

Discipline : SMRE

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : ERASO XAVIER

N° d'ordre : 40735

JURY :

Directeur de Thèse : Edmond PAYEN, Pascal FONGARLAND

Rapporteurs : Christophe GEANTET, Guy MARIN

Membres : Michael REBEILLEAU

TITRE DE LA THESE :

Etude et modélisation cinétique individuelle et par regroupements des réactions d'hydrotraitement sur catalyseur commercial CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

RESUME :

Dans un contexte de forte demande en carburants, la diversification des charges pétrolières et la sévérité des normes actuelles sur les carburants conduisent à des modifications des unités industrielles de raffinage en vue de leur optimisation. L'approche proposée dans cette thèse consiste à améliorer la description des cinétiques des réactions d'hydrotraitement des gazoles pour pouvoir prédire les effets de changements de conditions opératoires et de charge dans un simulateur du procédé industriel. La cinétique a été étudiée pour 7 charges de compositions initiales différentes sur catalyseur commercial CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour des températures comprises entre 320°C et 380°C à 45MPa de pression. La méthodologie adoptée a permis de balayer une gamme de soufre final allant de 5000 ppm jusqu'à quelques ppm correspondant à l'HDS ultra-profonde. Un réacteur parfaitement agité continu (Mahoney-Robinson) a été utilisé pour mesurer les vitesses de réaction. Des techniques analytiques (Sulf UV, CPG-SCD, CPG-NCD, HPLC) ont été mises au point pour quantifier les espèces soufrées, azotées et aromatiques présentes dans les gazoles. L'influence de H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, des familles de réactivité a pu ainsi être observée. Un modèle cinétique de forme Langmuir-Hinshelwood à deux sites (voies hydrogénante et désulfuration directe) pour l'HDS des espèces soufrées individuelles a été établi. Il intègre 188 paramètres cinétiques pour 33 composés et a donné des résultats satisfaisants. L'H<sub>2</sub>S est le composé le plus inhibiteur pour la voie DDS et les composés di- et tri-aromatiques pour la voie d'hydrogénation. Enfin, un modèle pour l'HDA et l'HDN des différentes familles identifiées est également proposé.

Soutenance le 15/12/2011 à 10 Heures  
Lieu Polytech Lille Amphi D319