est voisine de 1.3g au début de l'essai.

#### C.1.2 Détermination des masses de gaz produits par la réaction

La même procédure est utilisée et les nombres de moles de gaz effluents sont calculés à partir des relevés de pression  $P_{ae}$  et de température  $T_{ae}$  dans l'autoclave en fin de test après refroidissement. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse permet de déterminer les masses des différents gaz.

### C.1.3 Bilan matière et normalisation

Le bilan matière est calculé à partir de :

- la masse initiale de charge introduite dans l'autoclave  $M_f$ ,
- la masse initiale de catalyseur introduite dans l'autoclave  $M_c$ ,
- la masse initiale d'hydrogène introduite dans l'autoclave  $M_{H_2in}$ ,
- la masse finale d'effluent liquide après réaction dans l'autoclave  $M_{effl}$ ,
- la masse finale d'effluent gazeux après réaction dans la capacité réceptrice  $M_{efg}$ .

L'équation suivante met en avant un coefficient de bouclage de bilan  $\alpha$  qui rend compte des pertes de matière. Les bilans matière bouclent à environ 97% pour chaque essai, ce qui signifie que les pertes de matière systématiques correspondent à environ 1,5g.

$$M_{effl} + M_{efg} = \alpha(M_f + M_c + MH_2)$$

Indépendamment des erreurs de mesure, les pertes peuvent venir *a priori* :

- d'un strippage du LCO servant à diluer le catalyseur pendant la détente à l'issue du test d'étanchéité. Par rapport aux pertes sur le bilan matière, les premiers tests effectués avec le catalyseur en poudre permettront de répondre à la possible perte du LCO pendant le test d'étanchéité à 110°C la nuit précédent le test.
- d'un strippage des légers à l'ouverture de l'autoclave,
- d'une condensation de gaz lourds ( $C_5+$ ) dans le pot de collecte des gaz.

Le bilan a été consolidé en affectant les pertes aux masses des effluents, en les répartissant proportionnellement à leurs rendements respectifs dans les effluents liquides et gazeux.

## C.2 Conditionnement du catalyseur

Cette annexe détaille les différentes étapes mises en œuvre pour conditionner le catalyseur pour la thèse.

### C.2.1 Lavage du catalyseur

Le catalyseur utilisé comme référence pour les travaux de thèse est un catalyseur usé issu d'un test effectué à l'IFP sur l'unité pilote en lit bouillonnant. Par conséquent, avant l'étape de broyage, il a été nécessaire de laver le catalyseur afin d'éliminer une partie du coke.

Le catalyseur usé récupéré a été lavé à trois reprises au toluène dans un système à reflux (Soxtherm) à la température d'ébullition du solvant (110°C à pression atmosphérique), pendant sept heures. Le catalyseur a ensuite été séché dans un four à 150°C pendant trois heures.

### C.2.2 Broyage du catalyseur

Une étape de broyage a été nécessaire pour différentes raisons : faciliter la suspension du catalyseur dans la phase liquide, prévenir le phénomène d'attrition qu'il subit dans le réac-

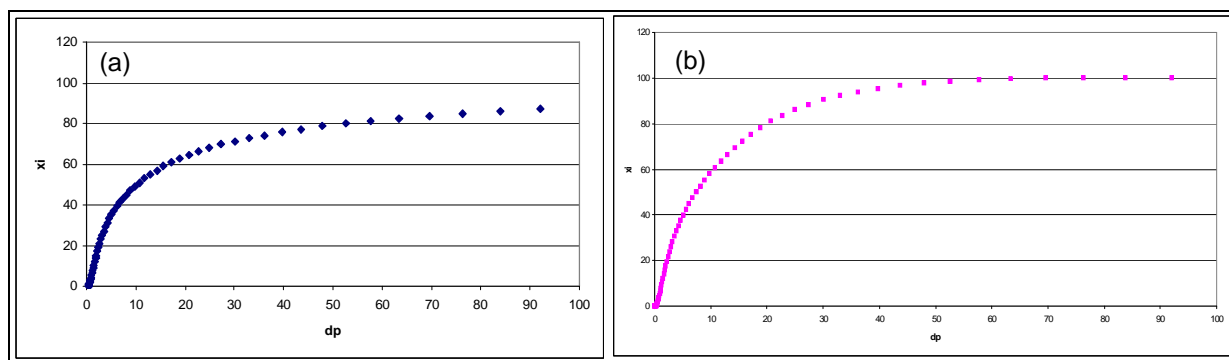


teur, s'affranchir des limitations diffusionnelles. Les résultats bruts des deux techniques utilisées sont présentés sur les deux figures suivantes. L'objectif était d'avoir une porosité ni trop élevée (pour répondre aux critères précédents) ni trop faible (pour pouvoir filtrer sans en retrouver dans le filtrat). Les résultats montrent qu'avec les deux techniques utilisées (moulin et broyeur à couteaux), plus de 40% pds du catalyseur broyé a une porosité inférieure à  $10\mu\text{m}$ , ce qui signifie la présence d'une grande quantité de fines particules ( $<10\mu\text{m}$ ).

Des essais de filtration d'un échantillon de chacun de ces catalyseurs ont été réalisés. Les résultats se sont avérés concluants dans les deux cas puisque :

- le filtre ne colmate pas,
- la totalité du liquide est filtrée sans difficulté,
- il n'est pas retrouvé de catalyseur dans l'effluent filtré.

La technique du moulin a été sélectionnée car la quantité de catalyseur de porosité inférieure à  $10\mu\text{m}$  est plus faible avec cette méthode qu'avec celle broyeur à couteaux.



Résultats de la porosité avec le Moulin à café (a) et le broyeur à couteaux (b).

### C.2.3 Sulfuration du catalyseur

Le catalyseur utilisé, issu de l'unité pilote d'hydroconversion de l'IFP, était relativement ancien. Par conséquent, un doute subsistait sur la réoxydation éventuelle des sulfures métalliques pendant sa conservation. Un test a donc été nécessaire pour vérifier la bonne activité catalytique résiduelle de ce catalyseur. Ce test comparatif a été mis en œuvre avec le catalyseur usé puis resulfuré. Cette partie détaille l'étape de sulfuration du catalyseur usé.

Le catalyseur a été sulfuré en phase gazeuse dans un mélange  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  à 15% volumique en  $\text{H}_2\text{S}$ , à un débit de deux NL/h/g<sub>catalyseur</sub> (montée en température :  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , palier de 2h à  $350^\circ\text{C}$ ). La redescente en température se fait sous mélange  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ , une purge à l'Argon est effectuée à température ambiante. Le catalyseur sulfuré est récupéré dans une ampoule de stockage qui est scellée sous vide.



## Annexe D Résultats et performances des essais réalisés

Charge	Athabasca	Athabasca	Athabasca	Athabasca	Athabasca	
N° d'essai	Point 1 (2)	Point 1 (3)	Point 2 (2)	Point 3	Point 3 (2)	
N° d'analyse	0805105	0805106 0806079	0804819 0805108 0806080	0805109 0805112 0806081 0806582	0807686	
Conditions opératoires						
Température	°C	410	410	410	395	395
Temps de réaction	h	2	2	2	2	2
Pression initiale	bar	150	150	150	150	150
Type de catalyseur		c <sub>r</sub>	c <sub>r</sub>	c <sub>s</sub>	sans cata	sans cata
Masse de catalyseur	g	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Masse de charge	g	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Masse d'effluent liquide	g	46,3	47,1	47,4	47,4	47,4
Bilans Matière %pds						
Réaction		96,0	96,9	97,4	97,5	97,1
Filtration		89,9	91,4	92,2	96,0	95,7
Performances %pds						
Conversion - X520°C <sup>+</sup>		57,4	59,8	54,1	43,1	41,4
HDS		43,6	44,4	43,8	24,5	23,7
Consommation H <sub>2</sub>		1,1	1,1	1,2	0,5	0,4
Structure de rendements %pds						
H <sub>2</sub> S		2,0	1,8	1,9	1,1	1,0
Gaz (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )		3,2	2,8	2,6	1,9	1,6
Essence 5(PI-220°C)		14,2	15,5	12,2	8,4	7,2
Gazole (220-375°C)		19,8	21,4	18,4	15,4	14,2
DSV (375-520°C)		25,0	24,9	26,3	24,5	25,7
RSV (520°C <sup>+</sup> )		36,9	34,8	39,7	49,2	50,7
Répartition des effluents gazeux à l'issue d'un test %vol						
H <sub>2</sub>		81,98	82,90	83,39	91,85	92,91
H <sub>2</sub> S		5,79	5,50	6,00	2,60	2,33
Méthane		6,33	6,27	5,51	2,72	2,38
Ethane		2,76	2,64	2,39	1,24	1,07
Propane		1,85	1,65	1,62	0,93	0,79
Isobutane		0,29	0,24	0,26	0,15	0,13
<i>n</i> -butane		0,56	0,45	0,49	0,27	0,22
1-butène		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Isopentane		0,14	0,11	0,12	0,07	0,06
<i>n</i> -pentane		0,15	0,12	0,12	0,08	0,06
Somme des C <sub>6</sub>		0,11	0,08	0,08	0,06	0,04
Somme des C <sub>7</sub>		0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
Somme des C <sub>8</sub> <sup>+</sup>		0,01	0,01	0,01	0,00	0,00

c<sub>r</sub>=catalyseur de référence, c<sub>s</sub>=catalyseur de référence resulfuré

Charge		Athabasca	Athabasca	Athabasca	Athabasca	Athabasca
N° d'essai		Point 4	Point 5	Point 6	Point 7	Point 8
N° d'analyse		0807730	0900501	0900530	0902061	0902753
<b>Conditions opératoires</b>						
Température	°C	395	405	420	410	410
Temps de réaction	h	2	2	2	3	1
Pression initiale	bar	150	150	150	150	150
Type de catalyseur		c <sub>r</sub>	c <sub>r</sub>	c <sub>r</sub>	sans cata	sans cata
Masse de catalyseur	g	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Masse de charge	g	50,1	50,0	50,0	50,0	50,0
Masse d'effluent liquide	g	48,3	47,8	45,3	46,1	48,5
<b>Bilans Matière</b>						
	%pds					
Réaction		97,6	97,8	94,1	95,0	98,4
Filtration		94,0	86,8	90,1	91,6	94,7
<b>Performances</b>						
	%pds					
Conversion - X520°C <sup>+</sup>		36,9	51,0	69,2	64,3	43,1
HDS		30,2	41,6	51,9	47,7	31,8
Consommation H <sub>2</sub>		0,7	1,0	1,5	1,2	0,7
<b>Structure de rendements</b>						
	%pds					
H <sub>2</sub> S		1,3	1,8	2,1	1,8	1,3
Gaz (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )		1,4	2,2	3,8	3,1	1,6
Essence 5(PI-220°C)		7,2	11,7	19,9	17,0	8,9
Gazole (220-375°C)		12,1	16,6	24,3	22,0	14,5
DSV (375-520°C)		24,1	26,3	24,8	26,4	25,2
RSV (520°C <sup>+</sup> )		54,6	42,4	26,6	30,9	49,2
<b>Répartition des effluents gazeux à l'issue d'un test</b>						
	% vol					
H <sub>2</sub>		91,70	86,71	74,12	80,65	91,04
H <sub>2</sub> S		3,39	5,03	7,24	5,81	3,42
Méthane		2,53	4,19	10,49	7,75	2,81
Ethane		1,12	1,87	4,30	3,08	1,27
Propane		0,76	1,30	2,48	1,74	0,89
Isobutane		0,12	0,21	0,34	0,24	0,13
<i>n</i> -butane		0,23	0,40	0,60	0,43	0,25
1-butène		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Isopentane		0,05	0,10	0,14	0,10	0,06
<i>n</i> -pentane		0,06	0,10	0,14	0,10	0,07
Somme des C <sub>6</sub>		0,03	0,06	0,10	0,07	0,05
Somme des C <sub>7</sub>		0,01	0,02	0,04	0,03	0,01
Somme des C <sub>8</sub> <sup>+</sup>		0,00	0,00	0,01	0,01	0,00

c<sub>r</sub>=catalyseur de référence, c<sub>s</sub>=catalyseur de référence resulfuré

Charge		Athabasca	Oural	Oural	Duri	Duri	LCO
N° d'essai		Point 9	Point MS	Point BS	Point MS	Point BS	
N° d'analyse		0902975 0903685	0905392	0905426	0905303	0905456	0902528
<b>Conditions opératoires</b>							
Température	°C	410	410	395	410	395	420
Temps de réaction	h	2	2	2	2	2	2
Pression initiale	bar	150	150	150	150	150	150
Type de catalyseur		c <sub>r</sub>	c <sub>r</sub>	c <sub>r</sub>	c <sub>r</sub>	c <sub>r</sub>	c <sub>r</sub>
Masse de catalyseur	g	0,90	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Masse de charge	g	100,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Masse d'effluent liquide	g	86,5	48,5	49,3	48,9	50,4	49,9
<b>Bilans Matière</b>							
	%pds						
Réaction		94,6	97,7	98,7	97,6	100,1	99,4
Filtration		92,9	94,6	95,5	86,1	93,2	96,1
<b>Performances</b>							
	%pds						
Conversion - X520°C <sup>+</sup>		60,5	49,1	25,9	24,9	10,8	-
HDS		38,1	29,0	18,4	32,1	17,4	67,0
Consommation H <sub>2</sub>		1,0	0,6	0,4	0,3	0,3	0,4
<b>Structure de rendements</b>							
	%pds						
H <sub>2</sub> S		1,3	0,6	0,4	0,1	0,1	0,1
Gaz (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )		2,4	1,6	0,8	0,9	0,4	0,8
Essence 5(PI-220°C)		15,5	10,2	4,4	3,4	2,1	6,9
Gazole (220-375°C)		21,9	15,7	7,3	7,6	3,1	91,9
DSV (375-520°C)		25,6	26,9	20,8	15,5	8,2	0,7
RSV (520°C <sup>+</sup> )		34,2	45,8	66,7	72,8	86,5	0,0
<b>Répartition des effluents gazeux à l'issue d'un test</b>							
	%vol						
H <sub>2</sub>		43,16	93,10	96,59	96,86	98,60	96,48
H <sub>2</sub> S		16,63	1,49	0,93	0,19	0,13	0,37
Méthane		21,82	3,00	1,26	1,66	0,73	2,03
Ethane		9,53	1,17	0,49	0,52	0,20	0,65
Propane		5,64	0,80	0,40	0,43	0,17	0,32
Isobutane		0,80	0,10	0,06	0,06	0,02	0,04
<i>n</i> -butane		1,39	0,21	0,15	0,16	0,07	0,07
1-butène		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Isopentane		0,34	0,04	0,03	0,03	0,02	0,01
<i>n</i> -pentane		0,35	0,05	0,05	0,05	0,03	0,02
Somme des C <sub>6</sub>		0,23	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01
Somme des C <sub>7</sub>		0,09	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Somme des C <sub>8</sub> <sup>+</sup>		0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00

c<sub>r</sub>=catalyseur de référence, c<sub>s</sub>=catalyseur de référence resulfuré

Charge		Asphalte C7	DAO C7	DAO C7	Résines C3	Résines C3
N° d'essai		Point BS	Point MS (2)	Point BS	Point MS	Point BS
N° d'analyse		0905949	0906113 0906114	0904381	0903808 0903807	0904193
<b>Conditions opératoires</b>						
Température	°C	395	410	395	410	395
Temps de réaction	h	2	2	2	2	2
Pression initiale	bar	150	150	150	150	150
Type de catalyseur		c <sub>r</sub>	c <sub>r</sub>	c <sub>r</sub>	c <sub>r</sub>	c <sub>r</sub>
Masse de catalyseur	g	0,45	0,90	0,45	0,90	0,45
Masse de charge	g	50,0	100,0	50,0	100,0	50,0
Masse d'effluent liquide	g	48,4	95,5	48,8	95,6	48,6
<b>Bilans Matière</b>						
	%pds					
Réaction		97,1	97,0	98,3	97,2	98,5
Filtration		94,5	95,7	96,0	94,7	94,8
<b>Performances</b>						
	%pds					
Conversion - X520°C <sup>+</sup>		59,0	51,9	33,8	54,3	36,5
HDS		67,5	30,7	26,1	35,9	26,4
Consommation H <sub>2</sub>		1,4	0,9	0,6	1,1	0,8
<b>Structure de rendements</b>						
	%pds					
H <sub>2</sub> S		1,5	1,2	1,0	1,4	1,4
Gaz (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )		1,8	2,0	1,1	2,2	1,4
Essence 5(PI-220°C)		19,3	12,8	6,9	15,8	8,5
Gazole (220-375°C)		22,2	19,4	12,4	17,8	10,6
DSV (375-520°C)		16,9	28,4	28,3	21,5	19,9
RSV (520°C <sup>+</sup> )		39,8	37,0	51,0	42,5	59,0
<b>Répartition des effluents gazeux à l'issue d'un test</b>						
	%vol					
H <sub>2</sub>		92,88	53,27	94,22	36,26	91,71
H <sub>2</sub> S		2,45	13,97	2,43	19,83	3,67
Méthane		3,14	18,05	1,68	24,60	2,29
Ethane		0,95	7,36	0,73	9,89	1,00
Propane		0,38	4,67	0,56	5,86	0,72
Isobutane		0,04	0,71	0,09	0,87	0,12
n-butane		0,09	1,16	0,16	1,57	0,26
1-butène		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Isopentane		0,02	0,28	0,04	0,38	0,07
n-pentane		0,02	0,26	0,04	0,39	0,08
Somme des C <sub>6</sub>		0,01	0,17	0,03	0,25	0,06
Somme des C <sub>7</sub>		0,01	0,07	0,02	0,08	0,02
Somme des C <sub>8</sub> <sup>+</sup>		0,01	0,02	0,01	0,03	0,00

c<sub>r</sub>=catalyseur de référence, c<sub>s</sub>=catalyseur de référence resulfuré

Charge		DARO C3	DARO C3	DARO C3	DARO C3	DARO C3*
N° d'essai		Point MS 0903693	Point BS	Point MS 50	Point HS 50	
N° d'analyse		0903750	0904192	0905992	0906101	0905958
<b>Conditions opératoires</b>						
Température	°C	410	395	410	410	410
Temps de réaction	h	2	2	2	4	<b>1h06</b>
Pression initiale	bar	150	150	150	150	150
Type de catalyseur		c <sub>r</sub>	c <sub>r</sub>	c <sub>r</sub>	c <sub>r</sub>	c <sub>r</sub>
Masse de catalyseur	g	0,90	0,45	0,45	0,45	0,90
Masse de charge	g	100,0	50,0	50,0	50,0	100,0
Masse d'effluent liquide	g	94,1	49,3	47,4	47,4	
<b>Bilans Matière</b>						
	%pds					
Réaction		94,5	98,7	95,9	96,9	
Filtration		96,4	96,2	92,0	94,6	
<b>Performances</b>						
	%pds					
Conversion - X520°C <sup>+</sup>		54,9	36,2	60,5	77,6	
HDS		35,1	29,4	38,6	48,5	
Consommation H <sub>2</sub>		0,7	0,5	0,6	1,0	
<b>Structure de rendements</b>						
	%pds					
H <sub>2</sub> S		0,8	0,7	0,9	1,2	
Gaz (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )		1,2	0,7	1,7	2,6	
Essence 5(PI-220°C)		10,5	7,0	15,0	22,2	
Gazole (220-375°C)		21,7	12,5	21,9	27,3	
DSV (375-520°C)		37,2	38,2	35,5	33,2	
RSV (520°C <sup>+</sup> )		29,3	41,5	25,7	14,5	
<b>Répartition des effluents gazeux à l'issue d'un test</b>						
	%vol					
H <sub>2</sub>		79,40	96,38	92,02	86,33	
H <sub>2</sub> S		6,95	1,62	2,25	3,63	
Méthane		7,14	0,94	3,02	5,10	
Ethane		2,83	0,40	1,26	2,27	
Propane		2,35	0,40	0,93	1,70	
Isobutane		0,41	0,07	0,14	0,27	
n-butane		0,54	0,10	0,21	0,40	
1-butène		0,00	0,00	0,00	0,00	
Isopentane		0,15	0,03	0,05	0,10	
n-pentane		0,11	0,03	0,05	0,09	
Somme des C <sub>6</sub>		0,08	0,02	0,04	0,07	
Somme des C <sub>7</sub>		0,03	0,01	0,01	0,03	
Somme des C <sub>8</sub> <sup>+</sup>		0,01	0,00	0,01	0,01	

c<sub>r</sub>=catalyseur de référence, c<sub>s</sub>=catalyseur de référence resulfuré

\* point aberrant : éliminé de l'interprétation

Charge		Athabasca*	Athabasca*	Athabasca*	Asphalte C7*	DAO C7*
N° d'essai		Point 1 (1) 0804734	Point 1 (4)	Point 2 (1)	Point MS	Point MS (1)
N° d'analyse		0804736 0805103 0805104	0807581	0804737 0805107	0905652 0905653	0904272 0904274
<b>Conditions opératoires</b>						
Température	°C	410	410	410	410	410
Temps de réaction	h	2	2	2	2	2
Pression initiale	bar	150	150	150	150	150
Type de catalyseur		c <sub>r</sub>	c <sub>r</sub>	c <sub>s</sub>	c <sub>r</sub>	c <sub>r</sub>
Masse de catalyseur	g	0,45	0,45	0,45	0,90	0,90
Masse de charge	g	50,0	50,0	50,0	100,0	100,0
Masse d'effluent liquide	g					
<b>Bilans Matière</b>						
Réaction	%pds					
Filtration						
<b>Performances</b>						
Conversion - X520°C <sup>+</sup>	%pds					
HDS						
Consommation H <sub>2</sub>						
<b>Structure de rendements</b>						
H <sub>2</sub> S	%pds					
Gaz (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )						
Essence 5(PI-220°C)						
Gazole (220-375°C)						
DSV (375-520°C)						
RSV (520°C <sup>+</sup> )						
<b>Répartition des effluents gazeux à l'issue d'un test</b>						
H <sub>2</sub>	%vol					
H <sub>2</sub> S						
Méthane						
Ethane						
Propane						
Isobutane						
<i>n</i> -butane						
1-butène						
Isopentane						
<i>n</i> -pentane						
Somme des C <sub>6</sub>						
Somme des C <sub>7</sub>						
Somme des C <sub>8</sub> <sup>+</sup>						

c<sub>r</sub>=catalyseur de référence, c<sub>s</sub>=catalyseur de référence resulfuré

\* point aberrant : éliminé de l'interprétation









## Résumé

La valorisation des résidus pétroliers est une nécessité compte tenu de l'amenuisement des ressources en pétrole conventionnel et de la progression de la demande du marché en carburants. Le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant permet de convertir des résidus pétroliers en fractions plus légères dans des conditions très sévères de température ( $>400^{\circ}\text{C}$ ) et de pression d'hydrogène ( $>100\text{bar}$ ), en présence d'un catalyseur bimétallique d'hydrogénation. Le craquage thermique est prépondérant dans ce type de procédé et met en œuvre des réactions radicalaires. Toutefois, les mécanismes et la réactivité des charges ne sont pas clairement identifiés du fait de la complexité chimique des fractions lourdes du pétrole. L'objectif de la thèse consiste donc à étudier les mécanismes de conversion des résidus pétroliers dans ces conditions. Après une caractérisation analytique détaillée de différents résidus sous vide (Athabasca, Oural et Duri), une étude de réactivité systématique a été entreprise sur ces charges à l'aide d'un réacteur batch développé spécifiquement pour cette étude. Des essais ont également été réalisés sur différentes fractions du résidu sous vide Athabasca, de distributions SARA (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes) différentes. Il a été montré que les mécanismes de conversion sont essentiellement thermiques et peuvent être inhibés par l'activité hydrogénante du catalyseur. Des réactivités différentes sont observées d'un résidu à l'autre et l'avancement de la conversion en fonction de la sévérité de craquage dépend de la nature des charges traitées. Cependant, pour un même avancement en conversion, les rendements en produits sont similaires pour toutes les charges étudiées. Il semble ainsi que les différents résidus soient composés de "briques" élémentaires similaires, malgré des compositions globalement différentes. Il a également été démontré que la cinétique de conversion suit un ordre apparent de 2. Cependant, il n'est *a priori* pas possible d'expliquer les différences de réactivité des résidus simplement en fonction de leur composition SARA. Finalement, les conclusions de ce travail permettent d'envisager une réduction forte de l'expérimentation requise sur un résidu pour prédire les structures de rendement des procédés d'hydroconversion.

**Mots clés** : résidus, hydroconversion, SARA, réactivité, modélisation cinétique

## Abstract

Nowadays, more and more petroleum residues have to be converted into lighter fractions due to a decline in conventional crude oil production and to an increasing demand for motor fuels. Ebullated bed hydroconversion process converts heavy feedstocks at elevated temperature ( $>400^{\circ}\text{C}$ ) and high hydrogen partial pressure ( $>100\text{bar}$ ), with a bimetallic hydrogenation catalyst. Thermal cracking is the driving component for conversion and involves radicals formation. Nevertheless, detailed reaction mechanisms and feedstock reactivity are still not well established due to the detailed composition complexity of feeds. The objective of this thesis is to study conversion mechanisms of petroleum residues in these conditions. A detailed analytical characterization of several vacuum residues (Athabasca, Oural and Duri) was conducted initially and the reactivity of these feeds was then tested in a batch reactor specifically developed for the purpose of the study. Reactivity tests were also conducted on Athabasca residue fractions, characterized by different SARA distributions (Saturates, Aromatics, Resins and Asphaltenes). It was demonstrated that hydroconversion mechanisms are mostly thermal and can be inhibited by hydrogenation activity of the catalyst. Differences of reactivity were observed for the different feeds tested and conversion level in function of severity depends on the nature of the feeds. At a same conversion level, product yields are similar whatever the feed considered. This suggests that residues could be composed of similar elementary units. It was also demonstrated that residue hydroconversion reaction can be adequately represented by an apparent second order kinetics. However, residue reactivity differences cannot *a priori* be explained based on SARA composition differences. Finally, the conclusions of the present work enable to consider a significant reduction of the number of experiments required in order to predict yield structures resulting from hydroconversion of a residue.

**Key words** : residue, hydroconversion, SARA, reactivity, kinetic modelling