



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **07 octobre 2022**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame MIKHAYLOVA Polina**

Titre de la thèse : « *Identification de descripteurs de réactivité pour les réactions d'HDN dans l'hydrotraitement de distillats sous vide* »

Résumé



Les distillats sous vide (DSV) représentent une ressource précieuse pour produire des carburants ou des intermédiaires pétrochimiques. Par contre, ce type de charges pose des difficultés aux raffineurs, notamment dans les procédés catalytiques, car elles contiennent des poisons indésirables pour les catalyseurs, tels que des composés hétéroatomiques. Afin de diminuer la teneur en ces composés et de préparer le DSV pour des procédés de conversion, la charge est hydrotraitée. Afin d'optimiser les conditions opératoires des procédés d'hydrotraitement, un modèle cinétique pour les réactions des composés azotés est crucial. Généralement, les modèles cinétiques d'hydrotraitement de DSV sont basés sur des propriétés macroscopiques de la charge, ce qui rend ces modèles très dépendants de la charge. Cela a conduit à l'idée d'identifier les descripteurs moléculaires qui peuvent expliquer les différences de réactivité des DSV dans l'hydrotraitement, en particulier dans l'hydrodésazotation (HDN), en utilisant des analyses à haute résolution comme la FTICR-MS et la spectrométrie de mobilité ionique (IMMS), afin de développer des modèles cinétiques de HDT des DSV indépendants de la charge.

Des distillats sous vide de origines différentes (DSV Straight Run, HCGO, DSV provenant d'un procédé d'hydroconversion de RSV) et une huile désasphaltée DAO ont été hydrotraités à des sévérités différentes afin d'obtenir des niveaux de HDN de 25% à 99%. Les DSV initiaux et leurs effluents hydrotraités ont été analysés par (ESI+/-)-FTICR-MS et IMMS. Les changements de composition entre les effluents ont été suivis à l'aide de dérivés des diagrammes de Kendrick (équivalents de double liaison (DBE) en fonction du nombre d'atomes de carbone) et par l'utilisation d'outils chimiométriques comme l'analyse en composantes principales (ACP). Cependant, il a été démontré que les outils chimiométriques ne sont pas suffisamment efficaces pour tracer des espèces clés spécifiques. Cet insuccès dans l'identification des espèces réfractaires par les outils chimiométriques a conduit à construire un modèle cinétique global, prenant en compte toutes les familles de DBE et tous les nombres de carbone. La méthodologie développée pour le calcul cinétique permet de déterminer les constantes de vitesse et les énergies d'activation pour chaque espèce azotée en utilisant les données FTICR-MS. Les paramètres ont été obtenus pour les espèces les plus abondantes dans les charges et dans les effluents hydrotraités en utilisant des schémas réactionnels décrivant l'hydrogénation par une diminution de -2 DBE, l'élimination de l'azote des espèces azotées basiques les moins aromatiques, et une

transformation des espèces azotées neutres en espèces basiques. La comparaison des constantes de vitesse pour chaque DBE et pour chaque nombre d'atomes de carbone a permis de sélectionner les espèces les universellement moins réactives pour chaque type de charge. L'utilisation des caractéristiques IMMS pour les espèces réfractaires sélectionnées a montré des différences entre les distributions d'isomères selon l'origine de la charge.

Mots clés : distillats sous vide, hydrotraitement, FTICR-MS, mobilité ionique, modélisation cinétique.