

Université Lille 1- Sciences et Technologies

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

## **THESE**

présentée par

**Georgette ESTEPHANE**

*Pour l'obtention du titre de*

**Docteur de l'Université de Lille 1**

Discipline : Chimie

Spécialité : Molécules et Matière Condensée

---

# **Développement de catalyseurs à base de silice mésostructurée et de tungstène pour l'oxydésulfuration de charges modèles et de gazoles**

---

Soutenue le 17 Juin 2016

### **Jury**

<b>Mme Véronique DUFAUD</b> , Directeur de Recherche CNRS, Université de Lyon 1	<b>Rapporteur</b>
<b>M. Frédéric RICHARD</b> , Maître de Conférences, Université de Poitiers	<b>Rapporteur</b>
<b>Mme Carole LAMONIER</b> , Professeur, Université de Lille	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Mme Joumana TOUFAILY</b> , Professeur, Université Libanaise	<b>Co-directeur de thèse</b>
<b>Mme Christine LANCELOT</b> , Maître de Conférences, Université de Lille	<b>Co-encadrant</b>
<b>M. Franck DUMEIGNIL</b> , Professeur, Université de Lille	<b>Président</b>
<b>M. Pascal BLANCHARD</b> , Maître de Conférences, Université de Lille	<b>Examineur</b>
<b>M. Tayssir HAMIEH</b> , Professeur, Université Libanaise	<b>Examineur</b>



## REMERCIEMENTS

Les travaux de recherche faisant l'objet de ce mémoire ont été effectués au sein de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS, UMR CNRS 8181) de l'Université de Lille 1.

Je remercie Docteur Abdallah Al Tassi le directeur de l'association des jeunes de la Bekaa pour le développement et l'éducation gratuits, qui a soutenu financièrement ce projet.

Je remercie Mme Véronique Dufaud et M. Frédéric Richard d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse en tant que rapporteurs.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à ma directrice de thèse, Mme Carole LAMONIER, et mon encadrante, Mme Christine LANCELOT, pour les nombreux conseils scientifiques et pédagogiques qu'elles m'ont apportés durant ces années de thèse et qui m'ont permis de mener à bien ce travail. Je remercie chaleureusement M. Pascal BLANCHARD pour les nombreuses discussions scientifiques et ses conseils avisés. Ses compétences, sa disponibilité et sa patience ont grandement facilité mon travail. Mes remerciements chaleureux vont également vers Mme Pascale BARANEK DEFAUX pour ses précieux conseils, sa gentillesse et son aide.

Je remercie M. Stéphane CHAMBREY pour ses aides précieux, sa gentillesse et son encouragement.

J'adresse un grand merci à M. Olivier GARDOLL, pour sa contribution technique dans la réalisation des analyses thermogravimétriques, mais aussi pour sa gentillesse, sa disponibilité et son aide précieuse. Je tiens à remercier M. Nicolas NUNS pour la réalisation des analyses ToF SIMS, pour sa gentillesse et pour ses explications. Mes remerciements vont également vers M. Jean-Charles MORIN pour ses aides précieux dans la réalisation des analyses Raman et aussi pour sa gentillesse.

Mes remerciements très chaleureux au secrétariat de l'UCCS : Barbara, Sandrine, Virginie et David pour leur gentillesse, leurs aides, et tous les beaux moments partagés.

J'exprime toute ma reconnaissance à tout le personnel de l'UCCS surtout pour les moments conviviaux et le climat sympathique dans lequel ils m'ont permis de travailler. Les nombreuses discussions que j'ai pu avoir avec chacun m'ont beaucoup apporté.

Les mots me manquent pour remercier, à sa juste valeur, ma famille à qui je dédie ce travail, et en particulier à papa et maman pour leur confiance, leur tendresse, leur amour qui me portent et me guident tous les jours. Et aussi, leurs soutiens moral et psychologique ... indispensables pour maintenir ce projet à flot.

# Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	13
<b>Chapitre I- Etude Bibliographique</b> .....	19
I.1- Introduction .....	19
I.2- Le procédé d'hydrodésulfuration.....	19
I.2.2- Généralités sur l'HDS .....	21
I.2.3- Les composés soufrés dans les charges diesel .....	23
I.2.4- Réactivités des composés soufrés .....	24
I.2.5- Les voies de réaction et le mécanisme de l'HDS.....	24
I.3- L'oxydésulfuration (ODS).....	26
I.3.1- Principe .....	26
I.3.2- Procédés industriels existants .....	28
I.3.3- Réactivités des composés soufrés .....	31
I.3.4- Systèmes catalytiques utilisés dans le processus d'ODS .....	34
I.3.4.1- Oxydants.....	34
I.3.4.2- Catalyseurs .....	36
I.4- Catalyseurs d'ODS à base de tungstène et silice mésoporeuse (W/SiO <sub>2</sub> ).....	44
I.4.1- Les silices mésoporeuses .....	45
I.4.1.1- Généralités sur la silice mésoporeuse.....	45
I.4.1.2- Synthèse de silice mésoporeuse organisée .....	46
I.4.1.3- Polymérisation de la silice : procédé sol-gel .....	47
I.4.1.4- Mécanismes de formation .....	48
I.4.1.5- Interaction tensioactif – précurseur inorganique .....	49
I.4.1.6- Silices mésoporeuses aux réseaux 2D et 3D .....	50
I.4.2- Matériaux catalytiques à base de polyoxométalates et silices mésoporeuses : préparation et caractérisation.....	51
I.4.2.1- Généralités sur les polyoxométalates .....	51
I.4.2.2- Introduction du POM par imprégnation .....	52
I.4.2.3- Introduction du POM par incorporation directe .....	55
I.4.2.4- Introduction du POM par greffage .....	57
I.4.2.5- Comparaison entre les performances des catalyseurs incorporés et imprégnés dans la réaction d'ODS .....	58
I.5- Conclusion et introduction du sujet de thèse .....	59
Références bibliographiques .....	62

<b>Chapitre II: Synthèse et caractérisation des catalyseurs d'ODS à base de W sur silice</b>	<b>75</b>
II.1- Introduction .....	75
II.2- Réactifs utilisés .....	76
II.3- Catalyseurs à base de W et de silice de type SBA-15 (2D) .....	76
II.3.1- Synthèse du support SBA-15.....	76
II.3.2- Synthèse des catalyseurs xW-SBA.....	76
II.3.2.1- Synthèse par imprégnation.....	76
II.3.2.2- Synthèse par voie directe .....	77
II.3.3- Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs xW-SBA .....	79
II.3.3.1- Analyse élémentaire.....	79
II.3.3.2- Diffraction des rayons X (bas angles et grands angles) .....	80
II.3.3.3- Propriétés texturales.....	82
II.3.3.4- Spectroscopie Raman.....	85
II.3.3.5- Etude de la stabilité thermique par analyse thermogravimétrique (ATG-ATD) .....	92
II.3.3.6- Interaction silice-tungstène : analyse par ToF-SIMS.....	98
II.3.4- Conclusion de la partie xW-SBA .....	102
II.4- Catalyseurs à base de W et de silice de type KIT-6 (3D) .....	103
II.4.1- Synthèse du support KIT-6.....	103
II.4.2- Synthèse des catalyseurs xW-KIT .....	104
II.4.2.1- Synthèse par imprégnation.....	104
II.4.2.2- Synthèse par voie directe .....	104
II.4.3- Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs xW-KIT .....	105
II.4.3.1- Analyse élémentaire.....	105
II.4.3.2- Diffraction des rayons X (bas angles et grands angles) .....	105
II.4.3.3- Propriétés texturales.....	107
II.4.3.4- Spectroscopie Raman.....	111
II.4.4- Conclusion de la partie xW-KIT .....	112
II.5- Catalyseurs à base de W et de silice de type COK-12 (2D).....	112
II.5.1- Synthèse du support COK-12 .....	112
II.5.2- Synthèse des catalyseurs xW-COK .....	114
II.5.2.1- Synthèse par imprégnation.....	114
II.5.2.2- Synthèse par voie directe .....	114
II.5.3- Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs (xW-COK-12).....	117
II.5.3.1- Diffraction des rayons X (bas angles et grands angles) .....	117
II.5.3.3- Propriétés texturales.....	118
II.5.3.4- Spectroscopie Raman.....	120
II.5.4- Conclusion de la partie xW-COK.....	120

II.6- Catalyseurs de référence xW/SiO <sub>2</sub> .....	121
II.6.1.- Propriétés texturales .....	121
II.6.2- Spectroscopie Raman .....	122
II.6.3- Conclusion de la partie xW/SiO <sub>2</sub> .....	123
II.7- Conclusion générale .....	123
Références bibliographiques .....	125

**Chapitre III- Description des tests catalytiques et mise au point des méthodes d'analyses des espèces sulfurées** .....

III.1- Introduction.....	131
III.2- Test ODS.....	131
III.2.1- Charges utilisées.....	131
III.2.2- Schéma du réacteur .....	133
III.2.3- Choix de l'oxydant .....	134
III.2.4- Conditions de test .....	134
III.2.5- Protocole expérimental.....	136
III.2.5.1- Réactifs .....	137
III.2.5.2- Test en batch .....	137
III.2.5.3- Simulation d'un test dynamique .....	138
III.2.5.4- Suivi de l'évolution des sulfures .....	138
III.3- Analyse des composés sulfurés .....	138
III.3.1- Détermination de la teneur globale en soufre, par Fluorescence UV (Sulf UV)....	138
III.3.2- Détermination de la concentration des espèces individuelles sulfurées par chromatographie en phase gazeuse CPG-SCD de marque Sievers .....	141
III.4- Analyse des données .....	142
III.4.1- Test sur charges modèles simples .....	142
III.4.2- Test sur charges modèles mixtes .....	147
III.4.3- Test sur charges réelles .....	147
III.4.4- Identification et quantification des sulfures et des sulfones dans une CR LGO ...	148
III.4.4.1- Identification des sulfures.....	148
III.4.4.2- Identification des sulfones .....	149
III.4.4.3- Quantification des espèces sulfures et sulfones lors de l'ODS.....	150
III.4.5- Identification et quantification des sulfures et des sulfones dans une CR SRGO..	151
III.4.5.1- Identification des sulfures.....	151
III.4.5.2- Identification des sulfones .....	153
III.4.5.3- Quantification des espèces sulfures et sulfones lors de l'ODS.....	159

III.5- Conclusion .....	162
Références bibliographiques .....	163

**Chapitre IV- Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs à base de tungstène et de silice dans la réaction d'oxydésulfuration sur des charges modèles ..... 170**

IV.1- Introduction.....	170
IV.2- Tests sur charges modèles simples (CMS) .....	170
IV.2.1- Etude préliminaire.....	171
IV.2.2- Performances des catalyseurs en ODS d'une CMS50 .....	173
IV.2.2.1- Test de répétabilité .....	173
IV.2.2.2- Catalyseurs à base de SBA .....	174
IV.2.2.3- Catalyseurs à base de KIT-6 et COK-12 .....	176
IV.2.3- Performances des catalyseurs en ODS d'une CMS500 .....	177
IV.2.3.1- Catalyseurs imprégnés sur SBA .....	177
IV.2.3.2- Catalyseurs incorporés à base de SBA .....	182
IV.2.3.3- Comparaison des performances catalytiques des catalyseurs imprégnés et incorporés à base de SBA .....	185
IV.2.3.4- Catalyseurs à base de KIT-6.....	188
IV.2.3.5- Comparaison des performances des catalyseurs à base de SBA-15 et de KIT-6 .....	192
IV.2.3.6- Performances catalytiques d'un catalyseur imprégné à partir d'une silice commerciale. ....	194
IV.3- Tests sur des charges modèles mixtes (CMM) .....	196
IV.3.1- Solutions modèles mixte de 600 ppm (CMM 600).....	196
IV.3.2- Evolutions des teneurs sulfones en fonction du temps .....	200
IV.3.3- Solutions modèles mixtes à 1500 ppm en soufre (CMM 1500) .....	201
IV.4- Conclusion .....	203
Références bibliographiques .....	205

**Chapitre V- Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs à base de tungstène et de silice dans la réaction d'oxydésulfuration de charges réelles ..... 209**

V.1- Introduction.....	209
V.2- Performance des catalyseurs durant 3 heures de réaction.....	209
V.2.1- Performance sur une CR LGO 50 .....	209
V.2.2- Performance sur une CR SRGO 500.....	212

V.2.3- Performance sur une CR SRGO LGO 2000.....	214
V.2.3.1- Etude de la performance d'un catalyseur 14W/SBA .....	214
V.2.3.2- Test de référence sur un catalyseur W/SiO <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> commerciale) .....	215
V.3- Performance des catalyseurs pendant la première heure de réaction.....	216
V.3.1- Performance sur une CR LGO50 .....	216
V.3.1.1- Etude de l'effet de la teneur en tungstène, de la voie de préparation et de la nature du support.....	216
V.3.1.2- Evolution des teneurs en sulfures dans le milieu réactionnel .....	222
V.3.2- Performance sur une CR 2000.....	227
V.3.2.1- Catalyseurs imprégnés et incorporés à base de SBA-15 .....	227
V.3.2.2- Catalyseurs incorporés à base de KIT-6 .....	235
V.4- Etude de la durée de vie du catalyseur 19WSBA dans un réacteur à lit fixe.....	238
V.5- Conclusion .....	241
Références bibliographiques .....	243
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>246</b>
Annexe -Techniques de caractérisations physico-chimiques.....	253



# Introduction générale



## Introduction générale

À l'heure actuelle, le carburant fossile est toujours la principale source d'énergie dans le secteur des transports. Les composés soufrés présents dans ces carburants sont une source importante de pollution de l'air. La désulfuration profonde des carburants de transport est un enjeu majeur en raison des réglementations de plus en plus strictes concernant la teneur en soufre autorisée dans les carburants dans de nombreux pays, à des fins de protection de l'environnement.

L'hydrodésulfuration (HDS) est le procédé classique de désulfuration, largement utilisé pour éliminer les composés soufrés des charges pétrolières. Elle nécessite de hautes températures et pressions et consomme de grandes quantités d'hydrogène. De plus, les composés de type alkyles dibenzothiophènes comme le 4,6-diméthylthiophène (4,6-DMDBT) s'avèrent réfractaires à l'HDS, en raison de l'encombrement stérique des groupements alkyles autour de l'atome de soufre à éliminer.

Pour atteindre une désulfuration profonde par le procédé d'HDS, des températures et des pressions plus élevées, un plus grand volume de réacteur, des catalyseurs plus actifs sont donc nécessaires, ce qui s'avère très coûteux.

Par conséquent, des procédés alternatifs de désulfuration ont été largement étudiés, parmi lesquels l'oxydésulfuration (ODS) est considérée comme une méthode intéressante pour obtenir des carburants à très faible teneur en soufre sous des conditions opératoires douces, telles que de faibles températures et pressions, et sans consommation d'hydrogène. Un autre avantage significatif par rapport à l'HDS est que le DBT et ses dérivés alkyls qui sont les composés les plus réfractaires en HDS, sont hautement réactifs en ODS en raison de la forte densité électronique sur l'atome de soufre.

Le procédé d'ODS se déroule en deux étapes. En présence d'un agent oxydant, les composés soufrés sont tout d'abord oxydés en leurs sulfoxydes et/ou sulfones correspondants qui, étant plus polaires, sont ensuite éliminés par extraction avec des solvants polaires ou par adsorption.

Compte-tenu des travaux antérieurs, il est apparu que dans le domaine des catalyseurs d'ODS, les catalyseurs à base de polyoxométalates (POM), et en particulier les hétéropolyanions (HPA) de type Keggin, ont fait l'objet de beaucoup de recherches qui ont révélé leurs bonnes

performances dans l'oxydation des composés soufrés, notamment en catalyse homogène. Cependant, le principal inconvénient de leur utilisation est alors la difficulté de leur séparation et de leur récupération. Par conséquent, leur dispersion sur des supports afin de les utiliser en système hétérogène a été développée, permettant ainsi le recyclage des catalyseurs.

Ainsi, de nombreuses tentatives ont été effectuées pour hétérogénéiser les POM sur divers matériaux solides présentant de grandes surfaces spécifiques. Parmi les différents supports, les silices mésoporeuses sont considérées comme des supports appropriés en raison de leurs propriétés texturales (surfaces spécifiques élevées et grandes tailles de pores) et de leur stabilité thermique.

L'introduction des POM dans les supports siliciques a été principalement réalisée par imprégnation. Cependant, les inconvénients que présente cette méthode sont la mauvaise dispersion des HPA à fortes teneurs et surtout leur lessivage lors de réactions en phase liquide ce qui diminue l'efficacité et la durée de vie du catalyseur.

D'autres approches prometteuses pour introduire les HPA et renforcer leur interaction avec le support silicique sont soit leur immobilisation par greffage sur un support fonctionnalisé, soit leur encapsulation dans la matrice silicique par une synthèse « one pot », où les HPA sont introduits lors de la synthèse du matériau généralement par une technique sol-gel.

Dans notre étude, nous avons choisi de développer des catalyseurs à base de tungstène et de différents types de silices mésostructurées, retenues en raison de leurs bonnes propriétés texturales (surface spécifique et taille de pore) et de l'organisation différente de leur porosité : la SBA-15, présentant une structure 2D hexagonale et des mésopores cylindriques uniformes, la KIT-6 ayant une structure cubique et un réseau de canaux 3D ce qui peut faciliter la diffusion à travers les pores, et la COK-12, qui a une structure hexagonale 2D en plaquette avec des pores courts et droits permettant une diffusion facile des molécules. La diffusion aisée des molécules est en effet un facteur important, particulièrement dans le cas du traitement de charges réelles contenant des molécules de taille importante et encombrées stériquement.

Le tungstène est introduit sous forme d'hétéropolyacide de Keggin ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) selon deux voies de synthèse, imprégnation et synthèse directe. En effet, la comparaison de l'impact de ces deux méthodes de préparation sur les performances en ODS des catalyseurs n'a fait l'objet que de très peu de travaux.

Les performances catalytiques des solides sont évaluées dans l'oxydésulfuration de charges modèles composées d'une ou plusieurs molécules soufrées, à différentes teneurs en soufre (de 50 à 1500 ppmS). L'évolution des différentes espèces sulfures présentes sera suivie en cours de réaction, de façon à comparer la réactivité des différentes molécules.

De façon plus originale, l'ODS de charges réelles de type gazole avec des teneurs jusque 2000 ppmS a également été évaluée. Dans ce cas, un travail important d'identification des espèces est nécessaire avant la quantification en raison de la complexité du milieu.

Dans ce mémoire, nous présenterons tout d'abord dans le chapitre I une analyse de la bibliographie qui concerne la désulfuration des carburants par la réaction d'oxydésulfuration : son principe, son potentiel d'application, ses avantages par rapport à l'HDS conventionnelle, et les différents systèmes catalytiques utilisés dans l'ODS, en particulier les catalyseurs à base de polyoxométallates (POM) et de silices mésoporeuses.

Le chapitre II détaille la synthèse des catalyseurs imprégnés et incorporés issus des trois différentes familles de silices mésoporeuses, et leurs caractérisations physico-chimiques.

Le chapitre III présente les moyens expérimentaux de mise en œuvre de la réaction d'oxydésulfuration sur les différentes charges et les méthodes d'analyse impliquées dans l'identification et la quantification des espèces soufrées.

Le chapitre IV concerne l'étude des performances des catalyseurs sur des charges modèles et le chapitre V, les performances des catalyseurs sur des charges réelles, permettant de comparer la réactivité des molécules et familles de molécules soufrées suivant la complexité du milieu.



# Chapitre I

## Etude Bibliographique



# Chapitre I- Etude Bibliographique

## I.1- Introduction

Ce chapitre présente une étude bibliographique qui porte sur la désulfuration des carburants par la réaction d'oxydésulfuration.

La première partie de ce chapitre introduit l'hydrodésulfuration (HDS) qui est la méthode classique de désulfuration des carburants: son principe et les défis majeurs auxquels elle est confrontée pour la désulfuration ultra-profonde (ULSD) des charges diesel.

La deuxième partie se focalise sur la réaction d'oxydésulfuration (ODS) qui est le centre d'intérêt de ce travail et développe son principe, son potentiel d'application et les différents systèmes catalytiques utilisés.

La troisième partie de ce chapitre a été consacrée à une étude des catalyseurs d'ODS à base de polyoxométalates (POM) et de silices mésoporeuses . Sont mentionnés quelques généralités à propos des POM et des silices mésoporeuses, la synthèse de ces silices et leurs mécanismes de formations.

Les différentes méthodes de préparation de solides à base de POM et de support silicique ont été présentées en détaillant quelques exemples de la littérature qui expliquent la méthode d'immobilisation, et ses influences sur l'hétéropolyacide immobilisé (sa stabilité thermique, sa dispersion sur le support, etc) et sur le support (la conservation ou pas de la structure mésoporeuse, les changements au niveau des propriétés texturales). Ensuite, une étude comparative entre les performances des catalyseurs incorporés et imprégnés dans la réaction d'ODS a été également réalisée.

A la fin de chapitre, une conclusion positionne le procédé d'ODS par rapport à l'HDS classique et introduit l'objectif de ce travail de thèse.

## I.2- Le procédé d'hydrodésulfuration

Le soufre présent dans le carburant diesel est considéré comme une source importante de pollution de l'air. Lors de la combustion dans les moteurs diesel, les composés soufrés brûlent pour former des oxydes de soufre nocifs ( $SO_x$ ) et des particules de sulfates. Plusieurs études ont montré que la quantité d'émissions des  $SO_x$  est directement proportionnelle à la quantité

de soufre contenue dans les carburants [1]. Donc, ces polluants nocifs sont considérés comme étant les principales raisons pour diminuer la teneur du soufre dans les carburants, et principalement dans les fractions diesels, jusqu'à des niveaux de plus en plus faibles dans de nombreux pays à travers le monde. Les nouvelles réglementations qui limitent les niveaux du soufre dans les carburants de transport sont bénéfiques d'un point de vue environnemental, et répondre à leurs exigences strictes est un défi majeur pour l'industrie du raffinage du pétrole [2]. Atteindre des niveaux très faibles en soufre dans les carburants implique nécessairement une désulfuration ultra-profonde (ULSD) des charges diesel. Aux Etats-Unis, le niveau acceptable du soufre dans le diesel a été réduit de 2000 ppm à 500 ppm par les amendements Clean Air Act (CAA) dans les années 1990, puis à 350 ppm, 50 ppm et 15 ppm, dans les années 2000, 2005 et 2006, respectivement [1]. Le 1er Juin 2006, les raffineurs et les importateurs des États-Unis étaient tenus de veiller à ce qu'au moins 80 % du volume du carburant diesel routier qu'ils produisent ou qu'ils importent soit dérivé de la ULSD. En fait, le carburant diesel ULSD a été vendu sur toutes les autoroutes depuis le 1er Décembre 2010. Depuis l'année 2012, une nouvelle exigence concerne les carburants diesel marins et locomotifs qui doivent atteindre un niveau de 1000 ppm en soufre. En Europe, l'Allemagne a imposé une teneur maximale en soufre de 10 ppm pour le carburant diesel dès janvier 2003. Les autres pays de l'Union européenne et le Japon ont introduit du carburant diesel à 10 ppm fin 2008 [1].

Le passage de la désulfuration normale à la désulfuration profonde est un problème technique compliqué. De nombreux facteurs, tels que les catalyseurs, les paramètres opérationnels, la nature et la qualité de la charge, la réactivité des composés soufrés, les effets d'inhibition par l' $H_2S$ , les effets des composés azotés et aromatiques présents dans la charge, peuvent avoir une influence significative sur le taux de désulfuration du diesel.

Des études approfondies ont été menées au cours des deux dernières décennies sur le développement de l'amélioration des catalyseurs et des procédés d'hydrotraitement ainsi que sur la recherche des méthodes alternatives de désulfuration profonde du carburant diesel. Des études antérieures sur ce sujet ont été signalées dans certaines revues publiées dans le milieu des années 90s et portent sur la désulfuration profonde [1]. La plupart de ces études concernent la recherche des moyens efficaces pour la désulfuration des alkyls dibenzothiophènes (DBT) ayant des encombrements stériques sur l'atome de soufre, et connus pour être les composés soufrés les moins réactifs dans la méthode de désulfuration classique.

## I.2.2- Généralités sur l'HDS

L'hydrodésulfuration est la technologie la plus souvent utilisée actuellement dans les raffineries pour la désulfuration des carburants. Typiquement, le procédé HDS implique un traitement catalytique en présence d'hydrogène pour convertir les divers composés soufrés en  $H_2S$  et des composés organiques exempts de soufre. Les conditions d'hydrotraitement varient généralement de 200 à 425 °C en température et de 1 à 18 MPa en pression. Les conditions spécifiques dépendent du degré de désulfuration requis et de la nature des composés soufrés présents dans la charge.

Actuellement, les catalyseurs d'hydrotraitement sont de type  $MoS_2$  ou  $WS_2$  supportés sur alumine et promus par du nickel ou du cobalt. L'alumine est considérée comme le meilleur support en terme de surface spécifique (200 - 300  $m^2/g$ ), du contrôle de la taille de ses pores, de sa résistance mécanique et de son coût [3].

Les catalyseurs HDS standards  $NiMo/Al_2O_3$  et  $CoMo/Al_2O_3$  (15-20% en poids Mo et 1-5% en poids de promoteur) sont obtenus par imprégnation du support alumine par une solution contenant les sels des métaux à déposer. Le solide imprégné est ensuite calciné et activé par sulfuration. La phase active du catalyseur est la phase  $Co(Ni)MoS$  (figure I.1) pour laquelle le promoteur se trouve sur les bords des feuillets de  $MoS_2$ . Généralement cette phase active n'est pas la seule formée à la surface du catalyseur, on y trouve également du sulfure de cobalt, voire des phases  $MoO_3$  ou  $CoMoO_4$  non sulfurées lorsque le catalyseur est mal dispersé. Le cobalt peut également interagir avec le support alumine pour former des entités de type aluminates de cobalt  $CoAl_2O_4$ .

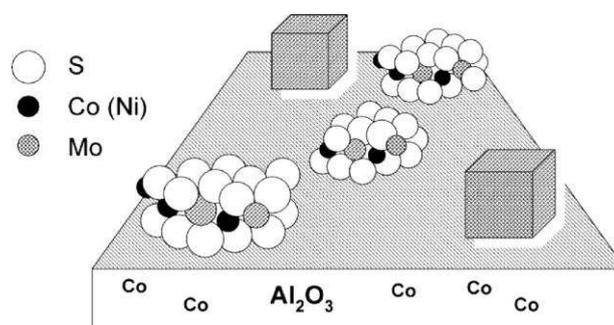


Figure I. 1- La structure du catalyseur  $CoMo/Al_2O_3$  [3]

Dans des conditions standard de fonctionnement, les catalyseurs d'HDS conventionnels à base de  $NiMo$  et  $CoMo$  n'ont pas une activité suffisante pour désulfurer les charges diesel à des niveaux ULSD en soufre. Les faibles teneurs en soufre sont donc atteintes pour des conditions de fonctionnement plus lourdes et donc plus coûteuses telles qu'une température

plus élevée, une vitesse spatiale plus basse et une pression d'hydrogène plus élevée [1]. Le développement de catalyseurs plus actifs et stables sont parmi les options les plus recherchées pour la désulfuration profonde des charges diesel [4,5]. Plusieurs voies de recherches peuvent être répertoriées, elles concernent :

- L'utilisation d'autres supports tel que le  $\text{TiO}_2$  [6], le  $\text{ZrO}_2$  [7], et les silices mésoporeuses [8]. Les silices mésoporeuses ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs grandes surfaces spécifiques et leurs tailles des pores qui permettent de s'affranchir des problèmes de limitation de transfert de masse [8]. Par exemple, des catalyseurs à base d'hétéropolyacides supportés sur des silices mésoporeuses ont été étudiés dans le procédé d'HDS [9–12]. Wang et al. [13] ont montré que l'utilisation des supports hiérarchisés pour les catalyseurs d'HDS à base de NiW est bénéfique pour la désulfuration des molécules de soufre réfractaires, en combinant les propriétés acides de la zéolite et la mésoporosité ce qui permet une meilleure accessibilité des sites actifs.
- L'utilisation de supports modifiés. Wu et al. [14] par exemple ont synthétisé des catalyseurs à base de NiMo supporté sur un support de type ZSM-5/KIT-6 (ZK-W). Ce support a été synthétisé par encapsulation de la zéolithe ZSM-5 dans la silice mésoporeuse KIT-6. Le catalyseur a montré une grande activité catalytique dans l'HDS du 4,6-DMDBT et sa conversion a été doublée par rapport à celle du catalyseur NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  conventionnel.
- L'utilisation de nouveaux précurseurs de molybdène et de cobalt pour l'introduction des éléments actifs, ou encore l'utilisation de molécules dites « boosters ». Frizi et al. [15] par exemple ont montré que la performance du catalyseur CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans l'hydrodésulfuration d'un gazole SRGO (9939 ppm en soufre) a été améliorée avec la modification des précurseurs oxydes avec de l'acide thioglycolique (TGA). Ceci a permis d'obtenir à des températures de 350 °C de très faibles teneurs en soufre résiduelles d'environ 43 ppm pour une teneur en soufre résiduelle d'environ 115 ppm pour le catalyseur de référence CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ne contenant pas de TGA.
- Une autre approche développée est l'isomérisation de ces molécules soufrées avant leur désulfuration afin de diminuer l'effet des encombrements stériques des groupes méthyles. Des catalyseurs acides à base de zéolites telles que HZSM5, H $\beta$  et HY ont été développés dans ce but. [16–19]. Par exemple, Isoda et al. [20] ont réalisé l'HDS du 4,6-DMDBT sur un catalyseur CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  contenant de la zéolite (CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Y). Les résultats ont montré une isomérisation et une trans-alkylation de la molécule

4,6-DMDBT en 3,6-DMDBT et en tri- ou tétraméthyl-dimbezothiophène, respectivement. La migration des groupes méthyles a amélioré la réactivité de la molécule réfractaires 4,6-DMDBT.

### I.2.3- Les composés soufrés dans les charges diesel

Les développements récents dans la séparation et des techniques d'analyse ont facilité la séparation et l'analyse quantitative des composés soufrés individuels présents dans les charges diesel.

Une combinaison de la chromatographie en phase gazeuse à haute résolution et de détecteurs sélectifs au soufre tels que le détecteur à photométrie de flamme (FPD) et le détecteur à chimiluminescence (SCD) sont couramment utilisés pour l'analyse détaillée des différents types d'espèces soufrées présentes dans les charges diesel [21]. A titre d'exemple, la figure I.2 montre les nombreux et différents types de composés soufrés présents dans une charge de gazole léger du Kuwait analysés par GC-SCD. Les résultats indiquent que le diesel contient un grand nombre de composés soufrés individuels qui peuvent être divisés en deux groupes.

Le premier groupe (Cx-BTs) comprend les benzothiophènes (BTs) avec des substituant alkyles (C) contenant de 1 à 7 atomes de carbone, et le deuxième (Cx-DBTs) comprend les dibenzothiophènes (DBTs) avec des substituant alkyles contenant de 1 à 5 atomes de carbone. Les répartitions des alkyles BT et des alkyles DBT se trouvent être en accord avec leurs points d'ébullition. Les Cx-BT sont principalement concentrés dans les fractions ayant des points d'ébullition inférieurs à 300 °C tandis que les Cx-DBT se situent dans les fractions de points d'ébullition supérieurs à 300 °C. Ces deux groupes de composés soufrés sont généralement présents dans différents types de gazoles (SRGO, LCO, CGO).

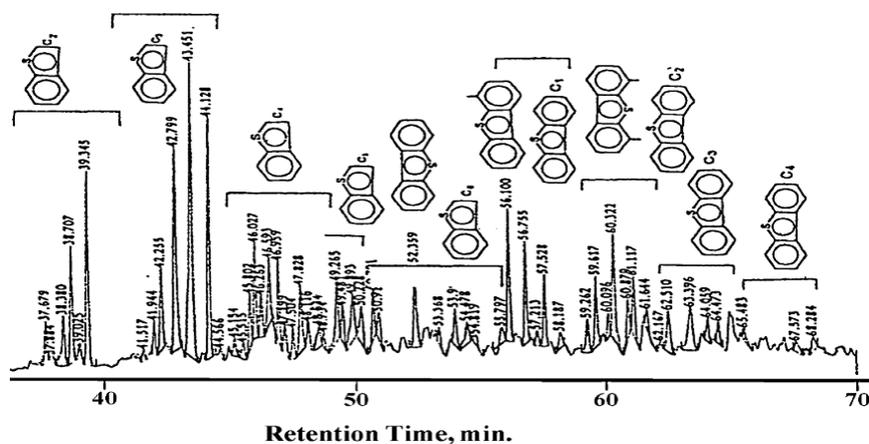


Figure I. 2- Chromatogrammes GC-SCD de la distribution des composés soufrés dans un gazole atmosphérique du Koweït [1]

### I.2.4- Réactivités des composés soufrés

Plusieurs études ont montré que les réactivités relatives des différents composés soufrés thiophéniques sont significativement différentes. La figure I.3 montre les divers composés soufrés et leurs vitesses de réaction relatives en fonction de leurs points d'ébullition.

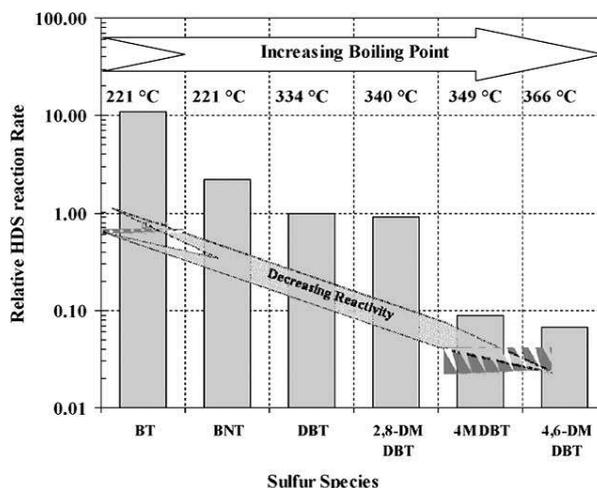


Figure I. 3- Les différentes réactivités des composés soufrés et leurs points d'ébullition (Catalyseur: CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; T = 350 °C; P = 10MPa) [1]

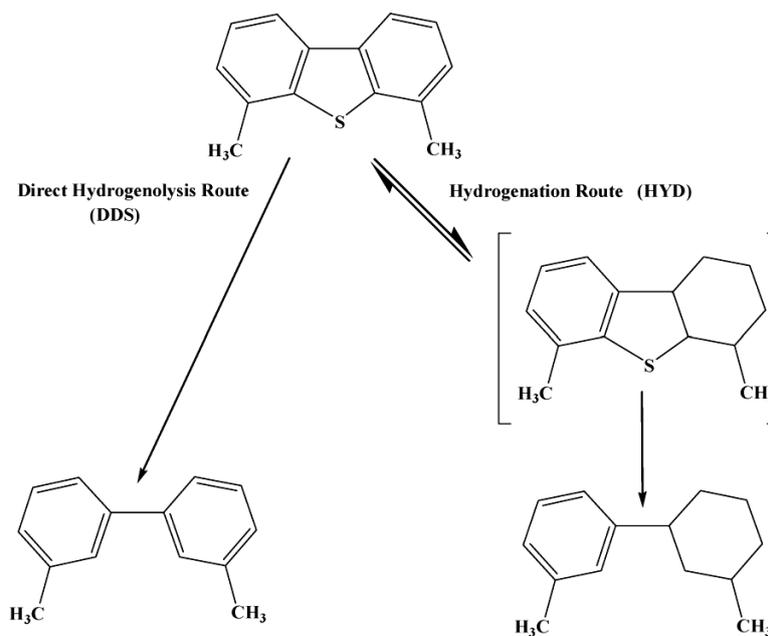
Il est clair que les benzothiophènes et leurs dérivés alkyles peuvent être désulfurés plus rapidement que le DBT et ses composés alkyles. Parmi les divers isomères des DBTs alkyles, ceux qui contiennent des groupes alkyles à proximité de l'atome du soufre comme par exemple le 4-MDBT, le 4,6-DMDBT et le 4,6-MEDBT sont moins réactifs et plus difficiles à désulfurer. Le 4,6-DMDBT est de 4 à 10 fois moins réactif que le DBT sur un catalyseur classique tel que CoMo ou NiMo supporté sur alumine [22–24]. De plus, la taille du groupe alkyle en position 4 et 6, à proximité de l'atome de soufre dans la molécule du DBT, a un effet important sur la réactivité des alkyles DBT. Il a été suggéré que la résistance à la désulfuration des molécules soufrées possédant ces groupements alkyles substitués est due à un encombrement stérique empêchant l'interaction entre l'atome de soufre et le site actif catalytique [1].

### I.2.5- Les voies de réaction et le mécanisme de l'HDS

Il est actuellement bien établi que l'HDS du DBT et des alkyles DBTs procède principalement par deux voies parallèles comme le montre la figure I.4. La première voie implique la désulfuration directe (DDS) dans laquelle l'atome de soufre est éliminé de la molécule et remplacé par un atome d'hydrogène sans hydrogénation d'aucune des autres doubles liaisons carbone-carbone (C-C). Dans la seconde voie, la voie d'hydrogénation (HYD), au moins un

cycle aromatique de l'alkyl DBT est hydrogéné avant que l'atome de soufre ne soit éliminé et remplacé par l'hydrogène [3].

La première voie (DDS) conduit à la formation de biphényle tandis que la seconde voie (HYD) conduit dans une première étape à la formation du tétrahydrobenzothiophène qui est ensuite désulfuré pour former le cyclohexylbenzène [25,26].



**Figure I. 4- Voies réactionnelles de l'HDS des alkyls DBTs [1]**

Des tests sur des composés modèles ont montré que la réaction d'HDS des dibenzothiophènes non substitués a lieu de préférence par la voie directe (DDS). Les substituants alkyls affectent l'HDS du DBT de deux façons: (1) ils réduisent leur réactivité en HDS et (2) ils changent le rapport entre les constantes de vitesses de ces deux voies. Suite à l'introduction des substituants alkyls sur le DBT en position 4 et/ou 6, la voie HYD devient la voie dominante par rapport à la voie DDS. Par conséquent, la voie DDS est gravement inhibée tandis que la voie HYD est à peine affectée par la présence de groupes alkyls [26–28]. Il a été suggéré que les groupes alkyls dans le 4,6-DMDBT ne jouent pas un rôle important dans la réactivité du 4,6-DMDBT par la voie HYD, et la différence de réactivité entre le DBT et le 4,6-DMDBT provient essentiellement de l'effet sélectif de la voie DDS.

Il est difficile de réduire à un niveau très faible les teneurs des composés soufrés réfractaires tels que le DBT et ses dérivés et en particulier le 4,6-DMDBT, sauf en mettant en œuvre des températures et des pressions plus élevées, des temps de séjour plus longs, des grands

volumes de catalyseurs ou des réacteurs supplémentaires. Ces changements nécessitent des investissements d'installations supplémentaires ce qui conduit à des pertes économiques significatives. Diverses recherches ont été menées pour développer des procédés alternatifs à la désulfuration classique, aux conditions moins sévères et plus économiques.

### **I.3- L'oxydésulfuration (ODS)**

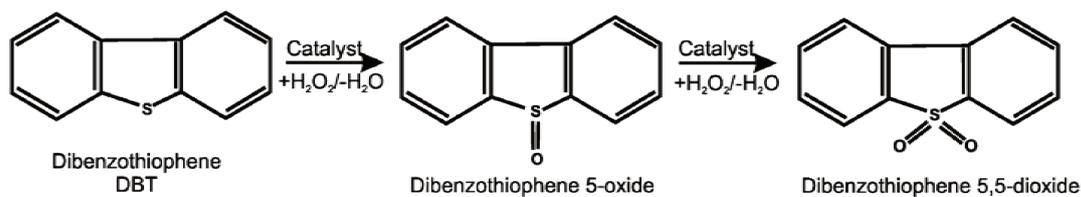
Une variété de méthodes alternatives, tels que l'oxydésulfuration, la biodésulfuration, la désulfuration par adsorption, la désulfuration par extraction en utilisant des solvants et des liquides ioniques, ont été étudiées pour enlever le soufre du diesel.

Parmi ces méthodes, l'oxydésulfuration (ODS) est considérée comme une technologie prometteuse possédant plusieurs avantages par rapport à l'hydrodésulfuration classique. Les plus grands avantages de ce procédé sont l'utilisation de faibles températures et de pression et surtout la non-utilisation de l'hydrogène coûteux. Une autre caractéristique importante de ce procédé est que les composés soufrés réfractaires en HDS sont plus facilement convertis par oxydation. Par conséquent, l'ODS a un grand potentiel pour être un processus complémentaire à l'HDS traditionnelle pour produire des charges profondément désulfurées [29].

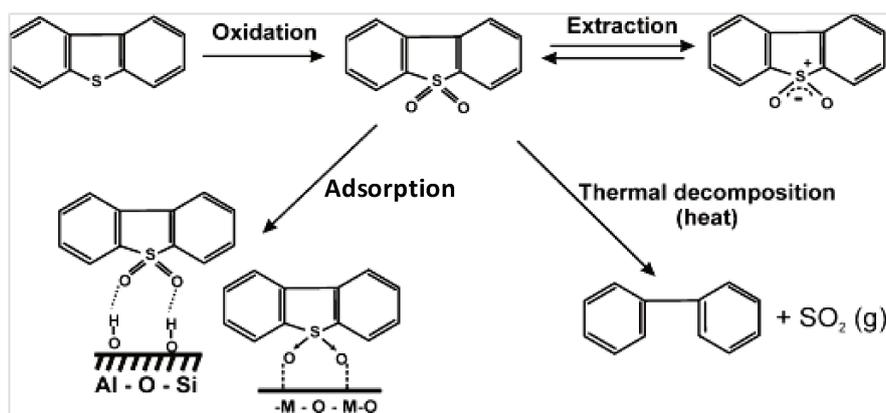
#### **I.3.1- Principe**

L'oxydésulfuration a été brevetée par Ford et al. [30] en 1967. Ces auteurs ont proposé la réaction d'ODS pour la désulfuration d'une fraction de pétrole contenant au moins une proportion de composés ayant des points d'ébullition au-dessus de 250 °C, pouvant contenir 1% ou plus en poids de soufre [30].

Le procédé d'ODS consiste en l'oxydation sélective, en présence d'agent oxydant, des composés soufrés en leurs sulfoxydes et leurs sulfones correspondantes (Fig. I.5). Ces produits d'oxydation soufrés étant des composés polaires, ils peuvent ensuite être séparés du milieu dans une étape ultérieure, par extraction avec des solvants polaires, par adsorption, par distillation ou par une décomposition thermique qui conduit à la formation du dioxyde de soufre (Fig. I.6). Typiquement, la réaction d'ODS s'effectue sous pression atmosphérique et à des températures inférieures à 120 °C.



**Figure I. 5 Réaction d'oxydation du DBT en présence du peroxyde d'hydrogène et d'un catalyseur [30]**



**Figure I. 6- Schéma simplifié de l'élimination des sulfones après le processus ODS [30]**

La technique d'extraction liquide-liquide utilise des solvants polaires solubles dans l'eau tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF), l'acétonitrile est aussi couramment utilisé. Cependant, de simples considérations de polarité sont insuffisantes pour définir les meilleurs solvants d'extraction. Le méthanol, par exemple, a une polarité suffisante, mais sa densité de 0,79 est proche de celle de l'huile légère, ce qui rend la séparation très difficile. D'autres propriétés sont à prendre en considération telles que le point d'ébullition, le point de congélation et la tension de surface du solvant, la combinaison de ces propriétés que l'on retrouve dans le DMSO permet de le proposer comme un excellent solvant d'extraction des composés soufrés et azotés oxydés des huiles légères [31].

Abdullah et al. [32] ont utilisé le diméthyl-formamide (DMF) comme agent d'extraction dans la réaction d'ODS d'une charge diesel commerciale (440 ppmS) sur un catalyseur Fe/MoO<sub>3</sub>-PO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans leur étude, après la première extraction, l'élimination du soufre a été de l'ordre de 82% alors qu'après subir une double extraction avec le DMF, l'élimination du soufre atteint 96%.

### I.3.2- Procédés industriels existants

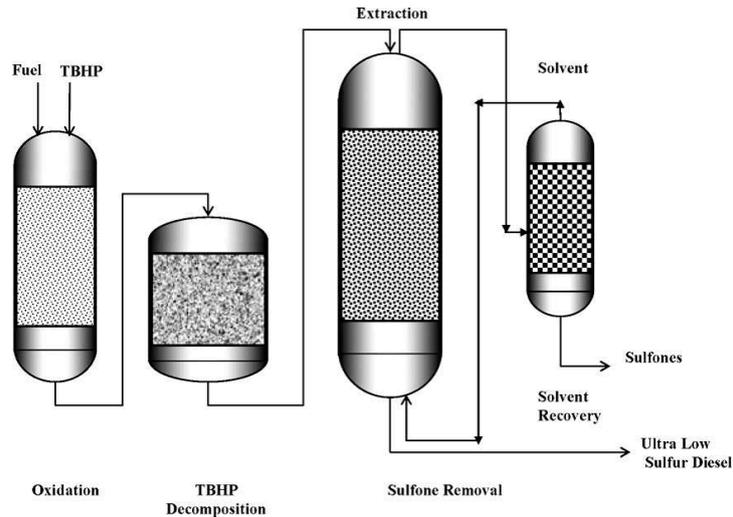
Dans une revue exhaustive, Antony Stanislaus et al. [1] ont rapporté l'ensemble des procédés industriels basés sur l'ODS. Plusieurs sociétés connues se sont engagées dans l'étude du procédé d'ODS en raison de ses coûts attractifs. Au cours des 20 dernières années, plus de 30 brevets ont été déposés par ces entreprises. Actuellement, cinq procédés impliquant la voie d'ODS pour une désulfuration profonde ont atteint le stade de la commercialisation : (i) le processus de Sulphco, (ii) le processus de Lyondell (iii) le processus de Enichem / UOP, (iv) le processus de Unipure et (v) le Processus de Petrostar. La technologie des réacteurs, les agents oxydants, la méthode utilisée pour la séparation des sulfones et les avantages et les inconvénients de ces différents processus sont discutés brièvement ci-dessous.

#### - Le procédé de Sulphco

Il utilise la technologie d'iso-craquage pour l'ODS. L'énergie ultrason est appliquée pour augmenter la vitesse de réaction d'oxydation des composés soufrés. Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) est utilisé comme agent oxydant en présence d'un catalyseur acide tungstophosphorique. La première unité de désulfuration à ultrasons a été installée à la raffinerie d'IPLOM près de la ville de Gênes en Italie. Elle permet une désulfuration continue du carburant diesel pour une production jusqu'à 350 barils par jour (le baril, environ 159 litres, est l'unité de mesure habituelle dans les transactions pétrolières). Pour les carburants diesel légers, cette technologie permet d'atteindre 10 ppm de soufre. Le procédé SulphCo est économiquement viable. Conformément à l'estimation préliminaire de Bechtel Corp, l'unité SulphCo coûte environ 50% de ce que coûterait un processus équivalent d'hydrotraitement.

#### - Le procédé de Lyondell butyle

Dans ce procédé, l'hydroperoxyde de tert-butyle ( $(CH_3)_3COOH$ , -TBHP) est utilisé comme agent oxydant pour l'ODS. Un schéma du procédé est présenté figure I.7. L'oxydation a lieu en moins de 10 minutes avec une conversion presque quantitative des composés soufrés thiophéniques en sulfones. L'élimination des sulfones est effectuée par extraction avec un solvant. Le solvant d'extraction est récupéré par distillation et réutilisé. Le TBHP n'ayant pas réagi est décomposé dans un réacteur séparé ou dans une zone séparée dans le réacteur d'oxydation.



**Figure I. 7- Schéma illustrant le processus d'oxydation chimique de Lyondell [1]**

Ce procédé correspond à un procédé de finition permettant la désulfuration à une teneur en soufre inférieure à 10 ppm d'un carburant diesel modérément hydrotraité (de teneur en soufre d'environ 500 ppm).

- Le procédé de Enichem / UOP

Le procédé ENI-UOP, illustré sur la figure I.8, comporte trois parties : une section d'alimentation en oxydant, une section de réaction d'ODS et enfin une section de séparation des sulfones. La technologie ENI-UOP utilise les peroxydes organiques comme agents oxydants. Ceci consiste en l'utilisation d'un agent commercial tel que le TBHP ou la génération du peroxyde en interne via l'oxydation directe d'un hydrocarbure avec de l'air, la première étape consiste alors à mélanger le gazole avec de l'air pour produire de l'hydroperoxyde. Cette étape ne nécessite pas la présence d'un catalyseur.

La section de réaction d'oxydation fonctionne à température et pression faibles. La réaction se produit en présence d'un catalyseur hétérogène dans un réacteur à lit fixe conventionnel. L'utilisation d'un peroxyde organique comme oxydant permet d'éviter de recycler les catalyseurs acides organiques corrosifs qui sont nécessaires lors de l'utilisation du peroxyde d'hydrogène. Un taux de conversion très élevé de l'ordre de 98% est obtenu. L'étape finale est la section de séparation des sulfones polaires qui sont facilement séparées par extraction ou adsorption. UOP et ENI ont évalué les deux routes et ont conclu que la voie d'adsorption est plus rentable.

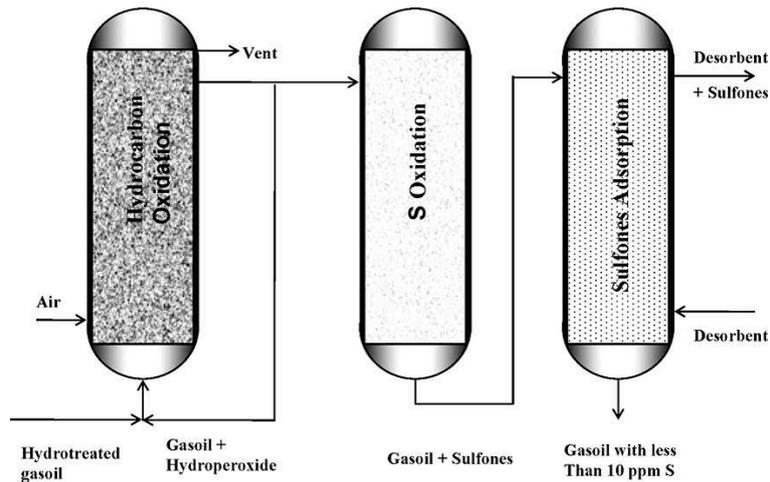


Figure I. 8- Schéma illustrant le processus d'oxydation chimique de ENI-UOP [1]

- Le procédé d'Unipure

Ce procédé a été développé conjointement par Unipure et Texaco. Un diagramme schématique du procédé Unipure ASR-2 est représenté sur la figure I.9. Dans ce procédé, les espèces soufrées présentes dans le carburant diesel sont oxydées en sulfones en utilisant le système acide formique- $H_2O_2$  comme agent oxydant. Les réactions d'oxydation se produisent à des températures modérées ( $<250\text{ }^\circ\text{C}$ ) et à pression atmosphérique.

Le diesel oxydé est d'abord séparé dans un séparateur de phases, puis lavé et séché, et passé sur un lit d'alumine pour séparer les sulfones par adsorption. Le lit d'alumine est ensuite régénéré par lavage avec du méthanol.

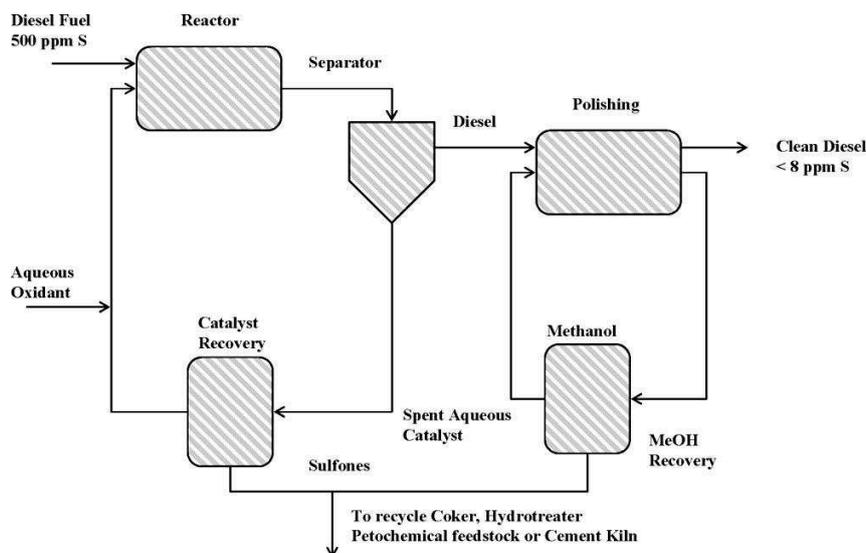


Figure I. 9- Schéma illustrant le procédé Unipure [1]

Le procédé Unipure ASR-2 peut produire un carburant diesel ou essence ayant une teneur en soufre inférieure à 5 ppm, à partir de charges à 1500 ppm en soufre à un coût inférieur à 50% de celui d'une unité d'hydrotraitement.

- Le Procédé PetroStar : désulfuration par conversion/extraction (CED)

Le procédé de CED Petrostar a été développé en coopération avec le ministère américain de l'Énergie et Degussa. Ce procédé utilise un peroxyacide (acide peracétique) pour l'oxydation des composés soufrés, suivie par l'extraction des sulfones. L'oxydation se déroule à des températures inférieures à 100 °C et à pression atmosphérique. La désulfuration d'un diesel à 3500 ppm jusqu'à 20 ppm en soufre a été démontrée dans une unité pilote. Ce processus devait être cependant développé davantage pour sa commercialisation.

### **I.3.3- Réactivités des composés soufrés**

Dans le processus d'ODS, les réactivités des composés soufrés varient largement en fonction de la structure de la molécule et de l'environnement local de l'atome de soufre. Selon la littérature, la réactivité des composés soufrés est principalement régie par deux facteurs: la densité électronique sur l'atome de soufre et l'encombrement stérique des substituants alkyls dans la molécule soufrée. Le niveau d'influence de chacun de ces deux facteurs dépend du système catalytique.

En catalyse homogène, le facteur principal agissant sur la réactivité des molécules soufrées est la densité électronique. La réactivité augmente avec l'augmentation de la densité électronique de l'atome de soufre. Ainsi, la réactivité intrinsèque des molécules comme le 4,6-DMDBT est plus élevée que celle du DBT et du BT, inversement à ce qui est observé en hydrodésulfuration. Ce comportement confère un avantage important au procédé d'ODS [1].

En catalyse hétérogène, la réactivité est influencée à la fois par la densité électronique et l'encombrement stérique. L'effet de la densité électronique explique que la molécule ayant une faible densité électronique sur l'atome de soufre tel que le BT soit moins réactive que les autres molécules telles que le DBT et ses dérivés. Pour des molécules telles que le DBT et le 4,6-DMDBT ayant des densités électroniques proches, c'est alors l'encombrement stérique des groupes méthyles qui régit la réactivité. La partie ci-dessous reporte les travaux s'attachant à la réactivité en ODS de différents types de molécules soufrées, en catalyse homogène et hétérogène

- Catalyse homogène :

Dans l'étude de P. Filippis et M. Scarsella [33], la réaction d'ODS a été effectuée dans un milieu homogène d'acide formique (HCOOH) et de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Comme le montre la figure I.10, les réactivités en ODS des molécules soufrées diminuent dans l'ordre suivant : thiols > sulfures > DBT > BT et cette réactivité est corrélée à la densité électronique de l'atome de soufre des molécules initiales.

Dans ce même système homogène, acide formique/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, F. Ali et al. [34] ont trouvé que la réactivité des composés aromatiques soufrés dans un diesel hydrotraité dépendait des groupes alkyles présents dans la molécule soufrée. Dans cette étude, les molécules de type C4DBT, C3DBT, C4BT et C3BT, ont réagi presque complètement alors que ce n'était pas le cas pour les C1BT, C2BT, DBT, C1DBT et C2DBT. Ils ont ainsi proposé que la première étape de la réaction dépende de l'attaque du peroxyde d'hydrogène par l'atome de soufre. Par conséquent, la densité d'électrons sur l'atome de soufre en raison des groupes donneurs d'électrons, va jouer un rôle significatif sur le taux de la réaction d'oxydation. En outre, la position des groupes alkyles et la longueur de la chaîne auraient également un effet sur la densité électronique des DBT [35].

Dans un système catalytique composé de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de l'acide acétique, la réactivité des différents composés soufrés dans un diesel hydrotraité de teneur en soufre égale à 1100 ppm suit l'ordre suivant : 4,6-DMDBT > 4MDBT > 1,4-DMDBT > Tri-MDBT > 1,3-DMDBT > Tri-EDBT > C3-DBT > DBT > MEBT [36].

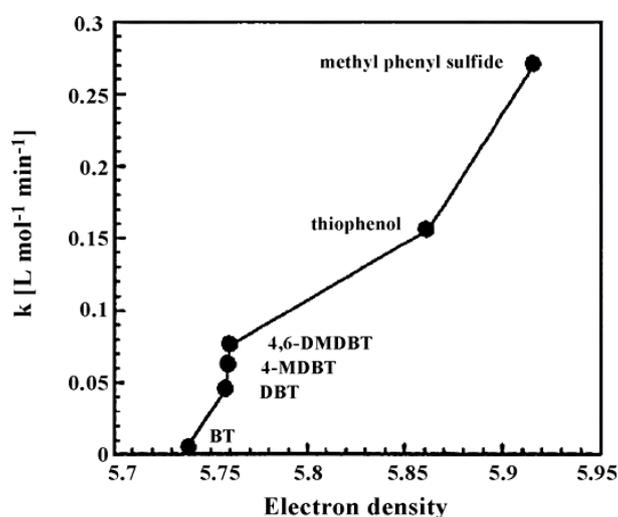


Figure I. 10- Relation entre la constante de vitesse k de la réaction et la densité électronique de l'atome de soufre [1]

- Système hétérogène:

En catalyse hétérogène, des études ont montré que l'encombrement stérique n'avait aucun effet sur la réaction et que c'est la densité électronique qui expliquait à elle seule la réactivité des molécules comme observé en catalyse homogène. Par exemple, l'ordre des réactivités a été corrélé à la densité électronique de l'atome de soufre, à savoir : 4,6-DMDBT > DBT > BT > 2,5-DMT (2,5-Dimethylthiophene) > T (thiophène), pour un système Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [37]. L'encombrement stérique n'avait aucune influence sur l'ordre de réactivité des molécules.

Zheng et al. par exemple ont trouvé que dans un système catalytique à base d'un polyoxometalate [C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NOH]<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>} encapsulé dans la silice, la conversion du BT en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (O/S=4) n'atteint que 64% après 120 min, tandis que le DBT est plus facile à oxyder avec une conversion de l'ordre de 93% après 120 min qui devient totale après 180 min. Pour cette comparaison DBT et BT, ces résultats ont confirmé que la densité électronique influe sur le processus d'oxydation [38].

Des résultats similaires avec un ordre de la réactivité 4,6-DEDBT > 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT ont été obtenus dans l'étude de T.Sampanthar et al. [39] pour une réaction s'effectuant sur une charge modèle en présence d'oxydes de manganèse et de cobalt supportés sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'oxygène comme agent oxydant. Dans cette étude, les auteurs avancent l'hypothèse que l'augmentation de la densité électronique des atomes de soufre dans les thiophènes substitués peut compenser l'effet de l'encombrement stérique des groupes alkyles

Pourtant Wang et al. [40] ont montré que la réactivité des composés soufrés présents dans une charge modèle en présence de TBHP et du catalyseur 16% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminuait selon l'ordre DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT > BT. Les auteurs ont suggéré qu'en présence du catalyseur, le paramètre principal qui régit la réactivité n'est plus uniquement la densité électronique, même si les BTs continuent à présenter la plus faible réactivité. Ce comportement du BT est attribué à la densité électronique sur l'atome de soufre du BT qui est bien plus faible que celle de tous les autres composés soufrés. En effet, pour le DBT, le 4-MDBT et le 4,6-DMDBT, les densités électroniques sur l'atome de soufre sont très proches (5.758, 5.759 et 5.760, respectivement), et dans ce cas en catalyse hétérogène, les groupes méthyles deviennent un obstacle à l'approche de l'atome de soufre de la phase active du catalyseur.

Des résultats similaires ont été obtenus dans plusieurs études [32,41–47]. Par exemple, dans l'étude de Ishihara et al. [48] la réactivité des composés soufrés dans un gazole LGO (39 ppm

en soufre) avec le TBHP et sur un catalyseur 16% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminue dans l'ordre suivant : DBT >> 4,6-DMDBT > C3-DBT. Un autre exemple est celui de M.Rezvani et al. [41] dans lequel sur un catalyseur de type (Bu<sub>4</sub>N)<sub>7</sub>H<sub>3</sub>[P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>Cd<sub>4</sub>(Br)<sub>2</sub>O<sub>68</sub>]-TiO<sub>2</sub> dans une charge modèle en présence du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la réactivité des composés soufrés diminue encore dans l'ordre suivant : DBT > 4,6-DMDBT > 4-MDBT > BT, avec des taux de conversion évalués après 2 h de test à 98%, 95,5%, 96% et 89% pour le DBT, le 4-MDBT, le 4,6-DMDBT et le BT, respectivement.

Dans l'étude de Jiang et al. [49] la réactivité des composés soufrés suit l'ordre suivant: DBT > BT > 4,6-DMDBT. La réaction a été effectuée sur une charge modèle en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, d'un liquide ionique et de catalyseur solide de type tétrachloroferrate de dialkylpiperidinium [C<sub>2</sub>OHmpip]FeCl<sub>4</sub>. Après 60 minutes de test, les taux d'élimination du soufre sont de 97,1%, 76,6% et 56,3% pour le DBT, le BT et le 4,6DMDBT, respectivement. Les auteurs ont expliqué la faible réactivité du 4,6-DMDBT par l'encombrement stérique sur l'atome de soufre, et la plus faible réactivité du BT par rapport au DBT par la plus faible densité électronique sur l'atome de soufre.

### **I.3.4- Systèmes catalytiques utilisés dans le processus d'ODS**

Le procédé d'ODS implique un système catalytique constitué d'un catalyseur associé à un oxydant. Divers types d'oxydants, avec des rapports molaires oxydant/soufre très variables sont reportés dans la littérature.

#### **I.3.4.1- Oxydants**

Différents agents d'oxydation tels que le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [43–46,49–54], les peroxydes organiques [40,48,55–57], l'oxygène [58,59] ou l'air [60] ont été utilisés dans diverses études concernant le procédé de l'oxydésulfuration.

Parmi ces oxydants, le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est le plus souvent utilisé en raison de sa grande réactivité en ODS et de son coût économique [30].

L'oxydation des composés soufrés par le peroxyde d'hydrogène se produit dans un système composé de deux phases liquides non miscibles, l'oxydant se trouvant dans la phase aqueuse et le substrat en phase organique avec pour conséquence une vitesse de réaction et donc un degré d'oxydation qui dépendent de la force et de l'efficacité de l'agitation. Selon le régime hydrodynamique, la réaction aura lieu souvent à l'interface entre les deux phases ou dans le volume de l'une des phases. Lors de l'utilisation d'un système à deux phases liquides non miscibles, un agent de transfert de phase, qui est généralement un ammonium quaternaire,

peut être nécessaire [40]. L'utilisation de réacteurs de type lit fixe ne permet pas l'homogénéisation de la réaction et pour surmonter ces problèmes, des hydroperoxydes organiques solubles dans l'huile sont utilisés comme le montre l'étude de Chica et al [57] qui ont utilisé le tert-butyl hydroperoxyde (TBHP) pour une réaction d'ODS s'effectuant dans un réacteur à lit fixe chargé avec un catalyseur à base de titane mésoporeux (Ti-MCM-41). Ces auteurs ont obtenu des conversions totales en soufre pour les molécules soufrées suivantes : le BT, le DBT, le 4MDBT et le 4,6-DMDBT pour la réaction s'effectuant à 100 °C.

L'utilisation des peroxydes organiques n'est pas seulement limitée aux réacteurs à lit fixe. Dans différents travaux, le TBHP a été utilisé pour effectuer une réaction d'ODS pour des charges modèles et réelles dans un réacteur en batch. Chamack et al., [56] ont effectué la réaction d'ODS d'une solution modèle du DBT (500 ppmS) dans un réacteur en batch en utilisant le TBHP comme agent oxydant. Ils ont obtenu une conversion totale du DBT au bout de 100 minutes de réaction sur un catalyseur de type  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{W}_{10}/\text{SBA}$ . Mokhtar et al., [55] ont montré que l'utilisation du TBHP dans la réaction d'ODS d'une charge modèle mixte composée de thiophène, DBT, et 4,6-DMDBT a contribué à des taux de conversion de 84,5% pour le thiophène, 97,3% pour le DBT et 78,6% pour le 4,6-DMDBT. La réaction s'est déroulée dans un système catalytique composé de TBHP et de diméthylformamide (DMF) comme agent d'extraction.

Cependant, en tant qu'agents oxydants, l'air, l'oxygène, et l'ozone sont plus économiques que les peroxydes et leur utilisation a été reportée dans certaines études. Sampanthar et al. [60] ont montré la réduction de la teneur du soufre dans un diesel de 430 ppm à 40 -60 ppm par oxydation au moyen d'oxygène moléculaire dans l'air et en présence d'un catalyseur à base de Mn et Co supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'oxydésulfuration en présence d'air nécessite des températures supérieures à celles requises en présence d' $\text{H}_2\text{O}_2$  et des températures aussi élevées que 250 °C ont été reportées pour des procédés utilisant l'oxygène. L'utilisation de températures élevées (180-250 °C) conduit cependant à l'oxydation d'une partie des hydrocarbures non sulfurés tels que les oléfines et les composés aromatiques en C6 entraînant une perte de carburant et une diminution de l'indice de cétane. De plus, à des températures plus élevées, la formation de dioxyde de soufre nocif pour l'environnement est possible [30].

Selon la stœchiométrie de la réaction d'ODS, deux moles d'oxydant sont nécessaires pour oxyder complètement une mole de DBT en sa sulfone correspondante  $\text{DBTO}_2$  [48,61,62].

Dans la plupart des travaux portant sur l'ODS de charges modèles, les rapports O/S utilisés sont égaux ou supérieurs à cette stœchiométrie, parfois même très largement supérieurs. Les valeurs des rapports O/S dans le cas de tests effectués sur des charges modèle varient dans la gamme 2-15 [32,38,45,46,49–52,56,61,63–80].

Dans l'étude de Yuhua et al. [79] le rapport O/S est de 4 pour l'ODS d'une charge modèle contenant 150 ppm en soufre en présence de  $H_2O_2$  avec un catalyseur de type  $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ . Un rapport O/S de 5 a été utilisé dans le travail de Abdalla et al. [80] qui ont testé un catalyseur de type  $Na_2WO_4P_x/Al_2O_3$  (10 % en W) sur une charge modèle de DBT (500 ppm en soufre) en présence de  $H_2O_2$ .

Dans le cas des charges réelles, le rapport O/S est largement plus élevé que le rapport molaire O/S stœchiométrique. Dans l'étude d'Ishihara et al. [48], le rapport O/S est égal à 15 pour l'ODS d'un gazole léger de type LGO de teneur globale en soufre égale à 39 ppm, la réaction étant effectuée dans un réacteur à lit fixe avec un catalyseur 16% $Mo/Al_2O_3$  et du TBHP. D'après les auteurs, l'utilisation d'un rapport O/S plus élevé que la stœchiométrie est due à des réactions secondaires impliquant l'oxydation d'autres composés du LGO, tels que les oléfines et les composés azotés. Garcia-Gutierrez et al. [37] ont testé un catalyseur de type 4,39% $Mo/Al_2O_3$  dans un réacteur en batch sur une charge diesel ayant une teneur de 320 ppm en soufre en présence  $H_2O_2$  avec un rapport O/S égal à 11.

### **I.3.4.2- Catalyseurs**

Différents types de catalyseurs sont utilisés dans la réaction d'ODS, à la fois des catalyseurs homogènes et hétérogènes [1]. Pour l'industrie, le principal obstacle à l'utilisation des catalyseurs homogènes est lié à la difficulté des phases de séparation et récupération des catalyseurs, alors que la catalyse hétérogène permet la récupération plus aisée et aussi la réutilisation des catalyseurs [81].

#### **I.3.4.2.1- Catalyse homogène**

L'application de la catalyse homogène dans la réaction d'ODS se base sur deux systèmes catalytiques principaux ; le premier est le système  $H_2O_2$ - acide organique, en général l'acide formique et l'acide acétique qui forment des peroxy-acides en présence du peroxyde d'hydrogène [82], et le deuxième est le système  $H_2O_2$ - polyoxométalates [83].

- Système  $H_2O_2$ - acide organique

Le système  $H_2O_2$ -acide organique a été le premier système d'oxydésulfuration, le mécanisme de la réaction est considéré comme suit: le  $H_2O_2$  réagit d'abord rapidement avec l'acide

organique et génère un peroxy-acide qui à son tour réagit avec des composés soufrés apolaires pour former leurs sulfoxydes ou sulfones correspondants.

En 1995, Zannikos et al. [84] ont réalisé l'oxydésulfuration d'un gazole à 90 °C en présence d'acide acétique et d' $H_2O_2$  en éliminant une quantité substantielle du soufre sans aucun effet négatif sur les autres propriétés du carburant.

En 2002, Shiraishi et al. [35] ont également utilisé le système  $H_2O_2$ -acide acétique. Ils ont mélangé des composés soufrés modèles (BT, DBT et leurs dérivés substitués) avec une solution d' $H_2O_2$  en ajoutant ensuite l'acide acétique au mélange. L'étape d'extraction en utilisant un mélange acétonitrile/eau a permis ensuite de réduire la teneur en soufre à moins de 50 ppm.

Le système homogène acide formique- $H_2O_2$  a été reporté par Otsuki et al. [82] pour oxyder les composés soufrés suivants : 4,6-DMDBT, 4-MDBT, DBT et BT d'une solution modèle. Dans cette étude, les dérivés thiophéniques, le thiophène, le 2-méthyl thiophène (2-MT) et le 2,5-Diméthyl thiophène (2,5DMT), ayant une densité d'électrons sur les atomes de soufre entre 5,696 et 5,716 n'ont pas été oxydés à 50 °C.

#### - Système $H_2O_2$ - Polyoxométalates

En catalyse homogène, les polyoxométalates sont utilisés en présence de  $H_2O_2$  avec ou non des catalyseurs de transfert de phase.

Un système catalytique de polyoxométalates et d' $H_2O_2$ /acide acétique a été utilisé par Trakarnpruk et al. [85] pour la réaction d'oxydation d'une solution modèle à 640 ppm en soufre contenant du BT, du DBT et du 4,6-DMDBT. Dans cette étude, ce même système catalytique a été utilisé dans le cas d'une charge réelle gazole de teneur en soufre égale à 5700 ppm. Sous de conditions douces ( $T^\circ C = 70^\circ C$ ), une élimination importante du soufre, de l'ordre de 98%, a été obtenue. Dans l'étude de Ribeiro et al. [86] les performances catalytiques des polyoxométalates substitués par du zinc ( $PW_{11}Zn$ ) ont été évaluées pour la première fois dans la réaction d'oxydésulfuration d'une charge modèle constituée de DBT, 1-benzothiophene (1-BT), et de 4,6-DMDBT pour laquelle la teneur de chaque composé soufré est de 500 ppm, et d'une charge diesel non hydrotraitée, à 2300 ppm en soufre. La réaction s'est déroulée en présence de  $H_2O_2$  comme agent oxydant et d'acétonitrile comme agent d'extraction. Les résultats ont montré que pour 1  $\mu$ mol de catalyseur les taux de conversion

obtenus au bout de 4 heures de réaction et sous une température de 50 °C ont été d'environ 49%, 100% et 70%, pour le 1-BT, le DBT et le 4,6DMDBT, respectivement.

Le catalyseur de transfert de phase (CTP) peut améliorer le contact entre la phase huileuse contenant les composés soufrés et la phase polaire contenant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en facilitant le transfert des produits et des réactifs à l'interface polaire-apolaire [87].

Colins et al. [88] ont étudié l'oxydation du DBT en présence du peroxyde d'hydrogène et d'acide phosphotungstique et de bromure tetra-octylammonium comme agent de transfert de phase dans un mélange d'eau et de toluène. Sous des conditions douces (T°= 50 °C), une conversion totale du DBT en DBTO<sub>2</sub> a été obtenue.

#### **I.3.4.2.2- Catalyse hétérogène**

Les catalyseurs hétérogènes reportés dans la littérature sont souvent des oxydes métalliques supportés. Parmi ces catalyseurs, sont cités les catalyseurs à base de :

- molybdène supporté sur alumine tel que MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [32,37,57] et sur silice tels que MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> [71,89], P-MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> [76] et MoO<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> [90],
- titane [47,52,57,74,91], de matériaux mésoporeux et microporeux contenant du titane tels que Ti-HMS/TS1 [50], Ti-MCM-48 [92], les zéolites microporeuses telles que les TS-1 [93–95],
- tungstène supporté sur alumine [96], sur silices mésoporeuses [65,67,97] ou zircone ZrO<sub>2</sub> [68],
- polyoxométalates introduit dans des silices mésoporeuses [2,38,42,69,70,78,98], sur titane mésoporeux HPW/TiO<sub>2</sub> [75], charbon actif [99,100], hydrotalcite (HPA-HTLcs) [101], ou encapsulés dans les MOFs (metallic organic frameworks) tel que le téréphtalate de chromium HPW-MIL-101 [43], ou encore des hétéropolyanions substitués, par le tungstène C<sub>sxH3x</sub>[PM<sub>o12y</sub>WyO<sub>40</sub>] et supporté sur silices mésoporeuses [56], et substitués par du vanadium, comme l'étude de Shojaei et al. [29] qui ont développé des catalyseur à base d'anatase TiO<sub>2</sub> contenant du vanadium de type Keggin polyoxométalate H<sub>7</sub>SiV<sub>3</sub>W<sub>9</sub>O<sub>40</sub>TiO<sub>2</sub>
- manganèse et de cobalt supportés sur alumine [39]
- zirconium [102]
- vanadium [54,61,103–106]

Ces catalyseurs sont généralement composés d'une phase active et d'un support et sont obtenus selon trois méthodes de préparation : 1) la méthode d'imprégnation classique, 2) la méthode de préparation directe sol-gel, et 3) l'immobilisation par greffage sur un support fonctionnalisé.

- Les catalyseurs préparés par imprégnation

L'alumine a été souvent utilisée comme support. Par exemple, Atsushi Ishihara et al. [48] ont étudié l'oxydation des composés soufrés dans un gazole LGO ayant une teneur en soufre à 39 ppm sur un catalyseur de type Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (16% MoO<sub>3</sub>). Les principaux composés soufrés de ce gazole étaient les suivants : le DBT, le 4,6-DMDBT et le C3-DBT. Le TBHP a été utilisé comme agent oxydant avec un rapport molaire O/S optimal égal à 15. La réaction a été faite dans un système combiné de deux réacteurs, le premier étant un réacteur à lit fixe contenant le catalyseur et le second contenant un adsorbant. Après les étapes d'oxydation et d'adsorption, la teneur en soufre dans le gazole a diminué jusqu'à une valeur inférieure à 5 ppm.

Dans l'étude de Danhong Wang et al. [40] l'oxydation du DBT dans du kérosène contenant 55 ppm en soufre a été réalisée dans un réacteur à lit fixe en présence du TBHP (O/S=1,5) à 110 °C pour une série de catalyseurs à base de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les résultats ont montré que l'activité d'oxydation du DBT augmente avec la teneur du Mo jusqu'à une valeur d'environ de 16 % en poids de Mo, puis diminue ensuite. De plus, les auteurs ont étudié l'effet promoteur du Co ou Ni sur le catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chargé à 16%. L'activité catalytique des catalyseurs diminue significativement suivant l'ordre: Mo > NiMo > CoMo > NiCoMo avec des pourcentages de conversion du DBT égaux à 86,13, 68,34, 23,41, et 2,20 %, respectivement. Dans cette même étude, les performances catalytiques de divers oxydes de métaux supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été comparées : l'activité catalytique des catalyseurs vis-à-vis de la conversion du DBT a diminué selon l'ordre MoO<sub>3</sub> (16% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 86,13%) > WO<sub>3</sub> (35% WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 78,76%) > V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 53,34%) > Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (7% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 43,42%) > ZrO<sub>2</sub> (15% ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 33,87%) > CrO<sub>3</sub> (11% CrO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 3,47), montrant que les catalyseurs à base de molybdène ou de tungstène étaient particulièrement efficaces.

Les catalyseurs à base des supports mésoporeux tels que les silices mésoporeuses ont été également testés dans la réaction d'ODS [56,61].

Dans l'étude de Chamack et al. [61], des catalyseurs d'acide 11-molybdovanadophosphorique supporté sur une silice mésoporeuse de type SBA modifiée par le zirconium (MoV/Zr/SBA) ont montré un taux de désulfuration de l'ordre de 98% dans l'ODS

d'une charge modèle constituée de DBT ayant une teneur de 500 ppm en soufre. Le TBHP a été utilisé comme agent oxydant avec un rapport O/S égal à 5. La réaction a été réalisée sous 60 °C pendant 75 minutes. D'après les auteurs, ces catalyseurs combinent une grande surface spécifique relative au support SBA-15 avec une phase active dispersée afin de développer un système catalytique d'oxydation/adsorption où les groupes silanols de la silice jouent le rôle d'adsorbant des sulfones formées ce qui permet de compléter le processus de la désulfuration. Le charbon actif a été également utilisé comme support dans la préparation des catalyseurs d'ODS [107]. Arellano et al. [24] ont testé des catalyseurs de type CuO supporté sur du carbone graphite, avec des teneurs en CuO variant de 1 à 15%. Les catalyseurs ont été testés dans la réaction d'ODS du DBT à 300 ppm de soufre en présence d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et d'acide acétique. Ils ont signalé que sous les conditions optimales de réaction (pH = 0, température = 70 °C et 0,3 g de catalyseur pour 100 mL de charge initiale), la concentration du DBT est réduite à 78 ppm, 9 ppm, 3 ppm et 0 ppm pour les teneurs en CuO de 1, 5, 10, et 15% respectivement.

L'effet de la nature du support a été étudié dans la réaction d'ODS. Wang et al. [40] ont montré qu'un catalyseur à base de Mo est plus efficace supporté sur alumine que sur oxyde de titane ou sur silice-alumine avec des conversions respectives en ODS du DBT de 86,13, 28,34, et 35,63 %).

García-Gutiérrez et al. [96] ont également étudié l'effet de la nature de support dans la réaction d'ODS d'un carburant diesel (320 ppm en teneur en soufre) par des catalyseurs à base de tungstène. Ces catalyseurs ont été préparés par adsorption à l'équilibre à partir de solutions d'oxyde de tungstène (VI), d'acide tungstique, de tungstate d'ammonium, de métatungstate d'ammonium et d'acide phosphotungstique sur alumine, silice, et oxyde de titane. Les résultats ont montré que les deux meilleurs catalyseurs à base de tungstène supporté sur alumine étaient les solides à base de métatungstate d'ammonium (21,66% en tungstène) et l'acide phosphotungstique (23,36% en tungstène) avec une élimination du soufre de l'ordre de 54,63% et 55,95% respectivement. Le catalyseur métatungstate d'ammonium/oxyde de titane est le plus performant avec une élimination du soufre de l'ordre de 70,7%.

Chica et al. [57], ont développé des catalyseurs à base d'une silice mésoporeuse MCM-41 pour la réaction d'oxydésulfuration. Pour une charge modèle contenant du BT, du DBT, et du 4,6-DMDBT en présence de TBHP, le catalyseur MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est moins actif qu'un catalyseur Ti-MCM-41. De plus, dans un réacteur à lit fixe et sur une charge modèle contenant 40 ppm en soufre, la conversion se maintient à 100% pour le catalyseur Ti-MCM-41, tandis que le solide MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est désactivé après environ 2 h. Les auteurs [57]

attribuent la désactivation du catalyseur au leaching de la phase active et/ou à l'adsorption des sulfones polaires sur la surface du catalyseur. Le catalyseur Ti-MCM-41 silylés ayant une surface plus hydrophobe permet de réduire la quantité de sulfones adsorbées à la surface par un facteur de 10 ce qui a contribué à l'augmentation de sa durée de vie.

Le carbone a également été utilisé comme support. Des catalyseurs à base de nanotubes de carbone ont été développés comme l'indique l'étude de Meman et al. [109] qui ont testé des catalyseurs de type palladium supporté sur des MWNT (multi wall nanotube) de carbone dans la réaction d'ODS d'une charge de type naphta à 870 ppm en soufre à 25 °C en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ils ont obtenu une élimination du soufre de 90% du soufre en 30 minutes.

De nombreuses études mentionnent aussi l'ajout de phosphore sur les catalyseurs d'ODS.

José Luis Garcia-Gutiérrez et al. [37] ont testé l'activité catalytique d'un catalyseur MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,39 et 0,49 % en Mo et P respectivement) dans la réaction d'ODS sur une charge diesel de 320 ppm en soufre en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec un rapport molaire O/S égal à 11. Les résultats ont montré une désulfuration de 97,8 % après 75 minutes de réaction. L'addition de phosphore dans le catalyseur MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> améliore la performance du catalyseur en ODS du dibenzothiophène par l'hydroperoxyde de cumène comme oxydant. Le phosphore a été introduit par imprégnation humide du support SiO<sub>2</sub> par une solution de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

La réaction a été effectuée sous pression atmosphérique à 50 °C dans un réacteur à lit fixe. Ce réacteur est alimenté par une charge modèle de 1000 ppm en soufre mélangée avec l'oxydant avec un rapport molaire O/S égal à 5. En absence du phosphore, la conversion du DBT sur le catalyseur MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (20 % en MoO<sub>3</sub>) est de 47,3%. Avec l'augmentation du rapport P/Mo, elle atteint 92,6% pour une valeur P/Mo égale à 1. Ce même catalyseur a été testé en ODS d'un carburant diesel hydrotraité contenant 298 ppm en poids de soufre. Les résultats ont montré que les composés soufrés ont été entièrement convertis en sulfones [76].

Dans l'étude de Z. Abdalla et al. [80], des catalyseurs de type Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>P<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ayant une teneur de 10 % en W ont été préparés par imprégnation humide pour étudier l'effet de l'ajout de phosphate sur l'activité ODS d'une charge modèle à 500 ppm en soufre constituée de DBT dissout dans le n-octane. La réaction a été effectuée à 70 °C en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (O/S = 5) et d'acide acétique. Les résultats ont montré que de taux de désulfuration a augmenté de 76,6% à 93,3% avec l'introduction de phosphate dans le catalyseur Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>P<sub>1.5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'activité catalytique augmente progressivement avec les teneurs en phosphore jusqu'à 2,5 % en poids du phosphate. Tandis que pour une teneur de 3%, l'efficacité du catalyseur diminue. Selon les

auteurs, le blocage des sites actifs du catalyseur avec l'augmentation de la quantité du phosphate expliquerait ce comportement.

Dans l'étude d'Abdullah et al. [32] une nouvelle formulation de catalyseurs à base de polymolybdates supportés sur alumine  $\text{Fe}/\text{MoO}_3\text{-PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  a montré des performances catalytiques importantes dans la réaction d'oxydésulfuration à 45° C en présence de TBHP (O/S= 3) avec un temps de réaction de 30 minutes. Le catalyseur a montré une capacité à réduire les teneurs de soufre dans le diesel commercial de 440 ppm à 17,6 ppm, soit 96% d'élimination du soufre. Ils ont suggéré que la présence du phosphore et du fer peut améliorer considérablement l'activité catalytique du catalyseur à base d'oxyde de molybdène.

#### - Catalyseurs préparés par synthèse directe

Plusieurs études portent sur l'évaluation des performances de catalyseurs d'ODS préparés par synthèse directe.

Quelques études mentionnent l'incorporation de la phase active dans la silice. Tang et al. [78] ont incorporé le HPW dans une silice mésoporeuse désordonnée de type TUD-1 (Delft University of technology). L'ODS du DBT (500 ppm en soufre) a été effectuée à une température de 60 °C en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (O/S=8) comme agent oxydant. La teneur optimale en HPW incorporé dans la silice conduisant à la meilleure conversion a été de 20%. Le taux de conversion du DBT sur le 20HPW-TUD-1 a atteint un pourcentage de l'ordre de 98,1%, présentant une forte activité catalytique pour le processus d'ODS.

Jian et al. [90] ont reporté la synthèse directe d'un catalyseur à base d'oxydes mixtes de  $\text{MoO}_3$  et  $\text{CeO}_2$  incorporés dans la silice ( $\text{MoO}_3\text{-CeO}_2\text{-SiO}_2$ ) pour la réaction d'ODS du DBT dans une solution modèle (154 ppm en soufre) dans un réacteur en verre à lit fixe en présence d'hydroperoxyde de cumène (CHP) avec un rapport O/S égal à 3 et sous une température de 40 °C. Dans cette étude, les auteurs ont étudié l'effet de l'addition de l'oxyde de cérium sur la performance du catalyseur. Les résultats ont montré une amélioration de l'activité du catalyseur par l'addition d'une quantité appropriée de  $\text{CeO}_2$ , avec un rapport molaire optimal Ce/Si de l'ordre de 0,02 ; la conversion du DBT a augmenté de 92% à 97%. En se basant sur les données de DRX et d' XPS, ils ont proposé que l'addition du  $\text{CeO}_2$  puisse augmenter la dispersion du  $\text{MoO}_3$  et la formation d'espèces  $\text{Mo}^{5+}$  envisagées comme responsables de la bonne performance catalytique du catalyseur  $\text{MoO}_3\text{-CeO}_2\text{-SiO}_2$  dans la réaction d'oxydésulfuration du DBT.

Le cérium a été aussi utilisé comme matrice pour l'incorporation d' hétéropolyacides afin de préparer des catalyseurs d'ODS. Dans le travail de Zhang et al. [64] des catalyseurs de type HPW-CeO<sub>2</sub> ayant des teneurs en HPW de 10, 20 et 30% ont été préparés par le procédé sol-gel. Les performances de ces catalyseurs ont été évaluées dans la réaction d'ODS d'une solution modèle contenant du DBT, du BT et du 4,6-DMDBT avec des teneurs en soufre à 500, 250, et 250 ppm, respectivement. La réaction s'est déroulée à 30 °C pour 30 minutes en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (O/S=6) et de [C8mim]BF<sub>4</sub> qui est un liquide ionique. Les taux de désulfuration ont été 46%, 83,8%, et 99,4% pour les catalyseurs calcinés à 400°C ayant les teneurs en HPW 10%, 20% et 30%, respectivement. La désulfuration est donc améliorée avec l'augmentation de la teneur en HPW dans les catalyseurs.

- Catalyseurs préparés par greffage de la phase active

Selon la littérature, une silice qui est fonctionnalisée par des groupes amines est souvent utilisée pour immobiliser la phase active.

Guangqin Luo et al. [110] ont immobilisé l'acide phosphotungstique sur une silice mésoporeuse de type MCM-4 fonctionnalisée par des groupements amines (NH<sub>2</sub>-MCM-41). Les catalyseurs HPW-NH<sub>2</sub>-MCM-41 ont été testés dans l'ODS du DBT dans une solution modèle contenant 80 ppm en soufre sous une température de 60°C en présence de peroxyde d'hydrogène (O/S= 8). Les résultats montrent que les performances catalytiques des 20% et 30% HPW-NH<sub>2</sub>-MCM-41 ont été meilleures que celles des 10% HPW-NH<sub>2</sub>-MCM-41 en terme de conversion du DBT. Au bout de 3 heures de test, des conversions de 100% sont obtenues pour les teneurs en HPW 20% et 30%, et une conversion légèrement inférieure d'environ 97% pour la teneur de 10% en HPW, ce qui montre que la performance catalytique est améliorée avec l'augmentation de la teneur en tungstène.

Dans l'étude de Chen et al. [42], des catalyseurs à base de polyoxométalate contenant du Lanthanide (LaW<sub>10</sub>) ancré dans une silice mésoporeuse modifiée par du (3-aminopropyl) triéthoxysilane (APTES) SiO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub><sup>+</sup>/LaW<sub>10</sub> ont été testés dans la réaction d'ODS de trois solutions modèles dont chacune est constituée d'une molécule soufrée avec une teneur de 1000 ppm en soufre. Les molécules soufrées sont le DBT, le BT et le 4,6-DMDBT. La réaction a été réalisée à 70 °C en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de [bmim]BF<sub>4</sub> (bmim = 1-butyl-3-methylimidazolium) qui est un liquide ionique. Le rapport molaire H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DBT/LaW<sub>10</sub> est 150:30:1. Les résultats ont montré une conversion supérieure à 99 % pour le DBT au bout de 35 minutes, et de l'ordre de 92% et de 86% pour le BT et le 4,6-DMDBT au bout de 80 min.

Capel-Sanchez et al. [111] ont également préparé des catalyseurs à base de molybdène et de tungstène ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , acide phosphomolybdique et acide phosphotungstique) immobilisés sur une silice fonctionnalisée par un échange ionique avec des groupements alkyls d'ammonium liés à la silice par des liaisons covalentes, qu'ils ont testé dans la réaction d'ODS du DBT dans une charge modèle (240 ppm en soufre) en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (O/S= 10). Les résultats ont montré que tous les catalyseurs sont performants mais les catalyseurs à base de molybdène sont plus actifs que ceux à base de tungstène. Une conversion du DBT d'environ 88% a été obtenue en 30 min sur un catalyseur à base de molybdène HPMo pour une conversion d'environ 42% pour le catalyseur à base de tungstène.

Des résultats différents ont été obtenus dans l'étude de Xuemin et al. [112] qui ont également testé des catalyseurs à base d'acide phosphomolybdique et phosphotungstique immobilisé sur une silice SBA-15 fonctionnalisée par des groupes amines, dans la réaction d'ODS du BT, DBT et 4,6DMDBT (avec un rapport molaire de 1/1/1 pour ces trois molécules) dans une solution modèle mixte à 500 ppm en soufre, à 60 °C, en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  comme agent oxydant avec un rapport O/S égal à 18. Le catalyseur HPW/ $\text{NH}_2$ -SBA a été plus performant que le HPMo/ $\text{NH}_2$ -SBA. Au bout de 2 heures de test, le HPW/ $\text{NH}_2$ -SBA a montré une conversion du DBT de 100% pour une conversion de 98,6% pour le HPMo/ $\text{NH}_2$ -SBA.

#### **I.4- Catalyseurs d'ODS à base de tungstène et silice mésoporeuse ( $\text{W}/\text{SiO}_2$ )**

Le bilan effectué sur l'ensemble des catalyseurs utilisés en ODS met en avant l'efficacité des catalyseurs à base de polyoxométalates (POM), qui sont utilisées comme précurseurs pour introduire les éléments actifs en ODS, tels que le molybdène ou le tungstène, la préparation des catalyseurs s'effectuant par imprégnation, par synthèse directe, éventuellement associés à un liquide ionique, ou par immobilisation.

L'utilisation de supports siliciques mésoporeux tels que la SBA-15 et la MCM-41 a également été revendiquée comme bénéfique en raison de leurs grandes surfaces spécifiques, leurs porosités élevées et contrôlables et la distribution étroite de leur taille des pores [113]. De plus, le mode de préparation de ces supports siliciques permet d'envisager une incorporation des polyoxométalates ce qui est susceptible de rendre les systèmes plus stables car moins sensibles au leaching de la phase active [114,115]. Dans cette partie, nous nous sommes plus spécifiquement attachés à la préparation des catalyseurs à base de tungstène et de silice mésoporeuse.

### **I.4.1- Les silices mésoporeuses**

Les supports siliciques offrent de nombreux avantages et sont donc largement employés en catalyse hétérogène. Ils sont chimiquement inertes, ils présentent une bonne stabilité thermique et sont peu coûteux. Les silices mésoporeuses organisées sont maintenant largement employées comme des supports dans la préparation des catalyseurs en raison de leurs propriétés texturales favorables et de leur stabilité thermique remarquable [116]. La littérature cite de nombreux systèmes catalytiques associant un type de silices mésoporeuses (SBA-15, MCM-41, MCM-48) à des polyoxométalates.

La partie suivante, va donc traiter des généralités sur les supports siliciques mésoporeux et les différents protocoles de synthèse mis au point. Ensuite seront détaillés quelques exemples de travaux qui portent sur la préparation de catalyseurs à base de POM et silices mésoporeuses, qui s'effectuent selon les trois voies : imprégnation, incorporation et immobilisation.

#### **I.4.1.1- Généralités sur la silice mésoporeuse**

Selon la définition de l'UICPA, les matériaux poreux peuvent être classés en trois groupes : les matériaux microporeux ayant des diamètres de pores inférieurs à 20 Å, les matériaux mésoporeux ayant des diamètres de pores allant de 20 jusqu'à 500 Å et les matériaux macroporeux ayant des diamètres de pores supérieurs à 500 Å. Les zéolithes sont considérées comme un exemple bien connu des solides microporeux, largement utilisés dans le domaine du raffinage pétrolier, la pétrochimie et la synthèse de produits chimiques. Mais leurs petites tailles de pores limitent leurs applications catalytiques [117].

En 1992, les chercheurs de la société Mobil ont déposé un brevet concernant la synthèse d'un groupe de matériaux mésoporeux, désigné par M41S. Ces nouveaux matériaux sont fondamentalement différents des zéolithes en raison de leurs parois amorphes avec un ordre qui réside dans la disposition des pores. La famille M41S comprend différents types de silices mésoporeuses avec différentes organisations poreuses : une phase hexagonale bidimensionnelle (MCM-41), une phase cubique (MCM-48) et plusieurs phases lamellaires, en particulier la MCM-50 qui est signalée comme étant thermiquement stable. Depuis la première découverte des matériaux mésoporeux (FSM-16 et les M41S), d'autres phases telles que les SBA-n, les HMS-n, les KIT-n, les FDU-n et les AMS-n ont été rapportées [118]. Récemment, l'équipe de Johan Martens a ouvert une nouvelle voie de synthèse des matériaux mésoporeux nommés COK-12. Ces matériaux mésoporeux dont le mode de préparation est simple et qui se présentent sous forme de plaquette et non de structure

tridimensionnelle, sont adaptés à de nombreuses applications dans le domaine de la catalyse [119,120].

#### I.4.1.2- Synthèse de silice mésoporeuse organisée

De nombreuses silices mésoporeuses de diverses structures et tailles des pores ont été découvertes jusqu'à présent grâce à l'emploi de différents types d'agents tensioactifs et à la modification des différentes procédures de synthèse. De façon générale, la synthèse des silices mésoporeuses peut être décrite par l'addition d'une source de silice (telle que le tétraéthyl orthosilicate (TEOS), le métasilicate, etc) dans une solution contenant des molécules du tensioactif (agent structurant) dissoutes dans un solvant, en tenant compte de plusieurs facteurs tels que le pH, la température, la présence d'additifs, de co-solvants, etc). Après une période d'agitation à une température donnée pour permettre l'hydrolyse et la condensation préalable du précurseur silicique, une augmentation de température peut permettre de contrôler le processus de condensation de la silice. Dans une étape suivante, un traitement hydrothermal est souvent réalisé pour induire la condensation et parfois pour augmenter la taille des pores du matériau. Un traitement hydrothermal à 90 °C a contribué à l'augmentation de la taille des pores de la silice mésoporeuse COK-12 de 5,8 à 9,4 nm [120].

Le produit formé est ensuite refroidi à température ambiante puis il sera récupéré, lavé et séché. Enfin, le tensioactif est éliminé par des procédures de calcination ou des procédés d'extraction pour libérer les pores, comme l'indique la figure I.11 ci-dessous.

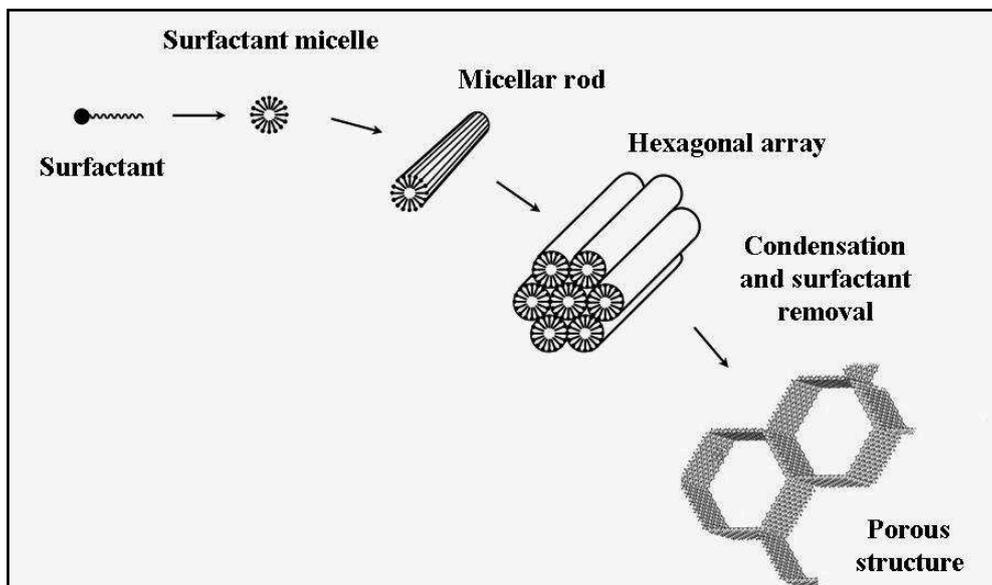


Figure I. 11- Schéma de la procédure de synthèse de la silice mésoporeuse [121]

### I.4.1.3- Polymérisation de la silice : procédé sol-gel

Le procédé sol-gel, découvert par Ebelmann en 1844, est utilisé pour préparer des matériaux mésoporeux. La chimie du sol-gel est basée sur des réactions de polymérisation inorganique dans lesquelles un précurseur inorganique, le plus souvent un alcoxyde métallique  $M(OR)_z$ , s'hydrolyse et se condense [122].

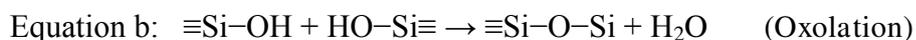
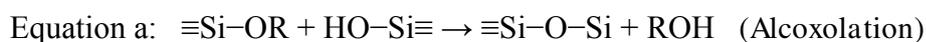
La première étape consiste en la formation de groupes silanols par l'hydrolyse des alcoxysilanes dans l'eau. L'hydrolyse consiste en une attaque nucléophile de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau sur l'atome de silice, puis à la libération de l'alcool correspondant comme le montre l'équation suivante :



La réaction d'hydrolyse est plus rapide et complète en présence d'un catalyseur comme les acides minéraux ou l'ammoniac.

Par ailleurs, le taux d'hydrolyse est affecté par la nature du précurseur silicique. Il diminue avec l'augmentation de l'encombrement stérique du précurseur silicique. Tout encombrement sur le groupe alcoxyle peut retarder l'étape de l'hydrolyse.

Le processus de polymérisation peut démarrer dès la formation des précurseurs hydrolysés. L'acide silicique formé durant l'hydrolyse subira une alcoxylation ou bien une oxolation qui consiste en une condensation avec une molécule d'alcoxysilane produisant des liaisons siloxanes ( $Si-O-Si$ ) et de l'alcool (équation a) et en une auto-condensation produisant de l'eau (eq b)..



Chaque étape du processus sol-gel dépend de différents facteurs tels que la température, le pH du milieu en tenant compte du point isoélectrique de la silice ( $pH=2$ ), la présence des catalyseurs tels que les fluorures et l'ammoniac souvent utilisés dans les systèmes sol-gel. Le taux de dissolution et de condensation augmentent légèrement avec le pH, tandis que le taux d'hydrolyse tend vers les valeurs minimales à pH neutre [122]. En augmentant le rapport  $H_2O/Si$ , la dissolution et le taux d'hydrolyse augmentent indépendamment de la valeur du pH du milieu.

Les réactions d'oxolation et d'alcoxolation conduisent à des espèces polysilicatées ayant des poids moléculaires élevés. Ces particules colloïdales sont nommées « sol ». Par suite ces polysilicates se lient ensemble pour donner des particules de plus en plus condensées nommées « gel ».

#### I.4.1.4- Mécanismes de formation

Deux processus principaux semblent être mis en œuvre dans la synthèse des silices mésoporeuses organisées, comme le montre la figure I.12.

1) Les molécules de tensioactifs s'agrègent pour former des micelles en raison de l'anisotropie dans la solution, et ensuite ces micelles se rassemblent sous forme de tiges appelées « rods micelles ». Les tiges se réunissent pour former des cristaux liquides hexagonaux. Lors de l'hydrolyse et de la condensation des espèces silicatées inorganiques autour des nano-tiges de tensioactifs, la silice mésoporeuse hexagonale sera formée et obtenue après élimination de l'agent tensioactif organique.

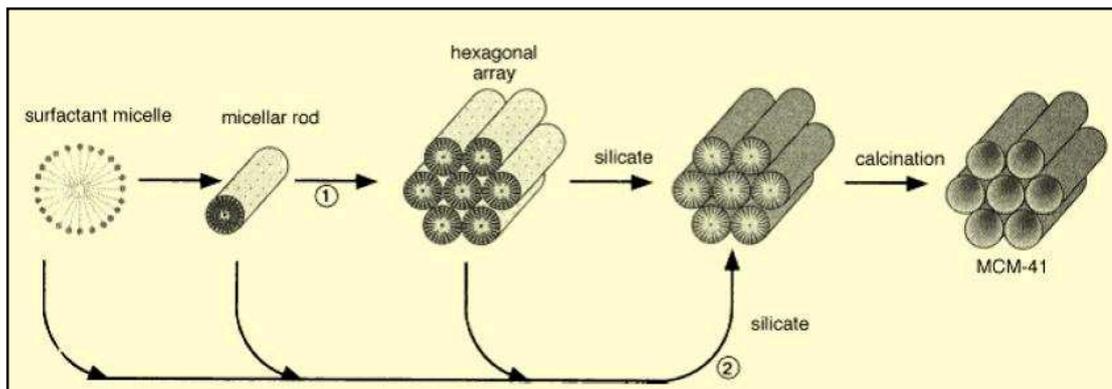


Figure I. 12- Mécanisme de synthèse de la silice mésoporeuse hexagonale [123]

(2) Les molécules de tensioactifs interagissent en premier avec les espèces de silicates inorganiques, formant des micelles inorganiques-organiques et s'agrègent ensuite en forme de tige de silice-tensioactif « silica-surfactant rods » par une interaction inorganique-organique.

L'assemblage ultérieur des « silica-surfactant rods » selon une mésostructure hexagonale se produit sous des conditions hydrothermales. Le mécanisme proposé se réfère à la formation de cristaux liquides de tensioactifs et peut donc être considéré comme un "liquid crystal template" mécanisme. Plusieurs mécanismes ont été proposés, le plus connu est celui présenté par Stucky et ses collègues qui ont développé un modèle de coopération décrivant la formation de matériaux à base de tensioactifs [123–125].

Trois types d'interactions sont impliqués dans ce processus de coopération: interactions inorganique-organique, interactions organique-organique et interactions inorganique-inorganique.

#### I.4.1.5- Interaction tensioactif – précurseur inorganique

Stucky et al. [123–125] ont proposé quatre voies de synthèse du type:  $S^+I^-$ ,  $S^-I^+$ ,  $S^+X^-I^+$ , et  $S^-X^+I^-$ , illustrées dans la figure I.13 où  $S^+$  est le tensioactif cationique,  $S^-$  le tensioactif anionique,  $I^+$  le précurseur inorganique cationique,  $I^-$  le précurseur inorganique anionique,  $X^+$  le contre ion cationique et  $X^-$  le contre ion anionique

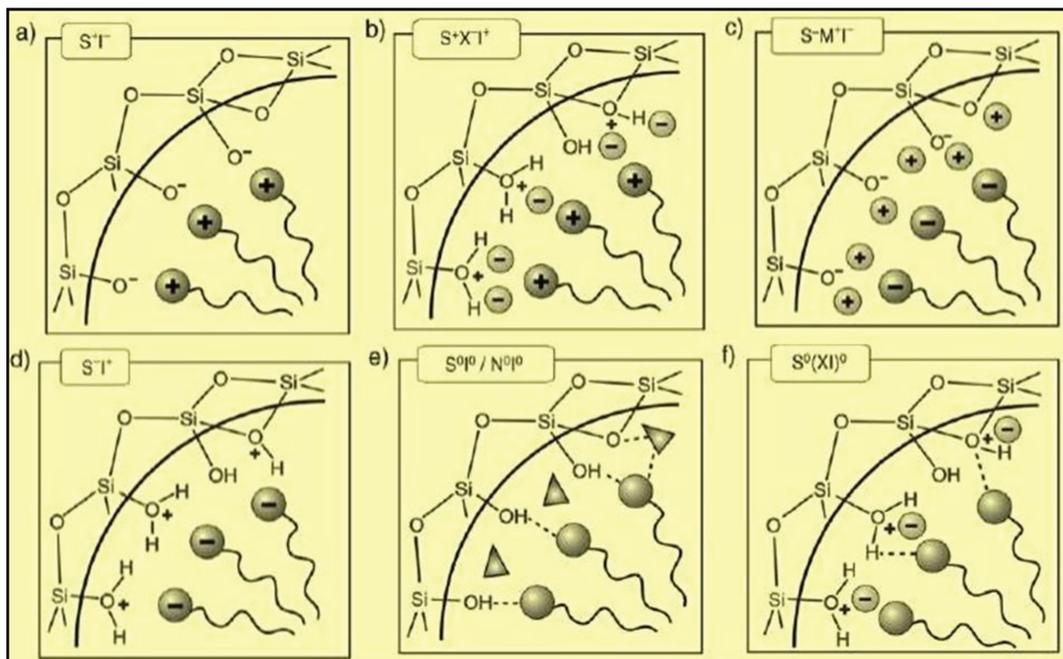


Figure I. 13- Interactions entre les têtes polaires des surfactants et les précurseurs siliciques durant la condensation: interaction électrostatique directe (a,d); interaction électrostatique indirecte (b,c); interaction neutre (e) et interaction mixte neutre-électrostatique (f)

En milieu basique, les silicates anioniques  $I^-$  réagissent avec des tensioactifs cationiques  $S^+$  par des forces électrostatiques de Coulomb ( $S^+I^-$ ). L'assemblage organique-inorganique de tensioactifs et de précurseurs inorganiques ayant la même charge est également possible, en présence de contre-ions. Par exemple, dans la synthèse des silicates mésoporeux par l'interaction  $S^+X^-I^+$ , les  $S^+$  et  $I^+$  sont les cations des tensioactifs et des précurseurs siliciques, et les  $X^-$  peuvent être des ions halogènes (Cl, Br et I) ou sulfate  $SO_4^{2-}$ .

En milieu fortement acide, l'interaction initiale  $S^+X^-I^+$  à travers des forces de Coulomb se transforme peu à peu en une interaction  $(IX)^- S^+$ . En milieu neutre, des interactions par liaisons hydrogène, nommé  $S^0I^0$  ou  $N^0I^0$  ont été proposées par Pinnavaia et al. [126] pour la

préparation de silicates mésoporeuses, où  $N^0$  est une amine neutre,  $S^0$  est un tensioactif non ionique et  $I^0$  un oligomère silicaté hydraté à partir de TEOS. Les oligomères de silicates sont chargés négativement en solution neutre. Les amines neutres ( $N^0$ ) et les tensioactifs non ioniques ( $S^0$ ) sont probablement partiellement protonés ou chargés.

#### **I.4.1.6- Silices mésoporeuses aux réseaux 2D et 3D**

Le support SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) présente un réseau hexagonal deux dimensions (2D). Sa structure bien régulière, ses murs épais, sa stabilité thermique et hydrothermique, son faible coût, et de sa synthèse simple et reproductible en ont fait un support de choix largement utilisé.

Néanmoins, les matériaux mésoporeux à réseau tridimensionnel (3D) ont été reportés comme potentiellement plus intéressants que les matériaux à structure hexagonale présentant de longs canaux unidimensionnels, pour des applications impliquant des phénomènes de diffusion ou l'immobilisation de grosses molécules [127]. Parmi les silices mésoporeuses 3D développées jusqu'ici, les KIT-6 possèdent une structure cubique de symétrie  $Ia3d$  et un système de pores cylindriques interpénétrants similaire à celui observé dans la structure MCM-48, mais avec de plus grands mésopores [128]. Les matériaux mésoporeux à grand diamètre des pores, dans la gamme de 2 à 30 nm, sont obtenus en utilisant des tensioactifs non ioniques copolymères, tels que le poly-oxyde d'éthylène –poly-oxyde de propylène– poly-oxyde d'éthylène (Pluronic, P123). La SBA-15 (2D)-hexagonale a été le premier matériau qui a été synthétisé avec le Pluronic P123. Dans la synthèse typique de la KIT-6 (3D) dans des conditions modérément acides, le Pluronic P123 et le n-butanol ont été utilisés comme agent structurant et co-tensioactif, respectivement.

Jusqu'à présent, les travaux sur la mise au point de la mésostructure et d'autres propriétés physiques de la KIT-6 sont limités [30], en grande partie parce que le processus de synthèse de la KIT-6 doit être strictement contrôlé pour garantir la formation de la mésostructure cubique  $Ia3d$  plutôt que la structure  $p6mm$  de la SBA-15 ou bien les mésophases mixtes de  $Ia3d$  et  $P6mm$ . Pour une quantité fixe de TEOS, l'augmentation de la quantité du butanol conduit à une transition de la mésophase  $P6mm$  à la mésophase  $Ia3d$  cubique et ensuite à une phase déformée par la suite. En outre, à des quantités fixes de butanol et de TEOS, une augmentation de la quantité d'acide conduit à une transition de la phase cubique à la phase hexagonale [129].

## **I.4.2- Matériaux catalytiques à base de polyoxométalates et silices mésoporeuses : préparation et caractérisation**

Diverses approches ont été proposées pour la préparation de matériaux à base de polyoxométalates et de support silicique [130]:

- (1) Les polyoxométalates peuvent être déposés par imprégnation. Dans ce cas l'interaction entre le POM et l'oxyde est faible et correspond seulement à une protonation de la surface.
- (2) Les polyoxométalates peuvent être greffés sur le support silicique. Dans ce cas, le support est d'abord modifié par ancrage par exemple de groupes amines par réaction avec du  $\text{NH}_2\text{RSi}(\text{OEt})_3$ . La réaction ultérieure avec l'hétéropolyacide conduit à la protonation des groupements amines ancrés sur le support et favorise la formation de polyoxométalates bien dispersés sur le support.
- (3) Les polyoxométalates peuvent être encapsulés dans la silice par synthèse directe lors de la préparation de la silice, qui s'effectue généralement par la méthode sol-gel.

Ces trois méthodes de préparations de matériaux à base de polyoxométalates et de silice sont détaillées dans la partie suivante.

### **I.4.2.1- Généralités sur les polyoxométalates**

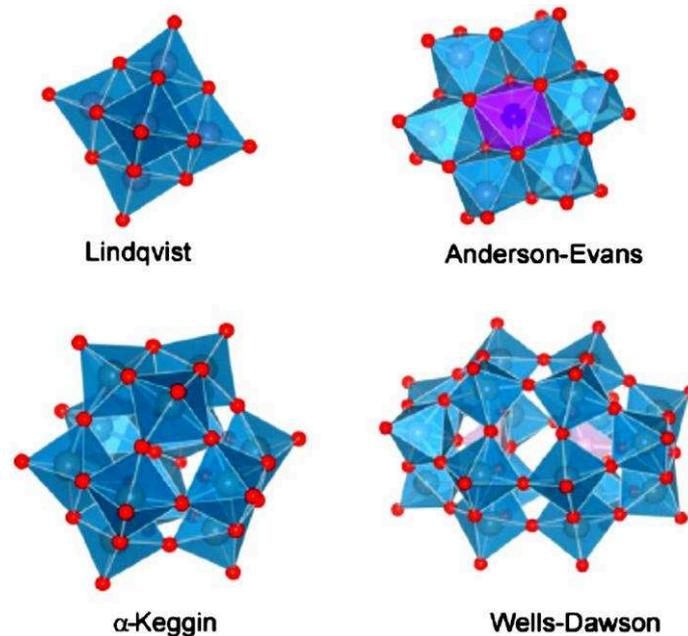
Les polyoxométalates (POM) sont connus depuis le début du XIXe siècle, le sel d'ammonium de l'acide phosphomolybdique  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , a été découvert par Berzelius en 1826. La première détermination de la structure de l'anion phosphotungstique  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  a été faite par Keggin en 1933 [130].

Depuis la fin des années 1970, les polyoxométalates sont largement utilisés en catalyse mais aussi en chimie analytique, biochimie / chimie médicinale, ou pour le développement de nouveaux matériaux optiques.

Les polyoxométalates peuvent être considérés comme des entités, généralement anioniques, formées par des espèces oxo des métaux de transition avec un ou plusieurs atomes d'oxygène pontants. Ces groupes contiennent au moins trois atomes métalliques, appartenant dans la plupart des cas aux groupes 5 ou 6 du tableau périodique, et qui sont généralement dans leur état d'oxydation le plus élevé.

Un grand nombre de structures ont été décrites, les plus répandues étant les structures Lindqvist  $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$ , Anderson  $[\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$ , Keggin  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ , et Dawson  $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$  (où X = hétéroatome, M = métal, n = charge globale du groupe) (Figure I.14). Les

polyoxométalates de type Keggin sont les plus largement utilisés en raison de leur stabilité, disponibilité commerciale et de leurs propriétés chimiques intéressantes [56].



**Figure I. 14- Différents types de structure de polyoxométalates. Mo ou W (V, Nb, Ta) = polyèdres bleus, hétéroatomes = polyèdres violets, O = boules rouges [130]**

Comme les HPA ont une surface spécifique faible ( $<10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [131], leur dispersion sur un support approprié est très importante pour des applications en catalyse hétérogène. Les silices constituent d'excellents supports pour la dispersion des hétéropolyacides [115].

#### **I.4.2.2- Introduction du POM par imprégnation**

L'imprégnation est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la préparation de catalyseurs à base de polyoxométalates. Certains exemples représentatifs de l'imprégnation des POM sur des silices mésoporeuses sont donnés ci-dessous.

Varsha et al. [132] ont supporté l'acide 12-tungstophosphorique  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (noté HPW) a été supporté sur une silice de type SBA-15 avec des teneurs en HPW comprises entre 9 et 28,5%. Les catalyseurs synthétisés (HPW/SBA) ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques. La figure I.15 montre les courbes ATD-TG de l'HPW massique, de la SBA, et du HPW supporté sur la SBA (HPW/SBA). La courbe ATD de l'HPW non supporté présente un pic endothermique à  $485^\circ\text{C}$  qui correspond à la décomposition de la structure de Keggin en oxyde de tungstène. Pour le HPW supporté, la figure I.15 montre une deuxième perte de masse graduelle entre  $250$  et  $500^\circ\text{C}$  qui illustre la difficulté à éliminer l'eau de

cristallisation de la structure Keggin. Cette difficulté est reliée à la localisation des HPW dans les canaux de la SBA. De plus, l'absence du pic endothermique à 485°C indique la stabilité du HPW supporté sur la SBA-15 à des températures supérieures à 550°C.

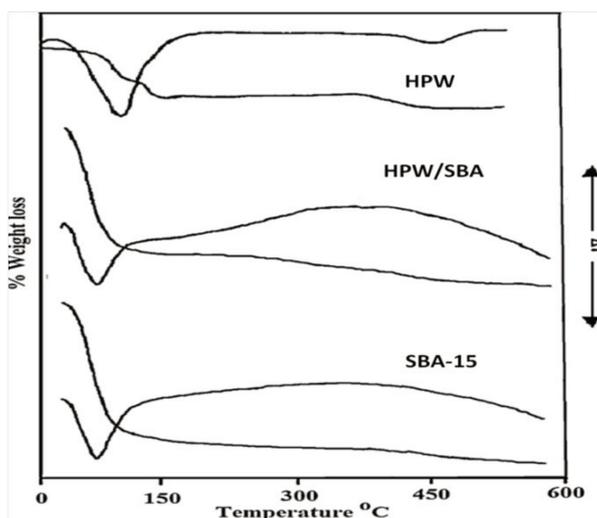


Figure I. 15- Courbes ATD-ATG pour: HPW pure, SBA-15 et HPW/SBA-15

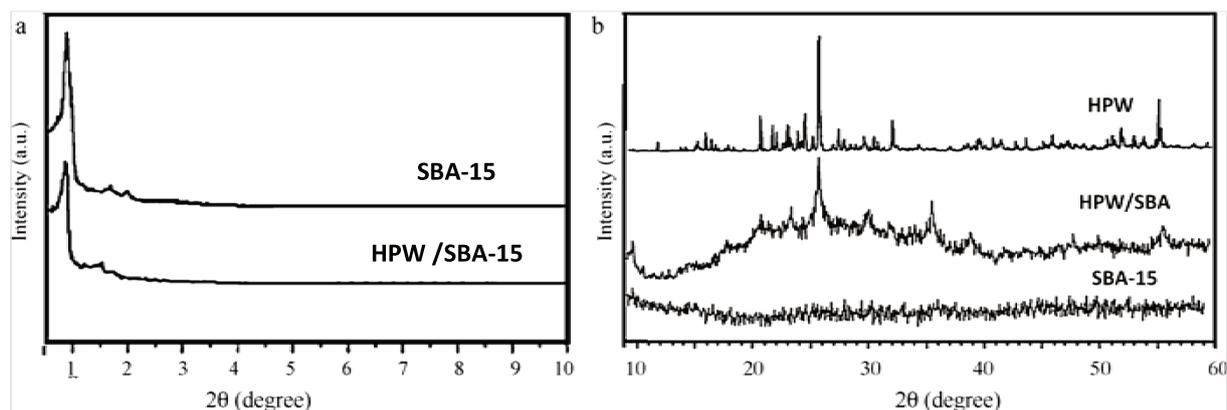
Les analyses texturales ont montré qu'en augmentant le teneur en HPW, les surfaces spécifiques, les volumes poreux et les diamètres des pores des catalyseurs ont diminué par rapport à ceux du support. La surface spécifique du support SBA et les diamètres des pores ont diminué de 834 m<sup>2</sup>/g et 68 Å jusqu'à 714 m<sup>2</sup>/g et 62 Å respectivement après l'imprégnation de HPW (23%). Ce phénomène s'explique par une pénétration et un bouchage partiel des mésopores de la SBA.

De plus, dans cette même étude, les auteurs ont montré par une étude RMN <sup>31</sup>P que la structure de Keggin supporté sur la SBA a été maintenue car la valeur du déplacement chimique du phosphore dans le HPW/SBA (-15,06 ppm) n'a pas beaucoup évolué comparée à celle relevée pour le HPW massique (-15,626 ppm). Ceci montre que l'environnement chimique autour de l'atome du phosphore de la structure de Keggin pour le catalyseur n'a pas changé et donc que la structure du HPW est préservée après son imprégnation sur la silice.

Varsha et al. [132] ont également étudié la dispersion des HPW dans la SBA-15 par les techniques DRX, SEM et TEM. Les résultats de diffraction de rayons X aux bas angles relatifs à l'organisation de la structure poreuse de la SBA ont montré trois pics à 0,89°, 1,50° et 1,72° correspondants aux plans (100), (110) et (200) respectivement, en accord avec une structure mésoporeuse hexagonale (figure I.16). La comparaison entre le diffractogramme du support et celui du HPW/SBA a montré que ces trois pics étaient toujours présents mais avec une diminution au niveau des intensités des pics correspondants aux plans (110) et (200), ce

qui montre la conservation de la structure mésoporeuse organisée de la SBA après imprégnation du HPW. Les DRX aux grands angles du HPW/SBA ont montré la présence de très petits pics de diffraction caractéristiques de la structure cristalline du HPW.

Les catalyseurs étudiés ont présenté une grande activité dans la réaction d'estérification de l'acide oléique en présence du méthanol.



**Figure I. 16- DRX aux bas angles : SBA-15 et HPW/SBA-15(a) ; DRX aux grands angles pour HPW, SBA-15 et HPW/SBA-15 (b)**

Chan et al. 2013 [133] ont étudié l'activité catalytique de l'acide 12-tungstophosphorique HPW supporté sur une silice de type MCM-41(HPW/MCM-41) pour l'oxydation du benzaldéhyde en présence du peroxyde d'hydrogène. Les résultats de caractérisation ont indiqué que les matériaux ont conservé leur structure mésoporeuse après imprégnation du HPW et que l'acide tungstophosphorique a été très bien dispersé sur la MCM 41 à des teneurs en HPW inférieures à 35 %. Le support MCM-41 présente des valeurs de surface spécifique et de volume poreux importantes ( $S_{BET} = 1074 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $v_p = 0,669 \text{ m}^3/\text{g}$ ). Ces valeurs diminuent avec l'augmentation de la teneur du HPW supporté, à 45% en HPW, la surface spécifique et le volume poreux total diminuent à  $392 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $0,269 \text{ m}^3/\text{g}$ .

Baronetti et al. [134] ont étudié l'alkylation de l'isobutane avec des oléfines en utilisant des catalyseurs à base d'hétéropolyacides de type Dawson supportés sur de la silice ( $\text{WD}/\text{SiO}_2$ ) par imprégnation humide. Les teneurs en acide supporté varient entre 9 et 28%. Les catalyseurs ont été traités à différentes températures de calcination entre 300 et 500 °C. Pour les catalyseurs calcinés sous air à une température de 300 °C, les spectres RMN du  $^{31}\text{P}$  montrent la présence d'un signal vers -12,7 ppm ce qui indique que l'acide est maintenu sur le support après calcination à 300°C. A des températures de calcination plus élevées (400 °C), deux signaux, le premier à -12,7 ppm et le second d'intensité plus faible à -14,9 ppm, indiquent la présence d'au moins deux espèces à base de phosphore. Quand la température de

calcination augmente encore jusqu'à 500 °C, l'intensité du pic à -14,9 ppm augmente aussi remarquablement tandis que celle du pic à -12,7 ppm diminue. Le signal à -14,9 ppm correspondrait aux espèces de type  $(\text{SiOH}_2)^+(\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^-$  pour lesquelles l'HPA de structure de Keggin est en forte interaction avec les groupements silanols présents sur la surface de la silice.

Benadji et al. [135] ont préparé une série d'hétéropolyacides  $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$  supportés sur une silice mesoporeuse hexagonale (V/HMS) par la méthode d'imprégnation à sec. Les  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ,  $\text{H}_4[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]$ ,  $\text{H}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$  et  $\text{H}_6[\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]$  ont été nommés V0, V1, V2 and V3, respectivement. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote de la silice HMS et des catalyseurs HPW/HMS sont toutes de type IV avec une boucle d'hystérèse typique des solides mésoporeux. Les analyses FT-IR, spectroscopies Raman et DRX ont montré que la structure de Keggin des hétéropolyacides est bien préservée après son imprégnation sur la HMS. La stabilité thermique des V/HMS a été examinée par analyse ATD. Pour les catalyseurs de type V2/HMS de teneur en hétéropolyacide supérieure à 30%, les résultats ont montré que le pic exothermique a été observé à une température voisine de 560 °C plus élevée que celle du V2 massique (418 °C). Ces résultats indiquent que le support HMS stabilise les hétéropolyacides même avec des teneurs supérieures à 30%. L'absence de pic exothermique pour les teneurs inférieures à 30% est attribuée à la faible teneur d'acide présent ou à la grande stabilité du système HPW/HMS. Les auteurs ont relié cette stabilité à la formation des espèces de surface  $(\equiv\text{SiOH}^+)_2(\text{H}_{2+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}^-)$  qui sont finement dispersées et plus stables que dans le cas d'acide libre.

#### **I.4.2.3- Introduction du POM par incorporation directe**

Plusieurs études ont été réalisées pour étudier l'incorporation des HPW dans la silice mésoporeuse et l'activité catalytique des catalyseurs obtenus [115,136–139].

Dufaud et al., [140] ont rapporté un procédé de synthèse de matériaux hybrides mésoporeux modifiés avec des hétéropolyacides (HPW) de types de Keggin. Les matériaux ont été synthétisés par un procédé « one pot » à l'aide d'un mélange d'agents structurants (le bromure de cetyltriméthylammonium CTAB et le Pluronic P123). La clef pour obtenir des matériaux stables contenant des HPW était l'étape de calcination et les étapes séquentielles d'extraction. Les auteurs mentionnent une préhydrolyse du précurseur silicique pendant 45 minutes avant l'ajout du HPW et indiquent que l'addition de petites quantités de CTAB dans une synthèse basée sur le Pluronic 123 améliore l'inclusion des HPA sans conduire à la précipitation et sans perturber l'ordre des micelles. La méthode d'élimination des agents structurants a été étudiée.

En effet, l'élimination des agents structurants par extraction avec du méthanol en soxhlet a conduit à la perte du HPW. L'élimination par calcination a permis de conserver la teneur en HPW mais elle a contribué à une destruction de la structure du HPW confirmé par RMN MAS  $^{31}\text{P}$  par l'apparition d'un pic large entre 10 et -30 ppm entourant le pic fin du HPW à -15 ppm. L'extraction pour le catalyseur après calcination conduit à la reformulation du HPW avec des faibles pertes en tungstène (17.3% pour le catalyseur calciné extrait et 23.6% pour le catalyseur calciné). Le rapport molaire Pluronic / CTAB optimal était de 1:0,8. En effet, en l'absence de CTAB, les spectres RMN MAS  $^{31}\text{P}$  de l'unité de Keggin pour le catalyseur calciné extrait présentent un pic central à -15,3 ppm, relatif à l'hétéropolyanion, entouré par une bande de résonance très large et intense, alors que dans le cas d'une forte concentration en CTAB, aucun pic central n'a été observé pour le catalyseur calciné extrait ce qui montre que l'unité de Keggin n'a pas été entièrement restaurée après extraction.

Popa et al. [141] ont décrit un procédé d'incorporation directe des hétéropolyacides de type Keggin dans une silice mésoporeuse ordonnée par utilisation d'un mélange de tensioactifs cationiques et non ioniques, tels que le bromure de cetyltriméthylammonium (C16TMABr), le Triton (TX-100) ou le Tween 100. Les résultats ont montré qu'après imprégnation ou incorporation, les anions d'hétéropolyacides de Keggin ont conservé leur structure sur la surface de la silice mésoporeuse. Les auteurs notent aussi une augmentation du volume des pores et de la surface spécifique, ce qui rend les composites silice-hétéropolyacide appropriés à la catalyse hétérogène. Les catalyseurs synthétisés sont thermiquement plus stables que les acides non supportés, en raison de l'interaction forte entre l'anion et le support.

Toufaily et al. [115] ont étudié l'incorporation directe de type Keggin  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  dans la silice mesoporeuse organisée MSU en se basant sur l'association de deux agents tensioactifs: un agent non ionique le P123( $\text{S}^0$ ) et le Triton X-100, et un tensioactif ionique ( $\text{S}^+$ ), le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB). Les effets de plusieurs paramètres de synthèse sur la structure du solide mésoporeux ont été examinés (pH du mélange, teneur en POM, rapport molaire  $\text{S}^0/\text{S}^+$ ). Des traitements d'extraction avec du méthanol effectués sur les matériaux incorporés et imprégnés ont montré que le  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  était toujours maintenu dans le solide préparé par synthèse directe alors qu'un lessivage complet a été noté dans le cas du solide imprégné. D'autres indications concernant l'emplacement des entités POM dans le solide hybride ont été obtenues à partir d'études  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR conduisant à une estimation de la mobilité des entités du HPW (par la mesure des temps de relaxation spin-réseau,  $T_1$ ).

Les échantillons préparés par incorporation directe ont présenté des temps de relaxation 30 fois supérieurs à celui de l'espèce préparée par imprégnation ce qui suggère une plus faible mobilité des unités de HPW et indique qu'ils sont probablement situés dans les parois. Par contre, des résultats contradictoires ont été obtenus dans l'étude de T. Blasco et al., [142] qui ont attribué les faibles valeurs du temps de relaxation à des HPW bien dispersées à faibles teneurs et liés à la silice. Ils ont attribué les grandes valeurs du  $T_1$  à la présence d'agrégats de HPW en faible interaction avec le support.

#### **I.4.2.4- Introduction du POM par greffage**

Un exemple du greffage du HPW sur la silice est celui de Guangqin Luo et al. [110] qui ont préparé des catalyseurs à base d'acide phosphotungstique immobilisé sur une silice mésoporeuse de type MCM-4 fonctionnalisée par des groupements amines ( $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ ). Trois teneurs de HPW ont été introduites : 10, 20 et 30% en HPW. Les DRX aux bas angles ont montré que les catalyseurs présentent un pic de diffraction (100) à  $2\theta$  égal à  $2^\circ$  correspondant à la structure mésoporeuse ordonnée. Les catalyseurs ont donc conservé leurs structures après l'immobilisation d'HPW aux trois teneurs. Pour tous les catalyseurs, les DRX aux grands angles n'ont montré que le pic à  $2\theta$  égal à  $23^\circ$  correspondant à la silice amorphe ce qui montre que le HPW est toujours bien dispersé à la surface de la silice MCM-41. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des catalyseurs sont de type IV. Pourtant, pour toutes les teneurs en HPW, les catalyseurs HPW- $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$  ont présenté des isothermes différents de ceux de la MCM-41 et  $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ . Cette différence a été expliquée par le blockage des pores de la MCM-41 par les entités HPW. Les analyses texturales ont montré une diminution de 24% de la surface spécifique de la MCM-41 après sa fonctionnalisation avec les groupes amines qui a évolué de 836 à 636  $\text{m}^2/\text{g}$ . Le volume poreux de la MCM-41 a également évolué de 0,72 à 0,47  $\text{cm}^3/\text{g}$ , et le diamètre des pores est demeuré constant de l'ordre de 3,9 nm. Après l'immobilisation du HPW, la surface spécifique et le volume poreux du  $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$  diminuent davantage avec l'augmentation de la teneur jusqu'à 407  $\text{m}^2/\text{g}$  et 0,32  $\text{cm}^3/\text{g}$  pour 30% en HPW. Les auteurs ont confirmé aussi par la microscopie électronique à transmission (MET) que la MCM-41 a conservé sa structure mésoporeuse hexagonale ordonnée après sa fonctionnalisation et l'immobilisation des HPW à différentes teneurs. Dans cette étude, le HPW a été immobilisé avec succès à la surface de la MCM-41 fonctionnalisés par des groupes amines et les performances des catalyseurs ainsi préparé ont été évaluées dans la réaction d'ODS du DBT.

Xuemin et al. [112] ont également préparé des catalyseurs à base d'acide phosphotungstique (HPW) et d'acide phosphomolybdique (HPMo) immobilisés sur une silice SBA-15 modifiée par des groupes amines. Les catalyseurs préparés ont des teneurs de 20% en HPW et HPMo. Les résultats de DRX aux bas angles montrent que les conservent la structure mésoporeuse hexagonale de la SBA-15. L'absence des pics caractéristiques du HPW and HPMo aux grands angles indiquent que les entités HPW et HPMo sont dispersés à la surface du support. La microscopie électronique en transmission (TEM) a montré une distribution hexagonale des pores pour tous les catalyseurs confirmant que l'introduction des HPA n'a pas endommagé la structure mésoporeuse hexagonale de la SBA-15. Les analyses des propriétés texturales ont montré qu'après l'introduction de l'HPA la surface spécifique et le volume poreux du support NH<sub>2</sub>-SBA (540 m<sup>2</sup>/g, 0,85 cm<sup>3</sup>/g) ont diminué d'environ 40% pour la surface et 46 % pour le volume. Le diamètre des pores a faiblement bougé en restant aux alentours de 7,4 nm. Ces observations ont été expliquées par la localisation de la plupart des entités de HPA dans les pores ce qui contribue au blocage partiel des mésopores unidimensionnel de la SBA-15. Les catalyseurs préparés ont montré de bonnes performances catalytiques dans la réaction d'ODS du BT, DBT, et du 4,6-DMDBT.

#### **I.4.2.5- Comparaison entre les performances des catalyseurs incorporés et imprégnés dans la réaction d'ODS**

Comme déjà vu dans la partie I.2.2.4 (catalyse hétérogène), différents types de catalyseurs d'oxydésulfuration sont présentés dans la littérature. L'ensemble des catalyseurs reportés présente généralement de bonnes performances catalytiques en ODS indépendamment de la nature et la voie de préparation choisie. Cependant, le type de charges à oxyder et les conditions de réactions varient beaucoup d'une étude à l'autre et il est alors difficile de comparer les performances de catalyseurs afin par exemple de mettre en avant une méthode de préparation plutôt qu'une autre. Quelques études se sont néanmoins attachées à comparer les performances des catalyseurs préparés par imprégnation et incorporation.

Ainsi, Baoshan Li et al. [70] ont mis en évidence les avantages de la méthode d'incorporation par rapport à la méthode d'imprégnation. Dans cette étude, pour une teneur de 5% en HPW, le solide incorporé a présenté un taux d'oxydation du DBT de 98,2% à comparer à 70,7% qui est celui du solide imprégné. Les auteurs expliquent les meilleures performances par de meilleures propriétés texturales des catalyseurs obtenus par synthèse directe, notamment une plus grande surface spécifique permettant une meilleure dispersion du HPW. De plus, comme

déjà mentionné par d'autres travaux [137,139], les catalyseurs incorporés présentent une meilleure stabilité de la phase active incorporée.

L'étude de Tang et al., [78] fait également apparaître les avantages de la méthode d'incorporation au niveau de la durée de vie du catalyseur pour l'ODS du DBT. Ainsi, les catalyseurs à base de silices de type TUD-1 incorporées par le HPW présentaient un faible leaching des espèces HPW autour de 3,2% en poids conduisant à une faible diminution (2%) du taux de désulfuration après trois cycles de catalyse. L'incorporation assure une forte liaison entre les entités de HPW et la silice empêchant la perte d'espèce active en solution.

Jian et al, [90] ont montré que le catalyseur incorporé préparé par la méthode sol-gel nommé  $\text{Mo}_{0,1}\text{Si}$  dont la teneur en  $\text{MoO}_3$  est de 19,4% (0.1 rapport molaire de Mo/Si) a présenté une activité en ODS du DBT plus importante que le catalyseur  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  préparé par imprégnation à teneur en molybdène identique. La conversion du DBT sur le catalyseur  $\text{Mo}_{0,1}\text{Si}$  atteint 91% et est constante pendant 8 h de test dans un réacteur à lit fixe, tandis que pendant le même temps, la conversion du DBT sur le catalyseur imprégné  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  diminue de 86% à 62%.. La surface spécifique du  $\text{Mo}_{0,1}\text{Si}$  ( $141 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est bien inférieure à celle du  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  ( $345 \text{ m}^2/\text{g}$ ) montrant que la surface spécifique n'est pas le paramètre clé. Après test, le catalyseur imprégné  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  a montré une perte en molybdène de l'ordre de 60,5% contre une perte de 31,9% pour le catalyseur  $\text{Mo}_{0,1}\text{Si}$ , la différence étant expliquée par les interactions faibles entre phase active et support pour le catalyseur imprégné. Les différentes interactions générées par la méthode de préparation sont à l'origine selon les auteurs des différents comportements catalytiques.

## **I.5- Conclusion et introduction du sujet de thèse**

L'oxydésulfuration est un procédé alternatif au procédé d'hydrodésulfuration classiquement utilisé en raffinerie pour enlever le soufre des coupes pétrolières afin de produire des carburants qui répondent aux normes environnementales. L'ODS peut se substituer à l'HDS ou en être complémentaire car les molécules soufrées réfractaires à l'HDS comme 4,6 diméthylthiophènes, sont souvent reportées comme plus réactives en ODS. Le procédé d'ODS conduit en présence d'un oxydant à la formation de sulfones qui sont ensuite éliminées de la charge par extraction, il offre l'avantage d'utiliser des conditions opératoires douces (pression atmosphérique et température inférieure à  $100^\circ\text{C}$ ) en absence d'hydrogène

coûteux. À l'heure actuelle, l'ODS est donc considéré comme une approche prometteuse pour produire du diesel à très faible teneur en soufre.

De nombreux catalyseurs ont été testés en ODS en phase homogène et hétérogène. En catalyse hétérogène, les catalyseurs solides sont souvent à base d'oxydes de métaux de transition dispersés, les supports étant très variables, de type alumine, silice, oxyde de titane, hydrotalcites, nanotubes de carbone... Néanmoins, l'étude bibliographique fait ressortir le potentiel des supports de type mésoporeux, développant des propriétés texturales intéressantes avec de grandes surfaces spécifiques et des tailles de pores importantes permettant une bonne diffusion notamment en phase liquide pour l'ODS. En particulier, pour les silices mésoporeuses, les protocoles de préparation sont maintenant bien connus et semblent maîtrisés. Pour la phase active, le molybdène et le tungstène peuvent être introduits par le biais d'hétéropolyacides (HPA) de type Keggin, qui sont imprégnés classiquement sur le support ou incorporés directement à la silice mésoporeuse lors de sa synthèse par voie sol-gel. L'intérêt majeur de l'introduction de l'HPA par incorporation directe dans le support est de renforcer son interaction avec le support. L'interaction plus forte permet alors de s'affranchir du phénomène de leaching de l'espèce active lors de la réaction et augmente en conséquence la durée de vie du catalyseur. Certains auteurs évoquent des propriétés texturales plus favorables par la méthode d'incorporation.

Même si la plus grande partie de la littérature portant sur l'ODS s'intéresse à des solutions modèles à base d'une molécule sulfure donnée (DBT ou alkyl-DBT), les conditions de tests peuvent être très variables (choix de l'oxydant, rapport O/S, teneur en soufre, temps de réaction...) rendant difficiles la comparaison des performances catalytiques. Seuls quelques travaux confrontent dans la même étude les performances des catalyseurs selon leur mode de préparation.

L'objectif de ce travail de thèse est de préparer des catalyseurs d'oxydésulfuration performants à base de tungstène et de silice mésoporeuse. Les catalyseurs seront préparés à partir de l'hétéropolyacide  $H_3PW_{12}O_{40}$  qui sera imprégné ou incorporé à différentes teneurs dans des silices mésostructurées avec diverses organisations poreuses.

Les catalyseurs seront testés en ODS de charges modèles simples (à base d'une seule molécule sulfure, le DBT) ou contenant un mélange de molécules sulfures afin de mettre en évidence d'éventuels effets de compétition.

Nos différents solides seront également évalués en ODS de milieux plus complexes, de type gazoles, pour lesquels la teneur en soufre pourra atteindre 2000 ppm ce qui n'est généralement pas étudié dans la littérature. Un travail important d'analyse des espèces sulfures et sulfones permettra de suivre l'évolution des charges lors de la réaction d'ODS en fonction du temps. Une telle étude, rarement réalisée dans la littérature, met en évidence l'originalité de notre travail.

## Références bibliographiques

- [1] A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana, Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production, *Catal. Today*. 153 (2010) 1–68.
- [2] M. Zhang, W. Zhu, H. Li, S. Xun, W. Ding, J. Liu, et al., One-pot synthesis, characterization and desulfurization of functional mesoporous W-MCM-41 from POM-based ionic liquids, *Chem. Eng. J.* 243 (2014) 386–393.
- [3] D. A Stark, N. Dame, *Petroleum Processing*, 1998.
- [4] I. Vergov, I. Shishkova, Catalyst advances promote production of near zero sulphur diesel, 51 (2009) 136–139.
- [5] T. Fujikawa, Development of new como hds catalyst for ultra-low sulfur diesel fuel production, *J. Japan Pet. Inst.* 50 (2007) 249–261.
- [6] A. Spojakina, E. Krалеva, K. Jiratova, L. Petrov, TiO<sub>2</sub>-supported iron-molybdenum hydrodesulfurization catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 288 (2005) 10–17.
- [7] J. Mazurelle, C. Lamonier, C. Lancelot, E. Payen, C. Pichon, D. Guillaume, Use of the cobalt salt of the heteropolyanion [Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>38</sub>H<sub>4</sub>]<sup>6-</sup> for the preparation of CoMo HDS catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>, *Catal. Today*. 130 (2008) 41–49.
- [8] G.M. Esquivel, J. Ramirez, A. Gutierrez-Alejandre, HDS of 4,6-DMDBT over NiW/Al-SBA15 catalysts, *Catal. Today*. 148 (2010) 36–41.
- [9] F.J. Méndez, A. Llanos, M. Echeverría, R. Jáuregui, Y. Villasana, Y. Díaz, et al., Mesoporous catalysts based on Keggin-type heteropolyacids supported on MCM-41 and their application in thiophene hydrodesulfurization, *Fuel*. 110 (2013) 249–258.
- [10] L. Lizama, T. Klimova, Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15, *Appl. Catal. B Environ.* 82 (2008) 139–150.
- [11] R. Palcheva, A. Spojakina, L. Dimitrov, K. Jiratova, 12-Tungstophosphoric heteropolyacid supported on modified SBA-15 as catalyst in HDS of thiophene, *Microporous Mesoporous Mater.* 122 (2009) 128–134.
- [12] R. Huirache-Acuna, B. Pawelec, E. Rivera-Munoz, R. Nava, J. Espino, J.L.G. Fierro, Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates, *Appl. Catal. B Environ.* 92 (2009) 168–184.
- [13] Y. Wang, C. Lancelot, C. Lamonier, F. Richard, K. Leng, Y. Sun, et al., Hierarchization of Mordenite as NiW Sulfide Catalysts Support: Towards Efficient Hydrodesulfurization, *ChemCatChem.* (2015) 3936–3944.
- [14] Z. Zhao, H. Wu, A. Duan, T. Li, R. Prins, X. Zhou, Synthesis of NiMo hydrodesulfurization catalyst supported on a composite of nano-sized ZSM-5 zeolite enwrapped with mesoporous KIT-6 material and its high isomerization selectivity, *J. Catal.* 317 (2014) 303–317.
- [15] P. Blanchard, E. Payen, P. Baranek, C. Lancelot, M. Rebeilleau, C. Dupuy, et al., Genesis of new gas oil HDS catalysts: Study of their liquid phase sulfidation, 130 (2008) 32–40.
- [16] T. Boita, M. Moreau, F. Richard, G. Pérot, Transformation of thiophenic compounds over acidic zeolites, *Appl. Catal. A Gen.* 305 (2006) 90–101.
- [17] B. Dupuy, S. Laforge, C. Bachmann, P. Magnoux, F. Richard, Desulfurization of

- model FCC feedstocks by alkylation: Transformation of thiophenic compounds in presence of 2-methyl-1-pentene over acidic zeolites, *J. Mol. Catal. A Chem.* 363-364 (2012) 273–282.
- [18] M. Philippe, F. Richard, D. Hudebine, S. Brunet, Transformation of dibenzothiophenes model molecules over CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the presence of oxygenated compounds, *Appl. Catal. B Environ.* 132-133 (2013) 493–498.
- [19] F. Richard, S. Célrier, M. Vilette, J.D. Comparot, V. Montouillout, Alkylation of thiophenic compounds over heteropoly acid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> supported on MgF<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B Environ.* 152-153 (2014) 241–249.
- [20] T. Isoda, S. Nagao, X. Ma, Y. Korai, I. Mochida, Hydrodesulfurization Pathway of 4, 6-Dimethyldibenzothiophene through Isomerization over Y-Zeolite Containing CoMo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst, (1996) 1078–1082.
- [21] C. Lopez García, M. Becchi, M.F. Grenier-Loustalot, O. Paise, R. Szymanski, Analysis of Aromatic Sulfur Compounds in Gas Oils Using GC with Sulfur Chemiluminescence Detection and High-Resolution MS, *Anal. Chem.* 74 (2002) 3849-3857.
- [22] T. Kabe, A. Ishihara, Q. Zhang, Deep desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene, *Appl. Catal. A, Gen.* 97 (1993) 1–9.
- [23] P. Michaud, J.. Lemberon, G. Pérot, Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 169 (1998) 343–353.
- [24] F. Bataille, J.-L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, et al., Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism, *J. Catal.* 191 (2000) 409–422.
- [25] M.J. Girgis, B.C. Gates, Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2021–2058.
- [26] B.C. Gates, H. Topsøe, Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene, *Polyhedron.* 16 (1997) 3213–3217.
- [27] K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe, Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel, *Appl. Catal. A Gen.* 189 (1999) 205–215.
- [28] M.V. Landau, Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils, *Catal. Today.* 36 (1997) 393–429.
- [29] A. Fallah Shojaei., M.A. Rezvani, M.H. Loghmani, Comparative study on oxidation desulphurization of actual gas oil and model sulfur compounds with hydrogen peroxide promoted by formic acid: Synthesis and characterization of vanadium containing polyoxometalate supported on anatase crushed nanoleaf, *Fuel Process. Technol.* 118 (2014) 1–6.
- [30] Z. Ismagilov, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, A. Bourane, F.M. Al-Shahrani, et al., Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels, *Catal. Rev.* 53 (2011) 199–255.
- [31] J. M. Campos-Martin, M. c. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, J. I. g. Fierro, Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 879–890.
- [32] W. Nazwanie, W. Abdullah, R. Ali, W.A. Wan, A. Bakar, ARTICLE IN PRESS In

- depth investigation of Fe/MoO<sub>3</sub>-PO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in oxidative desulfurization of Malaysian diesel with TBHP-DMF system, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 15 (2015) 51–1.
- [33] P. De Filippis, M. Scarsella, Oxidative Desulfurization: Oxidation Reactivity of Sulfur Compounds in Different Organic Matrixes, *Energy and Fuels*. 17 (2003) 1452–1455.
- [34] M.F. Ali, A. Al-Malki, B. El-Ali, G. Martinie, M.N. Siddiqui, Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques, *Fuel*. 85 (2006) 1354–1363.
- [35] Y. Shiraishi, K. Tachibana, T. Hirai, I. Komasa, Desulfurization and denitrogenation process for light oils based on chemical oxidation followed by liquid–liquid extraction, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4362–4375.
- [36] F. Al-Shahrani, T. Xiao, S. a. Llewellyn, S. Barri, Z. Jiang, H. Shi, et al., Desulfurization of diesel via the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 73 (2007) 311–316.
- [37] J.L. García-Gutiérrez, G. a. Fuentes, M.E. Hernández-Terán, F. Murrieta, J. Navarrete, F. Jiménez-Cruz, Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Appl. Catal. A Gen.* 305 (2006) 15–20.
- [38] H. Zheng, Z. Sun, X. Chen, Q. Zhao, X. Wang, Z. Jiang, A micro reaction-controlled phase-transfer catalyst for oxidative desulfurization based on polyoxometalate modified silica, *Appl. Catal. A Gen.* 467 (2013) 26–32.
- [39] J.T. Sampanthar, H. Xiao, J. Dou, T.Y. Nah, X. Rong, W.P. Kwan, A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel, *Appl. Catal. B Environ.* 63 (2006) 85–93.
- [40] D. Wang, W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe, Oxidative desulfurization of fuel oil Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide, *Appl. Catal. A Gen.* 253 (2003) 91–99.
- [41] M.A. Rezvani, A.F. Shojaie, M.H. Loghmani, Synthesis and characterization of novel nanocomposite, anatase sandwich type polyoxometalate, as a reusable and green nano catalyst in oxidation desulfurization of simulated gas oil, *Catal. Commun.* 25 (2012) 36–40.
- [42] Y. Chen, S. Zhao, Y.-F. Song, An efficient heterogeneous catalyst based on highly dispersed Na<sub>7</sub>H<sub>2</sub>LaW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>·32H<sub>2</sub>O nanoparticles on mesoporous silica for deep desulfurization, *Appl. Catal. A Gen.* 466 (2013) 307–314.
- [43] X. Hu, Y. Lu, F. Dai, C. Liu, Y. Liu, Host- guest synthesis and encapsulation of phosphotungstic acid in MIL-101 via "bottle around ship": An effective catalyst for oxidative desulfurization, *Microporous Mesoporous Mater.* 170 (2013) 36–44
- [44] J. Zhang, A. Wang, Y. Wang, H. Wang, J. Gui, Heterogeneous oxidative desulfurization of diesel oil by hydrogen peroxide: Catalysis of an amphipathic hybrid material supported on SiO<sub>2</sub>, *Chem. Eng. J.* 245 (2014) 65–70.
- [45] S. Xun, W. Zhu, F. Zhu, Y. Chang, D. Zheng, Y. Qin, et al., Design and synthesis of W-containing mesoporous material with excellent catalytic activity for the oxidation of 4,6-DMDBT in fuels, *Chem. Eng. J.* 280 (2015) 256–264.
- [46] M. Li, M. Zhang, A. Wei, W. Zhu, S. Xun, Y. Li, et al., Facile synthesis of amphiphilic

- polyoxometalate-based ionic liquid supported silica induced efficient performance in oxidative desulfurization, *J. Mol. Catal. A Chem.* 406 (2015) 23–30.
- [47] L.P. Rivoira, V. a. Vallés, B.C. Ledesma, M. V. Ponte, M.L. Martínez, O. a. Anunziata, et al., Sulfur elimination by oxidative desulfurization with titanium-modified SBA-16, *Catal. Today.* (2015).
- [48] A. Ishihara, D. Wang, F. Dumeignil, H. Amano, E.W. Qian, T. Kabe, Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process, *Appl. Catal. A Gen.* 279 (2005) 279–287.
- [49] W. Jiang, W. Zhu, Y. Chang, Y. Chao, S. Yin, H. Liu, et al., Ionic liquid extraction and catalytic oxidative desulfurization of fuels using dialkylpiperidinium tetrachloroferrates catalysts, *Chem. Eng. J.* 250 (2014) 48–54.
- [50] C. Jin, G. Li, X. Wang, Y. Wang, L. Zhao, D. Sun, A titanium containing micro/mesoporous composite and its catalytic performance in oxidative desulfurization, (2007).
- [51] W. Ding, W. Zhu, J. Xiong, L. Yang, A. Wei, M. Zhang, et al., Novel heterogeneous iron-based redox ionic liquid supported on SBA-15 for deep oxidative desulfurization of fuels, *Chem. Eng. J.* (2015).
- [52] E. Lorençon, D.C.B. Alves, K. Krambrock, E.S. Ávila, R.R. Resende, A.S. Ferlauto, et al., Oxidative desulfurization of dibenzothiophene over titanate nanotubes, *FUEL.* 132 (2014) 53–61.
- [53] H.-X. Qi, S.-R. Zhai, W. Zhang, B. Zhai, Q.-D. An, Recyclable HPW/PEHA/ZrSBA-15 toward efficient oxidative desulfurization of DBT with hydrogen peroxide, *Catal. Commun.* 72 (2015) 53–56.
- [54] M.A. Rezvani, M. Oveisi, M. Ali, N. Asli, Phosphotungstovanadate immobilized on PVA as an efficient and reusable nano catalyst for oxidative desulphurization of gasoline, "Journal Mol. Catal. A, Chem. 410 (2015) 121–132.
- [55] W. Nur, A.W. Mokhtar, W. Azelee, W.A. Bakar, R. Ali, A. Aziz, et al., Optimization of oxidative desulfurization of Malaysian Euro II diesel fuel utilizing tert-butyl hydroperoxide -dimethylformamide system, *FUEL.* 161 (2015) 26–33.
- [56] M. Chamack, A.R. Mahjoub, H. Aghayan, Cesium salts of tungsten-substituted molybdophosphoric acid immobilized onto platelet mesoporous silica: Efficient catalysts for oxidative desulfurization of dibenzothiophene, *Chem. Eng. J.* 255 (2014) 686–694.
- [57] A. Chica, A. Corma, M. Domine, Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor, *J. Catal.* 242 (2006) 299–308.
- [58] F.-L. Yu, C.-Y. Liu, B. Yuan, C.-X. Xie, S.-T. Yu, Self-assembly heteropoly acid catalyzed oxidative desulfurization of fuel with oxygen, *CATCOM.* 68 (2015) 49–52.
- [59] K.M. Dooley, D. Liu, A.M. Madrid, F.C. Knopf, Oxidative desulfurization of diesel with oxygen: Reaction pathways on supported metal and metal oxide catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 468 (2013) 143–149.
- [60] J.T. Sampanthar, H. Xiao, J. Dou, T.Y. Nah, X. Rong, W.P. Kwan, A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel, *Appl. Catal. B Environ.* 63 (2006) 85–93.
- [61] M. Chamack, A. R. Mahjoub, H. Aghayan, Catalytic performance of vanadium-

- substituted molybdophosphoric acid supported on zirconium modified mesoporous silica in oxidative desulfurization, *Chem. Eng. Res. Des.* 94 (2015) 565–572.
- [62] M.C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, Highly efficient deep desulfurization of fuels by chemical oxidation, *Catal. Today.* 157 (2010) 390–396.
- [63] A.M. Dehkordi, Z. Kiaei, M.A. Sobati, Oxidative desulfurization of simulated light fuel oil and untreated kerosene, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 435–445.
- [64] M. Zhang, W. Zhu, S. Xun, H. Li, Q. Gu, Z. Zhao, et al., Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene with POM-based hybrid materials in ionic liquids, *Chem. Eng. J.* 220 (2013) 328–336.
- [65] Q. Gu, W. Zhu, S. Xun, Y. Chang, J. Xiong, M. Zhang, et al., Preparation of highly dispersed tungsten species within mesoporous silica by ionic liquid and their enhanced catalytic activity for oxidative desulfurization W species. *FUEL.* 117 (2014) 667–673.
- [66] C. Shen, Y.J. Wang, J.H. Xu, G.S. Luo, Synthesis of TS-1 on porous glass beads for catalytic oxidative desulfurization, *Chem. Eng. J.* 259 (2015) 552–561.
- [67] G. Luo, L. Kang, M. Zhu, B. Dai, Highly active phosphotungstic acid immobilized on amino functionalized MCM-41 for the oxidesulfurization of dibenzothiophene, *Fuel Process. Technol.* 118 (2014) 20–27.
- [68] Z. Hasan, J. Jeon, S.H. Jung, Oxidative desulfurization of benzothiophene and thiophene with  $WO_x/ZrO_2$  catalysts: effect of calcination temperature of catalysts., *J. Hazard. Mater.* 205-206 (2012) 216–21.
- [69] B. Li, W. Ma, J. Liu, C. Han, S. Zuo, X. Li, Synthesis of the well-ordered hexagonal mesoporous silicate incorporated with phosphotungstic acid through a novel method and its catalytic performance on the oxidative desulfurization reaction, *Catal. Commun.* 13 (2011) 101–105.
- [70] B. Li, Z. Liu, J. Liu, Z. Zhou, X. Gao, X. Pang, et al., Preparation, characterization and application in deep catalytic ODS of the mesoporous silica pillared clay incorporated with phosphotungstic acid., *J. Colloid Interface Sci.* 362 (2011) 450–6.
- [71] J. Chang, A. Wang, J. Liu, X. Li, Y. Hu, Oxidation of dibenzothiophene with cumene hydroperoxide on  $MoO_3/SiO_2$  modified with alkaline earth metals, *Catal. Today.* 149 (2010) 122–126.
- [72] D. Xie, Q. He, Y. Su, T. Wang, R. Xu, B. Hu, Oxidative desulfurization of dibenzothiophene catalyzed by peroxotungstate on functionalized MCM-41 materials using hydrogen peroxide as oxidant, *Chinese J. Catal.* 36 (2015) 1205–1213.
- [73] S. Xun, W. Zhu, D. Zheng, L. Zhang, H. Liu, S. Yin, et al., Synthesis of metal-based ionic liquid supported catalyst and its application in catalytic oxidative desulfurization of fuels, *Fuel.* 136 (2014) 358–365.
- [74] A. Bazyari, A.A. Khodadadi, A. Haghghat Mamaghani, J. Beheshtian, L.T. Thompson, Y. Mortazavi, Microporous titania–silica nanocomposite catalyst-adsorbent for ultra-deep oxidative desulfurization, *Appl. Catal. B Environ.* (2016).
- [75] X.-M. Yan, P. Mei, J. Lei, Y. Mi, L. Xiong, L. Guo, Synthesis and characterization of mesoporous phosphotungstic acid/ $TiO_2$  nanocomposite as a novel oxidative desulfurization catalyst, *J. Mol. Catal. A Chem.* 304 (2009) 52–57.
- [76] X. Han, A. Wang, X. Wang, X. Li, Y. Wang, Y. Hu, Catalytic performance of P-

- modified MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> in oxidative desulfurization by cumene hydroperoxide, *Catal. Commun.* 42 (2013) 6–9.
- [77] H.-X. Qi, S.-R. Zhai, W. Zhang, B. Zhai, Q.-D. An, Recyclable HPW/PEHA/ZrSBA-15 toward efficient oxidative desulfurization of DBT with hydrogen peroxide, *CATCOM.* 72 (2015) 53–56.
- [78] L. Tang, G. Luo, M. Zhu, L. Kang, B. Dai, Preparation, characterization and catalytic performance of HPW-TUD-1 catalyst on oxidative desulfurization, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 620–626.
- [79] Y. Jia, G. Li, G. Ning, Efficient oxidative desulfurization (ODS) of model fuel with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under mild and solvent free conditions, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 106–111.
- [80] Z. Eldin, A. Abdalla, B. Li, A. Tufail, Preparation of phosphate promoted Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and its application for oxidative desulfurization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 15 (2009) 780-783.
- [81] A. Di Giuseppe, M. Crucianelli, F. De Angelis, C. Crestini, R. Saladino, Efficient oxidation of thiophene derivatives with homogeneous and heterogeneous MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems: A novel approach for, oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 239–245.
- [82] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, et al., Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction, *Energy & Fuels.* 14 (2000) 1232–1239.
- [83] M. Te, C. Fairbridge, Z. Ring, Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and formic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems, *Appl. Catal. A Gen.* 219 (2001) 267–280.
- [84] F. Zannikos, E. Lois, S. Stournas, Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction, *Fuel Process. Technol.* 42 (1995) 35–45.
- [85] W. Trakarnpruk, K. Rujiraworawut, Oxidative desulfurization of Gas oil by polyoxometalates catalysts, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 411–414..
- [86] S. Ribeiro, D. Julião, L. Cunha-Silva, V.F. Domingues, R. Valença, J.C. Ribeiro, et al., Catalytic oxidative/extractive desulfurization of model and untreated diesel using hybrid based zinc-substituted polyoxometalates, *Fuel.* (2015).
- [87] H. Mei, B.W. Mei, T.F. Yen, A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization, *Fuel.* 82 (2003) 405–414.
- [88] F.M. Collins, A.R. Lucy, C. Sharp, Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis, *J. Mol. Catal. A Chem.* 117 (1997) 397–403.
- [89] J. Qiu, G. Wang, Y. Zhang, D. Zeng, Y. Chen, Direct synthesis of mesoporous H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> and its catalytic performance in oxidative desulfurization of fuel oil, *Fuel.* 147 (2015) 195–202.
- [90] J. Zhang, X. Bai, X. Li, A. Wang, X. Ma, Preparation of MoO<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Oxidative Desulfurization Catalysts by a Sol-Gel Procedure, *Chinese J. Catal.* (2009).
- [91] J.M. Fraile, C. Gil, J.A. Mayoral, B. Muel, L. Roldán, E. Vispe, et al., Heterogeneous titanium catalysts for oxidation of dibenzothiophene in hydrocarbon solutions with hydrogen peroxide: On the road to oxidative desulfurization, "Applied Catal. B, Environ. 180 (2016) 680–686.

- [92] V. Hulea, A.-L. Maciucă, A.-M. Cojocariu, C.-E. Ciocan, E. Dumitriu, New heterogeneous catalysts for mild oxidation of S-containing organic compounds, *Comptes Rendus Chim.* 12 (2009) 723–730.
- [93] Q. Lv, G. Li, H. Sun, Synthesis of hierarchical TS-1 with convenient separation and the application for the oxidative desulfurization of bulky and small reactants, *Fuel*. 130 (2014) 70–75.
- [94] T. Napanang, T. Sooknoi, Oxidative extraction of thiophene from n-dodecane over TS-1 in continuous process: A model for non-severe sulfur removal from liquid fuels, *Catal. Commun.* 11 (2009) 1–6.
- [95] N. Jose, S. Sengupta, J.K. Basu, Optimization of oxidative desulfurization of thiophene using Cu/titanium silicate-1 by box-behnken design, *Fuel*. 90 (2011) 626–632.
- [96] J.L. García-Gutiérrez, G.C. Laredo, P. García-Gutiérrez, F. Jiménez-Cruz, Oxidative desulfurization of diesel using promising heterogeneous tungsten catalysts and hydrogen peroxide, *Fuel*. 138 (2014) 118–125.
- [97] L. Yang, J. Li, X. Yuan, J. Shen, Y. Qi, One step non-hydrodesulfurization of fuel oil: Catalyzed oxidation adsorption desulfurization over HPWA-SBA-15, *J. Mol. Catal. A Chem.* 262 (2007) 114–118.
- [98] N. Wu, B. Li, Z. Liu, C. Han, Synthesis of Keggin-type lacunary 11-tungstophosphates encapsulated into mesoporous silica pillared in clay interlayer galleries and their catalytic performance in oxidative desulfurization, *Catal. Commun.* 46 (2014) 156–160.
- [99] J. Xiao, L. Wu, Y. Wu, B. Liu, L. Dai, Z. Li, et al., Effect of gasoline composition on oxidative desulfurization using a phosphotungstic acid/activated carbon catalyst with hydrogen peroxide, *Appl. Energy*. 113 (2014) 78–85.
- [100] K.-G. Haw, W. Azelee, W.A. Bakar, R. Ali, J.-F. Chong, A. Aziz, et al., Catalytic oxidative desulfurization of diesel utilizing hydrogen peroxide and functionalized-activated carbon in a biphasic diesel–acetonitrile system, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 1105–1112.
- [101] F. Yu, R. Wang, Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene in simulated oil and real diesel using heteropolyanion-substituted hydrotalcite-like compounds as catalysts, *Molecules*. 18 (2013) 13691–13704.
- [102] S. Kumar, V.C. Srivastava, R.P. Badoni, Oxidative desulfurization by chromium promoted sulfated zirconia, *Fuel Process. Technol.* 93 (2012) 18–25.
- [103] O. González-García, L. Cedeno-Caero, V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel fuel, *Catalysis Today* 148 (2009) 42–48.
- [104] J.-K. Li, Y.-Q. Xu, C.-W. Hu, In situ synthesis of a novel dioxidovanadium-based nickel complex as catalyst for deep oxidative desulfurization with molecular oxygen, *Inorg. Chem. Commun.* 60 (2015) 12–14.
- [105] N. Tang, X. Zhao, Z. Jiang, C. Li, Oxidation of dibenzothiophene using oxygen and a vanadophosphate catalyst for ultra-deep desulfurization of diesels, *Chinese J. Catal.* 35 (2014) 1433–1437.
- [106] J. Li, X. Liu, C. Cao, J. Guo, Z. Pan, Silica-gel Supported V Complexes: Preparation, Characterization and Catalytic Oxidative Desulfurization, *Chinese J. Chem. Eng.* 21 (2013) 860–866.

- [107] R. Wang, F. Yu, G. Zhang, H. Zhao, Performance evaluation of the carbon nanotubes supported  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  as efficient and recoverable catalyst for the oxidative removal of dibenzothiophene, *Catal. Today*. 150 (2010) 37–41.
- [108] U. Arellano, J.M. Shen, J. a. Wang, M.T. Timko, L.F. Chen, J.T. Vázquez Rodríguez, et al., Dibenzothiophene oxidation in a model diesel fuel using CuO/GC catalysts and  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the presence of acetic acid under acidic condition, *Fuel*. 149 (2015) 15–25.
- [109] N. Mohammadi, B. Zarenezhad, A. Rashidi, Z. Hajjar, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Application of palladium supported on functionalized MWNTs for oxidative desulfurization of naphtha*, *J. Ind. Eng. Chem.* (2015).
- [110] G. Luo, L. Kang, M. Zhu, B. Dai, Highly active phosphotungstic acid immobilized on amino functionalized MCM-41 for the oxidesulfurization of dibenzothiophene, *Fuel Process. Technol.* 118 (2014) 20–27.
- [111] M.C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, Highly efficient deep desulfurization of fuels by chemical oxidation, *Catal. Today*. 157 (2010) 390–396.
- [112] X. Yan, J. Lei, D. Liu, L. Guo, Y. Wu, Oxidation reactivities of organic sulfur compounds in fuel oil using immobilized heteropoly acid as catalyst, *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.* 22 (2007) 320–324.
- [113] A. Popa, V. Sasca, J. Halasz, Catalytic properties of molecular sieves MCM41 type doped with heteropolyacids for ethanol oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 1830–1835.
- [114] X. Li, S. Huang, Q. Xu, Y. Yang, Preparation of  $\text{WO}_3$ -SBA-15 mesoporous molecular sieve and its performance as an oxidative desulfurization catalyst, *Transit. Met. Chem.* 34 (2009) 943–947.
- [115] J. Toufaily, M. Soulard, J.-L. Guth, Étude Physicochimique De Nouveaux Composés Formés Par Incorporation Directe D'Hétéropolyacide Dans Une Silice Mésoporeuse Organisée, *Comptes Rendus l'Académie Des Sci. - Ser. IIC - Chem.* 4 (2001) 675–681.
- [116] G.S. Armatas, *Heterogeneous Polyoxometalate-Containing Mesoporous Catalysts*, Elsevier B.V., 2013.
- [117] W. Li, D. Zhao, An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials., *Chem. Commun. (Camb)*. 49 (2013) 943–6.
- [118] D.M. Antonelli, J.Y. Ying, Mesoporous materials, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1 (1996) 523–529.
- [119] J. Jammaer, T.S. Van Erp, A. Aerts, C.E.A. Kirschhock, J.A. Martens, Continuous Synthesis Process of Hexagonal Nanoplates of P 6 m Ordered Mesoporous Silica, (2011) 13737–13745.
- [120] J. Jammaer, A. Aerts, J. D'Haen, J.W. Seo, J. A Martens, Convenient synthesis of ordered mesoporous silica at room temperature and quasi-neutral pH, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 8290–8293.
- [121] Mario BERETTA, Nanostructured Mesoporous Materials Obtained By Template Synthesis and Controlled Shape Replica, 040766 (2009) 43–52.
- [122] C.J. Brinker, Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure, *J. Non. Cryst. Solids*. 100 (1988) 31–50.
- [123] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, et al.,

- A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *J. Am. Chem. Soc.* (1992) 10834–10843.
- [124] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, et al., Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1176–1191.
- [125] A. Firouzi, F. Atef, A.G. Oertli, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, Alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid crystals, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 3596–3610.
- [126] Tanev, P.T., and Pinnavaia, T.J. (1995) *Science*, 267, 865.
- [127] S. Ruthstein, J. Schmidt, E. Kesselman, R. Popovitz-Biro, L. Omer, V. Frydman, et al., Molecular level processes and nanostructure evolution during the formation of the cubic mesoporous material KIT-6, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2779–2792.
- [128] W. Wang, R. Qi, W. Shan, X. Wang, Q. Jia, J. Zhao, et al., Synthesis of KIT-6 type mesoporous silicas with tunable pore sizes, wall thickness and particle sizes via the partitioned cooperative self-assembly process, *Microporous Mesoporous Mater.* 194 (2014) 167–173.
- [129] T.W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, R. Ryoo, MCM-48-like large mesoporous silicas with tailored pore structure: Facile synthesis domain in a ternary triblock copolymer-butanol-water system, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7601–7610.
- [130] F. Lefebvre, *Polyoxometalates Encapsulated in Inorganic Materials: Applications in Catalysis*, Elsevier B.V., 2013.
- [131] T. Chen, Y. Che, Y. Zhang, J. Zhang, F. Wang, Z. Wang, One-pot hydrothermal preparation of SBA-15 supported Keggin-type 12-tungstophosphoric heteropolyacid mesoporous material and its bifunctional catalytic performance, *J. Porous Mater.* 21 (2014) 495–502.
- [132] V. Brahmkhatri, A. Patel, 12-Tungstophosphoric acid anchored to SBA-15: An efficient, environmentally benign reusable catalysts for biodiesel production by esterification of free fatty acids, *Appl. Catal. A Gen.* 403 (2011) 161–172.
- [133] Y. Chen, X.L. Zhang, X. Chen, B.B. Dong, X.C. Zheng, MCM-41 supported 12-tungstophosphoric acid mesoporous materials: Preparation, characterization, and catalytic activities for benzaldehyde oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Solid State Sci.* 24 (2013) 21–25.
- [134] G. Baronetti, H. Thomas, C.A. Querini, Wells – Dawson heteropolyacid supported on silica: isobutane alkylation with C4 olefins, *Applied Catalysis A: General* 217 (2001) 131–141.
- [135] S. Benadji, P. Eloy, A. Leonard, B. Su, C. Rabia, E.M. Gaigneaux, Characterization of H<sub>3+x</sub>PMo<sub>12-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>40</sub> heteropolyacids supported on HMS mesoporous molecular sieve and their catalytic performance in propene oxidation, *Microporous Mesoporous Mater.* 154 (2012) 153–163.
- [136] J. Toufaily, M. Souldard, J.L. Guth, J. Patarin, L. Delmote, T. Hamieh, et al., Synthesis and characterization of new catalysts formed by direct incorporation of heteropolyacids into organized mesoporous silica, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 316 (2008) 285–291.
- [137] Á. Kukovecz, Z. Balogi, Z. Kónya, M. Toba, P. Lentz, S.-I. Niwa, et al., Synthesis, characterisation and catalytic applications of sol-gel derived silica-phosphotungstic

- acid composites, *Appl. Catal. A Gen.* 228 (2002) 83–94.
- [138] S. Park, D.R. Park, J.H. Choi, T.J. Kim, Y.-M. Chung, S.-H. Oh, et al., Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen over palladium catalyst supported on  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -incorporated MCF silica, *J. Mol. Catal. A Chem.* 336 (2011) 78–86.
- [139] L. Yang, Y. Qi, X. Yuan, J. Shen, J. Kim, Direct synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 containing heteropolyacid  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , *J. Mol. Catal. A Chem.* 229 (2005) 199–205.
- [140] V. Dufaud, F. Lefebvre, G.P. Niccolai, M. Aouine, New insights into the encapsulation and stabilization of heteropolyacids inside the pore walls of mesostructured silica materials, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 1142–1150.
- [141] A. Popa, V. Sasca, E.E. Kiss, R. Marinkovic-Neducin, I. Holclajtner-Antunović, Mesoporous silica directly modified by incorporation or impregnation of some heteropolyacids: Synthesis and structural characterization, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 19–25.
- [142] T. Blasco, A. Corma, A. Mart, P. Mart, Supported Heteropolyacid (HPW) Catalysts for the Continuous Alkylation of Isobutane with 2-Butene: The Benefit of Using MCM-41 with Larger Pore Diameters, 313 (1998) 306–313.



## Chapitre II

### Synthèse et caractérisation des catalyseurs d'ODS à base de W sur silice



## Chapitre II: Synthèse et caractérisation des catalyseurs d'ODS à base de W sur silice

### II.1- Introduction

Dans de nombreuses études, les catalyseurs à base de tungstène ont montré des performances catalytiques intéressantes dans la réaction d'oxydésulfuration [1–24]. Ce chapitre décrit les protocoles de synthèse et les caractérisations physico-chimiques de catalyseurs d'ODS à base de tungstène préparés à partir de diverses silices mésoporeuses. En raison de ses performances en catalyse d'ODS en phase homogène, l'hétéropolyacide de Keggin  $H_3PW_{12}O_{40}$  a été choisi comme phase à déposer [5,9].

Concernant le support, les silices mésoporeuses retenues présentent des surfaces spécifiques et volumes poreux importants, et des distributions étroites de taille des pores avec un diamètre mésoporeux compatible avec une utilisation en catalyse [25].

Trois types de silices mésoporeuses ont été sélectionnés : la SBA-15, ayant une distribution hexagonale 2D et des mésopores cylindriques uniformes [26,27], la KIT-6 ayant une structure cubique de symétrie Ia3d et un réseau de canaux 3D ce qui peut faciliter la diffusion dans les pores [28], et la COK-12, qui a une structure hexagonale 2D en plaquette avec des pores courts et droits permettant la diffusion facile des molécules.

Ce chapitre est divisé en trois parties dont chacune décrit les protocoles de synthèse et les caractérisations physico-chimiques des différents catalyseurs, préparés à partir des familles de silice mentionnées ci-dessus : SBA-15 (paragraphe II.2), KIT-6 (paragraphe II.3) et COK-12 (paragraphe II.4).

Deux méthodes de synthèse ont été appliquées pour la préparation des catalyseurs, la première méthode est une imprégnation à sec où la phase active est introduite après la préparation du support, et la deuxième méthode est une synthèse par voie directe, où la phase active est introduite directement dans le milieu de synthèse de manière à pouvoir l'incorporer dans le support, afin de rendre le système moins sensible au lessivage de la phase active au cours de la réaction [29–31].

## II.2- Réactifs utilisés

Le tétraéthoxysilane (TEOS), le Poly (éthylène glycol) -block- Poly- (propylène glycol) -poly (éthylène glycol), Pluronic P123, MM: 5000), le bromure de cetyltriméthylammonium, l'acide phosphotungstique  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ , l'acide silicotungstique  $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ , l'acide chloridrique (32 wt%), le n-butanol, l'acide citrique monohydrate, le citrate de trisodium, et la solution de silicate de sodium sont des produits commerciaux de Sigma Aldrich Chemicals.

## II.3- Catalyseurs à base de W et de silice de type SBA-15 (2D)

### II.3.1- Synthèse du support SBA-15

La synthèse du support SBA-15 est basée sur la méthode développée par Zhao et al. [32]. La procédure de synthèse est présentée dans le schéma II.1 ci-dessous.

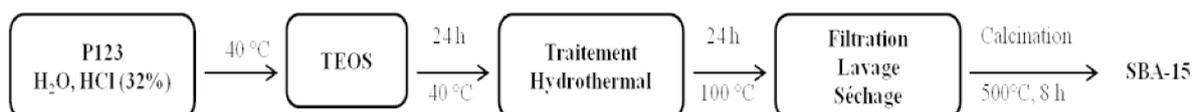


Schéma II. 1- Les étapes de synthèse du support SBA-15

On dissout 12 g de P123 dans un mélange de 370 mL d'eau distillée et 37 mL de HCl (32%), la solution étant ensuite chauffée à 40 °C. Quand elle devient claire, on ajoute 24 g de TEOS. Après une agitation pendant 24 h à 40 °C, la solution est transférée dans un autoclave en téflon et mise à l'étuve pour subir un traitement hydrothermal pendant 24 h à 100 °C. L'échantillon est ensuite filtré, lavé, séché à 80 °C pendant 15 h puis calciné sous air à 500 °C pendant 8 h avec une rampe de 1°C /min.

### II.3.2- Synthèse des catalyseurs xW-SBA

#### II.3.2.1- Synthèse par imprégnation

Une série de catalyseurs a été préparée par imprégnation à sec, qui consiste à mouiller le support avec un volume de solution égal au volume de reprise à l'eau du support, qui vaut 6,2 mL/g pour la SBA-15. Les différentes étapes de la préparation d'un catalyseur imprégné sont présentées dans le schéma II.2 ci-dessous.

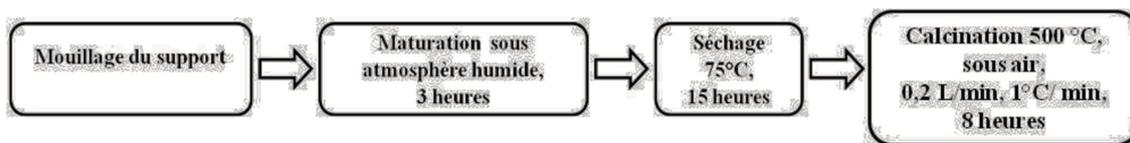


Schéma II. 2- Les différentes étapes de la préparation de catalyseur par imprégnation à sec

La première étape consiste à imprégner le support avec une solution aqueuse contenant le HPW à déposer. L'imprégnation se fait en brassant le support en présence de la solution afin de mouiller l'ensemble des grains. La seconde étape, la maturation, permet la migration des espèces dans les pores du support. Cette maturation est effectuée sous atmosphère humide, à température ambiante, pendant 3 heures. Le solide est ensuite séché à l'étuve à 75 °C pendant 15 heures pour éliminer l'eau en excès. Le séchage est suivi d'une étape de calcination à 500 °C pendant 8 heures, sous air avec un débit de 0,2 L. min<sup>-1</sup> et une rampe de montée en température de 1°C/min.

Le support SBA-15 a été imprégné avec différents teneurs en tungstène, de 5 à 30% en WO<sub>3</sub>. Les échantillons imprégnés sont nommés : xW/SBA, où x est la teneur en tungstène exprimée en poids de WO<sub>3</sub>.

### II.3.2.2- Synthèse par voie directe

Les catalyseurs à base de SBA incorporés ont été préparés au Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères et Processus (C2P2) à Lyon, d'après le protocole de synthèse décrit par Silva et al. qui ont encapsulé du H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> dans la SBA-15 [33]. Le schéma II.3 représente la stratégie de synthèse de l'encapsulation des entités de HPW dans la silice SBA-15.

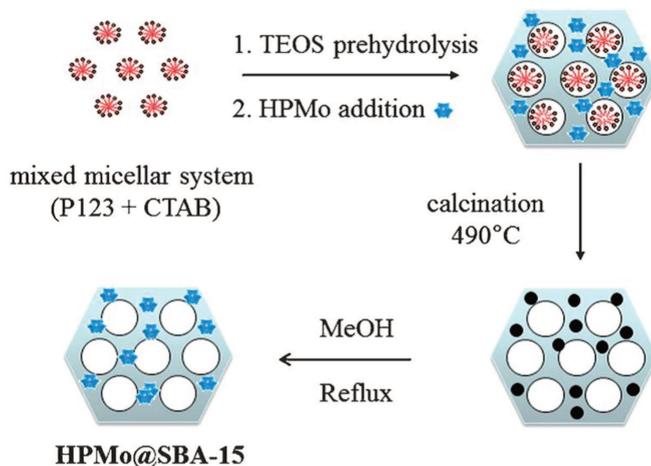
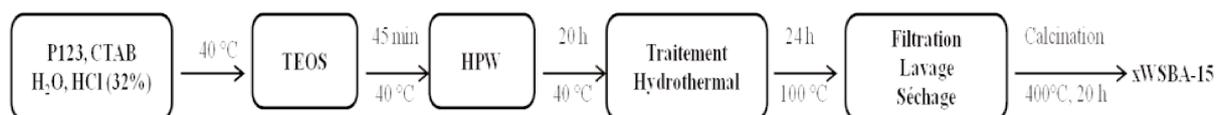


Schéma II. 3- Stratégie de synthèse pour l'encapsulation et la stabilisation de HPW dans les canaux de la SBA-15 ; HPW, HPW dégradé par calcination [33]

Comme montre le schéma, l'introduction du HPW durant la synthèse directe du support et après la préhydrolyse du TEOS contribue à la localisation des entités du HPW dans les murs et à l'ouverture des pores du support SBA-15. Les auteurs ont signalé qu'après la calcination, le HPMo a été dégradé, une étape d'extraction permettant par la suite la reformation des structures de Keggin détruites lors de la calcination et l'extraction des espèces HPMo qui ne sont pas en forte interaction avec le support [34].

Le protocole de synthèse [33] est présenté dans le schéma II.4.



**Schéma II. 4- Etapes de synthèse des catalyseurs SBA-15 incorporés**

Durant la synthèse, 16 g de P123 et 0,8 g de bromure de cetyltriméthylammonium ((C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br-CTAB) nommé CTAB, ont été utilisés comme agents organiques structurants non ionique et cationique respectivement, dans un rapport molaire de 0,8. Le CTAB a été introduit pour améliorer l'interaction entre les agents structurants, le TEOS et le HPW. Le système des micelles mixtes avec un tensioactif ionique permet de modifier la répartition de la charge de surface (à la surface de la micelle) conduisant à des interactions plus fortes entre le tensioactif, le précurseur inorganique et le HPA [35]. Après la dissolution du P123 et du CTAB dans une solution de HCl (1,9 M, 500 mL), on garde quelques mL de la solution HCl /eau pour dissoudre le HPW. Puis le mélange des deux agents structurants est mis sous agitation à 350 rpm et à 40 °C. Après 2 heures, 32.64 g TEOS sont ajoutés goutte à goutte et laissés pour préhydrolyse pendant 45 minutes. A ce stade, les micelles des agents structurants sont entourées par les ions H<sub>5</sub>SiO<sub>4</sub><sup>+</sup> qui commencent à se polymériser pour former la matrice de silice. Puis la solution de HPW (HPW dissout dans le moindre volume d'eau acidifiée) est ajoutée goutte à goutte au mélange réactionnel. La solution est laissée sous agitation à 40 °C pendant 20 h. Elle est ensuite transférée dans un autoclave pour subir un traitement hydrothermal à 100 °C pendant 24h.

Après le traitement hydrothermal, la solution est filtrée puis lavée avec 250 mL de l'eau acidifiée (1,9M HCl) pour éviter la neutralisation du HPW puis avec 250 mL d'eau distillée. Le solide est ensuite séché à 50 °C pendant la nuit. La calcination a été réalisée dans un four tubulaire sous air en deux étapes : 225°C pendant 6 heures puis 400 °C pendant 20 h, avec une rampe de 1°C/min.

Le support SBA-15 a été incorporé par différentes teneurs en tungstène de 5 à 52% en WO<sub>3</sub>. Les échantillons obtenus sont nommés xWSBA, où x est la teneur en W exprimée en poids de WO<sub>3</sub>.

### II.3.3- Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs xW-SBA

Les catalyseurs xW-SBA préparés ont été caractérisés par analyse élémentaire afin de déterminer la teneur réelle en WO<sub>3</sub> introduite dans le catalyseur, par diffraction des rayons X (DRX) aux bas angles qui donne des renseignements sur la structure et le degré d'organisation des catalyseurs après l'introduction du HPW, et aux grands angles pour déterminer la dispersion des espèces de tungstène dans le catalyseur (présence ou non de composés oxydes massiques). Les mesures par adsorption-désorption d'azote renseignent sur les propriétés texturales des catalyseurs (surfaces spécifique, volume poreux, et diamètres des pores). La spectroscopie Raman permet de caractériser la nature des espèces tungstène présentes dans les catalyseurs. Par analyse thermogravimétrique, la stabilité de l'HPW, massique et supporté, sera évaluée. La Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol (ToF SIMS) a également été utilisée afin de comparer l'interaction entre le HPW et la silice pour les deux méthodes de préparation utilisées.

#### II.3.3.1- Analyse élémentaire

La teneur en tungstène dans les catalyseurs calcinés a été déterminée par analyse élémentaire. Les résultats des analyses figurent dans le tableau II.1 ci-dessous sous forme de pourcentage massique en WO<sub>3</sub>.

**Tableau II. 1- Analyses élémentaires des catalyseurs xW-SBA15**

Catalyseurs	% WO <sub>3</sub> théorique	% WO <sub>3</sub>	Nomenclature
SBA imprégnés	5	6,4	6W/SBA
	10	13,9	14W/SBA
	20	25,4	25W/SBA
	30	38,6	38W/SBA
SBA incorporés	5	-	5WSBA
	10	-	10WSBA
	19	19,5	19WSBA
	32	32,6	32WSBA
	52	52	52WSBA

Les analyses élémentaires montrent que la teneur réelle en  $WO_3$  est toujours un peu plus élevée que la valeur théorique dans le cas des solides imprégnés. Les solides incorporés à 19 et 52 % présentent un très bon accord entre les valeurs attendues et les valeurs obtenues en teneur en  $WO_3$ , il est donc vraisemblable que c'est également le cas pour les catalyseurs 5WSBA et 10WSBA.

### II.3.3.2- Diffraction des rayons X (bas angles et grands angles)

Les figures II.1-A et B montrent les diffractogrammes aux bas angles du support SBA et des catalyseurs calcinés imprégnés et incorporés.

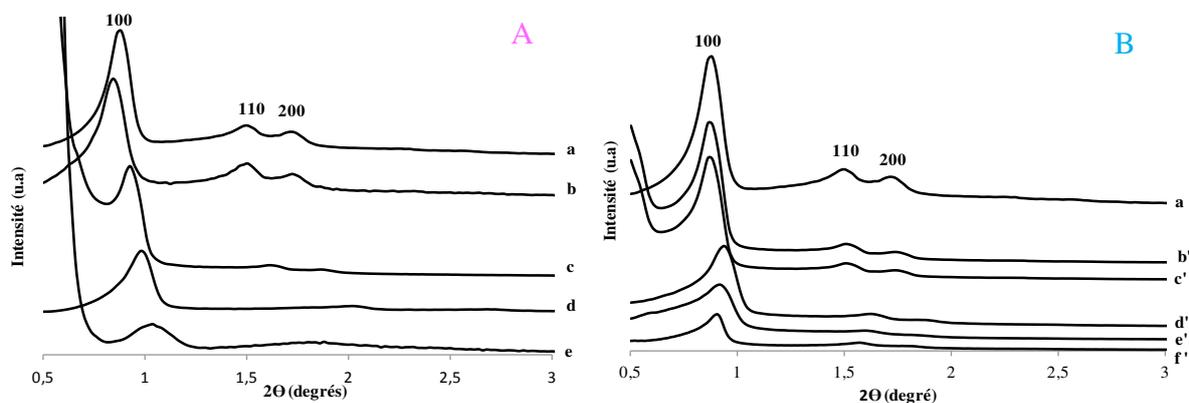
La courbe a) relative au support seul présente un pic de diffraction très intense à  $0,8^\circ$  indexé à la réflexion (100). Les deuxième et troisième pics, plus faibles, sont observés à des valeurs  $2\theta$  de  $1,4^\circ$  et  $1,6^\circ$  correspondant aux réflexions (110) et (200) respectivement. Ces pics sont similaires à ceux trouvés dans la littérature pour les solides SBA-15 [36,37] et sont caractéristiques d'une structure 2-D hexagonale ( $P6mm$ ) [38].

Sur les courbes b) à e) et b') à f'), correspondant aux catalyseurs imprégnés et incorporés respectivement, on remarque la présence de l'ensemble des pics caractéristiques de la SBA, ce qui indique que les catalyseurs ont gardé leur structure mésoporeuse organisée même après introduction d'une forte teneur en  $WO_3$ . Dong et al. ont observé pour des catalyseurs imprégnés une préservation de la structure en  $WO_3$  jusqu'à 44% [37] et jusque 39% pour des catalyseurs HPW-SBA préparés par synthèse directe [36].

Pour tous les catalyseurs, les intensités des pics (100), (110) et (200) sont plus faibles que celles des pics de SBA-15 pure. Ces intensités diminuent avec l'augmentation de la teneur en HPW introduite.

Sur des catalyseurs HPW imprégnés sur MCM-41, Juan et al. [39] ont également observé l'élargissement et la diminution de l'intensité de la réflexion principale (100) avec l'augmentation de la teneur en W (jusque 39% en  $WO_3$ ). Ces auteurs ont proposé que l'hydrolyse de la MCM-41 puisse conduire à la distorsion de sa structure: les groupes siloxanes (Si-O-Si) de la MCM-41 sont facilement hydrolysés en hydroxyle (Si-OH), rendant la surface de la MCM-41 encore plus facilement attaquée par les ions hydroxyde de l'eau, avec destruction partielle de la structure mésoporeuse. Il est également admis que cette diminution d'intensité est liée à l'absorption du rayonnement X par le tungstène [40,41] et peut être observée même si la structure mésoporeuse organisée est conservée.

Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas de catalyseurs préparés par synthèse directe [33,41]. Silva et al. [33], pour des catalyseurs à base de HPMo incorporés dans une SBA-15 (10,6% Mo), ont suggéré que la diminution des intensités des réflexions (110) et (200) sont dues à l'inclusion des espèces HPMo dans la matrice du SBA-15 donnant lieu à une réduction de l'ordre à longue distance de la structure du support SBA-15.



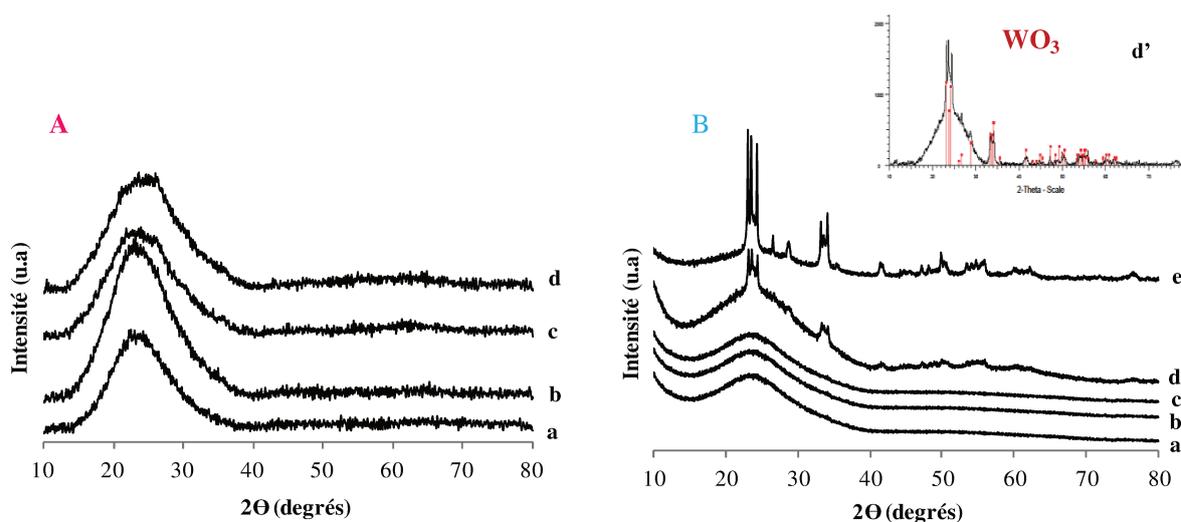
**Figure II. 1- Diffractogrammes de rayons X aux bas angles du support SBA-15 calciné et des catalyseurs SBA-15 calcinés ; (A) xW/SBA : a) SBA-15, b) 6W/SBA, c) 14W/SBA, d) 25W/SBA et e) 38W/SBA et (B) xWSBA: a) SBA-15, b') 5WSBA, c') 10WSBA, d') 19WSBA, e') 32WSBA et f') 52WSBA**

Afin d'évaluer la dispersion des espèces tungstène après imprégnation sur le support SBA-15, les catalyseurs calcinés ont été analysés par DRX aux grands angles et les diffractogrammes correspondants sont reportés sur la figure II.2-A et B. Un large pic à des valeurs de  $2\theta$  d'environ  $24^\circ$  est observé pour tous les catalyseurs. Ce pic correspond à la structure de la silice amorphe [14,42]. Les diffractogramme du 32WSBA (d') et 52WSBA (e') présentent en plus plusieurs pics entre  $23^\circ$  et  $63^\circ$  caractéristiques du  $WO_3$  dont les plus intenses se trouvent à  $23^\circ$ ,  $24^\circ$ ,  $33^\circ$ , et  $34^\circ$ . Pour tous les autres catalyseurs, l'absence des pics caractéristiques d'espèces cristallisées à base de tungstène (HPW,  $WO_3$ ) indique que le tungstène est bien dispersé à la surface du support SBA-15, même à une teneur aussi élevée que 38% pour la série des imprégnés.

Sur des catalyseurs HPW/SBA imprégnés, Dong et al. [37] n'ont observé l'apparition de pics caractéristiques du HPW qu'à partir une teneur en  $WO_3$  de 19%. L'intensité de ces pics augmente avec la teneur en HPW introduite. Par rapport au diffractogramme du HPW massif la totalité des pics de diffraction caractéristiques de la phase cristalline du HPW n'est pas observée, même à forte teneur de  $WO_3$  (44%). Les auteurs ont alors suggéré que le

HPW est bien dispersé sur la surface de la SBA, même à ces fortes teneurs. Les mêmes auteurs ont obtenu des résultats similaires pour des catalyseurs HPW-SBA préparés par synthèse directe [36], avec apparition pour une teneur de 45% en  $\text{WO}_3$  de quelques pics de faible intensité associés au HPW indiquant l'existence d'une petite quantité de cristallites de HPW à la surface de la SBA-15. De même Gagea et al. [41] ont obtenu des catalyseurs HPW-SBA-15 incorporés bien dispersés pour des teneurs jusque 39% en  $\text{WO}_3$ , avec l'apparition des pics caractéristiques du HPW cristallin à des teneurs en  $\text{WO}_3$  de 29% pour les catalyseurs imprégnés. Silva et al. [33] n'ont observé aucun pic caractéristique du HPMo pour les deux catalyseurs, imprégné (8,3% Mo) et incorporé (10,6 % Mo) indiquant la bonne dispersion du HPMo dans le solide pour les deux voies de synthèse, imprégnation et synthèse directe.

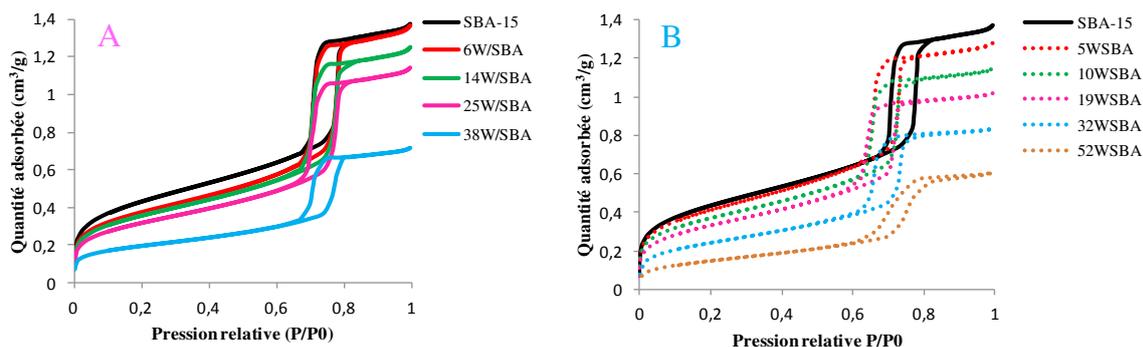
Nos résultats, en accord avec ceux de la bibliographie, montrent la bonne dispersion des espèces tungstène à la surface de la SBA même à de fortes teneurs (38% pour les solides imprégnés et 19% pour les incorporés).



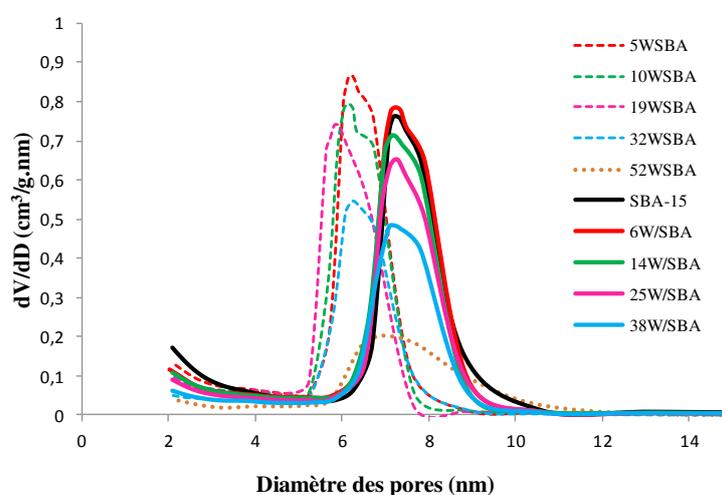
**Figure II. 2- Diffractogrammes de rayons X aux grands angles des catalyseurs SBA-15 calcinés ; (A) x/WSBA : a) 6W/SBA, b) 14W/SBA, c) 25W/SBA et d) 38W/SBA et (B) xWSBA: a') 5WSBA, b') 10WSBA, c') 19WSBA, d') 32WSBA et e') 52WSBA**

### II.3.3.3- Propriétés texturales

Les solides sont analysés après calcination. Avant analyse, chaque échantillon est préalablement dégazé à 150 °C pendant 6 heures sous vide, et remis sous flux d'air pendant 10 minutes. Les isothermes d'adsorption et de désorption et les distributions poreuses du support SBA-15 et des catalyseurs imprégnés et incorporés sont reportés sur les figures II.3 et II.4.



**Figure II. 3- Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote de la SBA-15, des xW/SBA (A) et des xWSBA (B)**



**Figure II. 4- Courbe de distribution poreuse de la SBA-15, des xW/SBA (traits pleins) et des xWSBA (traits pointillés)**

Le support SBA-15 présente une isotherme d'adsorption et de désorption de type IV typique des matériaux mésoporeux en accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [43]. L'isotherme de désorption montre une boucle d'hystérèse avec un point d'inflexion marqué à des valeurs de pression relative  $P/P_0$  entre 0,65 et 0,80 due à la condensation capillaire du  $N_2$  dans les mésopores de la structure. Ceci indique une distribution uniforme et étroite de la taille des pores du matériau, confirmée par la distribution poreuse montrée sur la figure II.4 [37]. Les catalyseurs SBA imprégnés et incorporés présentent des isothermes d'adsorption et de désorption du même type que celle du support SBA-15 ce qui confirme le maintien du caractère mésoporeux du support après imprégnation et incorporation. Les branches d'adsorption et de désorption des catalyseurs sont similaires à celles du support SBA-15 avec une boucle d'hystérèse de type H1 dans la

même plage de pression relative que celle du support (entre 0,60 et 0,90). La distribution étroite de la taille des pores des catalyseurs est donc conservée après imprégnation ou incorporation à différentes teneurs, comme illustré sur la figure II.4. Cette figure montre de plus que dans le cas de catalyseurs imprégnés, la distribution poreuse reste centrée sur la même valeur que celle du support SBA-15, alors que dans le cas des catalyseurs incorporés, un déplacement vers un diamètre d'environ 6 nm inférieur à celui du support est observé.

Les propriétés texturales (surface spécifique ( $S_{BET}$ ), volume poreux ( $V_p$ ), et diamètre moyen des pores ( $D_p$ )) du support SBA-15 et des catalyseurs sont rassemblées dans le tableau II.2 ci-dessous. Ces valeurs sont exprimées par gramme de catalyseur et par gramme de support en tenant compte de la quantité de tungstène introduit.

**Tableau II. 2- Propriétés texturales des SBA-15 imprégnés et incorporés**

Catalyseur		$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (nm)
SBA		1002	1.4	7.4
SBA imprégnées	6W/SBA	863 <sup>a</sup> /917 <sup>b</sup>	1,4 <sup>a</sup> /1,5 <sup>b</sup>	7.3
	14W/SBA	819 <sup>a</sup> /952 <sup>b</sup>	1,3 <sup>a</sup> /1,5 <sup>b</sup>	7.2
	25W/SBA	729 <sup>a</sup> /972 <sup>b</sup>	1,2 <sup>a</sup> /1,6 <sup>b</sup>	7.3
	38W/SBA	551 <sup>a</sup> /889 <sup>b</sup>	0,9 <sup>a</sup> /1,4 <sup>b</sup>	7,1
SBA incorporées	5WSBA	954 <sup>a</sup> /1004 <sup>b</sup>	1,3 <sup>a</sup> /1,4 <sup>b</sup>	6,0
	10WSBA	845 <sup>b</sup> /939 <sup>a</sup>	1,2 <sup>a</sup> /1,3 <sup>b</sup>	6,0
	19WSBA	770 <sup>a</sup> /950 <sup>b</sup>	1,2 <sup>a</sup> /1 <sup>b</sup>	5,7
	32WSBA	563 <sup>a</sup> /828 <sup>b</sup>	0,9 <sup>a</sup> /1,3 <sup>b</sup>	6,2
	52WSBA	352 <sup>a</sup> /677 <sup>b</sup>	0,6 <sup>a</sup> /1,2 <sup>b</sup>	6,8

<sup>a</sup>) en m<sup>2</sup>/g de catalyseur

<sup>b</sup>) en m<sup>2</sup>/g de silice

Les catalyseurs imprégnés présentent des surfaces spécifiques, volume poreux et diamètre des pores très proches de ceux du support: la diminution de la surface spécifique du support est d'environ 11% pour le catalyseur le plus chargé 38W/SBA, le diamètre de pore du support présente une très légère diminution, de 7,4 à 7,1 nm pour 38% en WO<sub>3</sub>, tandis que le volume poreux est resté pratiquement constant dans la gamme 1,4-1,6 cm<sup>3</sup>/g. Dans l'étude de Dong et al., [37] l'imprégnation de 39% de WO<sub>3</sub> a entraîné une diminution de la surface  $S_{BET}$  et du  $V_p$

du support SBA-15 d'environ 13 et 8%, respectivement. La  $S_{\text{BET}}$  du support a évolué de 708,5 à 614,5  $\text{m}^2/\text{g}$  de support et le  $V_p$  de 0,99 à 0,91  $\text{cm}^3/\text{g}$  de support. Les auteurs ont rapporté cette diminution à la présence de cristaux de HPW à l'intérieur des pores du support, en accord avec les analyses DRX montrant l'apparition des pics caractéristiques du HPW cristallins à partir de teneurs en  $\text{WO}_3$  imprégné supérieures à 19%. Dans notre étude, les résultats de DRX aux grands angles n'ont pas montré la présence de pics caractéristiques du HPW qui est donc bien dispersé pour toutes les teneurs imprégnées. Un faible bouchage de la porosité peut néanmoins expliquer la légère diminution de la surface spécifique de notre support surtout après imprégnation de 38% de  $\text{WO}_3$ .

Dans le cas des catalyseurs incorporés, une faible diminution de la surface spécifique est observée avec l'augmentation de la teneur en  $\text{WO}_3$ , le solide 5WSBA présentant même une surface spécifique inchangée par rapport au support SBA-15. Les résultats ne montrent quasiment pas de diminution du volume poreux (aux alentours de 1,3  $\text{cm}^3/\text{g}$ ). Concernant les diamètres moyens des pores, contrairement aux solides imprégnés, on note une diminution de 7,4 à 6,0 nm dès 5% en  $\text{WO}_3$ , cette valeur se maintenant ensuite pour les solides plus chargés en tungstène. Dans l'étude de Silva et al., [33] la surface spécifique du support SBA-15 a diminué de 918 à 405  $\text{m}^2/\text{g}$  de support (environ 56%) après l'incorporation d'une teneur en Mo égale à 10,6%, le volume poreux du support restant aux alentours de 1,2-1,3  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Une augmentation significative du diamètre des pores a été remarquée (de 5,8 à 7,6 nm). Ce phénomène a été expliqué par le fait que l'introduction du HPMo au voisinage des micelles de l'agent structurant (Pluronic P123) entraîne la création de plus larges pores. De telles évolutions n'ont pas été observées dans notre étude.

La comparaison des catalyseurs imprégnés et incorporés ne montre pas de différences significatives concernant la surface spécifique et le volume poreux selon le type de préparation pour une teneur donnée. Seule la diminution du diamètre des pores comparé à celui du solide initial est un peu plus importante dans le cas des catalyseurs incorporés.

#### **II.3.3.4- Spectroscopie Raman**

##### **II.3.3.4.1- Support SBA-15**

Le support SBA-15 est étudié par spectroscopie Raman avant et après calcination (figure II.5). La SBA-15 calcinée présente les raies caractéristiques de la silice à 470, 558, 780, et 1090  $\text{cm}^{-1}$ . Pour le support séché on note la présence d'une raie intense située à 1455  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique de la matière organique de l'agent structurant (P123) dans le matériau avant

calcination. Son absence dans le spectre Raman de l'échantillon calciné montre que son agent organique est éliminé après calcination.

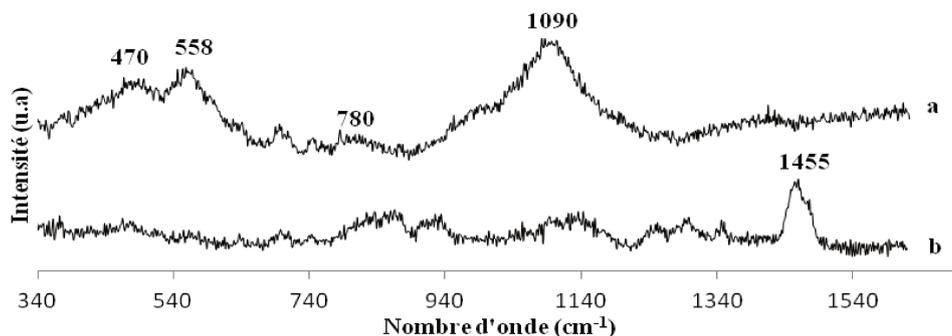


Figure II. 5- Spectre Raman du support SBA-15 ; a) SBA-15 calciné, b) SBA-15 séché

### II.3.3.4.2- HPW massique

Le spectre Raman du HPW massique montre les raies à 1009, 992, 930, 544, et 217  $\text{cm}^{-1}$  qui sont attribuées aux vibrations  $V_s(\text{W-O}_d)$ ,  $V_{as}(\text{W-O}_d)$ ,  $V_{as}(\text{W-O}_b\text{-W})$ ,  $V_s(\text{W-O}_c\text{-W})$ , et  $V_s(\text{W-O}_a)$ , respectivement (figure II.6),  $\text{O}_a$  correspondant aux atomes d'oxygène liés au phosphore,  $\text{O}_b$  et  $\text{O}_c$  correspondant aux atomes d'oxygène pontés, et  $\text{O}_d$  correspondant à l'oxygène de la liaison  $\text{W=O}$  terminale [44].

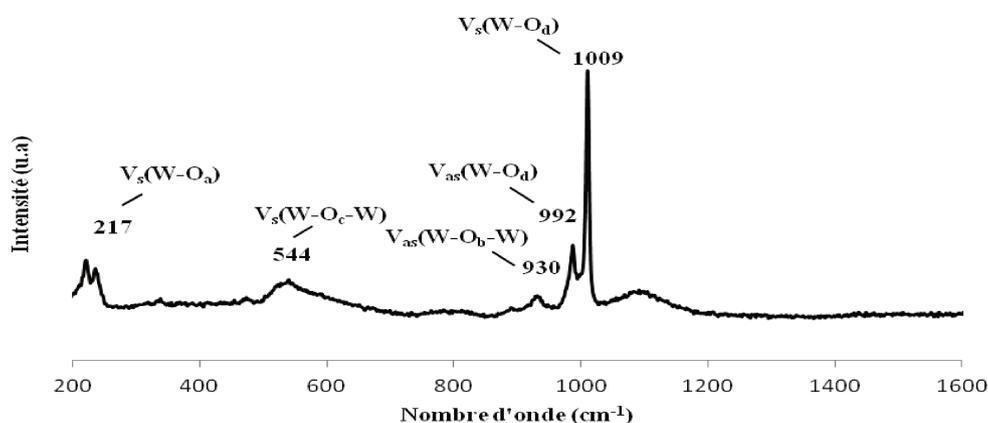
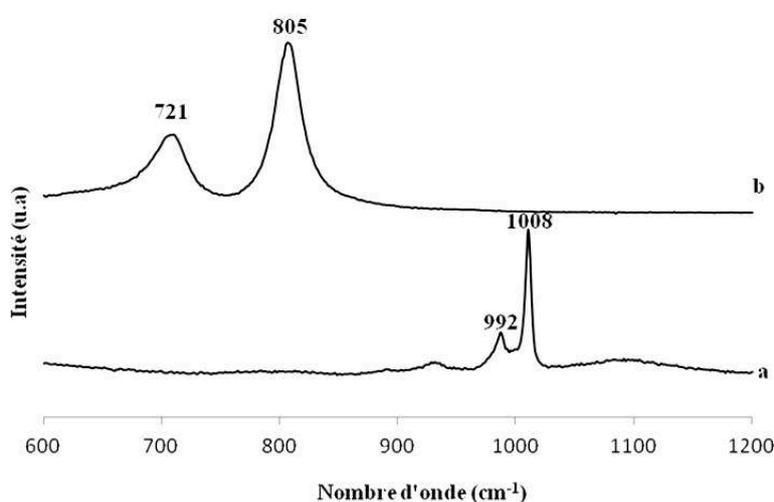


Figure II. 6- Spectre Raman du HPW massique

Dans un premier temps, une étude du comportement du HPW sous le laser a été menée. Le but était de voir si l'intensité du laser pouvait affecter la stabilité du HPW pendant l'analyse. L'ajustement des intensités laser est effectué en modifiant le filtre du laser. A noter que l'intensité du laser augmente en diminuant le filtre, soit :  $D2 > D1 > D0,6 > D0,3 > D0$  (sans filtre).

La figure II.7 montre les raies du HPW massique sous différentes intensités du laser. Lorsque les filtres D2 jusque D0,3 sont utilisés, on observe les raies à 992 et 1008  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques de l'espèce de Keggin (spectre a) qui est donc toujours préservée. En l'absence de filtre (spectre b), on observe une évolution des raies du HPW vers 721 et 805  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des espèces  $\text{WO}_3$ . Ceci montre qu'en absence du filtre, le HPW est décomposé sous effet laser. Après exposition à l'air pendant une nuit, le même grain déjà décomposé sous le faisceau laser a été analysé à nouveau sous un filtre D2. On trouve que les pics sont toujours situés vers 721 et 805  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui montre que le HPW n'a pas été régénéré en l'exposant à air.



**Figure II. 7- Spectre Raman du HPW massique sous différentes intensités laser a) HPW massique D2 →D0,3 b) HPW massique D0**

La même étude a été réalisée sur un HPW massique calciné. Les figures II.8 et II.9 montrent les spectres du HPW calciné à 400°C nommé HPW400 et à 500°C nommé HPW500.

Pour le HPW400, on observe sous un filtre D2 des raies à 975 et 997  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques d'un polytungstate (figure II.8, spectre b). Pour un même grain, suite au passage à un filtre moins fort D0,3, on observe pour le HPW400 un déplacement instantané du pic du polytungstate vers les valeurs 721 et 805  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques du  $\text{WO}_3$  (figure II.8, spectre c). L'échantillon a été également exposé à l'air pendant une nuit, et l'analyse du même grain sous un filtre D2 a seulement montré la présence de  $\text{WO}_3$  (figure II.8, spectre d).

Le HPW500 présente sous un filtre D2 pour les différentes tailles de grains analysés, des raies à 680 et 806  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques du  $\text{WO}_3$  (figure II.9- spectre a et b).

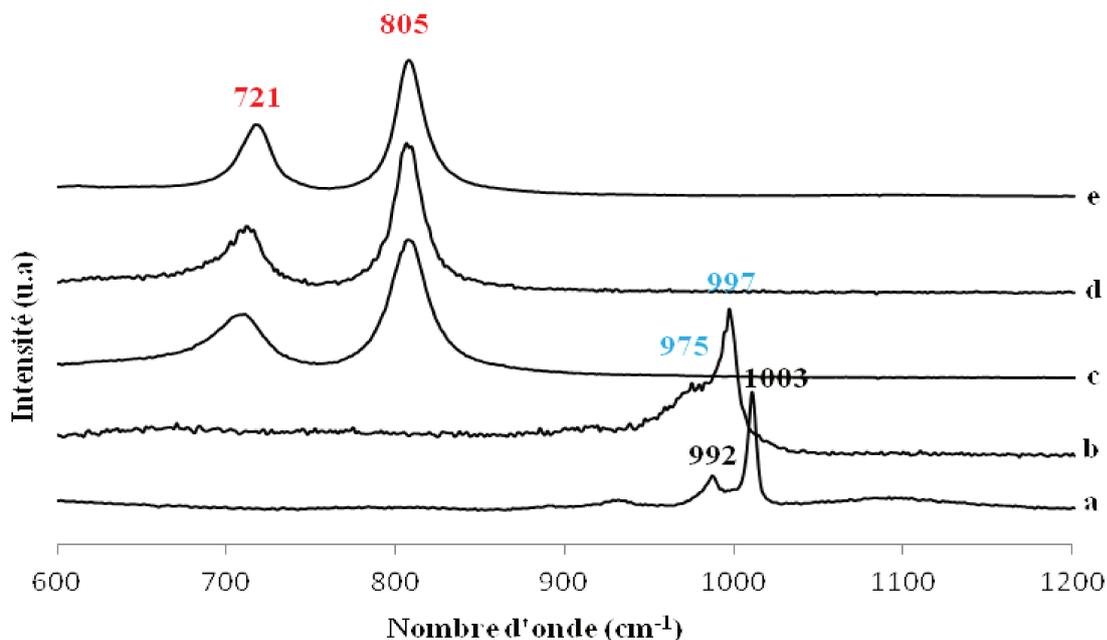


Figure II. 8- Spectre Raman du HPW massique calciné à 400 °C sous différentes intensités laser a) HPW massique b) D2, c) D 0,3, d) D2 après D0,3 et e) WO<sub>3</sub> massique

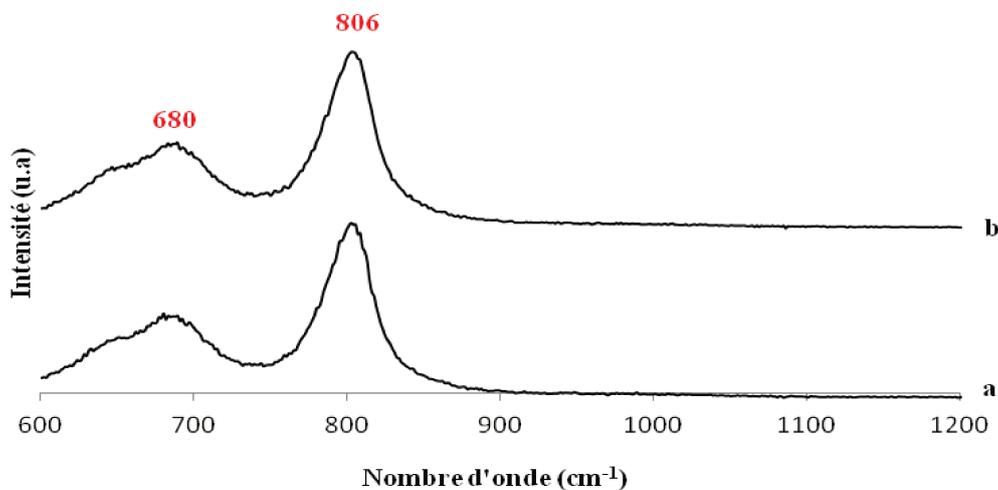


Figure II. 9- Spectre Raman du HPW massique calciné à 500 °C sous laser (D2) a) grand grain, et b) petit grain

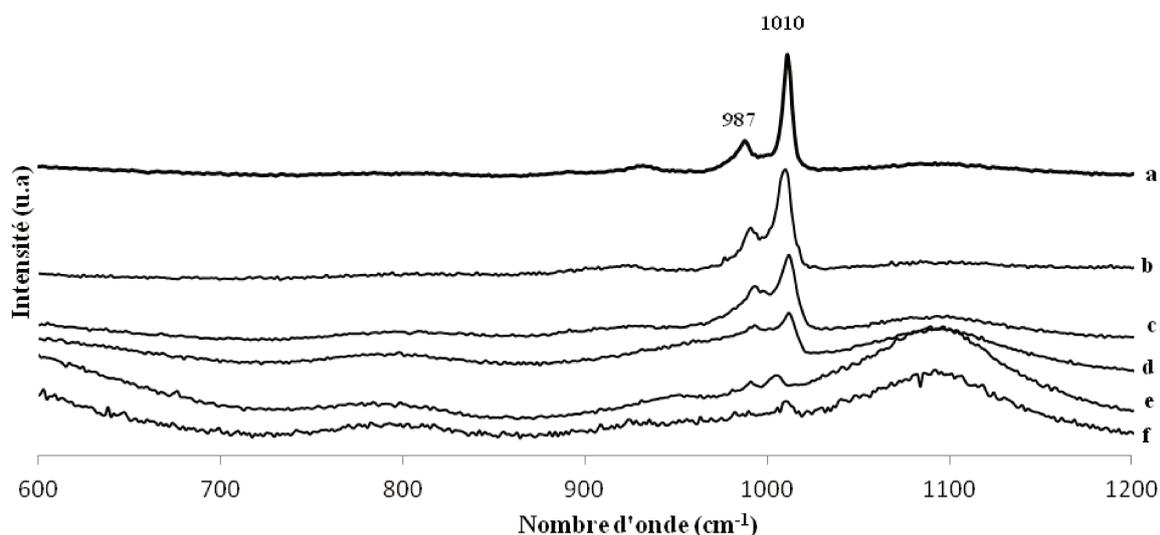
#### II.3.3.4.3- Catalyseurs SBA imprégnés et incorporés

Tous les spectres présentés dans cette partie ont été enregistré avec un filtre D0,6.

- SBA imprégnés

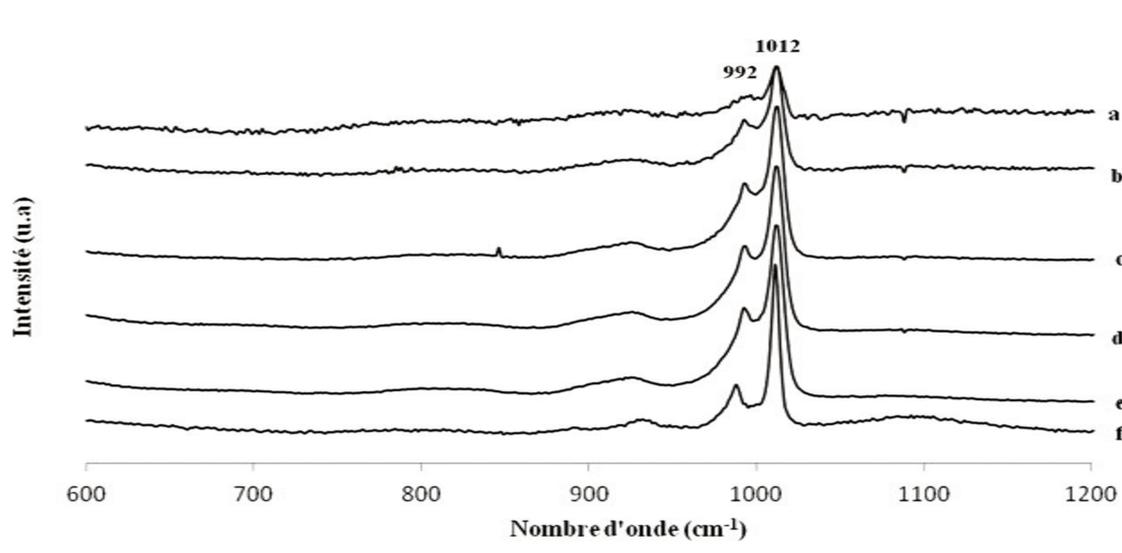
Concernant les SBA imprégnés, la figure II.10 montre les spectres des catalyseurs imprégnés avec des teneurs en WO<sub>3</sub> allant de 6 à 38%. Le spectre Raman du catalyseur 38W/SBA séché

est également présenté. On remarque que les raies du HPW sont présentes sur le catalyseur à l'état séché mais aussi sur tous les catalyseurs calcinés à 500 °C sans présence des raies caractéristiques du  $\text{WO}_3$  à 805 et 721  $\text{cm}^{-1}$  ce qui montre la préservation de l'HPW non seulement après séchage mais aussi après calcination pour toutes les teneurs. Il semble donc qu'une calcination à 500 °C n'entraîne pas la décomposition de l'HPA.



**Figure II. 10- Spectre Raman des xW/SBA : a) HPW massique, b) 38W/SBA séché, c) 38W/SBA calciné d) 25W/SBA calciné e) 14W/SBA calciné, et f) 6W/SBA calciné**

Le comportement du catalyseur 25W/SBA (calciné à 500°C) sous le faisceau laser a été étudié en changeant les filtres de D2 à D0 (figure II.11).



**Figure II. 11- Spectre Raman du 25W/SBA calciné à 500°C sous intensités laser: a) D2, b) D0,6, c) D0,3, d) D0 e) D0 après exposition 30 min sous laser (D0) et f) HPWA**

On remarque que les raies caractéristiques du HPW sont toujours présentes quel que soit le filtre et même en absence de filtre. De plus, après l'analyse sans filtre, le même grain a été exposé pendant 30 minutes sous le laser, et comme montre la figure (spectre e), le HPW est toujours préservé et il n'y a pas eu formation de polytungstates ni de WO<sub>3</sub>. Par contre le HPW massique se décompose en WO<sub>3</sub> sous le laser avec un filtre D0,3. Ces comportements différents entre le HPW massique et le HPW supporté sous laser montrent que le HPW supporté présente une plus grande stabilité que le massique.

Ben Tayeb et al. [45] ont montré sur un catalyseur HPW imprégné sur une silice-alumine (12% enWO<sub>3</sub>) une évolution de la position des bandes caractéristiques de l'HPW de 1010 et 991 cm<sup>-1</sup> à 998 et 985 cm<sup>-1</sup>, respectivement. En se basant sur l'étude de Rocchiccioli-Deltcheff et al. [46] où la diminution des fréquences Raman du polyanion SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup> déposé sur silice a été interprétée comme une interaction électrostatique entre la surface du support SiO<sub>2</sub> et le polyanion via la formation de groupements Si-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> (interaction entre les groupements OH de la silice et les protons de l'acide), les auteurs ont suggéré qu'il s'agit d'une interaction entre les groupements OH du support et les trois protons de l'acide H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>. Après calcination à 500°C, le HPW a été détruit avec apparition d'un large pic à 970 cm<sup>-1</sup> caractéristique d'un polytungstate.

Dans notre cas, nous n'avons observé ni déplacement des pics du HPW, ni formation des polytungstates. Dans l'étude de Silva et al. [33] les catalyseurs imprégnés HPMo sur SBA n'ont montré aucun déplacement significatif du pic caractéristique de l'HPA par rapport au HPMo massique. Ceci a été expliqué par des interactions faibles entre les protons acides du HPMo et les groupes silanols de la surface du support.

Concernant la présence de l'HPA après calcination, Thouvenot et al. [47] ont montré que l'hétéropolyanion H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> supporté sur silice se détruit après un traitement thermique à 500 °C, mais se reforme en présence de vapeur d'eau à température ambiante à la surface de la silice à partir de silice et de MoO<sub>3</sub> comme décrit par la réaction suivante :



Concernant la présence de l'HPA après calcination, Rocchiccioli-Deltcheff et al. [48] ont également souligné que l'effet de l'eau est le paramètre fondamental pour la formation du polyanion SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup> et que la réaction s'apparente à une réaction en solution. Une

hypothèse pour expliquer la présence de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  après calcination pourrait donc être la reformation de cette espèce en présence de vapeur d'eau, lors du transfert à l'air après calcination. Cependant, la cinétique de formation des hétéropolytungstates étant beaucoup plus lente que celle des hétéropolybdates, cette hypothèse apparaît moins vraisemblable dans le cas de nos solides, et la conservation sur le support serait à privilégier, en accord avec les essais réalisés sur la stabilité du HPW qui n'a pas été régénéré après son exposition pendant une nuit à l'air humide (figure II.7).

- SBA incorporés

Des résultats proches ont été obtenus dans le cas des catalyseurs incorporés à base de SBA calcinés à 400°C (figure II.12), avec la présence des raies caractéristiques du HPW situées à 992 et 1008  $\text{cm}^{-1}$  pour les teneurs de 5, 10 et 19% en  $\text{WO}_3$ . Ceci montre que le HPW est bien préservé après son incorporation dans la charpente de la SBA-15. Silva et al. [33] ont quant à eux observé que le HPMo incorporé dans la SBA-15 à une teneur de 10,6% en Mo (équivalent à environ 26% en  $\text{WO}_3$ ) a été dégradé après calcination à 490 °C. Zhang et al. [11] ont montré que le HPW peut aussi être préservé après une calcination à 400 °C quand il est incorporé dans du cérium  $\text{CeO}_2$  par la méthode sol-gel, pour des teneurs en HPW dans la gamme 10-60%.

De plus, comme pour le cas des catalyseurs imprégnés, on n'observe aucun déplacement des pics caractéristiques du HPW. Dans l'étude de Silva et al. [33] les catalyseurs SBA incorporés (10,6% HPMo) extraits avec du méthanol ont montré un déplacement remarquable d'environ 10  $\text{cm}^{-1}$  vers les longueurs d'onde plus importantes du pic caractéristique du  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Ce phénomène a été attribué à l'existence d'interactions fortes entre le HPMo encapsulé et les groupes siloxanes et silanols du support, qui interfèrent avec la symétrie de l'unité de Keggin.

Le catalyseur 52WSBA ne présente que les pics caractéristiques du  $\text{WO}_3$ . Dans le cas du 32WSBA, on remarque une hétérogénéité au niveau de l'échantillon. Selon les grains analysés, deux types de spectres Raman sont obtenus, le spectre II.12-b) présentant des pics à 805 et 721  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques de  $\text{WO}_3$  cristallisé et le spectre II.12-c) étant caractéristique de la présence du HPW. L'apparition de  $\text{WO}_3$  peut provenir de la calcination d'agrégats de HPW formés durant la préparation du catalyseur incorporé à forte teneur en tungstène. Ces résultats sont en accord avec les DRX aux grands angles qui ont montré la présence de  $\text{WO}_3$  cristallisé sur les solides 32WSBA et 52WSBA alors que le solide imprégné à forte teneur (38W/SBA) n'en contient pas. Il semblerait donc que la méthode d'incorporation ne permette

pas une bonne dispersion des espèces tungstène à forte teneur, et ce malgré les bonnes propriétés texturales des solides finaux.

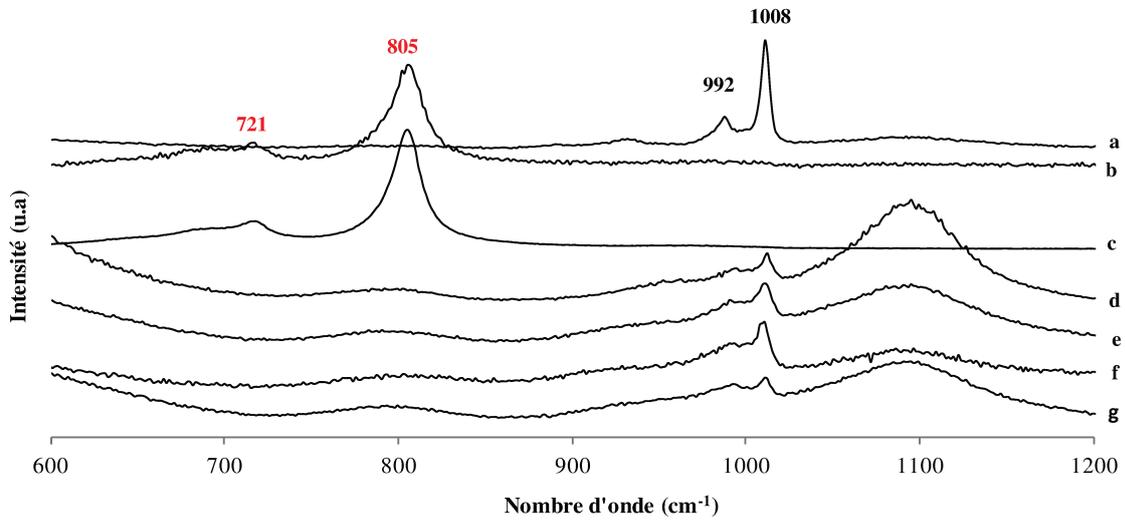


Figure II. 12- Spectre Raman des xWSBA calcinés: a) HPW massique, b) 52WSBA, et c et d) 32WSBA 2 grains différents, e) 19WSBA, f) 10WSBA et g) 5WSBA

### II.3.3.5- Etude de la stabilité thermique par analyse thermogravimétrique (ATG-ATD)

La stabilité thermique du HPW imprégné et incorporé dans la silice SBA-15 a été étudiée par analyse thermogravimétrique.

- Support séché

Le thermogramme du support SBA-15 séché est présenté dans la figure II.13.

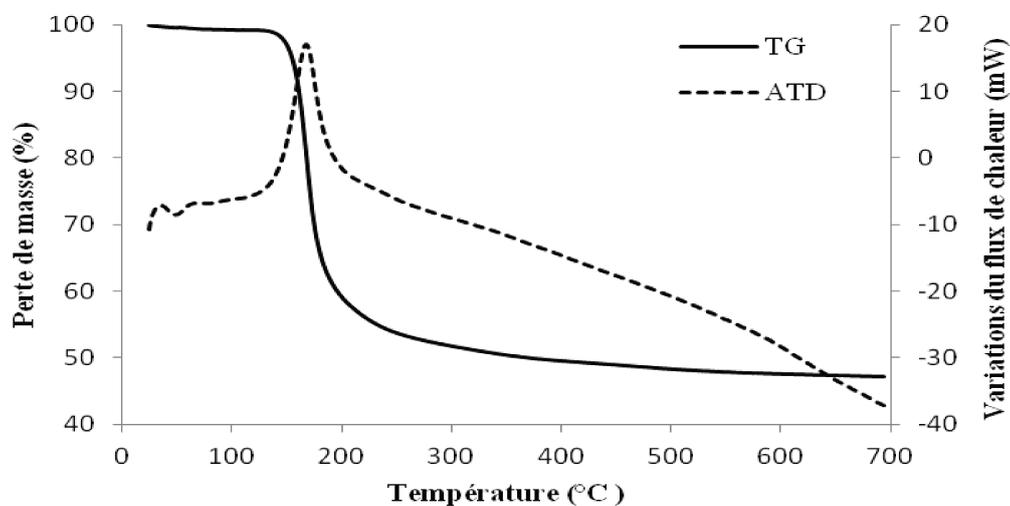


Figure II. 13- Courbes d'ATG/ATD du support SBA-15 séché

On observe une seule perte de masse s'étendant majoritairement entre 150 et 230 °C centrée sur 175 °C comme le montre l'ATD avec un pic exothermique correspondant majoritairement au départ du tensioactif (P123). Au total, on mesure une perte de masse de 50% de la masse initiale, essentiellement due à l'oxydation du tensioactif.

- Support calciné

Le support SBA-15 calciné à 500 °C a montré avant 100° une première perte de masse d'environ 0,5 %, attribuée à la perte de molécules d'eau adsorbées (figure II.14). La deuxième perte d'environ 0,5% de masse est située à des températures supérieures à 600 °C et est due à la condensation des groupes silanols pour former des liaisons siloxanes [49].

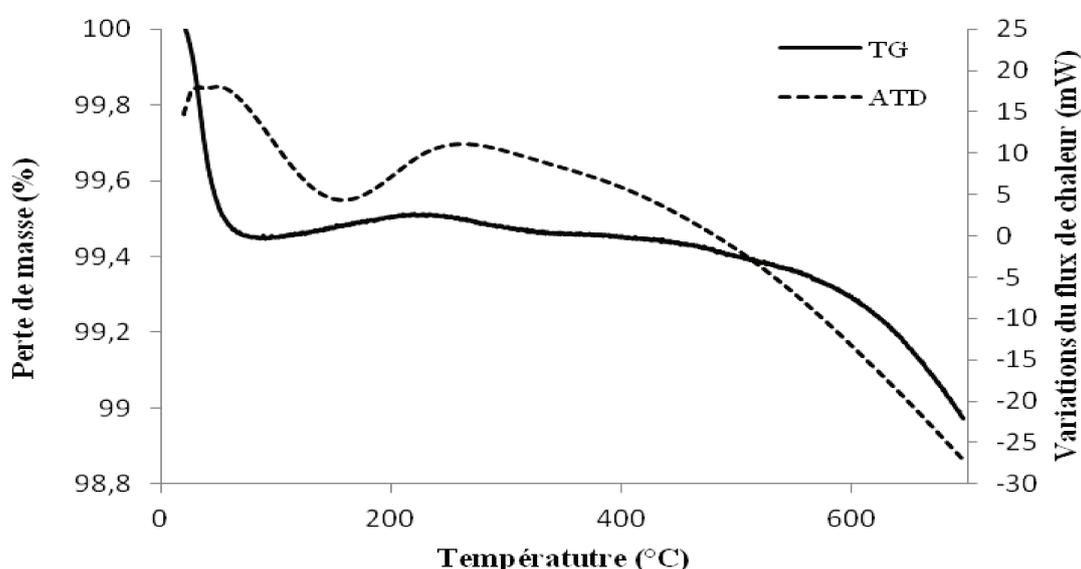
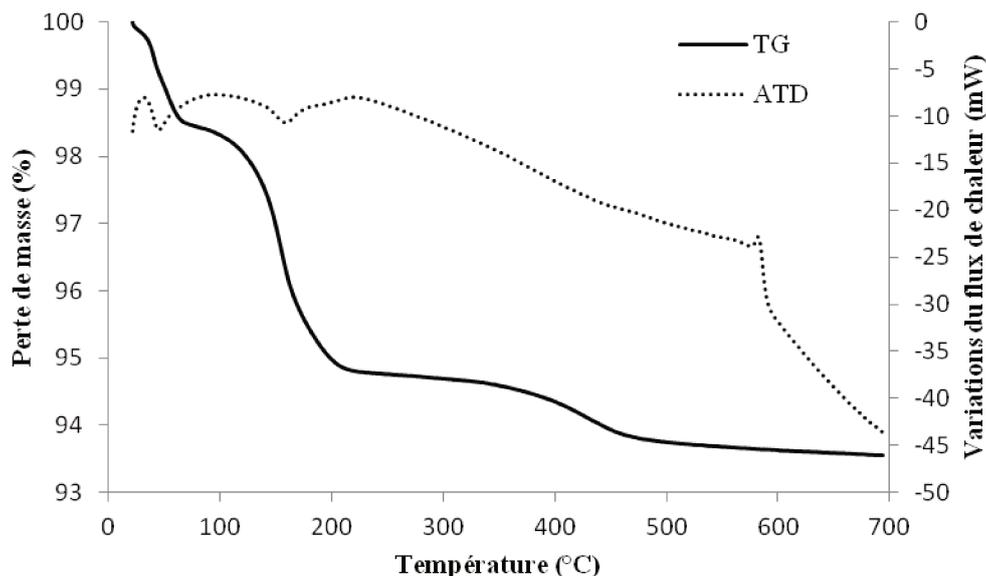


Figure II. 14- Courbes d'ATG/ATD du support SBA-15 calciné

- HPW massique

Le HPW non supporté présente trois pertes de masse, entre 22 et 60 °C, puis entre 60 et 211 °C et enfin entre 370 et 480 °C comme indiqué par la courbe TG (figure II.15). Les deux premières étapes sont dues à la perte de l'eau physisorbée et de l'eau de cristallisation, et la troisième perte de masse résulte de la décomposition de l'anion de Keggin. La courbe ATD montre deux pics endothermiques correspondant à la perte de l'eau autour de 80 et 160 °C. Après 200 °C, il y a formation du HPW anhydre. Le pic exothermique à 580 °C sans perte de masse résulte de la cristallisation du  $WO_3$  après décomposition de l'anion de Keggin.



**Figure II. 15- Courbes d'ATG/ATD du HPW massique**

- Catalyseurs imprégnés

La figure II.16 montre les courbes ATG pour deux catalyseurs imprégnés séchés avec des teneurs en  $WO_3$  de 6% et 38%.

Une première zone de perte de masse, jusque 200°C, est observée pour les deux catalyseurs et est associée à la perte d'eau adsorbée et à la perte d'eau de cristallisation de l'HPW. Cette perte de masse est plus prononcée pour le catalyseur le plus chargé (38W/SBA).

Au-delà de 200°C, les thermogrammes des deux catalyseurs sont similaires et montrent une perte de masse continue, contrairement à ce qui a été observé pour l'HPW massique. Cette perte continue pourrait être liée à l'élimination plus difficile des molécules d'eau associées au HPW en interaction avec le support.

Le pic à 580 °C observé pour le HPW massique et associé à sa cristallisation en  $WO_3$ , est absent pour les deux catalyseurs (figure II.17). Pourtant, le fait que ce pic exothermique soit absent ne suffit pas à confirmer que le HPW a été préservé, puisqu'il pourrait s'être décomposé en  $WO_3$  amorphe sans pic exothermique. Néanmoins, l'étude par spectroscopie Raman a montré la préservation du HPW après calcination à 500°C, permettant alors d'exclure cette possibilité.

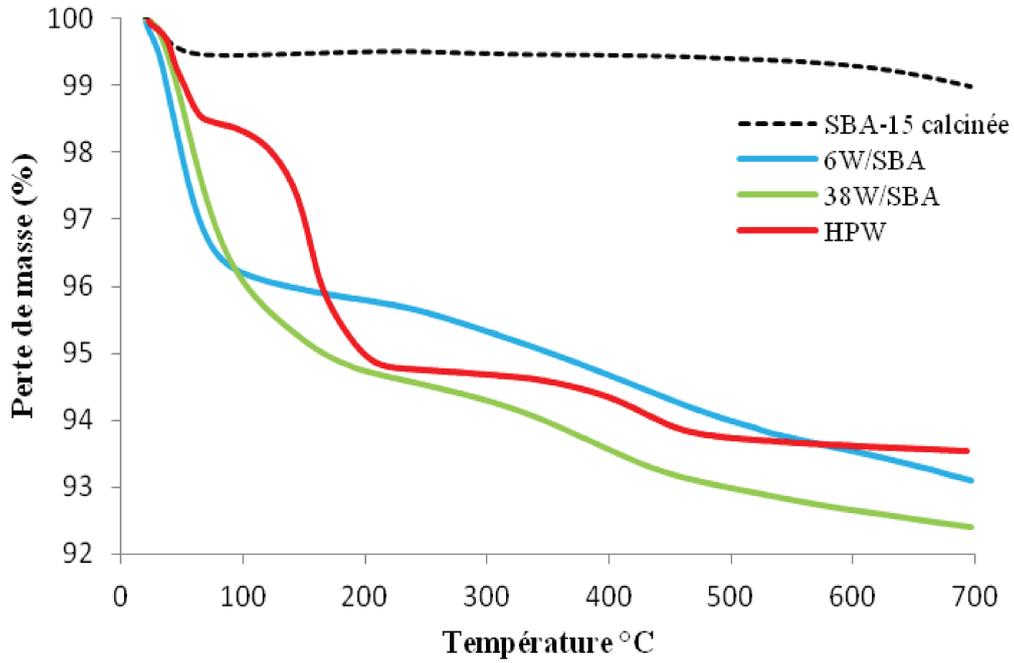


Figure II. 16- Courbes TG du HPW, SBA-15 calcinée, 6W/SBA, et 38W/SBA

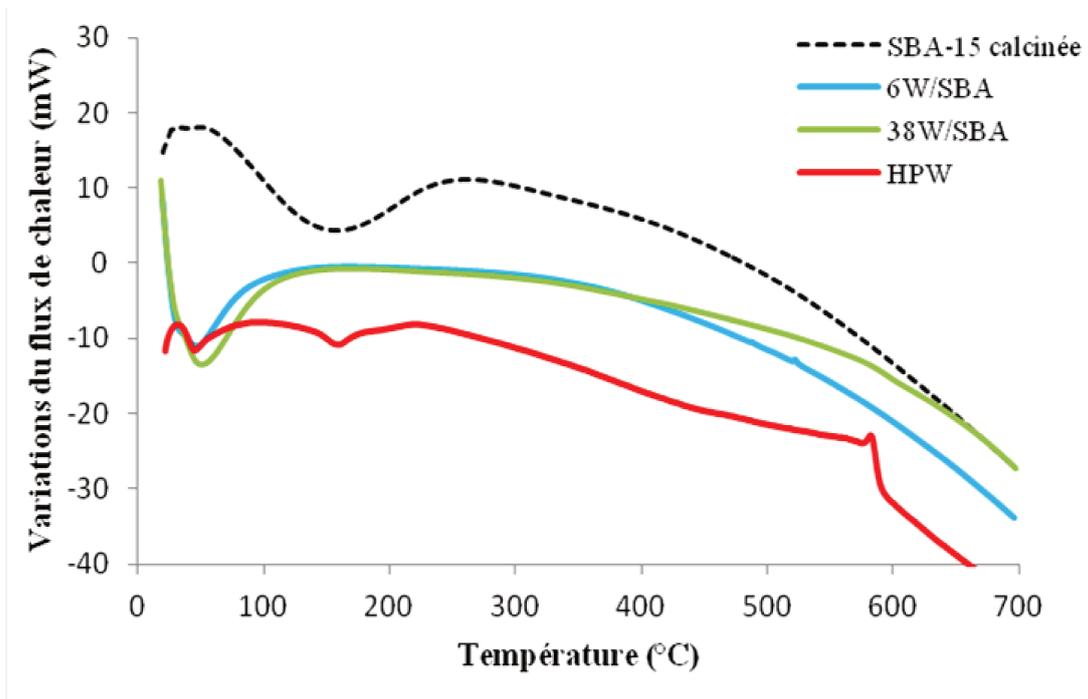
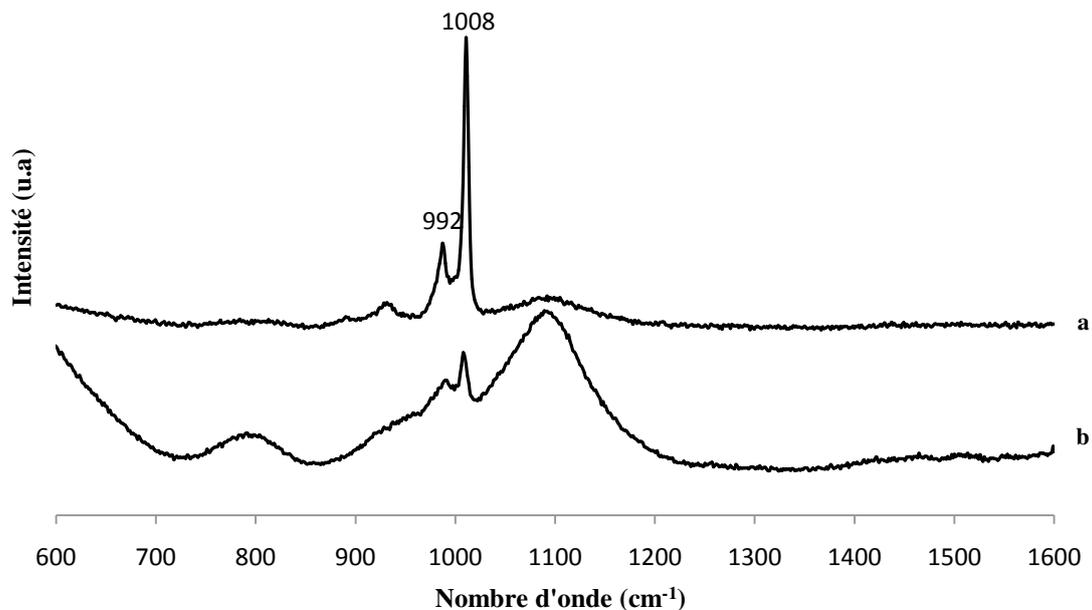


Figure II. 17- Courbes ATD du HPW, SBA-15 calcinée, 6W/SBA, et 38W/SBA

Dans le cas d'un catalyseur incorporé séché, la décomposition de la quantité importante du tensioactif risquant de masquer toute perte en poids progressive et moins intense, le catalyseur a été calciné à faible température afin d'éliminer la matière organique provenant des

tensioactifs tout en préservant le HPW. Pour cela le catalyseur 5WSBA a été calciné à 220 °C avec une rampe de 0,5°C/min pendant 20 heures.

Une étude Raman de ce solide a montré la préservation de l'HPA avec la présence des pics caractéristiques à 1008 et 992  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que l'élimination de l'agent structurant avec l'absence de pic à 1455  $\text{cm}^{-1}$  (figure II.18).



**Figure II. 18- Spectre Raman du 5WSBA calciné à 220 °C: a) HPW massique, et b) 5WSBA calciné à 220 °C**

La figure II.19 montre la courbe TG du catalyseur 5WSBA calciné à 220°C comparée à celle du support SBA et de son homologue imprégné 6W/SBA séché. La courbe TG confirme que la matière organique a été éliminée par ce protocole de calcination puisqu'on n'observe pas de chute brusque dans la gamme 150-250°C.

On remarque que le catalyseur incorporé présente une faible première perte de masse d'eau, inférieure à celle du catalyseur imprégné, vraisemblablement en raison de son traitement thermique à 200°C, alors que le catalyseur imprégné n'a été séché qu'à 100°C.

A partir de 200°C, la perte de masse du catalyseur 5WSBA diminue régulièrement et de manière plus accentuée que celle du catalyseur imprégné.

Comme pour les catalyseurs imprégnés, le pic exothermique de cristallisation du  $WO_3$  n'est pas observé sur la courbe ATD du solide 5WSBA (figure II.20), ce qui montre la stabilité du HPW à l'état incorporé, en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie Raman.

Ces résultats confirment la stabilité du HPW à l'état incorporé mais aussi imprégné, comme déjà observé par spectroscopie Raman sur les catalyseurs calcinés, en raison de son interaction avec le support silicique.

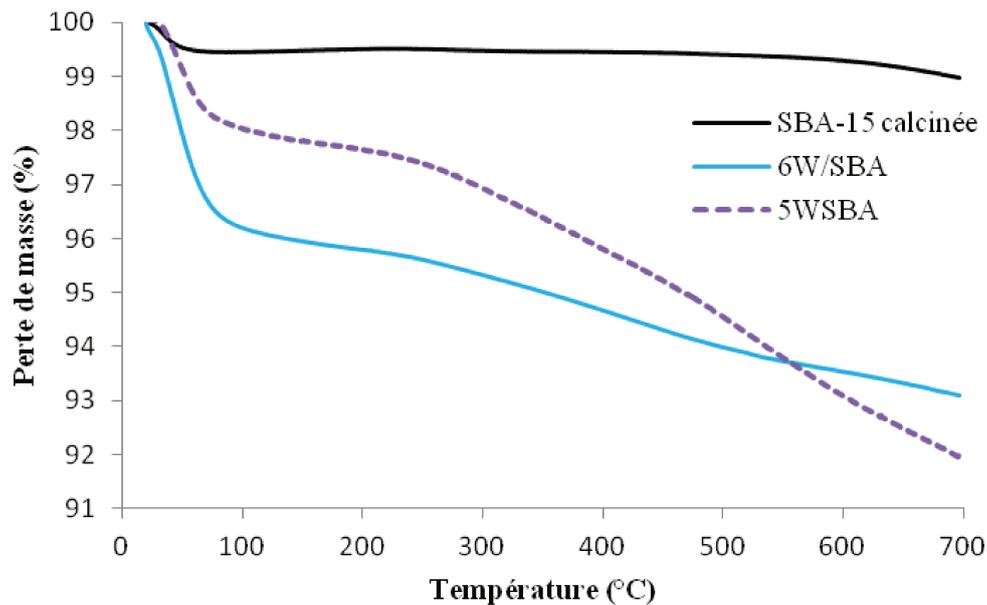


Figure II. 19- Courbes TG du SBA-15 calcinée, 5W/SBA, et 5WSBA

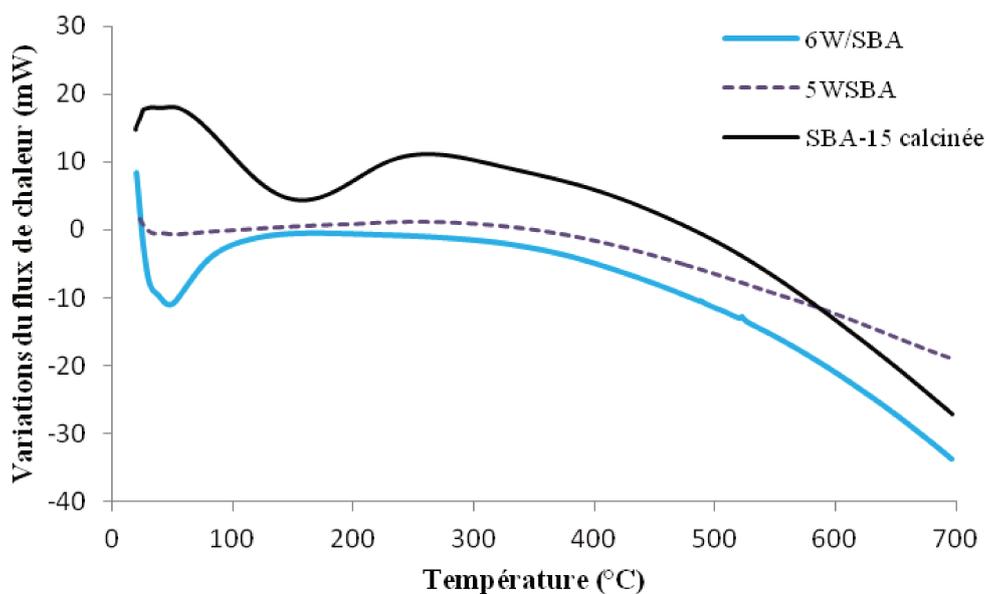


Figure II. 20- Courbes ATD du SBA-15 calcinée, 5W/SBA, et 5WSBA

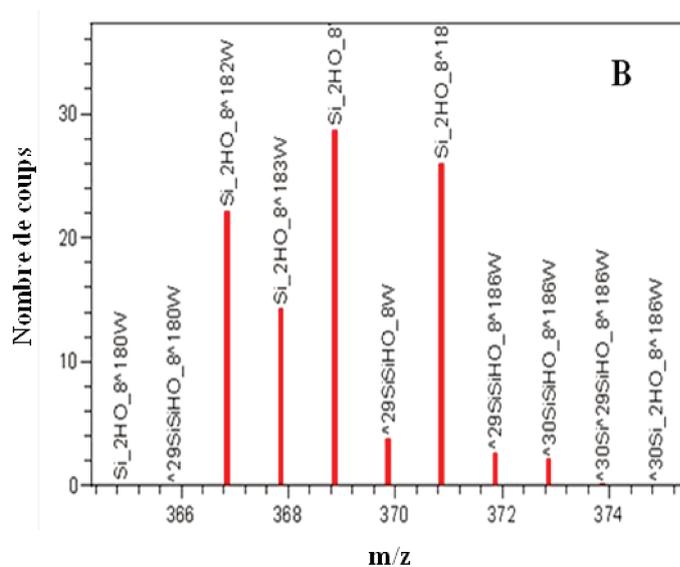
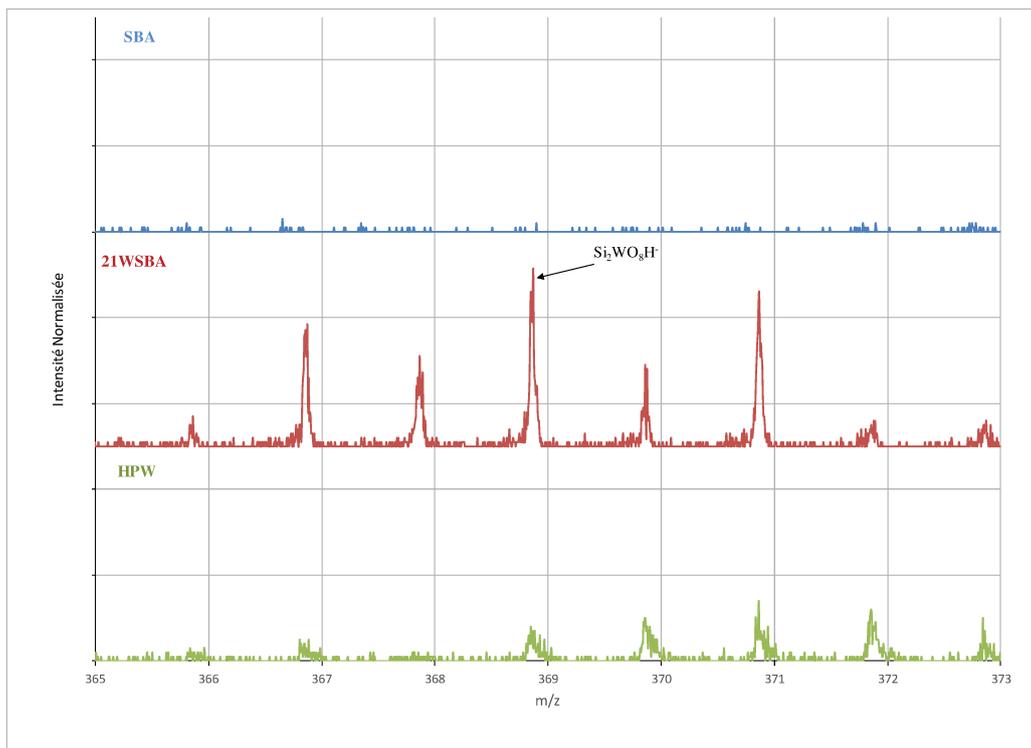
### II.3.3.6- Interaction silice-tungstène : analyse par ToF-SIMS

Deux séries d'échantillons de SBA imprégnés (6-25% en  $\text{WO}_3$ ) et un catalyseur incorporé (19% en  $\text{WO}_3$ ) ont été analysés par TOF-SIMS, de façon à comparer pour les deux méthodes de préparation l'interaction entre le HPW et la silice. Afin de vérifier la reproductibilité de nos résultats, 2 zones sont analysées sur chacun des échantillons étudiés.

Le support SBA et le HPW ont d'abord été analysés séparément afin d'identifier les pics associés à des fragments caractéristiques de ces matériaux. Les fragments obtenus pour la SBA sont de type  $\text{Si}_x\text{H}_y\text{O}_z$ , et ceux observés pour l'HPA sont de type  $\text{PO}_z$ ,  $\text{W}_x\text{O}_z$  et  $\text{PW}_x\text{O}_z$ .

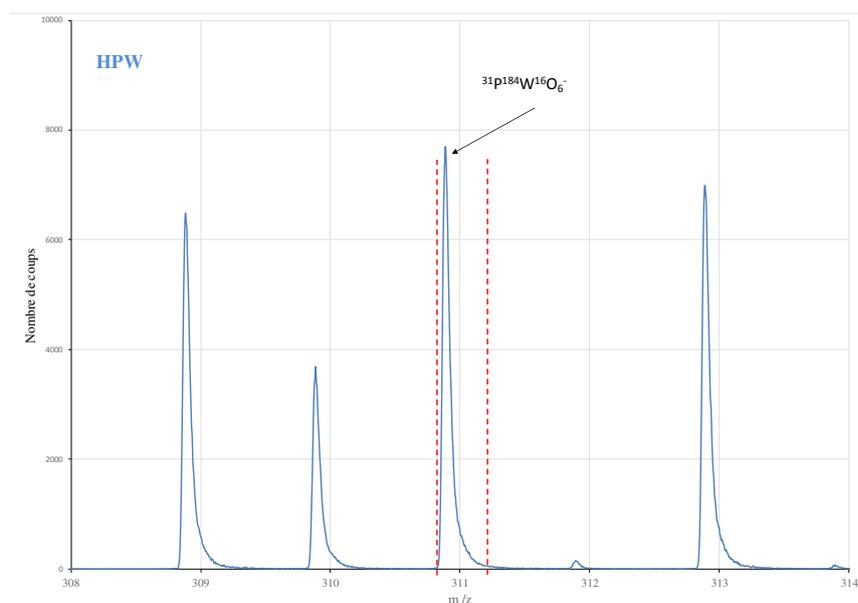
- Pics caractéristiques identifiés sur SBA
  - $\text{Si}_x\text{H}_y\text{O}_z$  :  $\text{SiO}_2^-$ ,  $\text{SiO}_3^-$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_5^-$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_7^-$ ,  $\text{Si}_4\text{HO}_9^-$ ,  $\text{Si}_5\text{HO}_{11}^-$ ,  $\text{Si}_6\text{HO}_{13}^-$ ,  $\text{Si}_7\text{HO}_{15}^-$ ,  $\text{Si}_8\text{HO}_{17}^-$ ,  $\text{Si}_9\text{HO}_{19}^-$ ,  $\text{Si}_{10}\text{HO}_{21}^-$
- Pics caractéristiques identifiés sur  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 
  - $\text{PO}_z$  :  $\text{P}^-$ ,  $\text{PO}_2^-$ ,  $\text{PO}_3^-$
  - $\text{W}_x\text{O}_z$  :  $\text{WO}_3^-$ ,  $\text{WO}_4\text{H}^-$ ,  $\text{W}_2\text{O}_5^-$ ,  $\text{W}_2\text{O}_6^-$ ,  $\text{W}_2\text{O}_7\text{H}^-$ ,  $\text{W}_3\text{O}_8^-$ ,  $\text{W}_3\text{O}_9^-$ ,  $\text{W}_3\text{O}_{10}\text{H}^-$ ,  $\text{W}_4\text{O}_{10}^-$ ,  $\text{W}_4\text{O}_{11}^-$ ,  $\text{W}_4\text{O}_{12}^-$ ,  $\text{W}_4\text{O}_{13}^-$ ,  $\text{W}_5\text{O}_{12}^-$ ,  $\text{W}_5\text{O}_{13}^-$ ,  $\text{W}_5\text{O}_{14}^-$ ,  $\text{W}_5\text{O}_{15}^-$ ,  $\text{W}_6\text{O}_{17}^-$ ,  $\text{W}_6\text{O}_{18}^-$ ,  $\text{W}_7\text{O}_{20}^-$ ,  $\text{W}_7\text{O}_{21}^-$ ,  $\text{W}_8\text{O}_{23}^-$ ,  $\text{W}_8\text{O}_{24}^-$
  - $\text{PW}_x\text{O}_z$  :  $\text{PWO}_5^-$ ,  $\text{PWO}_6^-$ ,  $\text{PW}_2\text{O}_8^-$ ,  $\text{PW}_2\text{O}_9^-$ ,  $\text{PW}_3\text{O}_{11}^-$ ,  $\text{PW}_3\text{O}_{12}^-$ ,  $\text{PW}_4\text{O}_{14}^-$ ,  $\text{PW}_5\text{O}_{17}^-$ ,  $\text{PW}_5\text{O}_{18}^-$ ,  $\text{PW}_6\text{O}_{20}^-$ ,  $\text{PW}_6\text{O}_{21}^-$ ,  $\text{PW}_7\text{O}_{23}^-$ ,  $\text{PW}_7\text{O}_{24}^-$ ,  $\text{PW}_8\text{O}_{26}^-$ ,  $\text{PW}_8\text{O}_{27}^-$ ,  $\text{PW}_{12}\text{O}_{39}^-$

Dans le cas des catalyseurs, en plus de ces fragments  $\text{Si}_x\text{H}_y\text{O}_z$  et  $\text{P}_x\text{W}_y\text{O}_z$ , un nouveau fragment a été identifié (figure II.21). En considérant qu'il contient à la fois du silicium et du tungstène, ce nouveau fragment présent sur les catalyseurs a été identifié grâce à sa masse comme du  $\text{Si}_2\text{WO}_8\text{H}^-$ , la simulation de son motif isotopique venant confirmer cette identification. Sa présence indique une interaction entre l'HPW et le support SBA, tant sur les catalyseurs imprégnés que sur le catalyseur incorporé.



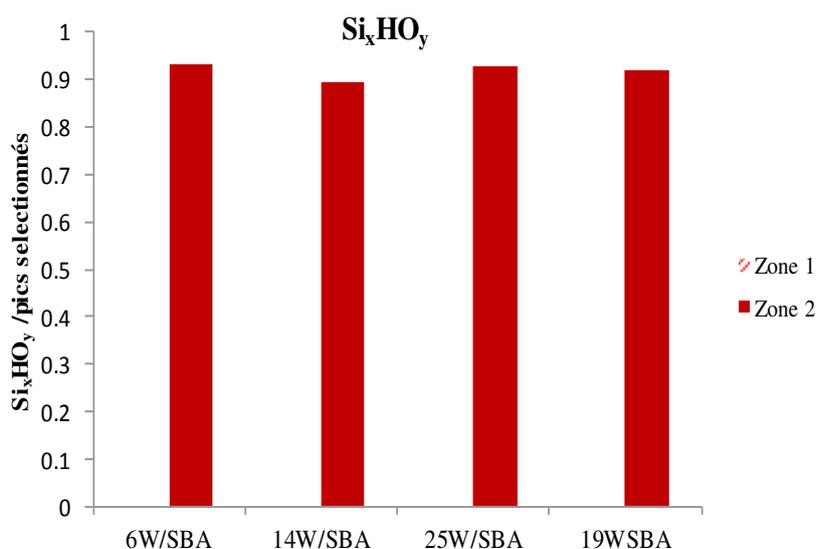
**Figure II. 21- Identification du fragment  $\text{Si}_2\text{WO}_6\text{H}$  sur un catalyseur 21WSBA (A) et simulation de son motif isotopique (B)**

Une étude quantitative des différents fragments a été réalisée en se basant sur l'intensité de l'isotope majoritaire, comme illustré sur la figure II.22 pour le fragment  $\text{PWO}_6^-$ . Le nombre de coups associés à un pic a été divisé par le nombre de coups associés aux pics identifiés cités ci-dessus. Des résultats similaires ont été obtenus en divisant par la somme totale du nombre de coups.



**Figure II. 22- Identification du fragment  $\text{PWO}_6^-$  : choix de l'isotope majoritaire pour la quantification**

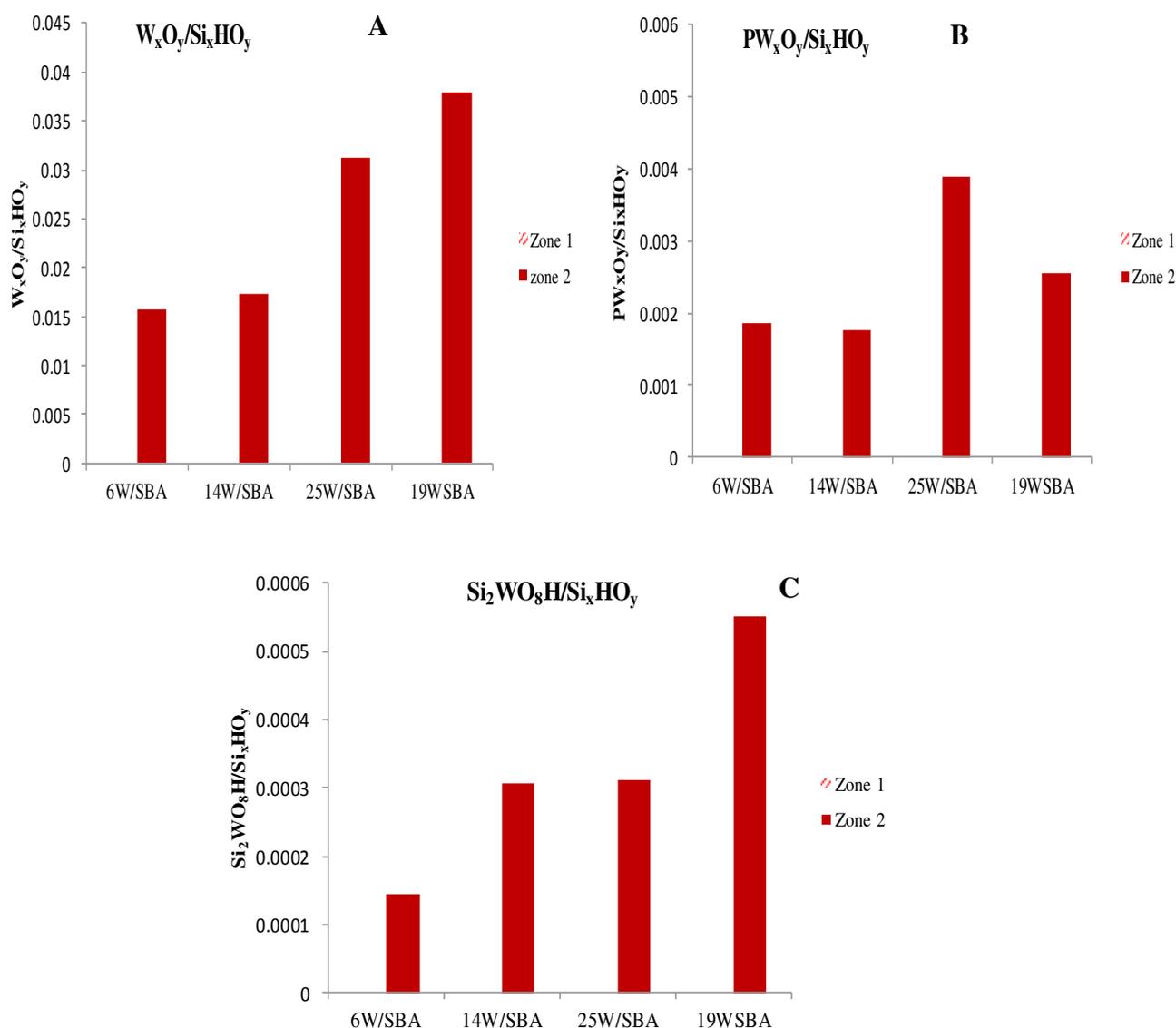
La figure II.23 montre les aires relatives associées aux fragments  $\text{Si}_x\text{HO}_y^-$ , qui apparaissent similaires pour tous les échantillons, quelle que soit la teneur en HPW. Un résultat identique est obtenu en considérant les fragments  $\text{Si}_x\text{HO}_y$  pris individuellement. Le nombre de ces fragments, uniquement liés au support, est très élevé par rapport aux autres types de fragments et ne semble donc pas affecté par la présence de l'HPA, quelle que soit la teneur.



**Figure II. 23- Approche semi-quantitative des espèces  $\text{Si}_x\text{HO}_y^-$  sur les catalyseurs 6W/SBA, 14W/SBA et 25W/SBA**

Les graphiques ci-dessous montrent les aires associées aux fragments  $W_xO_y^-$ ,  $PW_xO_y^-$  et  $Si_2WO_8H^-$  rapportées à celle des fragments  $Si_xHO_y$  pour les solides étudiés (figure II.24-A, B, et C).

Pour tous les catalyseurs sauf celui imprégné à forte teneur, les aires associées aux fragments  $W_xO_y^-$  et  $PW_xO_y^-$  sont similaires pour les deux zones d'analyse, indiquant une bonne homogénéité des échantillons. Le solide imprégné à 25% apparaît moins homogène, avec une différence plus importante entre les deux zones analysées pour les deux fragments, vraisemblablement en raison de la teneur plus importante.



**Figure II. 24- Etude des fragments  $W_xO_y^-$  (A),  $PW_xO_y^-$  (B) et  $Si_2WO_8H^-$  (C) sur les catalyseurs imprégnées (6, 14, et 25% en  $WO_3$ ) et incorporé (19% en  $WO_3$ )**

Sur les solides imprégnés de 6 à 14%, on observe une augmentation de l'interaction de la phase tungstène avec le support (plus grand nombre de fragments  $\text{Si}_2\text{WO}_8\text{H}^-$ ), en accord avec une bonne dispersion des entités HPA sur la silice dans cette gamme de teneurs.

Le solide chargé à 25% en  $\text{WO}_3$  présente une forte augmentation du nombre de fragments  $\text{W}_x\text{O}_y^-$  et  $\text{PW}_x\text{O}_y^-$ , alors que l'intensité des fragments  $\text{Si}_2\text{WO}_8\text{H}^-$  reste voisine de celle du solide 14W/SBA malgré une teneur plus forte. Il semblerait qu'à cette teneur de 25%, l'interaction entre les espèces tungstène et le support soit globalement moins forte, en raison de la formation d'agglomérats d'HPA pouvant ainsi libérer plus de fragments  $\text{W}_x\text{O}_y^-$  et  $\text{PW}_x\text{O}_y^-$ .

Dans le cas du catalyseur incorporé 19WSBA, la quantité de fragments  $\text{W}_x\text{O}_y^-$  comptabilisée est voisine de celle du solide imprégné 25W/SBA, alors qu'au contraire, les fragments  $\text{PW}_x\text{O}_y^-$  sont moins nombreux avec le solide incorporé. On observe également pour ce solide une augmentation significative de l'intensité du fragment  $\text{Si}_2\text{WO}_8\text{H}^-$ . Il semble donc que la synthèse one-pot permette de favoriser l'interaction entre la phase tungstène et la silice. On peut penser qu'en raison de cette plus forte interaction entre le HPW et la silice, il serait plus difficile d'extraire des fragments  $\text{PW}_x\text{O}_y^-$ .

### **II.3.4- Conclusion de la partie xW-SBA**

Dans cette partie, des catalyseurs à base de W et de silice SBA-15 ont été préparés selon deux voies de synthèse : l'imprégnation à sec et la synthèse directe.

La DRX aux bas angles a montré que les catalyseurs ont gardé leur structure mésoporeuse même après introduction de fortes teneurs en  $\text{WO}_3$ . Les analyses texturales ont confirmé le maintien du caractère mésostructuré du support après imprégnation et incorporation. Tous les catalyseurs préparés, même à fortes teneurs en  $\text{WO}_3$ , possèdent de grandes surfaces spécifiques supérieures à  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ , des volumes poreux importants, entre 1 et  $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$  et des diamètres de pores entre 5,7 et 7,3 nm. Ces propriétés rendent les catalyseurs attractifs pour la réaction d'ODS.

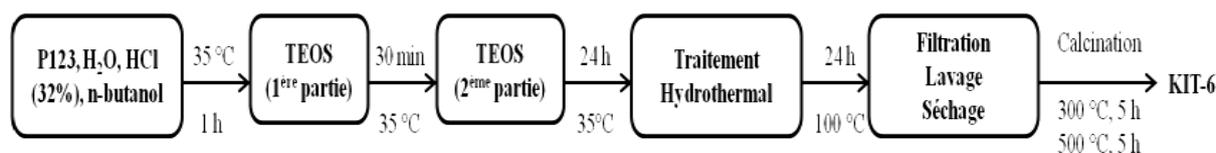
Par spectroscopie Raman, il est apparu que le HPW a été préservé pour tous les catalyseurs avant et après calcination. Seul le catalyseur incorporé le plus chargé à 32% en  $\text{WO}_3$  a également présenté des pics caractéristiques du  $\text{WO}_3$ , dont la présence a été confirmée par DRX aux grands angles. En dehors de cet échantillon, le tungstène apparaît donc bien dispersé à la surface du support SBA-15 même à fortes teneurs.

Par analyse ToF SIMS, la présence de fragments mixtes Si-W dans les solides imprégnés et incorporés a mis en évidence l'interaction entre la silice et le HPW quelle que soit la méthode de préparation. Néanmoins ces fragments apparaissent en plus grande quantité lors de l'analyse d'un solide incorporé que dans le cas d'un solide imprégné à plus forte teneur, indiquant une plus grande interaction due à la méthode de préparation.

## II.4- Catalyseurs à base de W et de silice de type KIT-6 (3D)

### II.4.1- Synthèse du support KIT-6

La synthèse du support KIT-6 est inspirée de la méthode développée par Wang et al. [28]. Les auteurs se sont basés sur le processus « partitioned cooperative self-assembly (PCSA) » qui permet de contrôler les propriétés mesostructurales du matériau, en particulier la taille des mésopores. Dans un tel procédé PCSA, l'addition du précurseur silicique est faite en deux temps. La procédure de synthèse est présentée sur le schéma II.5 ci-dessous.



**Schéma II. 5-** Les étapes de synthèse du support KIT-6

On dissout 4.65 g de P123 dans un mélange de 167.4 g d'eau distillée et 9.2 g de HCl (32%), chauffés à 35 °C sous une agitation de 800 rpm pour former une solution claire dans laquelle on ajoute goutte à goutte 4.65 g de n-butanol. Après agitation pendant une heure, 5 g de TEOS sont ajoutés goutte à goutte au milieu de synthèse, un autre 5g étant ajouté après un intervalle de temps de 30 minutes. Après l'addition de la quantité totale du TEOS (10 g), on poursuit l'agitation à la même vitesse pendant 24 h à 35 °C, puis le mélange est transféré dans un autoclave pour subir un traitement hydrothermal à 100 °C pendant 24 h. Ensuite, l'échantillon est filtré, lavé, et séché à 80 °C pendant 15 h et puis calciné sous air en deux étapes : 5 h à 300°C et 8 h à 500 °C avec une rampe de 1°C/min. L'échantillon obtenu est nommé KIT-6 PCSA.

Un échantillon témoin est préparé suivant la méthode classique en utilisant toujours le TEOS comme précurseur silicique, la quantité totale du précurseur silicique (10 g) étant ajoutée au milieu en une seule étape (toujours goutte à goutte). Le support est nommé KIT-6 C.

## II.4.2- Synthèse des catalyseurs xW-KIT

Comme pour les solides xW-SBA, les catalyseurs xW-KIT ont été préparés par imprégnation à sec et par synthèse directe. L'espèce active à base de tungstène est toujours introduite sous forme d'hétéropolyanion de Keggin  $H_3PW_{12}O_{40}$  (HPW).

### II.4.2.1- Synthèse par imprégnation

Le protocole d'imprégnation du support est le même que pour la SBA-15. Le support KIT-6, d'un volume poreux à l'eau ( $V_p$ ) de 3,6 mL/g, a été imprégné par différentes teneurs en tungstène de 5 à 30% en  $WO_3$ . Les échantillons imprégnés sont nommés : xW/KIT, où x est la teneur en W exprimée en poids de  $WO_3$ .

### II.4.2.2- Synthèse par voie directe

A notre connaissance, rares sont les travaux portant sur l'incorporation du tungstène dans le support KIT-6. Hu et al. [50] par exemple ont préparé des catalyseurs W-KIT-6 en utilisant le sodium tungstate comme source de tungstène qui a été ajouté peu à peu sous forme massique après l'hydrolyse du TEOS.

Dans notre travail, la préparation des xWKIT s'est inspirée du protocole utilisé pour la préparation des xWSBA décrit ci-dessus. La préparation en deux étapes « PCSA » a été toujours appliquée. La procédure de synthèse est présentée dans le schéma II.6 ci-dessous.

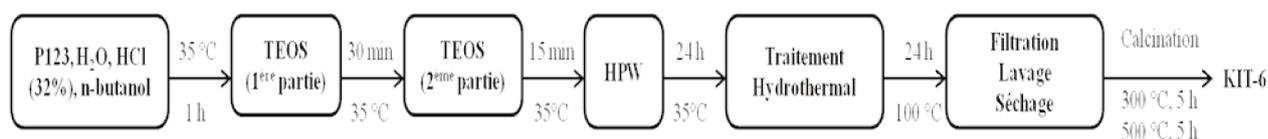


Schéma II. 6- Etapes de synthèse des catalyseurs KIT-6 incorporés

Après ajout de la deuxième partie du TEOS, on poursuit l'agitation pendant 15 minutes, puis la solution de HPW (HPW dissout dans le moindre volume de l'eau distillée) est ajoutée goutte à goutte au mélange réactionnel. Par exemple, pour incorporer 10% en  $WO_3$ , on a introduit 0.3825 g en HPW massique. Après l'ajout du HPW, le mélange est laissé comme précédemment sous agitation à la même vitesse pendant 24 h à 35 °C, avant le traitement hydrothermal, le séchage et la calcination.

Le support KIT-6 a été incorporé par différentes teneurs en tungstène de 5 à 25% en  $WO_3$ . Les échantillons obtenus sont nommés xWKIT, où x est la teneur en W exprimée en poids de  $WO_3$ .

Afin de montrer l'intérêt de l'application du protocole PCSA dans la synthèse directe des WKIT, un catalyseur témoin a été préparé en introduisant le HPW après les 45 minutes de préhydrolyse de la quantité totale du TEOS ajoutée en une seule étape dans le milieu réactionnel. Cet échantillon est nommé xWKIT C.

A noter qu'on a étudié la reproductibilité du protocole d'incorporation de la KIT-6 selon deux ajouts du TEOS comme il n'était pas encore reporté dans la littérature. Chaque préparation a été répétée deux fois, et pour deux préparations identiques les catalyseurs obtenus ont présenté des propriétés texturales très similaires.

### II.4.3- Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs xW-KIT

#### II.4.3.1- Analyse élémentaire

La teneur en HPW dans le produit final après imprégnation et incorporation a été déterminée par analyse élémentaire. Les résultats des analyses sont reportés dans le tableau II.3 et sont exprimés sous forme de pourcentage massique en  $WO_3$ .

**Tableau II. 3- Analyses élémentaires des catalyseurs xW-KIT-6**

KIT PCSA		% $WO_3$ théorique	% $WO_3$	Nomenclature
KIT PCSA Imprégnés	5W/KIT	5	8,0	8W/KIT
	10W/KIT	10	13,5	14W/KIT
	20W/KIT	20	22,1	22W/KIT
KIT PCSA Incorporés	5WKIT	5	3,8	4WKIT
	10WKIT	10	10,0	10WKIT
	20WKIT	20	21,5	21WKIT
	25WKIT	25	28,7	29WKIT
KIT classique incorporé	5WKITC	5	4,7	5WKITC

#### II.4.3.2- Diffraction des rayons X (bas angles et grands angles)

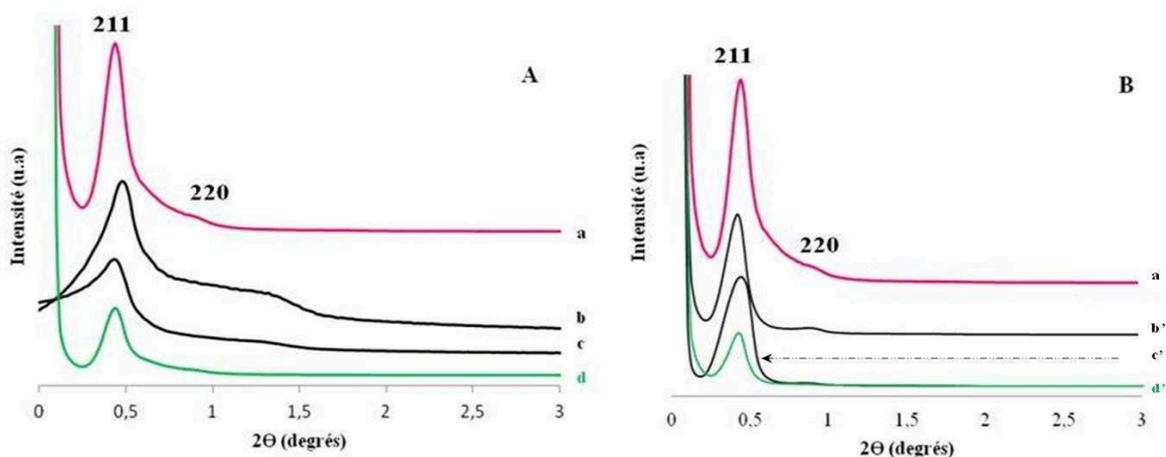
Les diagrammes de diffraction des rayons X aux bas angles et aux grands angles du support KIT-6 et des catalyseurs W-KIT imprégnés et incorporés sont reportés sur les figures II.25 et II.26 respectivement. Le support KIT-6 calciné montre un pic de diffraction très intense et bien résolu à  $0,42^\circ$  avec un épaulement à  $0,98^\circ$  correspondant aux plans (211) et (220), en accord avec la symétrie cubique du support mésostructuré KIT-6 [28,51]. On remarque que

tous les catalyseurs présentent un diagramme proche de celui du support KIT-6 avec le pic intense vers  $0,42^\circ$ , ce qui montre que la structure mésoporeuse structurée a été maintenue après l'introduction du HPW, dans le cas de l'imprégnation et de l'incorporation.

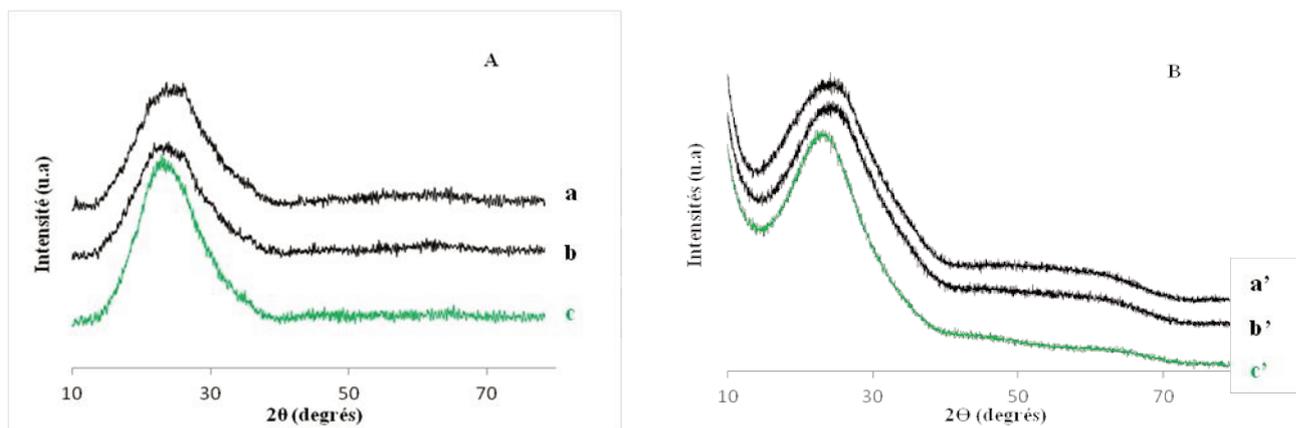
L'augmentation de la teneur du HPW donne cependant lieu à une réduction significative de l'intensité de la réflexion (211) et (220) accompagnée d'un élargissement, en relation soit avec une diminution de l'ordre à longue distance de la structure du KIT-6, soit avec l'absorption des rayons X par le tungstène.

L'effet de la quantité du HPW sur la structure de la KIT-6 lors de synthèse one-pot a été reporté dans la littérature [50,52]. Dans l'étude de Hu et al., [50] sur des catalyseurs W-KIT préparés par synthèse directe où le tungstène a été introduit sous forme de tungstate de sodium  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , pour des teneurs en  $\text{WO}_3$  inférieurs à 16%, les diffractogrammes sont similaires à celui du support KIT-6, avec de faibles réductions de l'intensité des pics (211) et (220). Pour des teneurs en  $\text{WO}_3$  entre 33 et 55%, il y a eu disparition presque totale de l'intensité des réflexions (211) et (220), indiquant des dégâts au niveau de l'ordre à longue distance pour des quantités élevées de tungstène.

Les diagrammes aux grands angles pour les catalyseurs KIT-6 imprégnés et incorporés (figure II.26-A et B) montrent uniquement la présence du pic très large centré sur  $2\theta = 24^\circ$  qui correspond à la silice non cristallisée. Dans le cas des deux voies de synthèse et pour toutes les teneurs, le HPW apparaît bien dispersé dans la matrice silicique même à hautes teneurs (supérieures à 20%).



**Figure II. 25-** Diffractogrammes de rayons X aux bas angles du support KIT-6 et des catalyseurs KIT-6; (A) xW/KIT : a) KIT-6, b) 8W/KIT, c) 14W/KIT, et d) 22W/KIT et (B) xWSBA: a) KIT-6, b') 4WKIT, c') 10WKIT, d') 21WKIT



**Figure II. 26- Diffractogrammes de rayons X aux grand angles des catalyseurs KIT-6 calcinés ; (A) xW/KIT : a) 8W/KIT, b) 14W/KIT, et c) 22W/ KIT et (B) xWKIT: a') 4WKIT, b') 10WKIT, c') 21WKIT**

### II.4.3.3- Propriétés texturales

Les isothermes d'adsorption et de désorption et les distributions poreuses du support KIT-6 et des catalyseurs imprégnés et incorporés sont reportées sur les figures II.27 et II.28.

Le support KIT-6 présente une isotherme de type IV avec une boucle d'hystérèse de type H1 ce qui suggère l'existence de mésopores de forme cylindriques [50]. L'étape de condensation dans la gamme  $P/P_0$  (0,65- 0,8) révèle une distribution étroite des mésopores. Les échantillons W/KIT imprégnés présentent des isothermes de même type que celles du support KIT-6, ce qui montre que le support et les catalyseurs présentent une porosité similaire, en accord avec les résultats de DRX aux bas angles. L'imprégnation du HPW dans le support KIT-6 diminue la hauteur de la boucle d'hystérèse et donc le volume des pores. Une légère diminution de la taille des pores a été observée tout en conservant une distribution étroite après imprégnation des différents teneurs du HPW comme montre la figure II.28-A.

Concernant les catalyseurs KIT-6 incorporés, les isothermes du 4WKIT et du 10WKIT présentent des isothermes similaires à celle du support KIT-6, tandis que dans le cas de la 21WKIT et de la 29WKIT. La distribution poreuse des catalyseurs incorporés à des teneurs 21 et 29% en  $WO_3$  montre une perte de la mésoporosité par rapport au support KIT-6 et l'apparition plus prononcée de la deuxième porosité autour de 4 nm comme montre la figure II.28-B.

Dans l'étude de Hu et al. [50], l'introduction de fortes teneurs de  $WO_3$  (55%) dans le support KIT-6 par synthèse directe a contribué à la diminution du diamètre des pores et du volume

poreux du support de 7 à 5 nm et de 1,28 à 0,8 cm<sup>3</sup>/g de support. Les auteurs ont attribué cette diminution au blocage des canaux mésoporeux par des agrégats de WO<sub>3</sub> dont la présence avait été détectée par DRX.

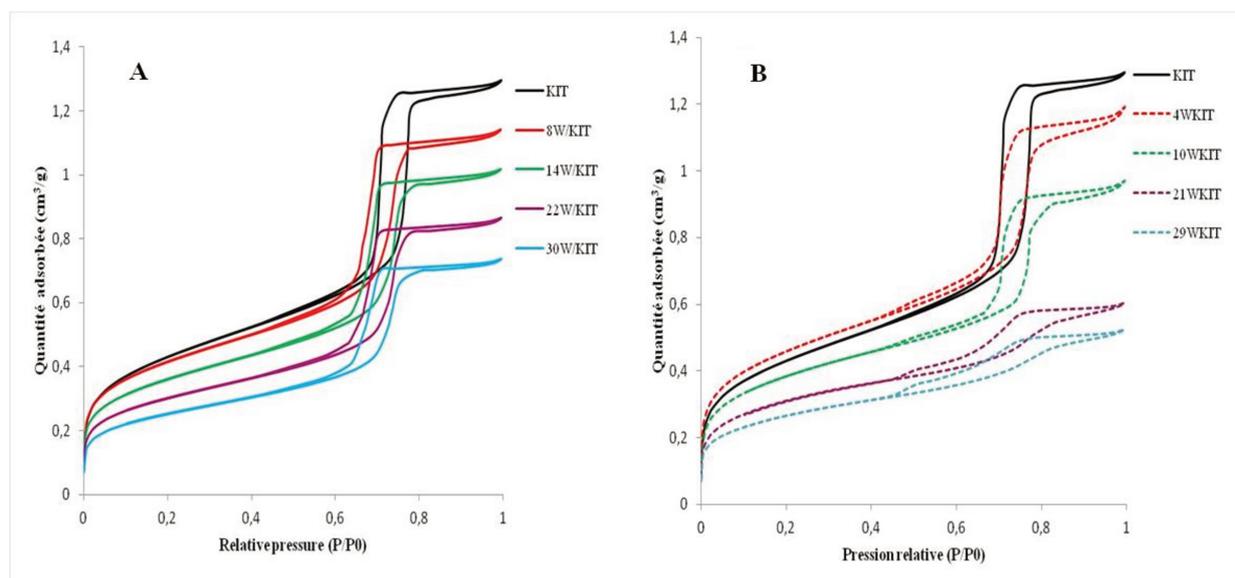


Figure II. 27- Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote de la KIT-6, des xW/KIT (A) et des xWKIT (B)

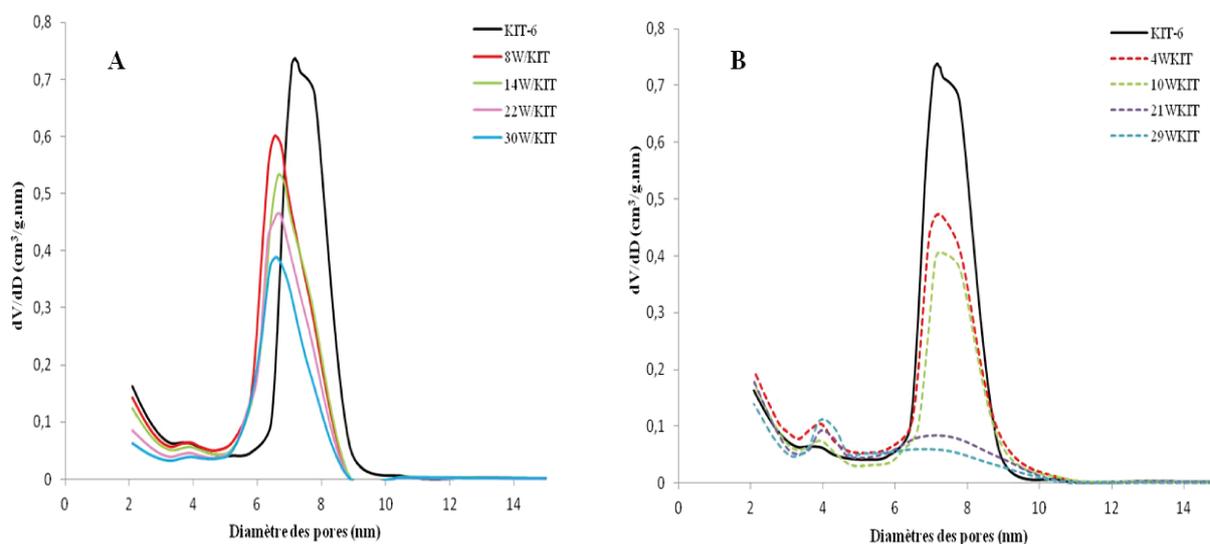


Figure II. 28- Courbes de distribution poreuse de la KIT-6, des xW/KIT (A) et des xWKIT (B)

Les propriétés texturales du support KIT-6 et des catalyseurs imprégnés et incorporés sont reportées dans le tableau II.4. Comme dans le cas du support SBA-15, on observe une diminution de la surface spécifique de tous les catalyseurs avec l'augmentation de la teneur en

HPW introduite. La surface spécifique du support KIT-6 diminue de 17% environ pour une teneur en WO<sub>3</sub> imprégnée de 30% et de 15% pour 29% de WO<sub>3</sub> incorporé. Pour les catalyseurs imprégnés et les catalyseurs incorporés, la diminution de la surface spécifique est du même ordre de grandeur. Cependant, avec l'augmentation de la teneur en WO<sub>3</sub> les catalyseurs incorporés présentent des diminutions plus importantes des volumes poreux que les KIT imprégnés où les volumes poreux demeurent constants, d'environ 1 cm<sup>3</sup>/g de silice en allant de 14 jusqu'à 30% en WO<sub>3</sub>.

**Tableau II. 4- Propriétés texturales des KIT-6 imprégnés et incorporés.**

Catalyseur		S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)
KIT		987	1,3	7,4
KIT imprégnés	8W/KIT	942 <sup>a</sup> /1024 <sup>b</sup>	1,1 <sup>a</sup> /1,2 <sup>b</sup>	6,7
	14W/KIT	822 <sup>a</sup> /956 <sup>b</sup>	0,9 <sup>a</sup> /1 <sup>b</sup>	6,6
	22W/KIT	682 <sup>a</sup> /874 <sup>b</sup>	0,8 <sup>a</sup> /1 <sup>b</sup>	6,6
	30W/KIT	570 <sup>a</sup> /815 <sup>b</sup>	0,7 <sup>a</sup> /1 <sup>b</sup>	6,8
KIT incorporés	4WKIT	1043 <sup>a</sup> /1086 <sup>b</sup>	1,1 <sup>a</sup> /1,2 <sup>b</sup>	7,3/4*
	10WKIT	873 <sup>a</sup> /970 <sup>b</sup>	0,9 <sup>a</sup> /1 <sup>b</sup>	7,2/4*
	21WKIT	704 <sup>a</sup> /891 <sup>b</sup>	0,5 <sup>a</sup> /0,6 <sup>b</sup>	7,4/4*
	29WKIT	601 <sup>a</sup> /846 <sup>b</sup>	0,4 <sup>a</sup> /0,5 <sup>b</sup>	7,4/4*

<sup>a</sup>) en m<sup>2</sup>/g de catalyseur

<sup>b</sup>) en m<sup>2</sup>/g de silice

\*distribution bimodale

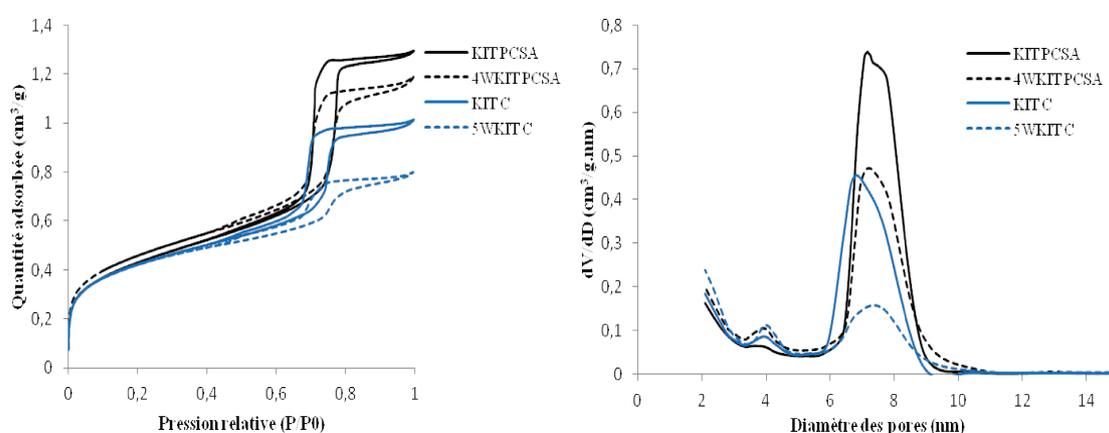
Une légère diminution du diamètre moyen des pores est observée pour les catalyseurs imprégnés, la valeur restant pratiquement constante quelle que soit la teneur en WO<sub>3</sub>, autour de 6,7 nm contre 7,4 nm pour le support KIT-6.

Dans le cas des solides xWKIT, l'incorporation de l'HPA au cours de la synthèse du support conduit à une diminution de la mésoporosité du support initial, centrée autour de 7,3 nm, particulièrement marquée pour les teneurs de 21 et 29% en WO<sub>3</sub>. De plus on observe l'apparition d'une porosité faible centrée autour de 4 nm pour toutes les teneurs.

Les isothermes d'adsorption et de désorption et les distributions poreuses du support KIT-6 et du catalyseur 5WKIT préparés par la méthode classique sont reportées sur la figure II.29, où sont également présentées celles de leurs homologues préparés par PCSA.

Les supports et catalyseurs préparés par les deux méthodes présentent des isothermes identiques, avec néanmoins des hauteurs de boucle d’hystérèse plus importantes dans le cas des solides PCSA. Les volumes poreux sont en effet plus élevés pour les solides PCSA, 1,3 cm<sup>3</sup>/g pour le support KIT PCSA contre 0,9 pour le support KIT C (tableau II.5). Les distributions poreuses sont centrées autour de valeurs moyennes similaires mais légèrement supérieures pour les solides PCSA (7,4 nm et 6,8 nm respectivement).

Ces résultats mettent en évidence l’intérêt de la méthode à deux ajouts PCSA non seulement pour la préparation du support mais également pour la préparation de catalyseurs par synthèse directe, où l’amélioration des propriétés texturales est conservée.



**Figure II. 29- Isothermes d’adsorption et de désorption d’azote (A) et courbes de distribution poreuse (B) de la KIT-6 classique (bleu) et PCSA (noir), des xWKIT classique (bleu pointillé) et PCSA (noir pointillé)**

**Tableau II. 5- Propriétés texturales des KIT-6 classique et KIT-6 PCSA**

Catalyseur	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)
KITPCSA	987	1,3	7,4
KITC	955	0,9	6,8/4*
4WKITPCSA	1043 <sup>a</sup> /1086 <sup>b</sup>	1,1 <sup>a</sup> /1,2 <sup>b</sup>	7,3/4*
5WKITC	949 <sup>a</sup> /999 <sup>b</sup>	0,6 <sup>a</sup> /0,63 <sup>b</sup>	7/4*

<sup>a</sup>) en m<sup>2</sup>/g de catalyseur

<sup>b</sup>) en m<sup>2</sup>/g de silice

\*porosité bimodale

#### II.4.3.4- Spectroscopie Raman

Les figures II.30 et II.31 présentent les spectres Raman des catalyseurs imprégnés et incorporés à base de KIT-6. En plus de ceux des catalyseurs calcinés, sont également reportés les spectres de deux catalyseurs séchés, le 14W/KIT pour la série des imprégnés et le 21WKIT pour la série des incorporés. L'ensemble des spectres Raman montre la présence de l'HPW après séchage et calcination. Comme dans le cas des catalyseurs à base de SBA, on observe donc la préservation de l'HPW pour les catalyseurs imprégnés et incorporés après calcination.

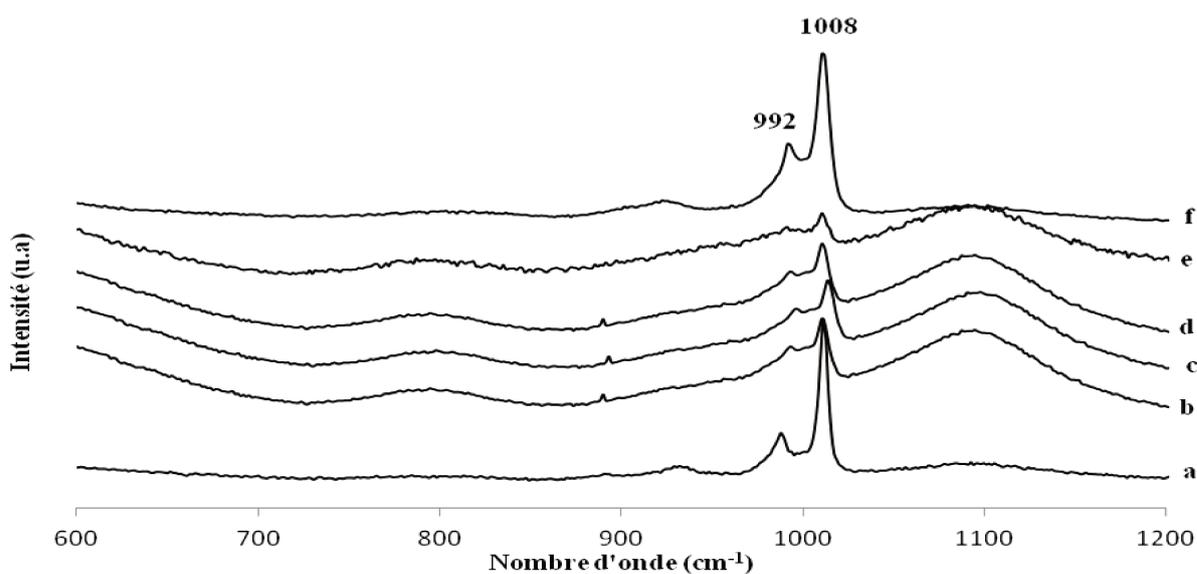


Figure II. 30- Spectre Raman des xW/KIT : a) HPW massif, b) 8W/KIT calciné, c) 14W/KIT calciné, d) 22W/KIT calciné, e) 30W/KIT calciné, et f) 14W/KIT séché

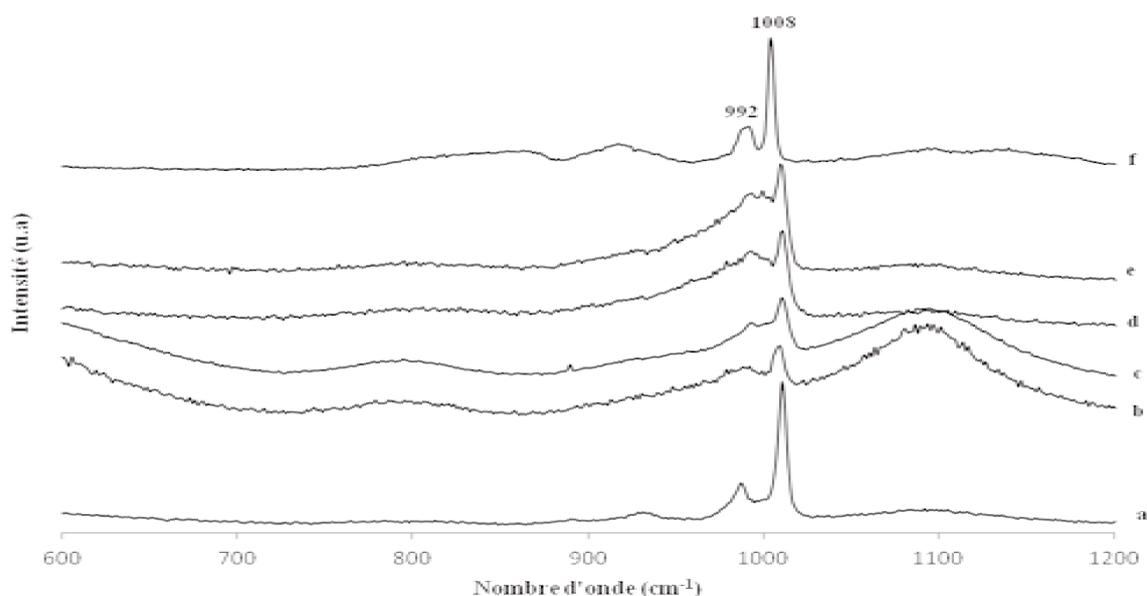


Figure II. 31- Spectre Raman des xWKIT : a) HPW massif, b) 4WKIT calciné, c) 10WKIT calciné, d) 21WKIT calciné e) 29WKIT calciné et f) 21WKIT séché

#### **II.4.4- Conclusion de la partie xW-KIT**

Dans cette partie, des catalyseurs à base de W et de silice KIT-6 ont été préparés selon deux voies de synthèse : l'imprégnation à sec et la synthèse directe.

Le caractère mésoporeux du support a été maintenu pour tous les catalyseurs. Les solides préparés possèdent de grandes surfaces spécifiques supérieures à 800 m<sup>2</sup>/g, des volumes poreux importants supérieurs à 1 cm<sup>3</sup>/g (sauf pour les solides incorporés à fortes teneurs où le volume poreux est aux alentours de 0,5 cm<sup>3</sup>/g) et des diamètres de pores autour de 7 nm. L'introduction du HPW par imprégnation a faiblement affecté la taille des pores du support même pour des fortes teneurs. L'incorporation entraîne la formation de pores plus étroits autour de 4 nm.

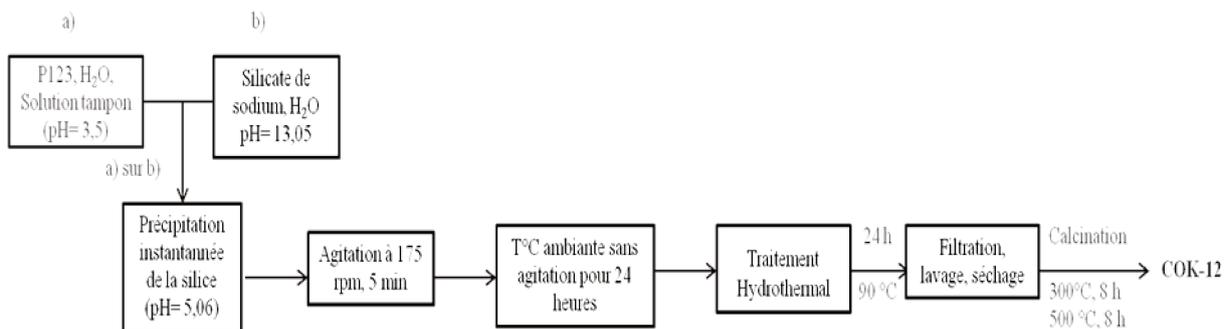
Pour les catalyseurs incorporés et imprégnés, quelle que soit la teneur, les espèces tungstène sont bien dispersées avec préservation de l'HPW après calcination.

#### **II.5- Catalyseurs à base de W et de silice de type COK-12 (2D)**

J. Jammaer et al. [53] ont rapporté une procédure très simple de synthèse d'une silice mésoporeuse appelée COK-12. La COK-12 est une silice mésoporeuse hexagonale 2D hautement ordonnée qui est formée à température ambiante et à un pH quasi- neutre [54,55]. Cette silice a attiré notre attention en raison de son protocole simple de synthèse et de sa formation rapide, de plus sa structure en plaquette avec des canaux cylindriques courts pourrait permettre d'améliorer le transfert de masse par rapport à la silice SBA-15 ayant de longs canaux.

##### **II.5.1- Synthèse du support COK-12**

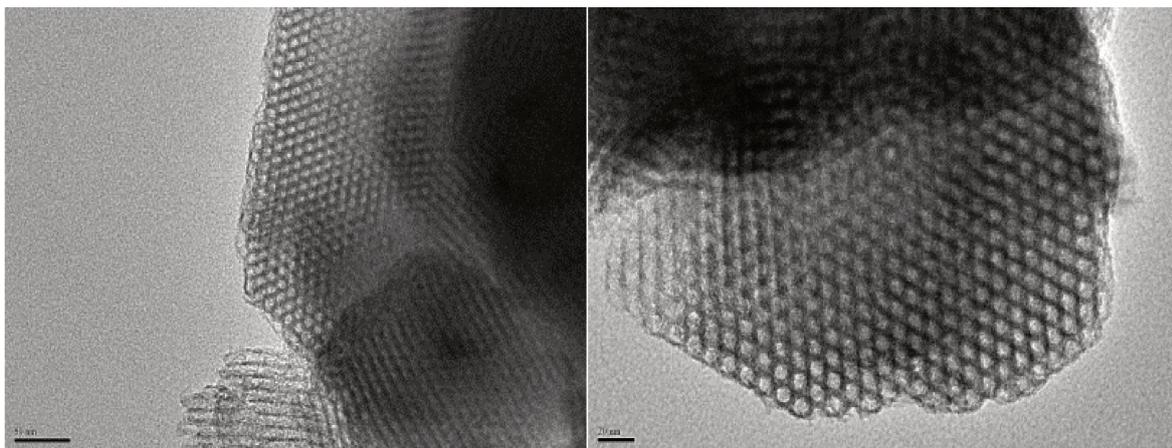
La synthèse du support COK-12 est basée sur la méthode développée par J. Jammaer et al. [53]. La synthèse de la COK-12 a été effectuée à un pH quasi-neutre et à température ambiante en présence d'une solution tampon d'acide citrique et de trisodium citrate. Le TEOS utilisé comme source de silice a été remplacé par une solution basique de silicate de sodium moins coûteux. La solution tampon limite le déplacement du pH lors de l'addition de la solution de silicate de sodium fortement basique. La procédure de synthèse est présentée dans le schéma II.7 ci-dessous.



**Schéma II. 7- Les étapes de synthèse du support COK-12**

On prépare une solution (a) en dissolvant 4g de P123 dans 107,5 g d'H<sub>2</sub>O. On ajoute 3,684 g d'acide citrique monohydrate et 2,540 g de citrate de trisodium. Après une agitation pendant 24 h à température ambiante, le pH de la solution est égal à 3,5. On prépare une solution (b) en diluant 10,4 g de la solution de silicate de sodium (10% NaOH, 27% SiO<sub>2</sub>) dans 30 g d'H<sub>2</sub>O. Le pH de la solution b) est égal à 13,05. On ajoute la solution a) à la solution b), le pH du mélange est égal à 5,06. On observe une précipitation instantanée de la silice. On laisse le mélange sous agitation à 175 rpm pendant 5 min, puis on le laisse à température ambiante sans agitation pendant 24 heures. La solution est ensuite transférée dans un autoclave en téflon et laissée pendant 24 h à 90 °C. L'échantillon est filtré, séché à 80 °C pour 15 h et puis calciné sous air en deux étapes : 8 h à 300°C et 8 h à 500 °C avec une rampe de 1°C/min.

La figure II.32 représente les images MET du support obtenu. On observe bien la structure 2D hexagonale en plaquettes de la COK-12 en accord avec la littérature [53].



**Figure II. 32- MET du support COK-12**

## II.5.2- Synthèse des catalyseurs xW-COK

Comme pour le cas des catalyseurs SBA-15 et KIT-6, les catalyseurs à base de tungstène et de COK-12 ont été préparés selon les deux voies de synthèse : l'imprégnation et la synthèse directe.

### II.5.2.1- Synthèse par imprégnation

Le même protocole d'imprégnation que pour les supports SBA-15 et KIT-6 a été appliqué. Le support COK-12, ayant un volume poreux à l'eau ( $V_p$ ) de 5,8 mL/g, a été imprégné par différentes teneurs en tungstène de 5 à 30% en  $WO_3$ . Les échantillons imprégnés sont nommés xW/COK, où x est la teneur en W exprimée en poids de  $WO_3$ .

### II.5.2.2- Synthèse par voie directe

Aucun protocole concernant l'incorporation du HPA dans la COK-12 n'a été publié jusqu'à maintenant. Dans notre travail, plusieurs essais ont été réalisés pour incorporer le HPW dans la COK-12. La difficulté principale réside dans la précipitation instantanée du précurseur silicique (le silicate de sodium) lors de son ajout dans le milieu réactionnel, ce qui est défavorable à l'incorporation du HPW. L'introduction de l'hétéropolyacide HPW dans la solution tampon du P123 avant l'ajout de la source de silice n'est pas possible car le  $H_3PW_{12}O_{40}$  n'est pas stable au pH de la solution tampon (pH= 3,5). Or le rôle de la solution tampon est de limiter le déplacement du pH lors de l'addition de la solution de silicate de sodium fortement basique, nous avons donc proposé de remplacer le  $H_3PW_{12}O_{40}$  par l'HPA  $H_4SiW_{12}O_{40}$  stable au pH de la solution tampon.

Dans une synthèse typique, une masse de  $H_4SiW_{12}O_{40}$  (équivalent à 10% en  $WO_3$ ) dissout dans un moindre volume d'eau a été ajouté à la solution a) de P123 et laissé sous agitation pendant 30 minutes (schéma II.8)

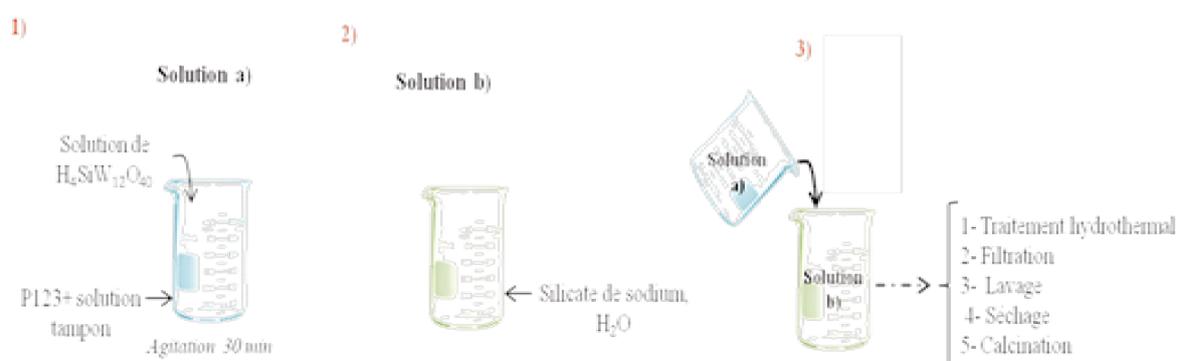
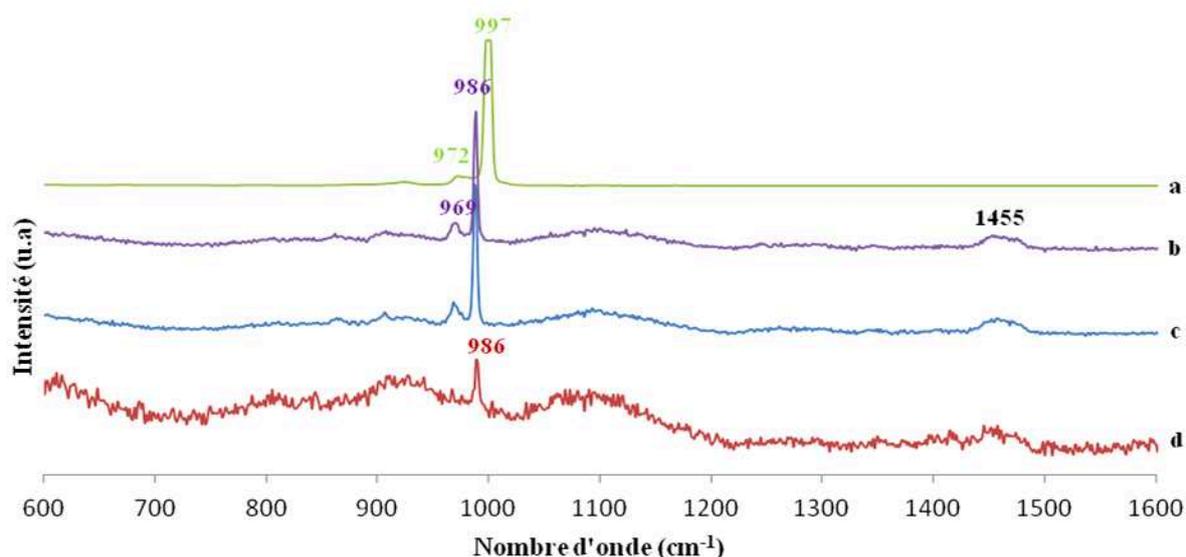


Schéma II. 8- Essai d'incorporation de la COK-12

Les mêmes étapes du protocole classique ont été ensuite appliquées. On ajoute la solution a) sur la solution b) le pH du mélange est égal à 5,06. On observe une précipitation instantanée de la silice. On laisse le mélange sous agitation à 175 rpm pour 5 min, puis on le laisse se reposer à T°C ambiante sans agitation pour 24 heures. Puis la solution est transférée dans un autoclave en téflon et traitée pendant 24 h à 90 °C. Après l'échantillon est filtré, lavé à l'eau distillée et séché à 80 °C pour 15 h et puis calciné sous air en deux étapes: 8 h à 300°C et 8 h à 500 °C avec 1°C/min.

La stabilité de l'hétéropolyacide durant la synthèse a été suivie par spectroscopie Raman (figure II.33). L'analyse Raman de la solution (a) (schéma II.8) a montré le spectre du  $H_4SiW_{12}O_{40}$  ce qui confirme sa stabilité dans la solution du tensioactif (figure II.33-spectre b), le pic à  $1455\text{ cm}^{-1}$  correspondant au pluronic. Après l'ajout de la solution du silicate de sodium, on observe une précipitation instantanée de la silice. Après filtration du mélange, l'analyse du précipité silicique récupéré est en accord avec la présence de  $H_4SiW_{12}O_{40}$  (figure II.33-spectre c), ceci montre que malgré la précipitation rapide, le  $H_4SiW_{12}O_{40}$  est toujours présent. On remarque un déplacement des pics caractéristiques du  $H_4SiW_{12}O_{40}$  qui ont évolué de 997 et  $972\text{ cm}^{-1}$  à 986 et  $969\text{ cm}^{-1}$  après son introduction dans le milieu réactionnel. Ceci peut être dû à une interaction entre le  $H_4SiW_{12}O_4$  et le pluronic.



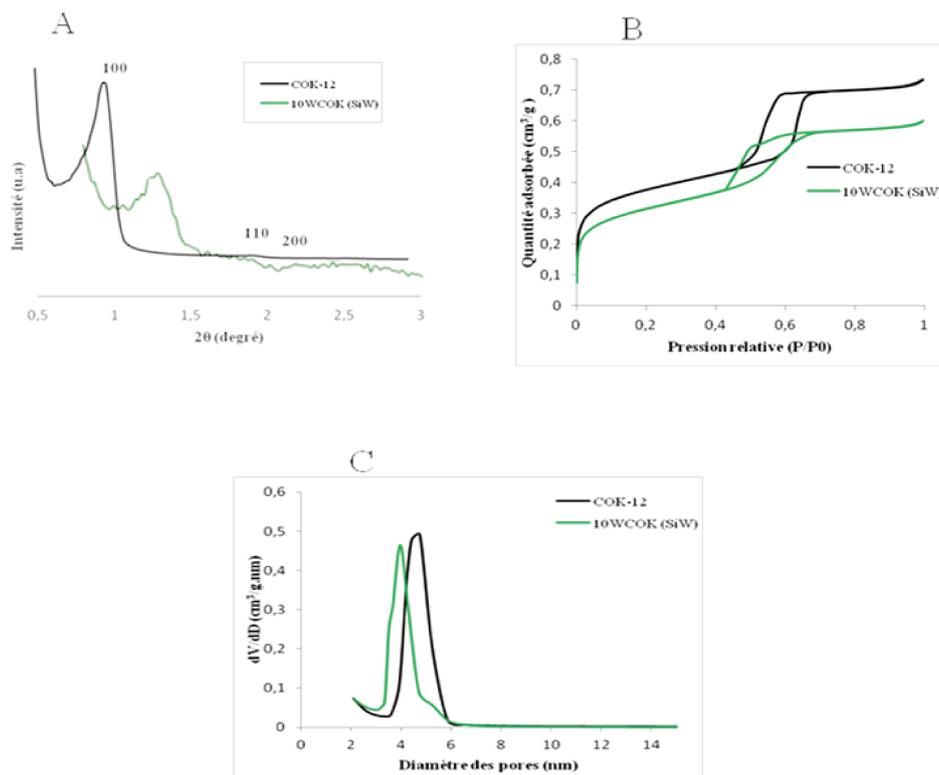
**Figure II. 33- Spectre Raman des SiW-COK ; a)  $H_4SiW_{12}O_{40}$  en solution, b) milieu réactionnel, c) précipité silicique, et d) précipité silicique après lavage.**

Après le lavage du support préparé, le spectre Raman montre que le  $H_4SiW_{12}O_{40}$  est toujours présent (spectre d). Le  $H_4SiW_{12}O_{40}$  a été maintenu dans la structure de la COK-12. Le

matériau obtenu est nommée 10WCOK(SiW). La figure II.35 montre les caractérisations physico-chimiques (DRX et analyses texturales) du 10WCOK(SiW).

On voit par DRX aux bas angles (figure II.34-A) que le 10WCOK(SiW) présente une diminution de l'intensité et un élargissement du pic principal (100) qui a été décalé vers les plus grands angles ce qui montre que vraisemblablement la structure initiale de la COK-12 n'a pas été obtenue. De plus, voit que le 10WCOK (SiW) présente un isotherme de type IV et une distribution étroite de la taille des pores avec un décalage vers les plus faibles diamètres (figure II.34-B et C). En examinant les propriétés texturales (tableau II.6), on voit une diminution de la surface spécifique du support de 14%, une diminution du diamètre des pores de 1,2 nm, mais tout en gardant le volume poreux inchangé.

On peut en déduire que l'introduction du  $H_4SiW_{12}O_{40}$  à une teneur de 10% en  $WO_3$  n'a pas conduit à la conservation de la structure COK-12.



**Figure II. 34- DRX aux bas angles (A), isotherme d'adsorption et de désorption (B), et distribution poreuses (C) du support COK-12**

**Tableau II. 6- Propriétés texturales du support COK-12 et du 10WCOK-12 (SiW)**

Catalyseur	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (nm)
COK	826	0,6	5,2
10WCOK (SiW)	637 <sup>a</sup> /774 <sup>b</sup>	0,5 <sup>a</sup> /0,6 <sup>b</sup>	4

<sup>a</sup>) en m<sup>2</sup>/g de catalyseur

<sup>b</sup>) en m<sup>2</sup>/g de silice

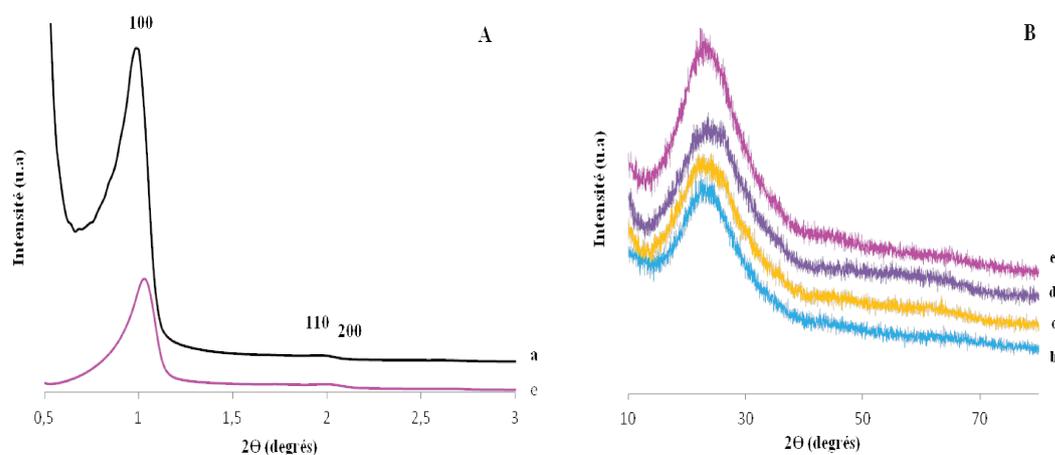
D'après ces résultats, il semble que l'avantage que présente le support COK-12 par rapport aux autres matériaux mésoporeux en ce qui concerne son protocole simple et rapide de synthèse soit un inconvénient pour son incorporation. L'introduction de faibles teneurs en hétéropolyacides entraîne un changement de sa structure, ce qui n'est pas le cas pour la SBA-15 et la KIT-6, vraisemblablement en raison de la précipitation rapide du précurseur silicique. Des études supplémentaires sont donc nécessaires afin d'optimiser l'incorporation de HPW dans le support COK-12. Dans notre travail, nous nous sommes limités à la préparation de catalyseurs seulement par imprégnation à sec du support COK-12.

### II.5.3- Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs (xW-COK-12)

#### II.5.3.1- Diffraction des rayons X (bas angles et grands angles)

Les diagrammes de diffraction aux bas angles et aux grands angles du support COK-12 et des catalyseurs xW/COK calcinés sont reportés sur la figure II.35-A et B. Le support COK-12 calciné montre un pic de diffraction très intense et bien résolu à 0,98° indexé à la réflexion (100). Les deuxième et troisième pics, observés à des valeurs 2 $\theta$  de 2,1° et 2,8°, sont d'intensités faibles et correspondent aux réflexions (110) et (200) respectivement. Comme reporté dans la littérature, les trois pics observés (100), (110), et (200) sont indexés selon la symétrie hexagonale p6m [53]. Aux bas angles, on remarque que le catalyseur 30W/COK qui est le plus chargé en tungstène, présente un diffractogramme proche de celui du support COK-12 ce qui montre que la structure mésoporeuse de la COK-12 a été maintenue après l'imprégnation du HPW. Comme déjà vu pour les deux autres supports SBA-15 et KIT-6, la réduction significative de l'intensité de la réflexion principale peut être attribuée à l'absorption des rayons X par le tungstène. Comme la structure de la COK-12 a été maintenue

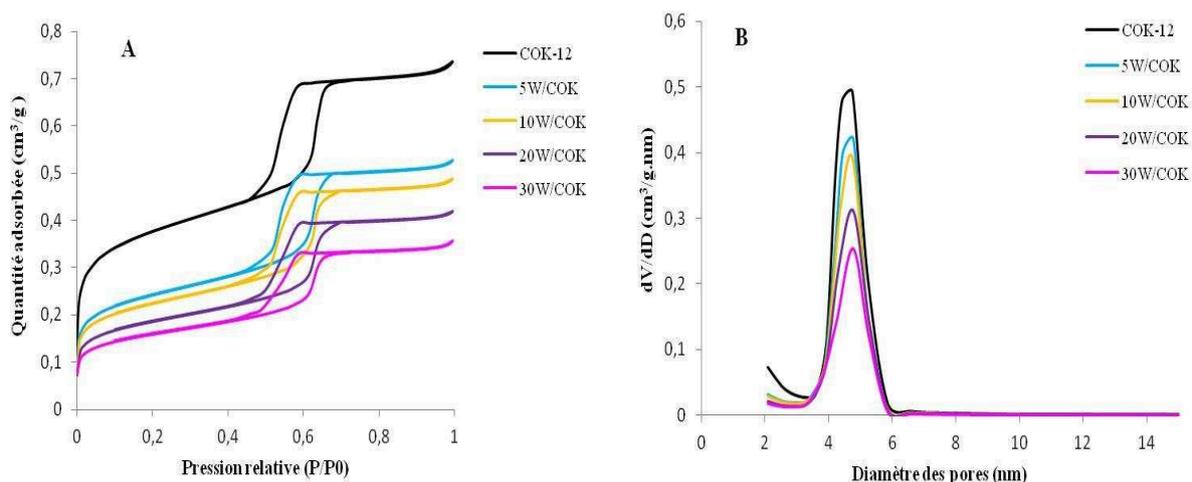
après l'imprégnation de 30% en  $WO_3$ , on peut alors déduire qu'elle sera également maintenue après l'imprégnation des plus faibles teneurs en tungstène, soit ; 5, 10, et 20% en  $WO_3$ .



**Figure II. 35- Diffractogrammes de rayons X aux bas angles (A) et aux grands angles (B) du support COK-12 (a) et des du xW/COK calcinés: b) 5W/COK, c) 10W/COK, d) 20W/COK, et e) 30W/COK**

### II.5.3.3- Propriétés texturales

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote et les distributions poreuses du support COK-12 et des xW/COK sont reportées sur la figure II.36-A et B, respectivement. Les résultats montrent que le support et tous les catalyseurs présentent des isothermes d'adsorption et de désorption de type IV ce qui confirme leur caractère mésoporeux. Les branches d'adsorption et de désorption des catalyseurs sont similaires à celle du support COK-12 et une boucle d'hystérèse de type H1 a été également observée pour tous les catalyseurs dans la même plage de pression relative que celle du support SBA-15 (entre 0,40 et 0,60) ce qui confirme la distribution étroite de taille de pores après imprégnation des différentes teneurs du HPW comme montre la figure II.36-B.



**Figure II. 36- Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote (A) et courbes de distribution poreuse (B) du COK-12 et des xW/COK**

Les analyses texturales ont montré des diminutions des surfaces spécifiques des catalyseurs en augmentant la teneur du HPW de 826 m<sup>2</sup>/g pour le support jusqu'à 501 m<sup>2</sup>/g pour une teneur de 30% en WO<sub>3</sub> (tableau II.7). Les volumes poreux varient peu et les diamètres des pores sont restés inchangés avec l'augmentation de la teneur en phase active. Ces résultats confirment que les HPW imprégnés sont distribués à la surface des catalyseurs. Dans l'étude de Pochamoni et al., [56] l'imprégnation de 18% de MoO<sub>3</sub> a entraîné une diminution de 55% de la surface BET du support COK-12. La surface spécifique du support COK-12 a évolué de 435 à 201 m<sup>2</sup>/g de support et le volume poreux du support a diminué de 0,5 à 0,3 cm<sup>3</sup>/g de support pour le catalyseur 18% MoO<sub>3</sub>/COK-12.

**Tableau II. 7- Propriétés texturales du support COK-12 et des xW/COK-12**

Catalyseur	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)
COK	826	0,6	5,2
5W/COK	532 <sup>a</sup> /560 <sup>b</sup>	0,38 <sup>a</sup> /0,4 <sup>b</sup>	5,2
10W/COK	493 <sup>a</sup> /548 <sup>b</sup>	0,36 <sup>a</sup> /0,4 <sup>b</sup>	5,2
20W/COK	410 <sup>a</sup> /512 <sup>b</sup>	0,32 <sup>a</sup> /0,4 <sup>b</sup>	5,2
30W/COK	351 <sup>a</sup> /501 <sup>b</sup>	0,33 <sup>a</sup> /0,47 <sup>b</sup>	5,2

<sup>a</sup>) en m<sup>2</sup>/g de catalyseur

<sup>b</sup>) en m<sup>2</sup>/g de silice

### II.5.3.4- Spectroscopie Raman

La figure II.37 montre les spectres Raman des catalyseurs COK-12 imprégnés calcinés. Comme pour les deux familles de catalyseurs à base de SBA et KIT-6, on remarque que les raies du HPW sont présentes pour toutes les teneurs, sans avoir les raies caractéristiques du  $WO_3$ . Ceci montre que le HPW est préservé et bien dispersé après imprégnation sur le support COK-12.

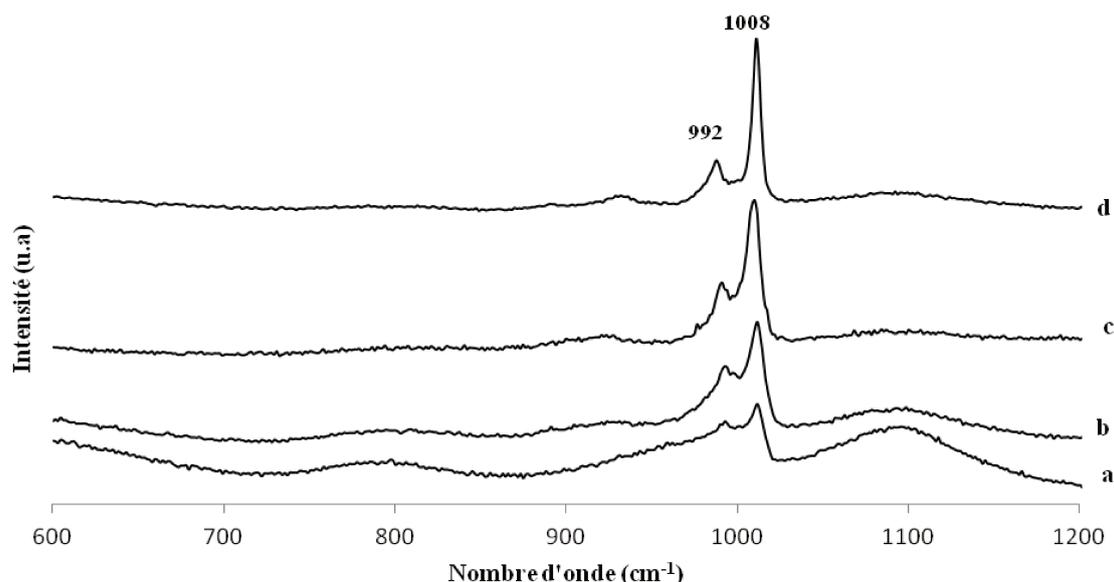


Figure II. 37- Spectre Raman des xW/COK : a) 5W/COK calciné, b) 10W/COK calciné, c) 20W/COK calciné, et d) HPW massique

### II.5.4- Conclusion de la partie xW-COK

Dans cette partie, on a préparé des catalyseurs à base de W et de silice COK-12 par imprégnation à sec et par synthèse directe.

Tous les solides obtenus par une imprégnation à sec ont gardé le même caractère mésoporeux que celui du support. Pour toutes les teneurs, le HPW imprégné a été bien dispersé à la surface du support avec préservation de l'HPW après calcination.

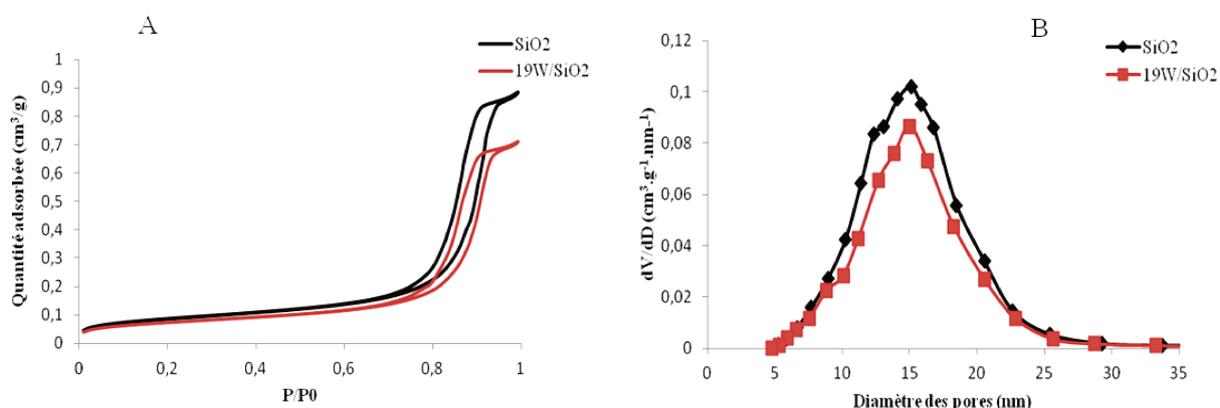
Pour la préparation des catalyseurs incorporés, le HPW a été remplacé par l'HPA  $H_4SiW_{12}O_{40}$  qui est stable dans le mélange P123/solution tampon dans le protocole classique mais cette préparation n'a pas conduit à l'obtention de la structure COK-12.

## II.6- Catalyseurs de référence xW/SiO<sub>2</sub>

Afin de mettre en évidence les propriétés des supports siliciques mésostructurés, un catalyseur de référence a été préparé par imprégnation à sec du HPW sur une silice commerciale (ARKEMA- CRRA). Le support SiO<sub>2</sub> ayant un volume poreux à l'eau (V<sub>p</sub>) de 0,6 mL/g, a été imprégné par deux teneurs en tungstène, 5 et 19% en WO<sub>3</sub>. Les échantillons imprégnés sont nommés xW/SiO<sub>2</sub>, où x est la teneur en W exprimée en poids de WO<sub>3</sub>.

### II.6.1.- Propriétés texturales

Les isothermes d'adsorption et de désorption et les distributions poreuses du support SiO<sub>2</sub> et du catalyseur imprégné 19W/SiO<sub>2</sub> sont reportés sur la figure II .38- A et B.



**Figure II. 38- Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote (A), et les courbes de distribution poreuse(B) de la SiO<sub>2</sub> et 19W/SiO<sub>2</sub>.**

Le support et le catalyseur présentent des isothermes de types IV. La distribution poreuse du support SiO<sub>2</sub> montre qu'il ne présente pas une distribution étroite de la taille des pores, qui s'étale entre 5 et 30 nm. Cette distribution poreuse reste centrée sur la même valeur après l'imprégnation de 19% en WO<sub>3</sub>.

Les propriétés texturales (surface spécifique (S<sub>BET</sub>), volume poreux (V<sub>p</sub>), et diamètre moyen des pores (D<sub>p</sub>)) du support SiO<sub>2</sub> et du catalyseur 19W/SiO<sub>2</sub> sont rassemblées dans le tableau II.8 ci-dessous.

**Tableau II. 8- Propriétés texturales du support SiO<sub>2</sub> et du catalyseur 19W/SiO<sub>2</sub>**

Catalyseur	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)
SiO <sub>2</sub>	203	0,9	15
19W/SiO <sub>2</sub>	169 <sup>a</sup> /208 <sup>b</sup>	0,7 <sup>a</sup> /0,9 <sup>b</sup>	15

<sup>a</sup>) en m<sup>2</sup>/g de catalyseur

<sup>b</sup>) en m<sup>2</sup>/g de silice

## II.6.2- Spectroscopie Raman

Les figures II.39 et II.40 montrent les spectres Raman des deux catalyseurs 5W/SiO<sub>2</sub> et 19W/SiO<sub>2</sub> imprégnés séchés et après calcination à 500 °C.

Pour les deux catalyseurs, on remarque que les raies du HPW sont présentes à l'état séché (spectres b sur les figures II.39 et II.40). Après calcination, le catalyseur 5W/SiO<sub>2</sub> présente une hétérogénéité, selon les grains analysés, deux types de spectres Raman sont obtenus, le spectre c) caractéristique de la présence du HPW et de la silice SiO<sub>2</sub> et le spectre d) présentant à la fois les pics du HPW et des pics à 806 et 716 cm<sup>-1</sup> caractéristiques du WO<sub>3</sub> cristallisé. Quels que soient les grains analysés, le catalyseur 19W/SiO<sub>2</sub> ne présente que les pics caractéristiques du WO<sub>3</sub>.

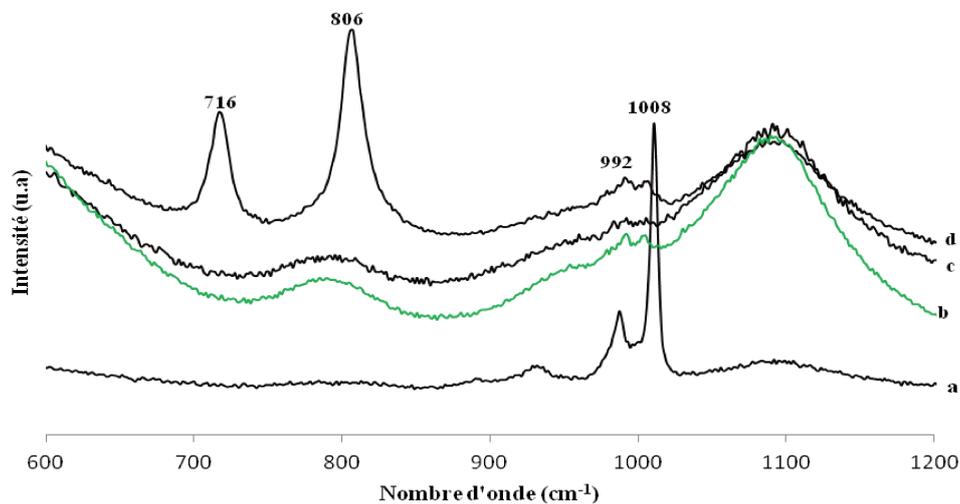


Figure II. 39- Spectre Raman du 5W/SiO<sub>2</sub>: a) HPW massif, b) 5W/SiO<sub>2</sub> séché, c) et d) 5W/SiO<sub>2</sub> calciné 2 grains différents

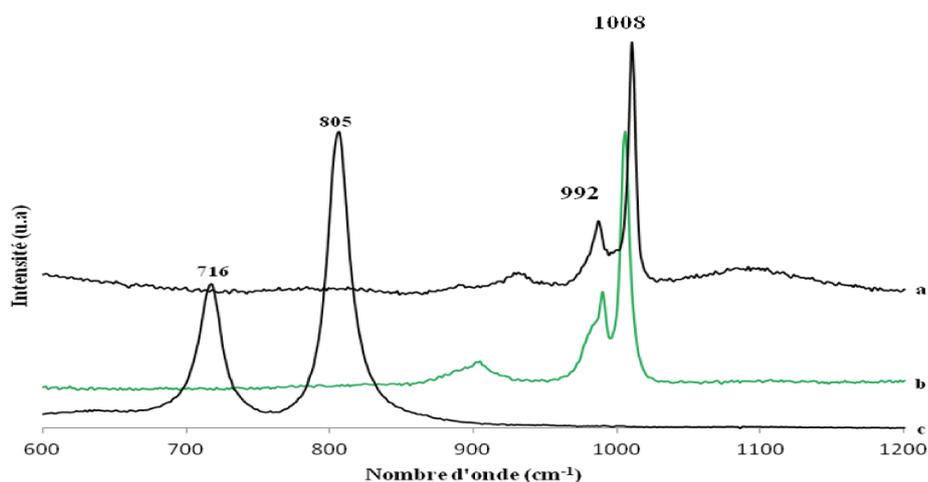


Figure II. 40- Spectre Raman du 19W/SiO<sub>2</sub>: a) HPW massique, b) 19W/SiO<sub>2</sub> séché, et c) 19W/SiO<sub>2</sub> calciné

### II.6.3- Conclusion de la partie xW/SiO<sub>2</sub>

Dans cette partie, deux catalyseurs de références ont été préparés par imprégnation à sec du HPW (avec des teneurs de 5 et 19% en WO<sub>3</sub>) sur une silice commerciale SiO<sub>2</sub> qui présente une faible surface spécifique et une distribution non étroite de la taille des pores contrairement aux silices mésoporeuses (SBA-15, KIT-6, et COK-12) étudiées dans notre travail.

Même à faible teneur en WO<sub>3</sub> (5%), le HPW a été mal dispersé sur le support ce qui a contribué à l'hétérogénéité du catalyseur et la formation de WO<sub>3</sub> après calcination. Ceci montre qu'il est difficile de bien disperser les espèces tungstène sur cette silice commerciale et met en évidence l'avantage des silices mésoporeuses.

### II.7- Conclusion générale

Dans ce chapitre, une série de catalyseurs à base de tungstène sur silices mésoporeuses ont été préparés en utilisant trois familles de silice: SBA-15, KIT-6 et COK-12, selon deux voies de synthèse : l'imprégnation à sec et la synthèse directe, et dans une gamme de teneurs allant de 5 à 30% en WO<sub>3</sub>.

Les catalyseurs à base de SBA-15 et KIT-6 ont conservé le caractère mésostructuré des supports d'origine, après imprégnation ou incorporation du HPW. Tous les catalyseurs préparés, même à fortes teneurs en WO<sub>3</sub>, possèdent de grandes surfaces spécifiques supérieures à 800 m<sup>2</sup>/g, des volumes poreux supérieurs à 1 cm<sup>3</sup>/g et des diamètres de pores entre 5 et 7 nm, propriétés adaptées à leur utilisation en ODS. L'hétéropolyanion HPW

apparaît préservé après calcination sur tous les catalyseurs. Seul le catalyseur incorporé sur SBA-15 à plus forte teneur en  $\text{WO}_3$  (32%) a également montré la présence de  $\text{WO}_3$  massif, indiquant une moins bonne dispersion des espèces tungstène dans ce solide.

Les catalyseurs à base de SBA ont été analysés par ToF SIMS. Les résultats ont montré la présence de fragments mixtes Si-W dans les solides imprégnés et incorporés, mettant ainsi en évidence l'interaction entre la silice et le HPW quelle que soit la méthode de préparation. Néanmoins ces fragments apparaissent en plus grande quantité lors de l'analyse d'un solide incorporé que dans le cas d'un solide imprégné à plus forte teneur, indiquant une plus grande interaction due à la méthode de préparation.

Le support COK-12 a également été sélectionné, en raison de sa structure 2D en plaquette, permettant une diffusion plus facile des molécules à traiter. En plus de l'imprégnation de ce support avec des teneurs entre 5 et 30% en  $\text{WO}_3$ , des essais d'incorporation ont été menés, sans succès en raison de la précipitation rapide du précurseur silicique utilisé dans le protocole.

Pour comparaison, deux catalyseurs imprégnés ont été préparés sur une silice commerciale (5 et 19%  $\text{WO}_3$ ). La présence de  $\text{WO}_3$  massif a été observée sur ces solides, en plus faible quantité sur le solide le moins chargé, indiquant néanmoins une moins bonne dispersion des espèces tungstène sur ce support dès les faibles teneurs.

## Références bibliographiques

- [1] F. Al-Shahrani, T. Xiao, S. a. Llewellyn, S. Barri, Z. Jiang, H. Shi, et al., Desulfurization of diesel via the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 73 (2007) 311–316.
- [2] L. Yang, J. Li, X. Yuan, J. Shen, Y. Qi, One step non-hydrodesulfurization of fuel oil: Catalyzed oxidation adsorption desulfurization over HPWA-SBA-15, *J. Mol. Catal. A Chem.* 262 (2007) 114–118.
- [3] R. Wang, F. Yu, G. Zhang, H. Zhao, Performance evaluation of the carbon nanotubes supported Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> as efficient and recoverable catalyst for the oxidative removal of dibenzothiophene, *Catal. Today.* 150 (2010) 37–41.
- [4] B. Li, Z. Liu, J. Liu, Z. Zhou, X. Gao, X. Pang, et al., Preparation, characterization and application in deep catalytic ODS of the mesoporous silica pillared clay incorporated with phosphotungstic acid., *J. Colloid Interface Sci.* 362 (2011) 450–456.
- [5] B. Li, W. Ma, J. Liu, C. Han, S. Zuo, X. Li, Synthesis of the well-ordered hexagonal mesoporous silicate incorporated with phosphotungstic acid through a novel method and its catalytic performance on the oxidative desulfurization reaction, *Catal. Commun.* 13 (2011) 101–105.
- [6] M.A. Rezvani, A.F. Shojaie, M.H. Loghmani, Synthesis and characterization of novel nanocomposite, anatase sandwich type polyoxometalate, as a reusable and green nano catalyst in oxidation desulfurization of simulated gas oil, *Catal. Commun.* 25 (2012) 36–40.
- [7] Y. Chen, S. Zhao, Y.-F. Song, An efficient heterogeneous catalyst based on highly dispersed Na<sub>7</sub>H<sub>2</sub>LaW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>·32H<sub>2</sub>O nanoparticles on mesoporous silica for deep desulfurization, *Appl. Catal. A Gen.* 466 (2013) 307–314.
- [8] X. Hu, Y. Lu, F. Dai, C. Liu, Y. Liu, Host- guest synthesis and encapsulation of phosphotungstic acid in MIL-101 via "bottle around ship": An effective catalyst for oxidative desulfurization, *Microporous Mesoporous Mater.* 170 (2013) 36–44.
- [9] L. Tang, G. Luo, M. Zhu, L. Kang, B. Dai, Preparation, characterization and catalytic performance of HPW-TUD-1 catalyst on oxidative desulfurization, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 620–626.
- [10] G.N. Yun, Y.K. Lee, Beneficial effects of polycyclic aromatics on oxidative desulfurization of light cycle oil over phosphotungstic acid (PTA) catalyst, *Fuel Process. Technol.* 114 (2013) 1–5.
- [11] M. Zhang, W. Zhu, S. Xun, H. Li, Q. Gu, Z. Zhao, et al., Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene with POM-based hybrid materials in ionic liquids, *Chem. Eng. J.* 220 (2013) 328–336.
- [12] H. Zheng, Z. Sun, X. Chen, Q. Zhao, X. Wang, Z. Jiang, A micro reaction-controlled phase-transfer catalyst for oxidative desulfurization based on polyoxometalate modified silica, *Appl. Catal. A Gen.* 467 (2013) 26–32.
- [13] J.L. García-Gutiérrez, G.C. Laredo, P. García-Gutiérrez, F. Jiménez-Cruz, Oxidative desulfurization of diesel using promising heterogeneous tungsten catalysts and hydrogen peroxide, *Fuel.* 138 (2014) 118–125.

- [14] Q. Gu, W. Zhu, S. Xun, Y. Chang, J. Xiong, M. Zhang, et al., Preparation of highly dispersed tungsten species within mesoporous silica by ionic liquid and their enhanced catalytic activity for oxidative desulfurization, *FUEL*. 117 (2014) 667–673.
- [15] G. Luo, L. Kang, M. Zhu, B. Dai, Highly active phosphotungstic acid immobilized on amino functionalized MCM-41 for the oxidesulfurization of dibenzothiophene, *Fuel Process. Technol.* 118 (2014) 20–27.
- [16] N. Wu, B. Li, Z. Liu, C. Han, Synthesis of Keggin-type lacunary 11-tungstophosphates encapsulated into mesoporous silica pillared in clay interlayer galleries and their catalytic performance in oxidative desulfurization, *Catal. Commun.* 46 (2014) 156–160.
- [17] M. Zhang, W. Zhu, H. Li, S. Xun, W. Ding, J. Liu, et al., One-pot synthesis, characterization and desulfurization of functional mesoporous W-MCM-41 from POM-based ionic liquids, *Chem. Eng. J.* 243 (2014) 386–393.
- [18] M. Li, M. Zhang, A. Wei, W. Zhu, S. Xun, Y. Li, et al., Facile synthesis of amphiphilic polyoxometalate-based ionic liquid supported silica induced efficient performance in oxidative desulfurization, *J. Mol. Catal. A Chem.* 406 (2015) 23–30.
- [19] H.-X. Qi, S.-R. Zhai, W. Zhang, B. Zhai, Q.-D. An, Recyclable HPW/PEHA/ZrSBA-15 toward efficient oxidative desulfurization of DBT with hydrogen peroxide, *CATCOM*. 72 (2015) 53–56.
- [20] E. Rafiee, N. Rahpeyma, Selective oxidation of sulfurs and oxidation desulfurization of model oil by 12-tungstophosphoric acid on cobalt-ferrite nanoparticles as magnetically recoverable catalyst, *Chinese J. Catal.* 36 (2015) 1342–1349.
- [21] M.A. Rezvani, M. Oveisi, M. Ali, N. Asli, Phosphotungstovanadate immobilized on PVA as an efficient and reusable nano catalyst for oxidative desulphurization of gasoline, *Journal Mol. Catal. A, Chem.* 410 (2015) 121–132.
- [22] D. Xie, Q. He, Y. Su, T. Wang, R. Xu, B. Hu, Oxidative desulfurization of dibenzothiophene catalyzed by peroxotungstate on functionalized MCM-41 materials using hydrogen peroxide as oxidant, *Chinese J. Catal.* 36 (2015) 1205–1213.
- [23] S. Xun, W. Zhu, F. Zhu, Y. Chang, D. Zheng, Y. Qin, et al., Design and synthesis of W-containing mesoporous material with excellent catalytic activity for the oxidation of 4,6-DMDBT in fuels, *Chem. Eng. J.* 280 (2015) 256–264.
- [24] Z. Eldin, A. Abdalla, B. Li, A. Tufail, Preparation of phosphate promoted  $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst and its application for oxidative desulfurization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 15 (2009) 780–783.
- [25] T. Blasco, A. Corma, A. Mart, P. Mart, Supported Heteropolyacid (HPW) Catalysts for the Continuous Alkylation of Isobutane with 2-Butene: The Benefit of Using MCM-41 with Larger Pore Diameters, 313 (1998) 306–313.
- [26] T. Tsoncheva, L. Ivanova, J. Rosenholm, M. Linden, Cobalt oxide species supported on SBA-15, KIT-5 and KIT-6 mesoporous silicas for ethyl acetate total oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 365–374.
- [27] B.-B. Dong, B.-B. Zhang, H.-Y. Wu, S.-D. Li, K. Zhang, X.-C. Zheng, Direct synthesis, characterization and application in benzaldehyde oxidation of HPWA-SBA-15 mesoporous catalysts, *Microporous Mesoporous Mater.* 176 (2013) 186–193.
- [28] W. Wang, R. Qi, W. Shan, X. Wang, Q. Jia, J. Zhao, et al., Synthesis of KIT-6 type

- mesoporous silicas with tunable pore sizes, wall thickness and particle sizes via the partitioned cooperative self-assembly process, *Microporous Mesoporous Mater.* 194 (2014) 167–173.
- [29] X. Li, S. Huang, Q. Xu, Y. Yang, Preparation of WO<sub>3</sub>-SBA-15 mesoporous molecular sieve and its performance as an oxidative desulfurization catalyst, *Transit. Met. Chem.* 34 (2009) 943–947.
- [30] J. Toufaily, M. Soulard, J.-L. Guth, Étude physicochimique de nouveaux composés formés par incorporation directe d'hétéropolyacide dans une silice mésoporeuse organisée, *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie / Chemistry* 4 (2001) 675–681.
- [31] Y. Guo, K. Li, X. Yu, J.H. Clark, Mesoporous H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>-silica composite: Efficient and reusable solid acid catalyst for the synthesis of diphenolic acid from levulinic acid, *Appl. Catal. B Environ.* 81 (2008) 182–191.
- [32] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Tri-, Tetra-, and Octablock Copolymer and Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024–6036.
- [33] S. Silva, A. Chaumonnot, A. Bonduelle-Skrzypczak, F. Lefebvre, S. Loridant, V. Dufaud, Towards the Improvement of Hydrotreatment Catalysts through the Encapsulation of Heteropolyoxometalates inside the Framework of SBA-15 Silica, *ChemCatChem.* 6 (2014) 464–467.
- [34] V. Dufaud, F. Lefebvre, G.P. Niccolai, M. Aouine, New insights into the encapsulation and stabilization of heteropolyacids inside the pore walls of mesostructured silica materials, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 1142–1150.
- [35] V. Dufaud, F. Lefebvre, Inorganic hybrid materials with encapsulated polyoxometalates, *Materials* 3 (2010) 682–703.
- [36] B.B. Dong, B.B. Zhang, H.Y. Wu, S.D. Li, K. Zhang, X.C. Zheng, Direct synthesis, characterization and application in benzaldehyde oxidation of HPWA-SBA-15 mesoporous catalysts, *Microporous Mesoporous Mater.* 176 (2013) 186–193.
- [37] B.B. Dong, B.B. Zhang, H.Y. Wu, X. Chen, K. Zhang, X.C. Zheng, Synthesis, characterization and catalytic evaluation of SBA-15 supported 12-tungstophosphoric acid mesoporous materials in the oxidation of benzaldehyde to benzoic acid, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 2491–2496.
- [38] A. Silvia, C. Ferrara, D. Carlo, S. Angioni, C. Milanese, D. Capsoni, et al., Microporous and Mesoporous Materials SBA-15 mesoporous silica highly functionalized with propylsulfonic pendants: A thorough physico-chemical characterization, *Microporous Mesoporous Mater.* 219 (2016) 219–229.
- [39] L. Yang, Y. Qi, X. Yuan, J. Shen, J. Kim, Direct synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 containing heteropolyacid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, *J. Mol. Catal. A Chem.* 229 (2005) 199–205.
- [40] J.C. Juan, J. Zhang, M.A. Yarmo, 12-Tungstophosphoric acid supported on MCM-41 for esterification of fatty acid under solvent-free condition, *J. Mol. Catal. A Chem.* 267 (2007) 265–271.
- [41] B.C. Gagea, Y. Lorgouilloux, Y. Altintas, P.A. Jacobs, J.A. Martens, Bifunctional conversion of n-decane over HPW heteropoly acid incorporated into SBA-15 during

- synthesis, *J. Catal.* 265 (2009) 99–108.
- [42] Y. Chen, X. Chen, B.-B. Dong, G.-H. Wang, X.-C. Zheng, Facile synthesis and characterization of 12-tungstophosphoric acid anchoring MCM-41 mesoporous materials, *Mater. Lett.* 114 (2014) 72–75.
- [43] T. Pinto, V. Dufaud, F. Lefebvre, Isomerization of n-hexane on heteropolyacids supported on SBA-15. 1. Monofunctional impregnated catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 483 (2014) 103–109.
- [44] W. Kuang, A. Rives, M. Fournier, R. Hubaut, Structure and reactivity of silica-supported 12-tungstophosphoric acid, *Appl. Catal. A Gen.* 250 (2003) 221–229.
- [45] Karima Ben Tayeb. Université des Sciences et de technologie de Lille. 2009.
- [46] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amirouche, M. Fournier, Structure and catalytic properties of silica-supported polyoxomolybdates III. 12-molybdosilicic acid catalysts: vibrational study of the dispersion effect and nature of the mo species in interaction with the silica support, *J. Catal.* 138 (1992) 445–456.
- [47] R.Thouvenot, M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltcheff, *J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS*, 1991, 87(17), 2829-2835.
- [48] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amirouche, M. Che, J.M. Tatibouet, M. Fournier, Structure and catalytic properties of silica-supported polyoxomolybdates, *J. Catal.* 125 (1990) 292–310.
- [49] V. Brahmkhatri, A. Patel, 12-Tungstophosphoric acid anchored to SBA-15: An efficient, environmentally benign reusable catalysts for biodiesel production by esterification of free fatty acids, *Appl. Catal. A Gen.* 403 (2011) 161–172.
- [50] B. Hu, C. Xiong, K. Tao, S. Zhou, Metathesis of 1-butene and ethene to propene over mesoporous W-KIT-6 catalysts: the influence of Si/W ratio, *J. Porous Mater.* 22 (2015) 613–620.
- [51] S. Ruthstein, J. Schmidt, E. Kesselman, R. Popovitz-Biro, L. Omer, V. Frydman, et al., Molecular level processes and nanostructure evolution during the formation of the cubic mesoporous material KIT-6, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2779–2792.
- [52] A. Ramanathan, B. Subramaniam, D. Badloe, U. Hanefeld, R. Maheswari, Direct incorporation of tungsten into ultra-large-pore three-dimensional mesoporous silicate framework: W-KIT-6, *J. Porous Mater.* 19 (2012) 961–968.
- [53] J. Jammaer, A. Aerts, J. D’Haen, J.W. Seo, J.A. Martens, Synthesis and characterization of cok-12 ordered mesoporous silica at room temperature under buffered quasi neutral pH, Elsevier, 2010.
- [54] J. Jammaer, T.S. Van Erp, A. Aerts, C.E.A. Kirschhock, J.A. Martens, Continuous Synthesis Process of Hexagonal Nanoplates of P 6 m Ordered Mesoporous Silica, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 13737–13745.
- [55] J.A. Martens, J. Jammaer, S. Bajpe, A. Aerts, Y. Lorgouilloux, C.E.A. Kirschhock, Simple synthesis recipes of porous materials, *Microporous and Mesoporous Mater.* 140 (2011) 2–8.
- [56] R. Pochamoni, A. Narani, V. Ramesh, B. Gurram, M. Dhar, P.S.S. Prasad, Molybdenum oxide supported on COK-12: A novel catalyst for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene using CO<sub>2</sub>, *Indian Journal of Chemistry* 53 (2014) 493–498.

## Chapitre III

### Description des tests catalytiques et mise au point des méthodes d'analyses des espèces soufrées



## Chapitre III- Description des tests catalytiques et mise au point des méthodes d'analyses des espèces soufrées

### III.1- Introduction

Ce chapitre présente les méthodes expérimentales et l'ensemble des moyens expérimentaux mis en œuvre lors de la réalisation des tests catalytiques d'oxydésulfuration, tel que le type de réacteur utilisé, les techniques analytiques permettant de caractériser les charges avant et après oxydésulfuration et les calculs de conversion. Les tests catalytiques et les analyses ont été réalisés au Hall pilote de l'UCCS.

### III.2- Test ODS

Cette partie est consacrée à la description des différents types de charges utilisées, des conditions expérimentales ainsi que des protocoles expérimentaux appliqués pour réaliser les différents tests d'oxydésulfuration des molécules soufrées.

A titre d'exemple, le schéma III.1 ci-dessous présente l'oxydation du dibenzothiophène (DBT) en sulfoxyde puis en sulfone correspondante obtenus par l'ajout de 1 mole ou 2 moles d'oxydant. L'oxydation du sulfoxyde en sulfone étant très facile, aucun composé de type sulfoxyde n'a été observé dans notre étude.

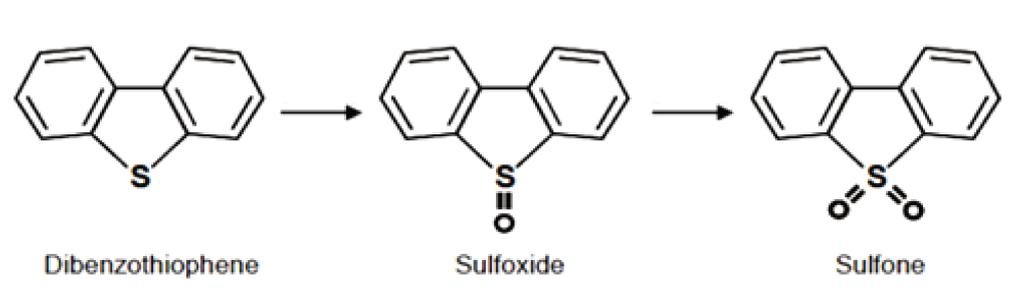


Schéma III. 1- Oxydation du DBT en sulfoxyde puis en sulfone

#### III.2.1- Charges utilisées

L'efficacité des catalyseurs a été évaluée en ODS sur des charges modèles (CM) et des charges réelles (CR).

Deux types de charges modèles ont été testés : une charge modèle simple (CMS) (teneurs de 50 et 500 ppm) et une charge modèle mixte (CMM) (teneurs de 600 et 1500 ppm), les

molécules soufrées choisies étant diluées dans le dodécane. La CMS contient une seule molécule soufrée, le dibenzothiophène (DBT), molécule représentative de la famille des dibenzothiophènes présents dans les coupes gazoles. La préparation de la solution CMS 50 est effectuée comme suit :

- Calcul de la masse de DBT à introduire :

Données :

- 10000 ppm= 1% de soufre (S)
- $1\mu\text{g} = 10^{-6} \text{ g}$
- Masse molaire (M.M) (soufre)= 32 g/mol
- Masse molaire (M.M) (DBT)= 184,26 g/mol

50 ppm = 0,005% S

= 0,00005 g S pour 1 g de solution.

Soit 20 g la masse désirée de la solution, alors Masse (S) pour 20 g= 0,00005. 20= 0,001g

Nb de moles (S)=  $m(\text{S})/M.M(\text{S}) = 0,001/32 = 3,125 \cdot 10^{-5}$  moles.

Nb de moles (S)= Nb de moles (DBT) vu que le DBT contient un seul atome de soufre.

→  $m(\text{DBT}) \text{ à peser} = 3,125 \cdot 10^{-5} \cdot M.M(\text{DBT}) = 3,125 \cdot 10^{-5} \cdot 184,26 = 0,0057 \text{ g de DBT.}$

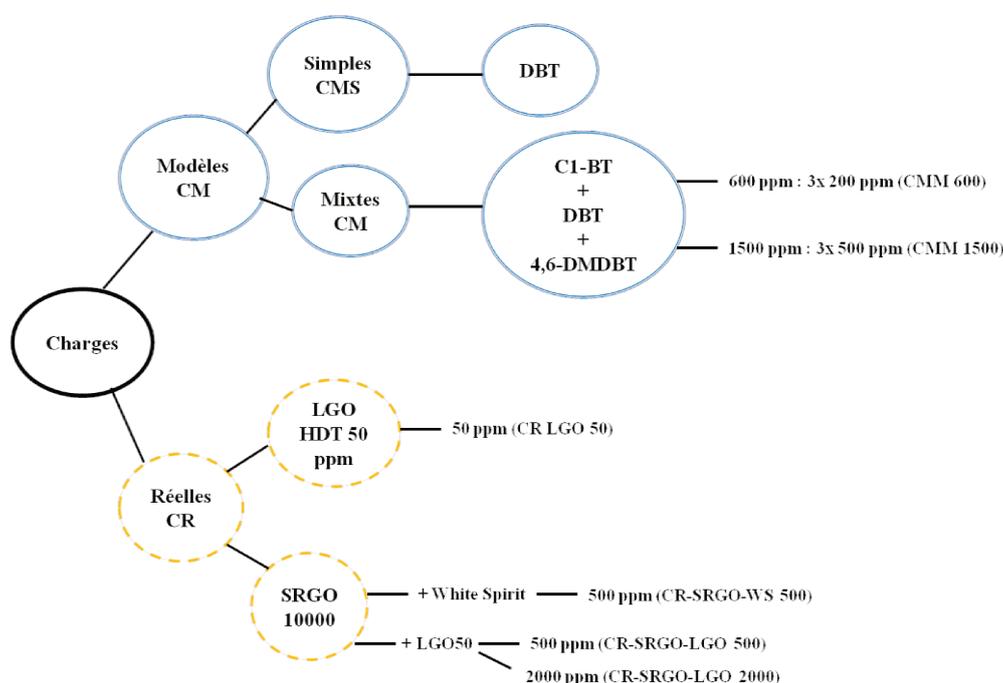
Par suite, dans un flacon en verre, on pèse directement le DBT et on complète par le dodécane pour arriver à une masse de 20 g. Puis la solution est agitée par ultrason afin d'être homogénéisée, et est ensuite utilisée dans les tests ODS.

La CMM contient trois molécules soufrées : le méthyl-benzothiophène (C1-BT), le dibenzothiophène (DBT) et le 4,6-diméthylbenzothiophène (4,6-DMDBT), un C2-DBT connu pour être réfractaire en hydrodésulfuration des gazoles. Deux teneurs ont été étudiées, 600 et 1500 ppm, obtenues en mélangeant respectivement 200 et 500 ppm de chaque molécule du mélange.

La première charge réelle considérée est un gazole LGO hydrotraité ayant une teneur en soufre de 50 ppm (CR LGO 50). Trois autres charges réelles ont été préparées à partir d'un gazole SRGO non hydrotraité initialement à 10000 ppmS,

- dilué à 500 ppmS par le white spirit (CR SRGO WS500)
- dilué à 500 et 2000 ppmS par le LGO 50 précédemment mentionné (CR SRGO LGO 500 et 2000)

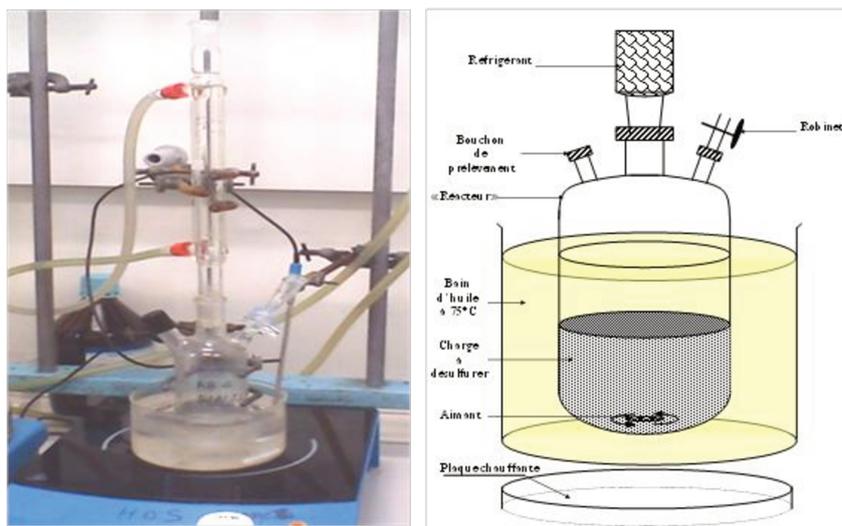
Les différents types de charges utilisées dans ce travail sont regroupés dans le schéma III.2 ci-dessous.



**Schéma III. 2- Schéma récapitulatif des charges soufrées utilisées**

### III.2.2- Schéma du réacteur

Les tests catalytiques ont été réalisés dans un réacteur de type batch. Le schéma du montage est présenté dans la figure III.1. La réaction s'effectue dans un réacteur en Pyrex de 200 mL. La température est contrôlée et maintenue constante dans le réacteur grâce à un bain d'huile thermostaté. Le réacteur est muni d'un réfrigérant pour empêcher l'évaporation des solvants et ainsi conserver le volume de charge initiale.



**Figure III. 1- Schéma du réacteur de type batch**

### III.2.3- Choix de l'oxydant

Dans ce travail, l'hydroperoxyde de tert-butyle (TBHP) a été choisi comme oxydant. C'est un peroxyde organique qui a été utilisé dans plusieurs études de la littérature et a permis d'obtenir de bonnes performances catalytiques [1–7]. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) est plus largement mentionnée dans la littérature en raison de son faible coût et de son efficacité [8]. Néanmoins l'avantage du TBHP réside dans sa parfaite miscibilité aux coupes pétrolières [1], ce qui permet d'envisager la réaction d'ODS en continu dans un réacteur de type lit fixe en vue d'une application industrielle, l'utilisation de  $H_2O_2$  (présent en phase aqueuse) étant souvent limitée à un réacteur fermé de type batch disposant d'une agitation suffisante pour amener les réactifs en contact.

### III.2.4- Conditions de test

Les catalyseurs utilisés dans ce travail sont sous forme de poudre. La température du test a été fixée à  $75^\circ C$  et l'agitation à 700 rpm. Les autres conditions opératoires, reportées dans le tableau III.1, sont différentes pour les charges modèles simples et mixtes et s'appuient sur des études préliminaires effectuées au laboratoire. Comme le montre le tableau III.1, les tests sur des charges modèles (CM) ont été réalisés sur des charges initiales constituées des molécules soufrées dissoutes dans le solvant dodécane. Le rapport  $Masse_{(Catalyseur)}/Masse_{(Charge\ initiale)}$  est égale à 0,01 et le rapport Oxydant/Soufre (O/S) est égal à 2,3.

**Tableau III. 1- Tableau récapitulatif des conditions du test ODS suivant les charges utilisées**

Test	Composition des charges initiales		Masse (Catalyseur) /Masse (charge initiale)	Oxydant/Soufre (O/S)
Charges modèles (CM)	CMS	DBT dans le dodécane	0,01	2,3
	CMM	C1-BT, DBT, et 4,6-DMDBT dans le dodécane		
Charges réelles (CR)	Gazole LGO Gazole SRGO		0,02	25

Dans le cas des charges modèles (simples et mixtes), on a choisi un rapport oxydant/soufre (O/S) légèrement supérieur à 2, la stœchiométrie de la réaction d’ODS. La littérature indique dans la plupart des travaux portant sur les réactions d’ODS de charges modèles des rapports O/S largement ou légèrement supérieurs à cette stœchiométrie. Un excès d’oxydant est souvent introduit pour assurer la formation des sulfones. En général, la valeur des rapports O/S dans le cas des tests effectués sur des charges modèles varient dans la gamme (2-15) [3,4,7,9–38].

Y.Jia et al. [35] par exemple, ont utilisé un rapport O/S de l’ordre de 4 dans la réaction d’oxydésulfuration d’une charge modèle contenant 150 ppmS sur un catalyseur de type  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Un rapport O/S égal à 5 a été utilisé dans le travail de Z. Eldin et al. [36] qui ont testé un catalyseur de type  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{P}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  sur une charge modèle de DBT (500 ppmS) en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . B.Li et al. [30] ont testé des catalyseurs à base d’acide phosphotungstique (HPW) et de silice sur des solutions modèles (DBT, 500 ppmS) en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec un rapport molaire O/S égal à 8. Ce même rapport a été utilisé dans l’étude de L.Tang et al. [34] qui ont également testés des catalyseurs à base d’acide phosphotungstique (HPW) et de silice, sur des combustibles modèles dont la teneur en soufre est égale à 500 ppm en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dans l’étude de M.C. Sanchez et al. [37], en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , un rapport O/S égal à 10 a permis une conversion totale du DBT après 30 minutes de test avec un catalyseur à base de molybdène et de silice testé sur une charge modèle simple (240 ppmS). Dans cette même étude, l’utilisation d’un rapport O/S égal à 2,5 a aussi conduit à une conversion de l’ordre de 100% mais en 120 min. Lors d’une étude portant

sur le rapport O/S, l'oxydant étant le TBHP, Chamack et al. [11] ont obtenu la meilleure conversion du DBT avec un rapport O/S égal à 5, sur un catalyseur de type MoV/Zr/SBA, des rapports O/S plus importants n'améliorant pas la conversion.

Dans le cas des charges réelles, le rapport O/S retenu dans ce travail est égal à 25. Cette valeur est largement plus élevée que le rapport molaire O/S stœchiométrique mentionné ci-dessus et que le rapport choisi pour l'oxydation de charges modèles. Des valeurs aussi élevées sont également reportées dans les travaux de la littérature sur l'oxydation de charges réelles. Par exemple dans l'étude de A.Ishihara et al. [1] le rapport O/S est égal à 15 pour l'oxydation des composés soufrés d'un gazole léger de type LGO à teneur globale en soufre égale à 39 ppm, cette étude s'effectuant en continu dans un réacteur à lit fixe en présence d'un catalyseur de type Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de TBHP. Ces auteurs justifient ce rapport O/S élevé par la possibilité d'observer des réactions secondaires d'oxydation d'autres composés du LGO, tels que les oléfines et les composés azotés. J.L. Garcia-Gutierrez et al. [39] ont testé un catalyseur de type Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans un réacteur de type batch sur une charge diesel à teneur en soufre de 320 ppm en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec un rapport O/S égal à 11. G.N.Yun et al. [40] ont utilisé un rapport O/S égal à 10 pour oxyder une charge LCO (3600 ppmS) sur un catalyseur à base de polyoxométalates amphiphiles en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

D'autres travaux reportent aussi des rapports O/S plus proches de la stœchiométrie de la réaction d'ODS pour l'oxydésulfuration de charges réelles. Par exemple, W.Nazwanie et al. [3] ont utilisé un rapport O/S égal à 3 pour oxyder une charge diesel commerciale (440 ppmS) en présence de TBHP sur un catalyseur de type Fe/MoO<sub>3</sub>-PO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Un rapport O/S égal à 5 a été utilisé par V.V.D.N.Prasad et al. [41] pour oxyder une charge LCO (8000 ppmS) sur un catalyseur de type Bi-Mo/Siral-1 en présence du TBHP. Dans cette étude, les auteurs ont observé que l'augmentation de la concentration en TBHP n'a pas d'effet majeur sur l'oxydation des composés soufrés.

### **III.2.5- Protocole expérimental**

Dans ce travail, trois types de test ont été effectués dans un réacteur fermé de type batch. Le premier type est un test ponctuel, où la conversion est mesurée au bout d'une heure de test. Le deuxième type de test est une simulation d'un test dynamique par ajout de molécules soufrées et d'oxydant au cours du temps. Ces tests ont été réalisés sur des charges modèles. Le troisième type de test est une étude cinétique réalisée sur des charges modèles et des charges réelles dans le but de suivre l'évolution des teneurs en soufre, en sulfures et en sulfones dans le milieu réactionnel.

### III.2.5.1- Réactifs

Les produits utilisés, dibenzothiophène (DBT), méthyl-benzothiophène (C1-BT), 4,6-diméthylbenzothiophène (4,6-DMDBT), dodécane (C12), méthanol (MeOH), pentane (C5), white spirit (WS) et l'hydroperoxyde de tert-butyle (TBHP), ont été achetés chez Sigma Aldrich Chemicals.

### III.2.5.2- Test en batch

La charge à désulfurer est pesée directement dans le réacteur pour éviter toute perte de masse initiale. Le réacteur contenant la charge à désulfurer est placé dans le cristalliseur d'huile chauffée à 75°C. Lorsque la température de la solution atteint 75°C, le catalyseur et l'oxydant sont rapidement ajoutés à la charge. Le tout est mis immédiatement sous agitation, le début de l'agitation correspondant au temps initial de la réaction.

A l'arrêt du test, l'agitation est arrêtée et le réacteur sorti du bain d'huile. Le catalyseur est récupéré par filtration, puis lavé au méthanol. Ce solvant polaire permet d'extraire les sulfones polaires formées après oxydation et adsorbées sur le catalyseur. Le lavage s'effectue en 5 étapes successives, le catalyseur étant à chaque fois lavé avec 10 mL de méthanol puis filtré.

Les solutions du filtrat et du lavage sont pesées, puis analysées par Fluorescence UV (Sulf UV) afin de déterminer la teneur globale en soufre (espèces sulfures et sulfones). Un bilan en soufre peut ainsi être réalisé. De plus, l'analyse par CPG-SCD (Sievers) permet d'évaluer la quantité de chaque espèce soufrée présente (schéma III.3).

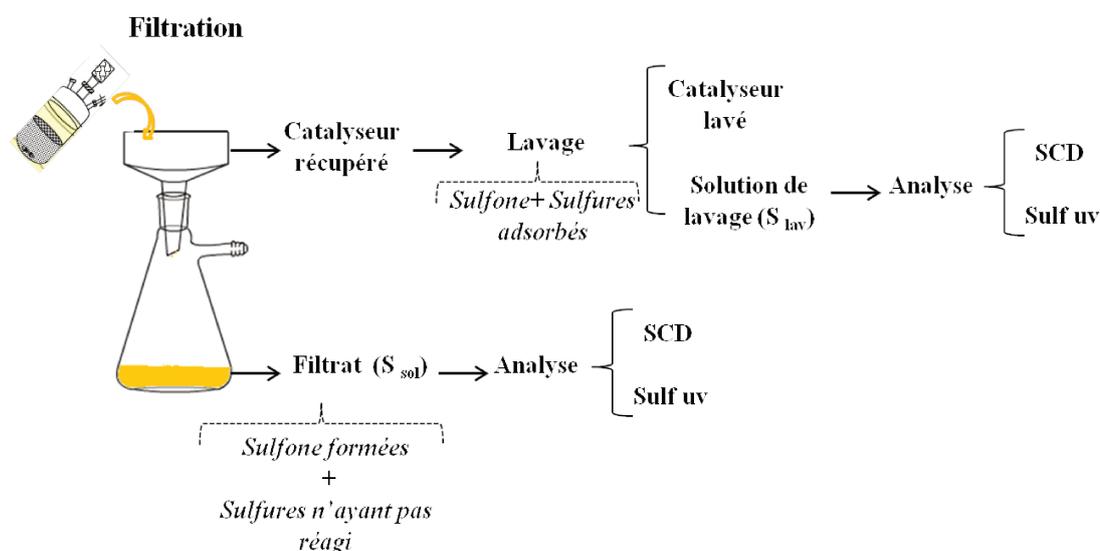


Schéma III. 3- Traitement du milieu réactionnel après test

### III.2.5.3- Simulation d'un test dynamique

Ces tests ont été réalisés à partir d'une charge modèle simple contenant 500 ppm en soufre de DBT (CMS 500). Après 1h de réaction et un premier prélèvement (1 mL), une masse supplémentaire de DBT correspondant à 500 ppm en soufre est ajoutée au milieu réactionnel, ainsi que la quantité d'oxydant nécessaire pour respecter le même rapport O/S de 2,3. La même opération est répétée au bout de deux heures (schéma III.4).

Lors de ces tests, une masse importante de charge initiale, 30 g, est utilisée afin de minimiser l'impact des prélèvements sur le volume total du milieu réactionnel (tout en conservant le même rapport masse (catalyseur)/masse (charge) = 0.01, soit 0,3 g de catalyseur).

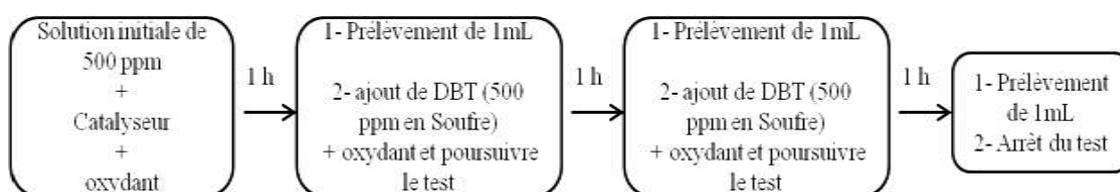


Schéma III. 4- Description d'un test dynamique sur une charge modèle de 500 ppm

### III.2.5.4- Suivi de l'évolution des sulfures

Des études ont été réalisées en effectuant un suivi de l'évolution des teneurs en soufre, en sulfures et en sulfones dans le milieu réactionnel. Pour ce faire, des prélèvements d'environ 1 mL sont effectués régulièrement pendant les deux premières heures de réaction.

## III.3- Analyse des composés soufrés

Deux types d'appareils, un « sulf uv » qui sert à la détermination de la teneur en soufre global, et un CPG-SCD qui sert à l'identification de la nature des molécules soufrées, ont été utilisés pour analyser les résultats. Le principe de fonctionnement et les caractéristiques de chacun de ces deux appareils sont reportés dans cette partie.

### III.3.1- Détermination de la teneur globale en soufre, par Fluorescence UV (Sulf UV)

L'appareil utilisé pour déterminer la teneur en soufre est un analyseur Antek 9000 series (figure III.2). Il est équipé d'un passeur d'échantillon programmable et automatisé qui comprend 100 places. La méthode de dosage est basée sur la pyrofluorescence, méthode brevetée de quantification rapide et exacte.



**Figure III. 2- Analyseur Antek 9000**

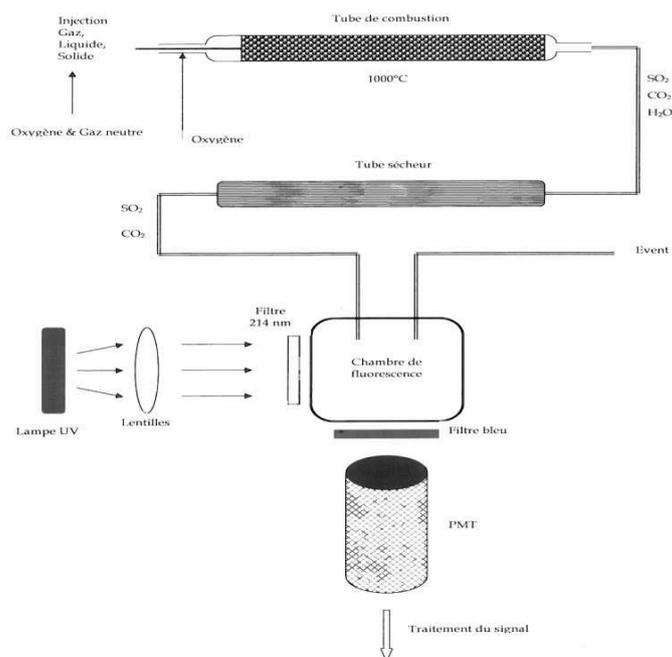
### Principe

La première étape de la quantification consiste en une combustion de l'échantillon à haute température (entre 1000°C et 1100°C), en présence d'oxygène. Cette combustion a lieu dans un tube en quartz dont la zone portée à haute température mesure 30 cm de longueur environ. Ce tube en quartz est rempli de perles de quartz afin d'augmenter la surface de contact entre l'échantillon et l'atmosphère oxydante à haute température. Ce tube de combustion ne contient aucun autre élément, en particulier, pas de catalyseur. Les composés soufrés sont convertis en dioxyde de soufre. Les autres produits issus de cette combustion sont le dioxyde de carbone, l'eau, d'autres oxydes éventuels. La réaction de combustion est la suivante :



Le mélange de gaz passe ensuite dans le tube sécheur qui élimine l'eau. L'activation des molécules SO<sub>2</sub> se produit ensuite dans la chambre de fluorescence (schéma III.5), puis la désactivation donne un rayonnement de fluorescence hγ'. La réaction mise en jeu est la suivante : SO<sub>2</sub> + hγ → SO<sub>2</sub>\* → SO<sub>2</sub> + hγ'

La lumière (hγ') passe ensuite à travers un filtre optique et est mesurée par un tube photomultiplicateur (PTM). Ce procédé permet la quantification du soufre.



**Schéma III. 5- Principe de l'analyseur de soufre total**

Les caractéristiques techniques de l'appareil, les paramètres opératoires utilisés et les détails de préparation des échantillons sont reportés dans le tableau III.2 ci-dessous :

**Tableau III. 2- Réglages et caractéristiques techniques du Sulf UV**

<b>Injecteur automatique</b>	Plateau	100 emplacements
	Solvant	Dodécane
	Volume injecté	5 $\mu$ L
<b>Echantillon</b>	Solvant	Dodécane
<b>Paramètres Sulf UV</b>	T <sub>four pyrolyse</sub>	1050 °C
	Q <sub>O<sub>2</sub></sub> inlet	25 mL.min <sup>-1</sup>
	Q <sub>O<sub>2</sub></sub> pyrolyse	450 mL.min <sup>-1</sup>
	Q <sub>He</sub>	140 mL.min <sup>-1</sup>

Un étalonnage de l'appareil est nécessaire pour quantifier les teneurs en soufre. Deux gammes ont été employées pour la détermination de la concentration globale en espèces sulfurées en fonction de la teneur en soufre total de l'échantillon : une gamme 0-100 ppm et une gamme 50-300 ppm. L'étalonnage a été réalisé à l'aide d'étalons commerciaux :

- 0 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 70 ppm et 100 ppm pour la gamme 0-100 ppm.

- 0 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm et 300 ppm pour la gamme 50-300 ppm.

Un contrôle régulier de la validité de l'étalonnage est effectué avant chaque série d'analyses au moyen de l'analyse d'un étalon, avec une tolérance de 2 ppm de déviation par rapport à la valeur attendue avant d'établir un nouvel étalonnage.

### III.3.2- Détermination de la concentration des espèces individuelles soufrées par chromatographie en phase gazeuse CPG-SCD de marque Sievers

L'appareil de chromatographie utilisé est un chromatographe en phase gaz CPG Varian 3800 doté d'un analyseur spécifique au soufre Sievers SCD 355 (figure III.3).

Il s'agit du détecteur chromatographique le plus sensible et sélectif disponible pour l'analyse des composés soufrés. Il utilise la combustion des composés soufrés pour former du monoxyde de soufre (SO) et la réaction subséquente de chimioluminescence de SO avec de l'ozone (O<sub>3</sub>). Le processus de combustion unique permet d'obtenir des températures élevées (>1800 °C) qui sont inaccessibles par des procédés de pyrolyse classiques. La technologie brevetée permet au SCD 355 d'effectuer des mesures ultra-sensibles de n'importe quel composé contenant du soufre qui peut être analysé par Chromatographie en phase gazeuse (GC). Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

- $R-S + O \rightarrow SO + \text{autres produits}$
- $SO + O_3 \rightarrow SO_2 + O_2 + hv$

La lumière (hv) passe à travers un filtre optique et est détectée par un tube photomultiplicateur. Ce procédé permet la détection sélective du soufre.



Figure III. 3- Sievers 355 SCD CPG Varian 3800

Les paramètres opératoires de la méthode d'analyse et les caractéristiques techniques de la CPG-SCD sont indiqués le tableau III.3 suivant :

**Tableau III. 3- Réglages et caractéristiques techniques de la méthode CPG-SCD**

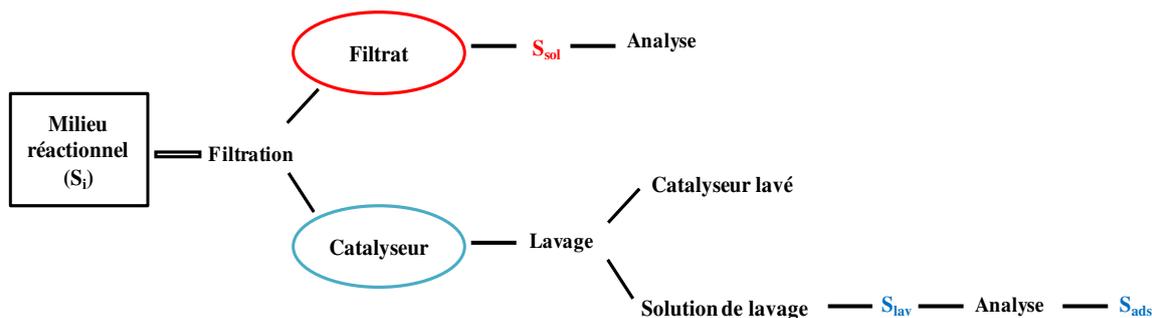
<b>Injecteur automatique</b>	Plateau	16 emplacements
	Volume injecté	0,5 µL
	Solvant	Dodécane
	T	300 °C
	Split ratio	5 :1 (Charges réelles (CR)) 50 :1 et 200 :1 (Charges modèles (CM))
	Gaz vecteur	He
<b>Echantillon</b>	Solvant	Dodécane
<b>Four</b>	T initiale	50 °C
	T finale	240 °C
	Rampe	15°C.min
	Palier final	25 minutes (CMS) 30 minutes (CMM) 52 minutes (gazoles)
<b>Colonne</b>	Types	CPSILPONA-CB
	Dimensions	50m x 500µm x 210µm
	Pressions	0,1 psi
<b>Plasma</b>	T	800 °C
<b>Ozoneur</b>	Q <sub>O2</sub>	6 mL.min <sup>-1</sup>
	Q <sub>H2</sub>	12 mL.min <sup>-1</sup>

### III.4- Analyse des données

#### III.4.1- Test sur charges modèles simples

Cette partie présente un exemple d'analyse de données analytiques pour un test ODS ponctuel sur une charge modèle de 50 ppm en soufre.

Les analyses par Sulf UV et par GPG-SCD permettent de calculer le taux de rétention des sulfones sur le catalyseur, la conversion des molécules sulfures et d'effectuer un bilan en soufre. Les analyses par Sulf UV sont effectuées sur le filtrat et les solutions de lavage, prenant ainsi en compte les espèces sulfures et les sulfones en solution (filtrat) et retenues sur le catalyseur (récupérées après lavage), comme illustré dans le schéma suivant (schéma III.6):



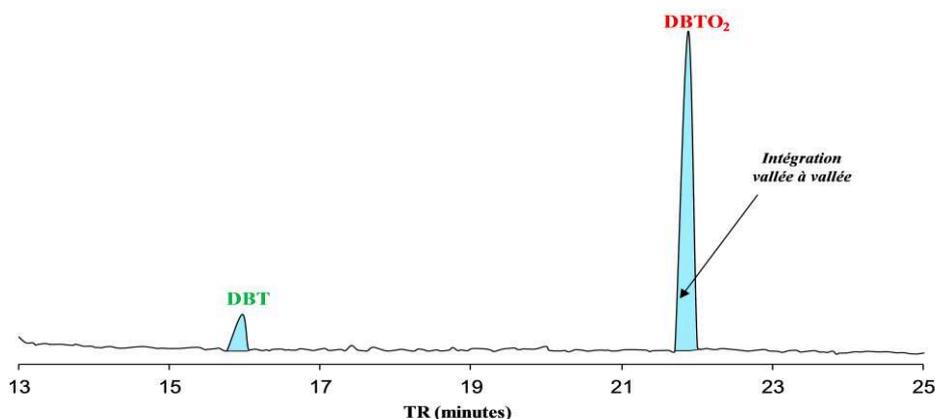
**Schéma III. 6- Schéma récapitulatif de l'analyse du soufre global par Sulf UV**

- $S_i$  : teneur en soufre de la charge initiale
- $S_{sol}$  : teneur en soufre dans le filtrat (sulfones formées et sulfures n'ayant pas réagi)
- $S_{lav}$  : teneur en soufre dans les solutions de lavage
- $S_{ads}$  : teneur en soufre des espèces adsorbées sur le catalyseur (obtenue à partir de  $S_{lav}$  en tenant compte de la dilution)

avec  $S_i = S_{sol} + S_{ads}$

Ces analyses permettent de calculer le pourcentage de rétention de sulfures et sulfones retenues sur le catalyseur, le bilan en soufre venant valider le protocole de lavage.

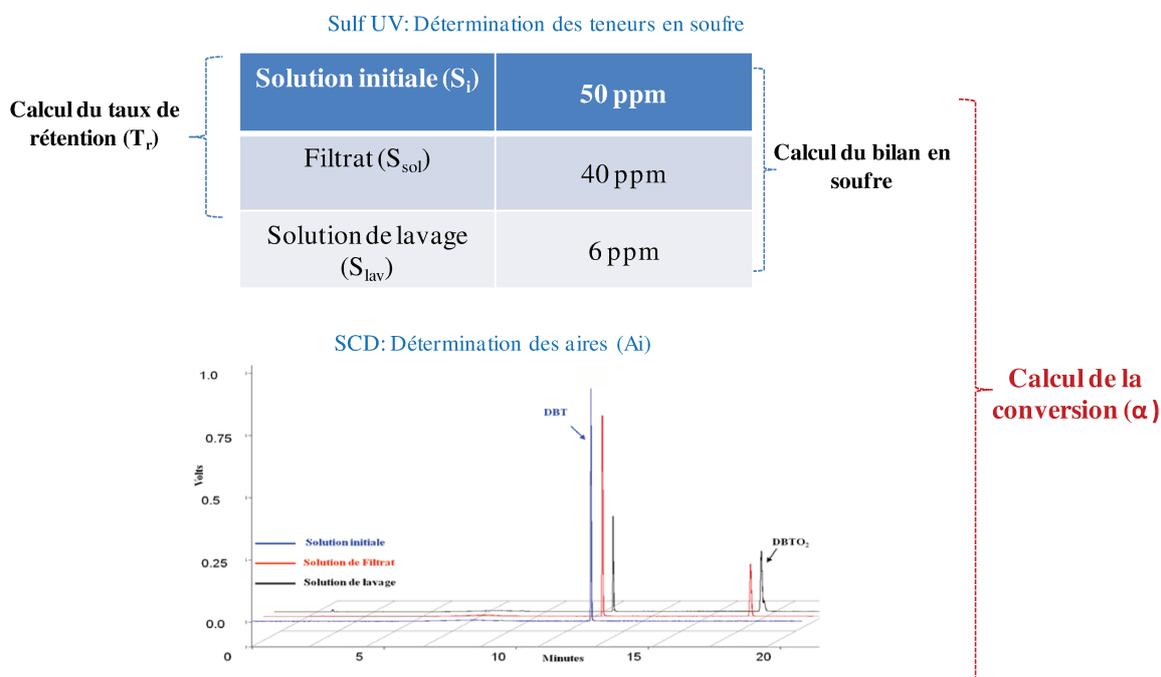
Les analyses par GCP-SCD permettent d'obtenir les aires spécifiques des pics caractéristiques des espèces soufrées présentes dans le filtrat et dans les solutions de lavage. Un exemple d'intégration des pics est montré sur la figure III.4 qui représente le chromatogramme SCD d'une solution de lavage contenant les deux pics du DBT et du DBTO<sub>2</sub>.



**Figure III. 4- Exemple d'intégration des pics de DBT et de DBTO<sub>2</sub> dans un chromatogramme SCD de la solution de lavage d'un catalyseur après ODS sur une CMS50**

Le bilan en soufre étant bouclé, un pourcentage de conversion du catalyseur est ensuite calculé en associant les données tirées du Sulf UV avec celles du SCD comme l'illustre le schéma III.7 en partant d'une charge modèle (DBT) à 50 ppmS.

### Analyse



**Schéma III. 7- Schéma récapitulatif de l'obtention du taux de rétention, de la conversion et du bilan en soufre à partir des analyses par Sulf UV et par CPG-SCD**

Un exemple de calcul pour un test catalytique d'une charge modèle simple de 50 ppm est présenté ci-dessous. Le tableau III.4 regroupe les teneurs en soufre global de la solution initiale, du filtrat et la solution de lavage obtenues par Sulf UV, et les aires spécifiques des composés soufrés obtenues par CPG-SCD.

**Tableau III. 4- Données du Sulf uv et du SCD pour un test catalytique sur une CMS de 50 ppm**

	Masse (g)	Teneur soufre global /ppm (Sulf uv)	Aire spécifique ( $A_i$ ) (SCD)
<b>Solution initiale (<math>S_i</math>)</b>	10	50	-
<b>Filtrat (<math>S_{sol}</math>)</b>	7	40	sulfone : 5674 sulfure : 17022
<b>Solution du lavage (<math>S_{lav}</math>)</b>	30	6	sulfone : 28749 sulfure : 14372

- Calcul du taux de rétention

Le taux de rétention  $T_r$ , correspondant aux espèces soufrées retenues sur le catalyseur, est obtenu par différence entre la teneur en soufre de la charge initiale et celle du filtrat (déterminées par Sulf UV):

$$T_r = \frac{S_i - S_{sol}}{S_i} \times 100$$

$$T_r = [(50 - 40)/50] \times 100 = 20\%$$

- Calcul du bilan en soufre

Le bilan en soufre est effectué de façon à vérifier que la quantité de soufre du filtrat et de celle récupérée à partir des solutions de lavage est bien égale à la quantité de soufre initiale de la charge ( $S_{sol} + S_{lav} = S_i$ ).

Le tableau III.5 ci-dessous montre un exemple de calcul de la masse du soufre total contenu dans les solutions initiale, filtrat et de lavage. La masse de soufre présent dans une solution est calculée en multipliant par la masse de solution la teneur en ppm ( $\times 10^{-6}$ ) obtenue par analyse Sulf UV.

**Tableau III. 5- Exemple de calcul de la masse du soufre total contenu dans les solutions initiale, filtrat et de lavage**

Solution	Calcul de la masse totale du soufre	Masse de Soufre (g)
Solution initiale ( $S_i$ )	50 ppm : $50 \cdot 10^{-6} \leftrightarrow 1 \text{ g}$ $x \quad \leftrightarrow 10 \text{ g}$	$x = 50 \cdot 10^{-5}$
Filtrat ( $S_{sol}$ )	40 ppm : $40 \cdot 10^{-6} \leftrightarrow 1 \text{ g}$ $x \quad \leftrightarrow 7 \text{ g}$	$x = 2,8 \cdot 10^{-4}$
Solution du lavage ( $S_{lav}$ )	6 ppm : $6 \cdot 10^{-6} \leftrightarrow 1 \text{ g}$ $x \quad \leftrightarrow 30 \text{ g}$	$x = 1,8 \cdot 10^{-4}$

Dans le cas des solutions de lavage, il faut tenir compte de la dilution dans les 30 g.

Dans notre exemple :  $S_{sol} + S_{lav} = 2,8 \cdot 10^{-4} + 1,8 \cdot 10^{-4}$ , avec  $S_i = 50 \cdot 10^{-5}$  g.

Le bilan en soufre est donc à  $(2,8 \cdot 10^{-4} + 1,8 \cdot 10^{-4}) / 50 \cdot 10^{-5} = 92 \%$ .

- Calcul de la conversion

La conversion  $\alpha$  des espèces sulfures s'obtient en rapportant la masse de sulfones formées à la masse de soufre initial, la sulfone étant le seul produit d'oxydation formé.

$$\alpha = [\text{masse (sulfones)} / \text{masse (S}_{\text{total}})] \times 100$$

La masse de sulfones est obtenue en tenant compte de la masse de sulfones dans le filtrat et dans les solutions de lavage.

Ces valeurs sont déterminées dans chaque solution à partir des aires  $A_i$  des pics des chromatogrammes obtenus par CPG-SCD, permettant de calculer le pourcentage de sulfones dans la solution.

$$1- \% (\text{sulfones}) = A_{\text{sulfone}} / (A_{\text{sulfone}} + A_{\text{sulfure}})$$

$$2- \text{masse (sulfones)} = \% (\text{sulfones}) \cdot \text{masse (S}_{\text{total}})$$

Dans notre exemple :

- dans le filtrat :

$$\% (\text{sulfones})_{\text{sol}} = 5674 / (5674 + 17022) = 25 \%$$

$$\text{masse}_{\text{sol}} (\text{sulfones}) = \% (\text{sulfones}) \cdot \text{masse (S}_{\text{total sol}}) = 0,25 \cdot 2,8 \cdot 10^{-4} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

- dans les solutions de lavage :

$$\% (\text{sulfones})_{\text{lav}} = 28749 / (28749 + 14372) = 66 \%$$

$$\text{masse (sulfones)}_{\text{lav}} = \% (\text{sulfones}) \cdot m(\text{S}_{\text{total lav}}) = 0,66 \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} = 1,18 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

D'où une conversion  $\alpha$  de :

$$\alpha = (7 \cdot 10^{-5} + 1,18 \cdot 10^{-4}) / 50 \cdot 10^{-5} = 38 \%$$

### III.4.2- Test sur charges modèles mixtes

Durant les tests sur les charges modèles mixtes, l'étude de la réaction a été effectuée par le suivi en fonction du temps des teneurs en C1-BT (2-méthyle thiaphtène), DBT et 4,6-DMDBT, les trois molécules soufrées du mélange. Ces trois sulfures et leurs sulfones correspondantes, les C1-BTO<sub>2</sub>, DBTO<sub>2</sub> et 4,6-DMDBTO<sub>2</sub> sont présentes sur les chromatogrammes après oxydation, comme illustré sur la figure III.5. Les sulfures et les sulfones sont identifiés à partir des temps de rétention des composés purs commercialisés. Les temps de rétention des sulfones sont toujours plus élevés que ceux des sulfures correspondants en raison de leur masses moléculaires plus importantes [1]. La quantification des différentes espèces soufrées a été faite par une intégration des aires des pics du chromatogramme, les concentrations des espèces sulfures étant connues.

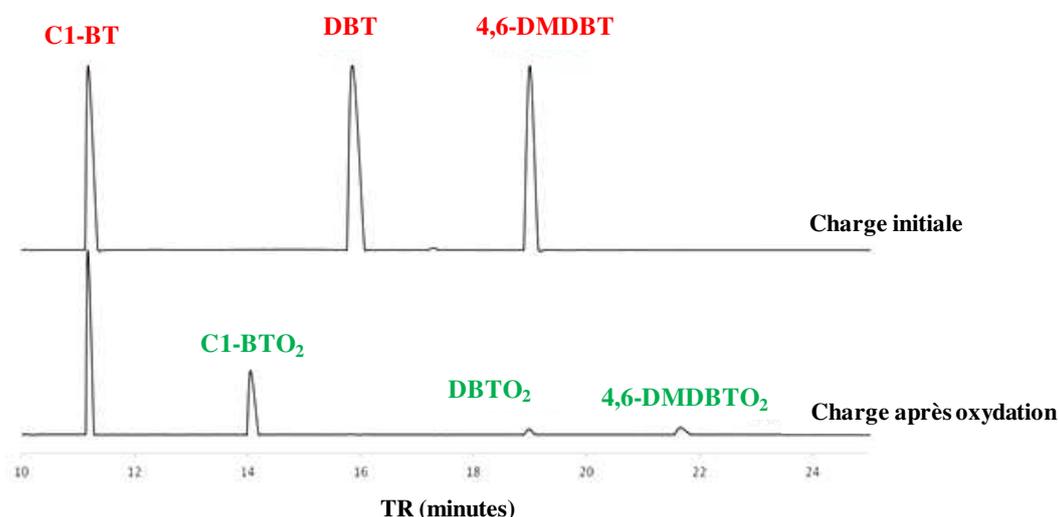


Figure III. 5- Chromatogrammes CPG-SCD d'une solution modèle mixte avant et après oxydation

### III.4.3- Test sur charges réelles

Les travaux de la littérature qui concernent l'oxydésulfuration des charges réelles sont moins nombreux que ceux portant sur les charges modèles. Dans la plupart des travaux, la performance des systèmes catalytiques sur charge réelle est évaluée en calculant un taux de désulfuration, déterminé par une analyse globale de la concentration en soufre avant et après test catalytique, une fois les sulfones éliminées, le plus souvent par un solvant d'extraction [10,42–44]. Très peu de travaux discutent l'évolution en sulfones des différentes espèces soufrées, que l'analyse soit faite par espèces soufrées individuelles choisies ou plus globalement par famille de molécules soufrées telles les BT, les C2-DBT ou encore les

C4+DBT, comme l'ont fait Chica et al. [45]. Ces auteurs ont étudié le taux de conversion des molécules DBT et des C<sub>x</sub>-DBT (C1-DBT, C2-DBT, et C3-DBT) dans une charge LCO (330 ppmS).

### III.4.4- Identification et quantification des sulfures et des sulfones dans une CR LGO

#### III.4.4.1- Identification des sulfures

L'identification des espèces présentes dans le gazole LGO 50 est reportée sur la figure III.6 présentant le chromatogramme de ce gazole. Les différentes espèces sulfures sont identifiées sur la base de travaux antérieurs réalisés à l'UCCS s'appuyant sur l'analyse de sulfures commerciaux et l'évolution des temps de rétention. Dans cette charge, des alkyls DBT sont majoritairement présents. En effet, cette charge est un gazole hydrotraité, dans lequel les molécules de types benzothiophène et benzothiophènes substitués ont été enlevées. Comme montre le chromatogramme dans la figure III.6, les composés soufrés principaux sont le 4,6-DMDBT, les C3-DBT dont le 4E6MDBT, les C4-DBT dont le 4,6-DEDBT et les C4+DBT. Cette identification est en accord avec l'étude d'Ishihara et al. [1], qui ont analysé un gazole LGO (39 ppm en soufre) et ont identifié les composés soufrés principaux comme étant le DBT, le 4,6-DMDBT et des C3-DBT. De même, D.Wang et al. [2] ont identifié les pics du DBT, du 4-méthyl dibenzothiophène (4-MDBT) et du 4,6-DMDBT dans une coupe de kérosène à 55 ppm en soufre par une comparaison de leur temps de rétention avec ceux de composés purs de référence.

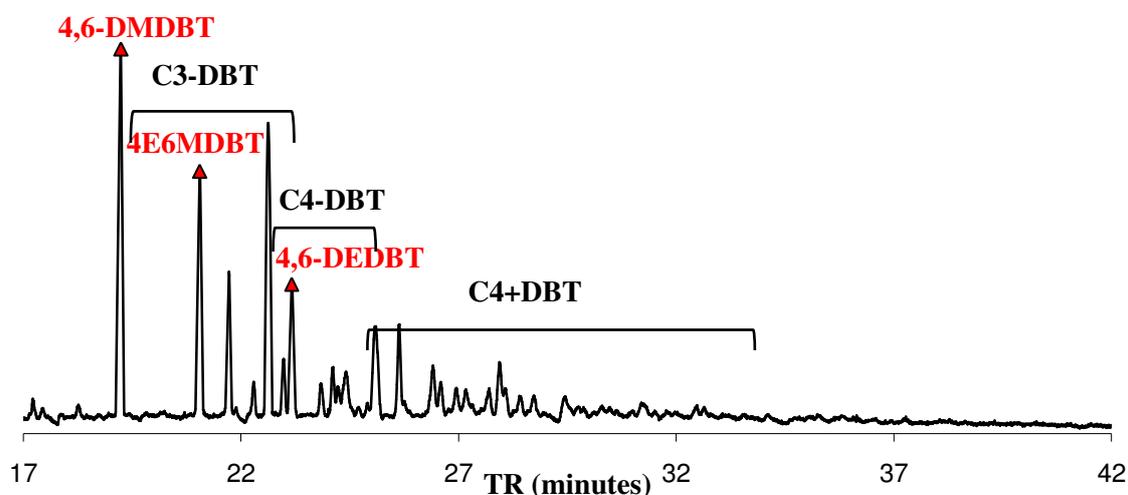


Figure III. 6- Chromatogramme CPG-SCD du gazole LGO (50 ppm)

### III.4.4.2- Identification des sulfones

La figure III.7 présente un chromatogramme du gazole 50 ppm oxydé. Les pics des sulfones sont décalés à des temps de rétention plus élevés, en raison d'une polarité et des masses moléculaires plus importantes [41,45] et la zone de recouvrement entre les pics de sulfures et de sulfones est donc très petite. L'examen des chromatogrammes avant et après oxydation indique que les pics des sulfures observés sur la figure III.6 ont disparu au profit de nouveaux pics correspondant aux sulfones formées, montrant que ce gazole est totalement oxydé. Quelques pics de sulfones ont été identifiés grâce à des composés de référence (4,6-DMDBTO<sub>2</sub>, 4E6MDBTO<sub>2</sub>, 4,6-DEDBTO<sub>2</sub>). Notons que dans la littérature, les sulfones ont été souvent identifiées par GC-MS [1,46]. La répartition en familles selon les gammes de temps de rétention est également présentée dans la figure III.7.

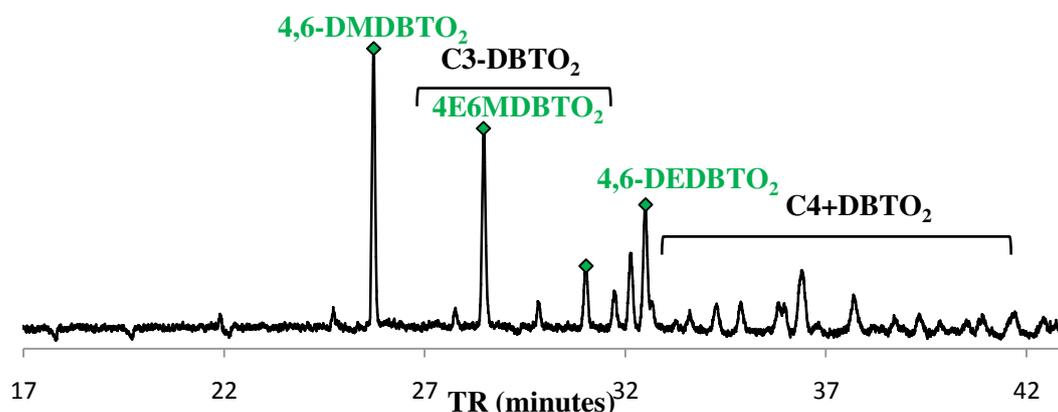


Figure III. 7- Chromatogramme CPG-SCD du gazole LGO (50 ppm) totalement oxydé

Ce travail d'identification a permis de différencier les pics des sulfures et ceux des sulfones sur les échantillons partiellement oxydés (figure III.8)

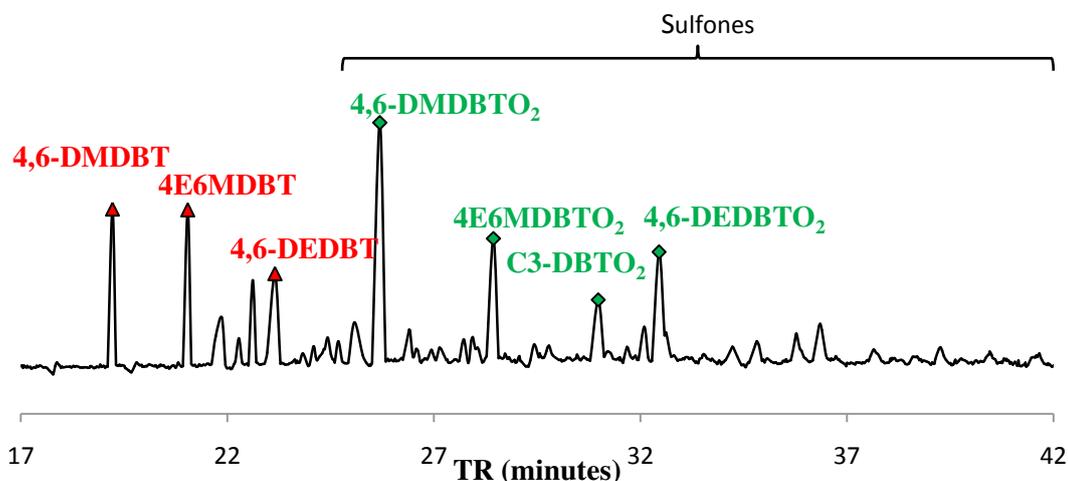


Figure III. 8- Chromatogramme CPG-SCD du gazole LGO (50 ppm) partiellement oxydé

Le tableau III.6 suivant récapitule les temps de rétention des espèces individuelles (sulfures et sulfones) majoritaires trouvées dans le gazole LGO (50 ppm) oxydé ou non.

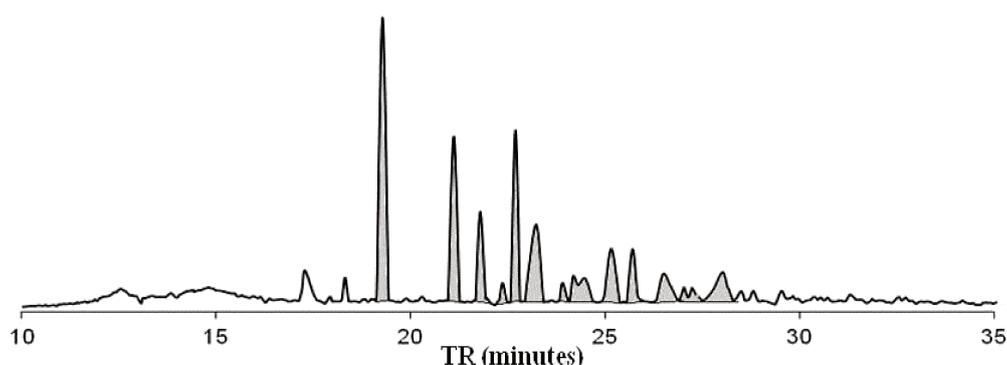
**Tableau III. 6- Temps de rétention des espèces soufrées individuelles sélectionnées dans le gazole LGO (50 ppm)**

	Espèces soufrées	Temps de rétention (minutes)
<b>Sulfures</b>	4,6-DMDBT	19,2
	4E6MDBT	21,0
	4,6-DEDBT	23,1
	C3-DBT-1	21,7
	C3-DBT-2	22,6
	C4+DBT	25,1
<b>Sulfones</b>	4,6-DMDBTO <sub>2</sub>	25,6
	4E6MDBTO <sub>2</sub>	28,4
	C3-DBTO <sub>2</sub>	30,9
	4,6-DEDBTO <sub>2</sub>	32,6

#### III.4.4.3- Quantification des espèces sulfures et sulfones lors de l'ODS

L'identification des sulfures et sulfones du LGO 50 ppm permet de sélectionner 10 espèces soufrées qui pourront être suivies individuellement lors des tests ODS : 6 molécules de sulfures soit : le 4,6-DMBT, le 4E6MBT, le 4,6-DEDBT, le C3-DBT-1, le C3-DBT-2, et le C4+DBT, et 4 molécules de sulfones soit : le 4,6-DMBTO<sub>2</sub>, le 4E6MBTO<sub>2</sub>, le 4,6-DEDBTO<sub>2</sub>, le C3-DBTO<sub>2</sub> répertoriées dans le tableau III-6.

Les pics étant bien séparés et bien identifiés, l'intégration s'effectue vallée à vallée pour les pics individuels comme montre la figure III.9 ci-dessous :



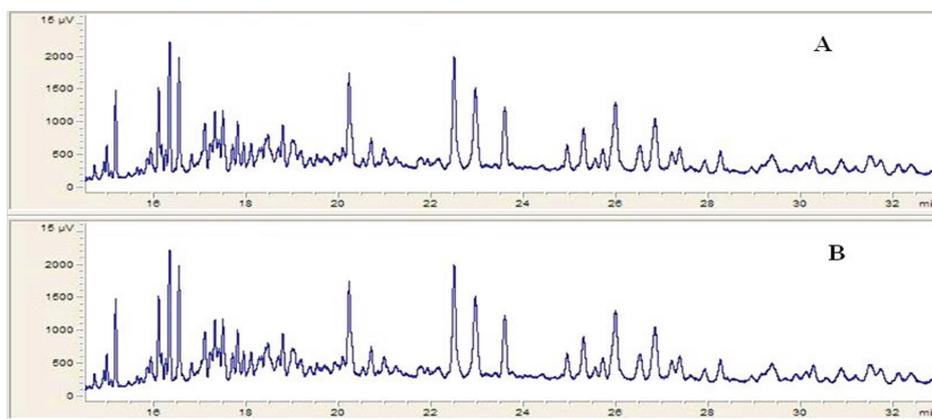
**Figure III. 9- Intégration des pics individuels dans le gazole LGO (50 ppm)**

### III.4.5- Identification et quantification des sulfures et des sulfones dans une CR SRGO

#### III.4.5.1- Identification des sulfures

Un gazole SRGO non dilué contient environ 1% en masse de soufre ce qui correspond à 10000 ppm. La nature des espèces soufrées présentes dans ce type de gazole a déjà été discutée dans la littérature lors de travaux portant sur l'hydrodésulfuration et nous nous sommes appuyés sur ces travaux pour l'identification des familles de sulfures ou de molécules sulfures individuelles [47,48].

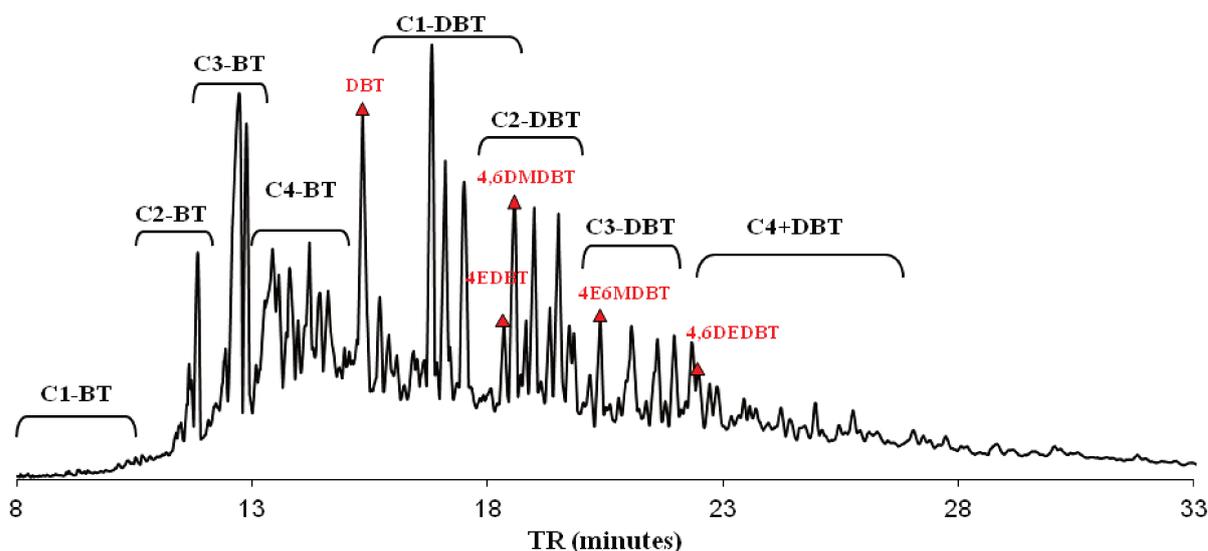
Dans ce travail, nous avons utilisé du gazole SRGO dilué à 500 ou 2000 ppm en soufre. Pour les deux dilutions choisies, les chromatogrammes des gazoles sont similaires puisqu'on y retrouve les mêmes espèces sulfures dans les mêmes proportions et on ne note pas non plus d'influence majeure de la nature du diluant (white-spirit ou gazole LGO) sur l'allure du chromatogramme, les espèces sulfures contenues dans le LGO étant également présentes dans le gazole initial (figure III.10).



**Figure III. 10- Chromatogramme CPG-SCD du gazole SRGO WS 2000 (A) et du gazole SRGO LGO 2000 (B)**

L'étude suivante sur l'identification des sulfones et la possible quantification présentée pour le gazole dilué à 2000 ppmS est donc applicable à l'ensemble des charges réelles étudiées dans ce travail.

La figure III.11 présente le chromatogramme du gazole SRGO dilué à 2000 ppm utilisé lors de notre étude pour lequel l'ensemble des pics observés est attribué aux différentes familles de molécules présentes dans la charge.



**Figure III. 11- Chromatogramme CPG-SCD du gazole SRGO**

L'analyse chromatographique du gazole SRGO à 2000 ppmS nous indique en accord avec la littérature, qu'il est constitué de deux grandes familles de composés sulfurés : les alkylbenzothiophènes (Cx-BT) et alkyldibenzothiophènes (Cx-DBT).

Les alkylbenzothiophènes (Cx-BT) regroupent l'ensemble des dérivés benzothiophéniques : C1-BT, C2-BT, C3-BT et C4-BT, avec des temps de rétention (TR) inférieurs à 15 minutes. Les alkyldibenzothiophènes (Cx-DBT) regroupent le dibenzothiophène et ses dérivés ayant des substituant alkyls [49].

- Les C1-DBTs : le dibenzothiophène et ses dérivés monosubstitués ;  $15 < TR \text{ (min)} < 17,5 \text{ min}$ .
- Les C2-DBTs : les dérivés dibenzothiophènes bi-substitués ;  $17,5 < TR \text{ (min)} < 19,6 \text{ min}$ .
- Les C3-DBTs : famille regroupant les dérivés dibenzothiophènes tri-substitués ;  $20 < TR \text{ (min)} < 21,2 \text{ min}$ .
- Les C4+DBTs : famille regroupant les dérivés dibenzothiophènes ayant 4 ou plus substituants alkyls;  $TR \text{ (min)} > 22 \text{ min}$ .

De plus, les pics correspondant à plusieurs composés sulfures connus ont été clairement identifiés, les molécules sulfures identifiées avec leur temps de rétention dans le gazole

SRGO sont reportées dans le tableau III.7. Cette attribution est en accord, comme le découpage par famille, avec l'étude de F.C. Wang et al. [50] et le travail de C. Lopez Garcia et al., [51] qui ont présenté une identification détaillée des alkyls-BT et des alkyls-DBT présents dans des gazoles de type SRGO par une méthode de chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectroscopie de masse. Liu et al. [46] se sont focalisés sur l'identification des pics du BT et du DBT dans une charge diesel de 457 ppm en soufre.

**Tableau III. 7- Temps de rétention des espèces sulfurées individuelles sélectionnées et la famille de BT dans le gazole SRGO (2000 ppm)**

Espèces sulfurées	Temps de rétention (minutes)
BT	< 13 min
DBT	15,3
4EDBT	19,01
4,6-DMDBT	19,2
4E6MDBT	21,0
4,6-DEDBT	23,1

Les sulfures 4,6-DMDBT, 4E6MDBT, et 4,6-DEDBT sont des molécules sulfures qui sont également présentes dans le gazole LGO 50 ppmS précédemment analysé et nous pouvons voir par comparaison des tableaux III.6 et III.7 que les temps de rétention caractérisant ces sulfures sont inchangés et ne sont donc pas influencés par la nature de la charge réelle.

#### III.4.5.2- Identification des sulfones

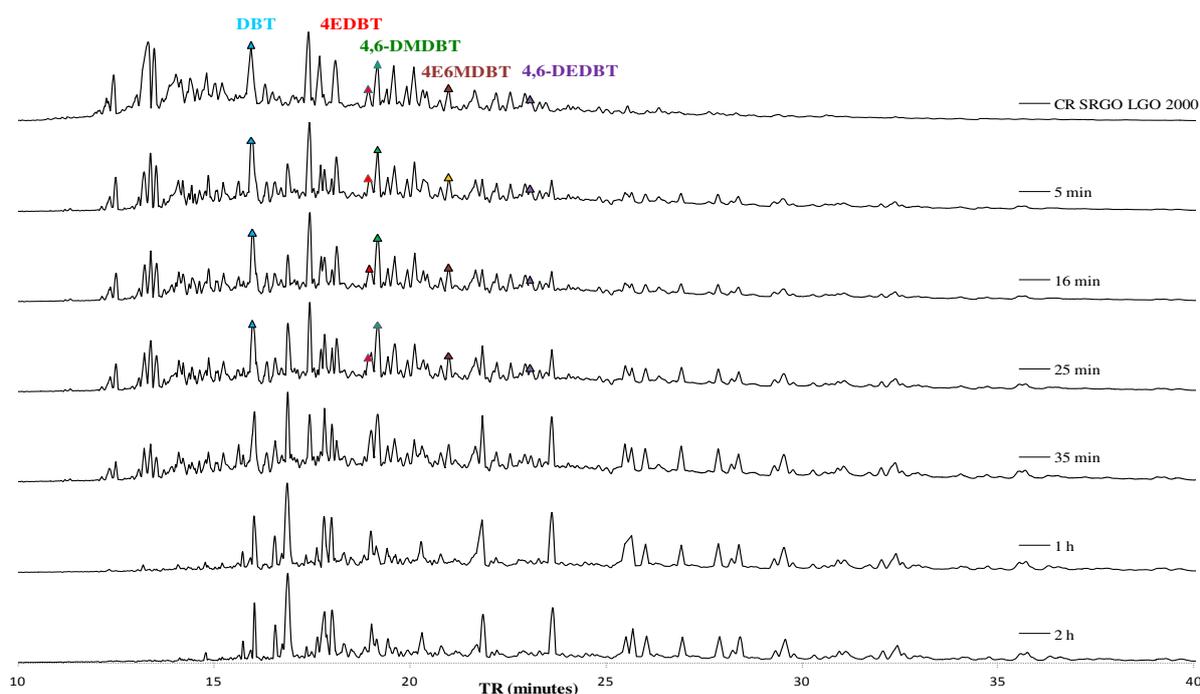
L'identification des sulfones dans le cas du gazole SRGO est nettement plus complexe que dans une charge plus légère en raison de la présence des nombreuses espèces sulfurées initiales. A notre connaissance cette identification n'a jamais été reportée dans la littérature et constitue la base nécessaire pour la quantification des espèces.

##### ○ Gazole SRGO totalement oxydé

Pour procéder à l'identification des sulfones, nous nous sommes tout d'abord focalisés sur l'obtention d'un gazole totalement oxydé pour lequel le chromatogramme ne correspondrait qu'à des espèces sulfones.

Nous avons suivi par chromatographie l'oxydation de la charge réelle SRGO LGO2000 en fonction du temps, avec le catalyseur 6W/SBA. Des prélèvements dans le milieu réactionnel ont été faits aux temps 5, 16, 25, 35, 60 et 120 minutes. Les chromatogrammes SCD issus de cette étude sont présentés sur la figure III.12.

L'observation globale des chromatogrammes montre l'apparition de nouveaux pics (qui n'existent pas dans le chromatogramme initial des espèces sulfures) à des temps de rétention supérieurs à 23 min. De plus, les intensités des pics correspondants aux BT, molécules sulfures dont les temps de rétention sont inférieurs à 15 minutes, diminuent avec le temps allant jusqu'à leur disparition au bout d'une heure. Il ne reste qu'un seul pic de faible intensité à 14.7 min qui n'est pas présent dans le gazole initial ce qui signifie qu'il correspond à une sulfone d'un BT formée après oxydation. De plus, on voit que les chromatogrammes SCD des prélèvements effectués après 1 heure et 2 heures de test sont identiques, et donc l'oxydation des sulfures n'évolue plus après une heure de test.

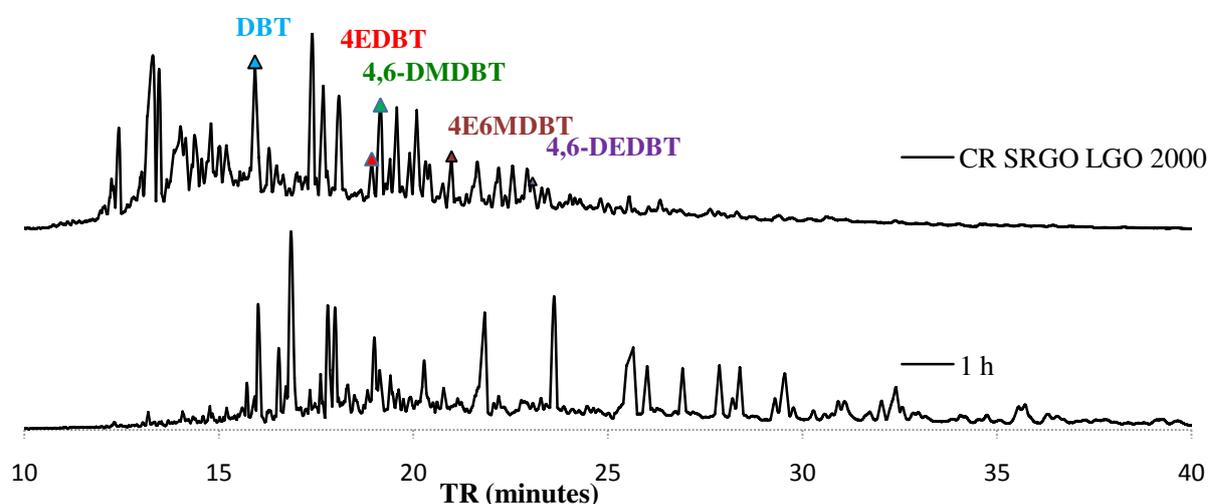


**Figure III. 12- Chromatogramme SCD du gazole SRGO LGO 2000 et de l'étude cinétique sur un catalyseur 6W/SBA**

L'apparition des sulfones dans la zone de temps de rétention supérieurs à 23 min, la disparition totale des BT qui étaient les molécules les plus réfractaires dans les tests sur des charges modèles et la non-évolution des chromatogrammes entre 1 heure et 2 heures de test laissent penser que la charge réelle puisse être totalement oxydée.

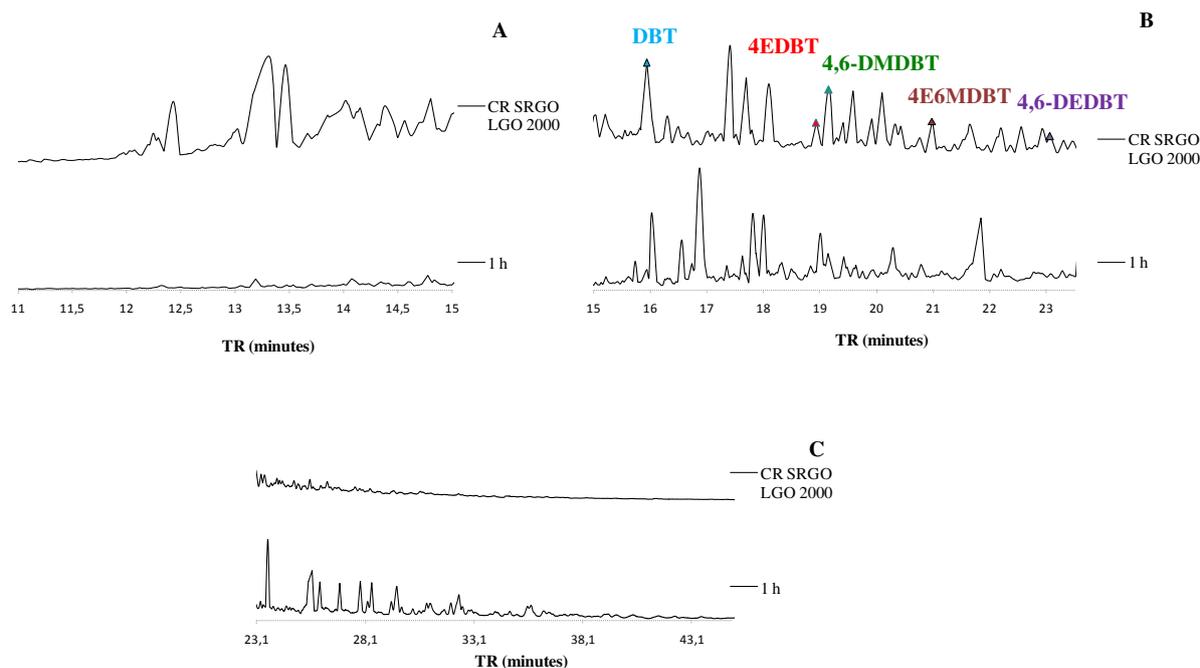
Pour étayer cette hypothèse, nous nous sommes intéressés à la zone de temps de rétention entre 15 et 23 minutes. Dans cette zone, entre 5 et 35 minutes de test, on observe dans les chromatogrammes des pics dont l'intensité diminue, alors associés à des sulfures, des alkyls DBT qui s'oxydent, et d'autres pics qui apparaissent et dont l'intensité augmente, associés cette fois à des sulfones formés. Le grand nombre de pics et les recouvrements rendent particulièrement compliqué le traitement des chromatogrammes.

La comparaison entre le chromatogramme du gazole initial et celui obtenu après une heure de test est reporté sur la figure III.13. A première vue, aucun pic, au moins majoritaire, n'est en commun entre le gazole 2000 initial et celui du gazole oxydé.



**Figure III. 13- Chromatogramme SCD du gazole SRGO LGO 2000 et après une heure de test ODS sur un catalyseur 6W/SBA**

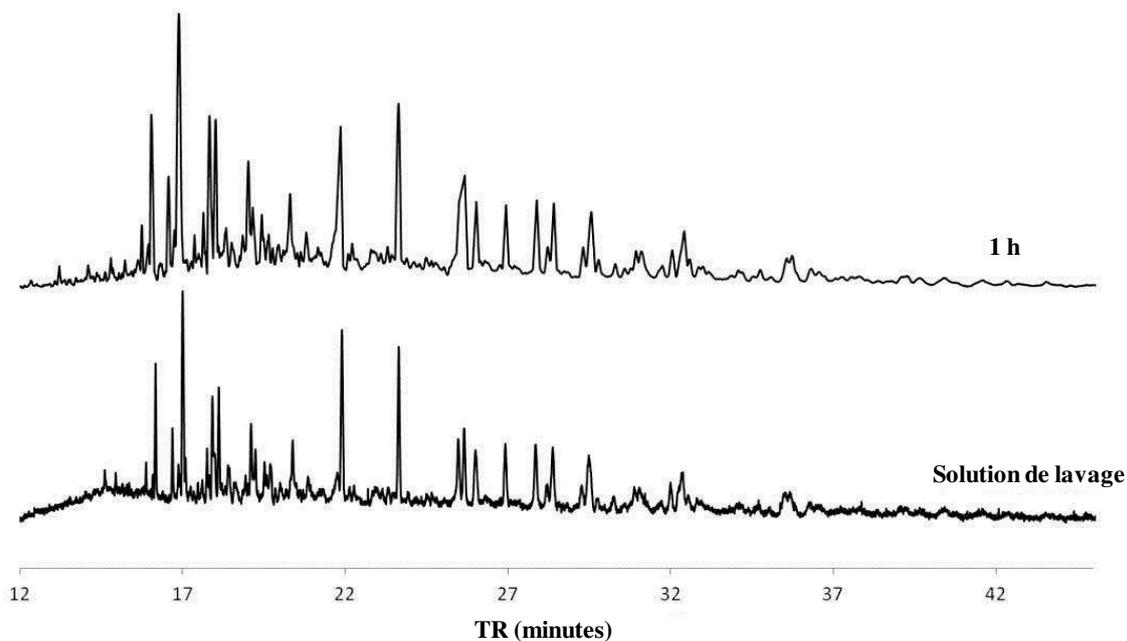
Un agrandissement des deux chromatogrammes a été effectué pour une analyse plus précise en les séparant en trois zones de temps de rétention : une zone entre 11 et 15 min correspondant aux BT, une zone entre 15 et 23 min correspondant aux alkyls DBT et la zone après 23 min correspondant uniquement à des sulfones, comme le montre la figure III.14.



**Figure III. 14- Chromatogramme SCD du gazole SRGO LGO 2000 et après une heure de test ODS sur un catalyseur 6W/SBA, zone des BT (A), zone des alkyls DBT (B), et zone des sulfones (C)**

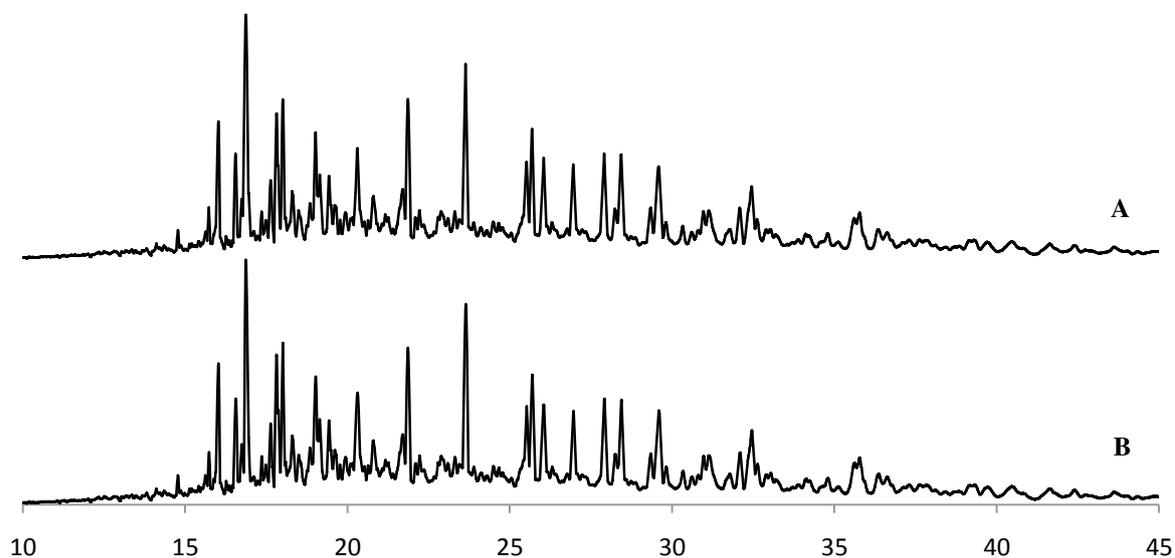
Un examen de la figure III.14 montre clairement que les pics de différentes molécules sulfures telles que le DBT, le 4EDBT, le 4,6-DMDBT, le 4E6MDBT et le 4,6-DEDBT, qui sont représentatives des différentes familles des alkyls DBT du gazole SRGO, ne sont plus présentes dans le gazole après une heure de test. Leur disparition est en accord avec l'oxydation de l'ensemble des sulfures de la famille qu'elles représentent, confirmant que tous les alkyls DBT, même les molécules les plus lourdes (C3 et C4+DBT) ont été totalement oxydés.

Pour conforter l'hypothèse de l'oxydation totale, le catalyseur utilisé a été lavé avec du méthanol supposant que seules les sulfones sont susceptibles d'être retenues sur le solide. Le chromatogramme SCD de la solution de lavage est similaire à celui obtenu après une heure de test, comme le montre la figure III.15, confirmant que toutes les espèces sulfures ont été converties après une heure d'oxydation.



**Figure III. 15- Chromatogramme SCD du gazole SRGO LGO 2000 après une heure de test et de la solution du lavage du 6W/SBA**

L'absence de sulfures a également été validée en effectuant avec un catalyseur frais un test d'oxydation du filtrat dont l'analyse correspond à la figure III.16. L'obtention d'un chromatogramme identique confirme à nouveau la conversion totale de la charge initiale.

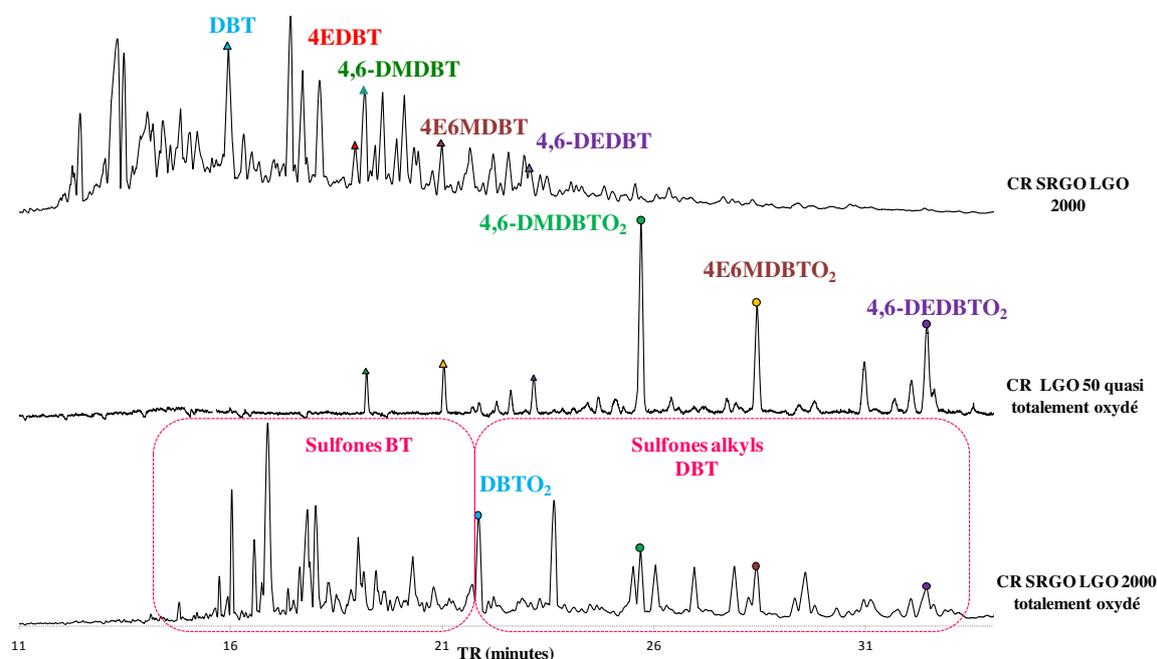


**Figure III. 16- Chromatogramme CPG-SCD du gazole SRGO LGO 2000 oxydé après 1 heure (A) et de son filtrat oxydé (B)**

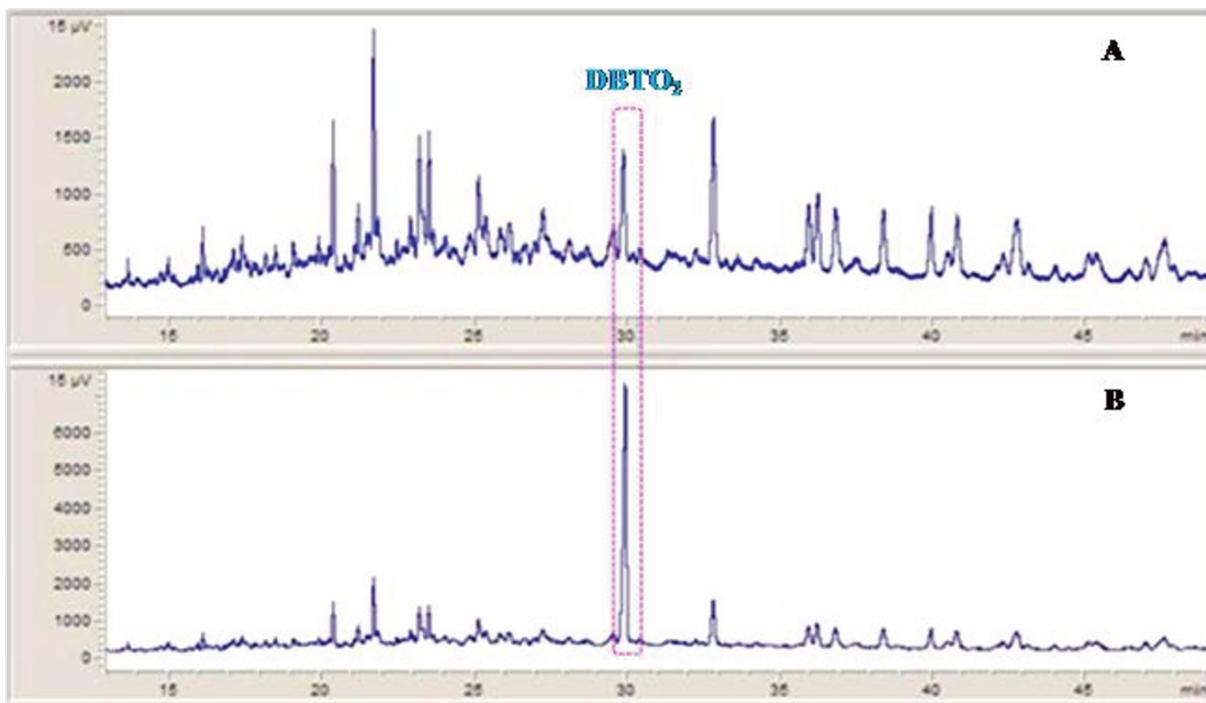
○ **Nature des sulfones**

Pour pouvoir identifier la nature des sulfones formées nous avons comparé le chromatogramme d'un gazole 50 ppm quasi totalement oxydé contenant donc à la fois des sulfures et leurs sulfones correspondantes avec le chromatogramme du gazole SRGO totalement oxydé. L'analyse des chromatogrammes des charges réelles LGO 50 ppmS et SRGO 2000 ppmS nous a montré que les temps de rétention des sulfures sont les mêmes indépendamment de la matrice, nous laissant supposer que les temps de rétention sont également attendus identiques pour les sulfones, qu'elles proviennent de l'oxydation d'un LGO ou d'un SRGO (figure III.17).

L'examen des chromatogrammes de la figure III.17 permet alors d'attribuer clairement les pics aux temps de rétention à 25.6, 28.4, et 32.6 minutes aux sulfones 4,6-DMDBTO<sub>2</sub>, 4E6MDBTO<sub>2</sub>, et le 4,6-DEDBTO<sub>2</sub> respectivement. Un autre essai a été effectué en ajoutant dans le gazole totalement oxydé une grande quantité de DBTO<sub>2</sub> (figure III.18). L'examen des deux chromatogrammes permet de confirmer sans ambiguïté la position de cette sulfone à 21.7 minutes (figure III.18-B).



**Figure III. 17- Chromatogrammes CPG-SCD pour un gazole SRGO LGO 2000, gaz LGO quasi-totalement oxydé et un gazole SRGO LGO totalement oxydé**



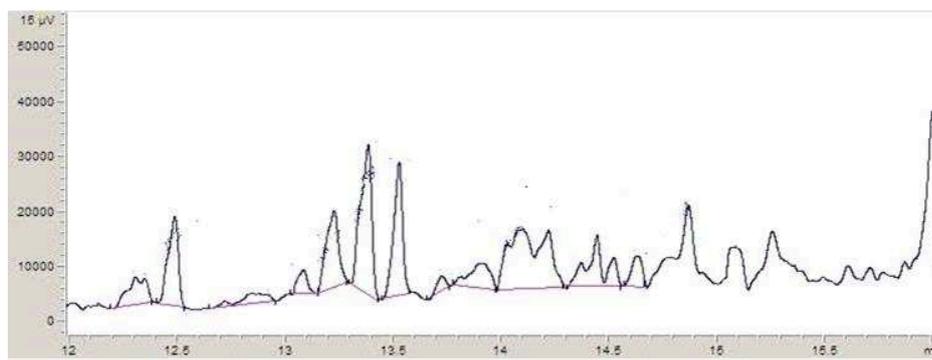
**Figure III. 18- Chromatogramme CPG-SCD du Gazole 2000 totalement oxydé (A) et du Gazole 2000 totalement oxydé avec ajout du DBTO<sub>2</sub> (B)**

### III.4.5.3- Quantification des espèces sulfures et sulfones lors de l'ODS

La quantification peut reposer sur le suivi d'espèces individuelles identifiées précédemment par leur temps de rétention ou sur le suivi par famille dont la zone de temps de rétention est bien délimitée comme pour les benzothiophènes. Cependant dans un milieu complexe comme le gazole SRGO 2000, la ligne de base du chromatogramme est différente de celle du gazole LGO 50. On note en particulier, et indépendamment de la dilution, un fond continu constituant une bosse pour les temps de rétention compris entre 11 et 28 ppm, correspondant à la zone de temps de rétention de l'ensemble des sulfures. Cette observation nous a amenés à essayer plusieurs types d'intégration pour la quantification des espèces, expliquées ci-dessous.

#### 1. Une intégration de pics individuels vallée à vallée (figure III.19)

Comme nous l'avons effectué lors de l'analyse du chromatogramme du gazole LGO 50, nous avons effectué une intégration vallée à vallée de pics chromatographiques choisis. Dans ce cas, plusieurs molécules représentatives de chaque famille ont été sélectionnées pour un suivi individuel : le DBT qui représente la famille des C1-DBT, le 4EDBT et le 4,6-DMDBT qui représentent la famille C2-DBT, le 4E6MBT pour la famille des C3-DBT et le 4,6-DEDBT pour la famille des C4-DBT.



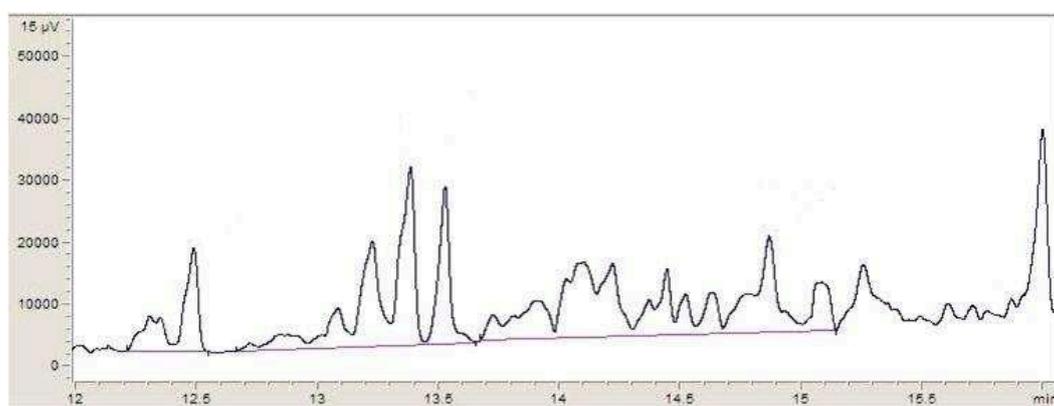
**Figure III. 19- Intégration vallée à vallée en sélectionnant des pics individuels**

Cependant, lors du suivi de l'oxydation, une analyse quantitative par intégration de l'aire des pics a été compliquée par le recouvrement partiel avec d'autres pics correspondant aux sulfones formées. Le seul composé présentant un pic isolé durant toute la réaction d'oxydation est le 4E6MDBT. Le 4E6MDBT est donc l'unique molécule sulfure qui a pu être retenue pour un suivi quantitatif lors de la réaction d'oxydation.

## 2. Intégration par massif en sélectionnant une famille donnée (figure III.20)

La seule famille de sulfures dont l'intégration est apparue possible est celle des BT dont la zone de temps de rétention (avant 15 minutes) ne correspond à aucune sulfone.

Nous avons aussi évalué la quantité de sulfones formées en intégrant l'ensemble des pics dont les temps de rétention sont supérieurs à 23 minutes, cette zone ne correspondant à aucun sulfure. Aux temps de rétention supérieurs à 23 minutes, ces sulfones correspondent nécessairement à l'oxydation de molécules de type alkyls DBT.



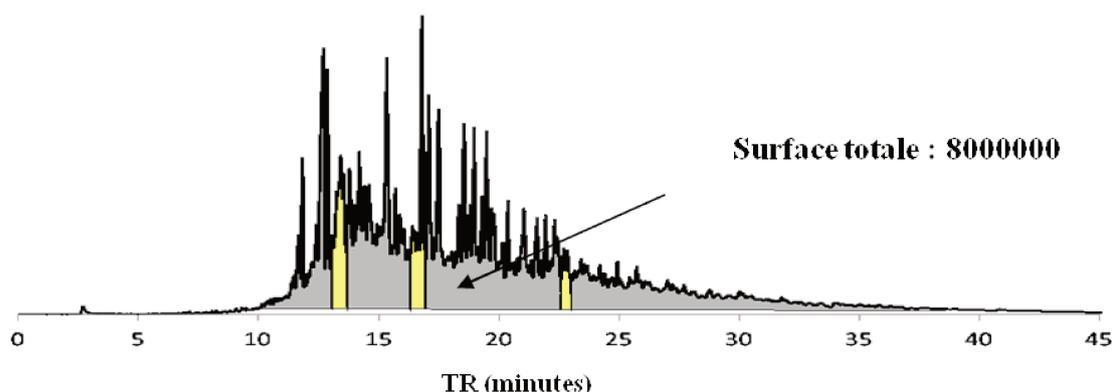
**Figure III. 20- Intégration massif par massifs**

### 3. Intégration prenant en compte le fond continu (figure III.21)

L'utilisation de solutions étalon a permis d'établir la correspondance entre l'aire d'un pic et la concentration en soufre donnée par le Sulf UV, soit 20000 coups pour 5 ppm.

Toutefois, prenant en compte la totalité des pics du chromatogramme découpé en pics individuels ou en massifs, la quantité totale de soufre obtenue par une intégration vallée à vallée (1) est proche de celle obtenue à partir de l'intégration massif par massifs (2) et aucune de ces intégrations ne permet de retrouver la quantité totale de soufre dans le gazole SRGO LGO 2000 ppm, trouvée alors beaucoup plus faible. Cette différence peut s'expliquer par le choix de la ligne d'intégration, la quantité de soufre sera en effet augmentée si l'aire (correspondant à la bosse) comprise entre la ligne d'intégration et la ligne de base horizontale de l'ensemble des massifs est prise en compte pour le calcul de la quantité de soufre. Dans ce cas, la surface totale d'environ 8000000 coups est conforme à la quantité de soufre attendue, montrant la nécessité de prendre en compte cette aire supplémentaire, non seulement lors de l'intégration du massif total mais aussi pour l'intégration des pics des familles ou molécules individuelles.

Prenant en compte le fond continu, un autre type d'intégration a été développé pour les molécules individuelles (figure III.21) et pour les familles BT et sulfones (temps de rétention supérieurs à 23 minutes)



**Figure III. 21- Surface totale Chromatogramme CPG-SCD du Gazole SRGO LGO 2000 obtenue par une intégration fond à fond**

L'inconvénient majeur de cette méthode est l'évolution du fond continu au cours de la réaction d'oxydation car le chromatogramme d'un gazole oxydé uniquement dû à la présence de sulfones comporte une ligne de base quasi-horizontale. La pertinence de ces méthodes d'intégration sera discutée dans la partie présentant l'analyse des performances catalytiques.

### **III.5- Conclusion**

Dans ce chapitre, ont tout d'abord été décrits les conditions de tests catalytiques et les différentes charges à oxyder. Après avoir expliqué le fonctionnement des appareils de mesure globale du soufre (sulf-UV) et la chromatographie en phase gaz associée au détecteur SIEVERS spécifique au soufre, ce chapitre s'est également attaché à détailler l'analyse des données et la mesure de la conversion. Les méthodes d'identification des espèces sulfures et sulfones ont été mises au point, en particulier pour les charges réelles découlant de la dilution d'un gazole SRGO à teneur initiale en soufre voisine de 1%. L'analyse quantitative lors de l'oxydation de charges réelles s'est révélé particulièrement complexe et nous a amenés à discuter plusieurs méthodes d'intégration.

## Références bibliographiques

- [1] A. Ishihara, D. Wang, F. Dumeignil, H. Amano, E.W. Qian, T. Kabe, Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process, *Appl. Catal. A Gen.* 279 (2005) 279–287.
- [2] D. Wang, W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe, Oxidative desulfurization of fuel oil Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide, *Appl. Catal. A Gen.* 253 (2003) 91–99.
- [3] W. Nazwanie, W. Abdullah, R. Ali, W.A. Wan, A. Bakar, ARTICLE IN PRESS In depth investigation of Fe/MoO<sub>3</sub>-PO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in oxidative desulfurization of Malaysian diesel with TBHP-DMF system, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 000 (2015) 1–7.
- [4] M. Chamack, A.R. Mahjoub, H. Aghayan, Cesium salts of tungsten-substituted molybdophosphoric acid immobilized onto platelet mesoporous silica: Efficient catalysts for oxidative desulfurization of dibenzothiophene, *Chem. Eng. J.* 255 (2014) 686–694.
- [5] D. Wang, N. Liu, J. Zhang, X. Zhao, W. Zhang, M. Zhang, Oxidative desulfurization using ordered mesoporous silicas as catalysts, *Journal Mol. Catal. A, Chem.* 393 (2014) 47–55.
- [6] L. Yang, J. Li, X. Yuan, J. Shen, Y. Qi, One step non-hydrodesulfurization of fuel oil: Catalyzed oxidation adsorption desulfurization over HPWA-SBA-15, *J. Mol. Catal. A Chem.* 262 (2007) 114–118.
- [7] A. Bazyari, A.A. Khodadadi, A. Haghghat Mamaghani, J. Beheshtian, L.T. Thompson, Y. Mortazavi, Microporous titania–silica nanocomposite catalyst-adsorbent for ultra-deep oxidative desulfurization. *Applied Catalysis B: Environmental* 180 (2016) 65–77.
- [8] J. Zhang, A. Wang, X. Li, X. Ma, Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel over [Bmim]<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, *J. Catal.* 279 (2011) 269–275.
- [9] H. Zheng, Z. Sun, X. Chen, Q. Zhao, X. Wang, Z. Jiang, A micro reaction-controlled phase-transfer catalyst for oxidative desulfurization based on polyoxometalate modified silica, *Appl. Catal. A Gen.* 467 (2013) 26–32.
- [10] A.M. Dehkordi, Z. Kiaei, M.A. Sobati, Oxidative desulfurization of simulated light fuel oil and untreated kerosene, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 435–445.
- [11] M. Chamack, a. R. Mahjoub, H. Aghayan, Catalytic performance of vanadium-substituted molybdophosphoric acid supported on zirconium modified mesoporous silica in oxidative desulfurization, *Chem. Eng. Res. Des.* 94 (2015) 565–572.
- [12] J. Qiu, G. Wang, Y. Zhang, D. Zeng, Y. Chen, Direct synthesis of mesoporous H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> and its catalytic performance in oxidative desulfurization of fuel oil, *FUEL*. 147 (2015) 195–202.
- [13] M. Zhang, W. Zhu, S. Xun, H. Li, Q. Gu, Z. Zhao, et al., Deep oxidative

- desulfurization of dibenzothiophene with POM-based hybrid materials in ionic liquids, *Chem. Eng. J.* 220 (2013) 328–336.
- [14] Q. Gu, W. Zhu, S. Xun, Y. Chang, J. Xiong, M. Zhang, et al., Preparation of highly dispersed tungsten species within mesoporous silica by ionic liquid and their enhanced catalytic activity for oxidative desulfurization W species. *FUEL*. 117 (2014) 667–673.
- [15] C. Shen, Y.J. Wang, J.H. Xu, G.S. Luo, Synthesis of TS-1 on porous glass beads for catalytic oxidative desulfurization, *Chem. Eng. J.* 259 (2015) 552–561.
- [16] G. Luo, L. Kang, M. Zhu, B. Dai, Highly active phosphotungstic acid immobilized on amino functionalized MCM-41 for the oxidesulfurization of dibenzothiophene, *Fuel Process. Technol.* 118 (2014) 20–27.
- [17] Z. Hasan, J. Jeon, S.H. Jung, Oxidative desulfurization of benzothiophene and thiophene with  $WO_x/ZrO_2$  catalysts: effect of calcination temperature of catalysts., *J. Hazard. Mater.* 205-206 (2012) 216–221.
- [18] B. Li, Z. Liu, J. Liu, Z. Zhou, X. Gao, X. Pang, et al., Preparation, characterization and application in deep catalytic ODS of the mesoporous silica pillared clay incorporated with phosphotungstic acid., *J. Colloid Interface Sci.* 362 (2011) 450–456.
- [19] J. Chang, A. Wang, J. Liu, X. Li, Y. Hu, Oxidation of dibenzothiophene with cumene hydroperoxide on  $MoO_3/SiO_2$  modified with alkaline earth metals, *Catal. Today*. 149 (2010) 122–126.
- [20] D. Xie, Q. He, Y. Su, T. Wang, R. Xu, B. Hu, Oxidative desulfurization of dibenzothiophene catalyzed by peroxotungstate on functionalized MCM-41 materials using hydrogen peroxide as oxidant, *Chinese J. Catal.* 36 (2015) 1205–1213.
- [21] S. Xun, W. Zhu, D. Zheng, L. Zhang, H. Liu, S. Yin, et al., Synthesis of metal-based ionic liquid supported catalyst and its application in catalytic oxidative desulfurization of fuels, *Fuel*. 136 (2014) 358–365.
- [22] L.P. Rivoira, V. a. Vallés, B.C. Ledesma, M. V. Ponte, M.L. Martínez, O. a. Anunziata, et al., Sulfur elimination by oxidative desulfurization with titanium-modified SBA-16, *Catal. Today*. (2015).
- [23] X.-M. Yan, P. Mei, J. Lei, Y. Mi, L. Xiong, L. Guo, Synthesis and characterization of mesoporous phosphotungstic acid/ $TiO_2$  nanocomposite as a novel oxidative desulfurization catalyst, *J. Mol. Catal. A Chem.* 304 (2009) 52–57.
- [24] E. Lorençon, D.C.B. Alves, K. Krambrock, E.S. Ávila, R.R. Resende, A.S. Ferlauto, et al., Oxidative desulfurization of dibenzothiophene over titanate nanotubes, *FUEL*. 132 (2014) 53–61.
- [25] W. Jiang, W. Zhu, Y. Chang, Y. Chao, S. Yin, H. Liu, et al., Ionic liquid extraction and catalytic oxidative desulfurization of fuels using dialkylpiperidinium tetrachloroferrates catalysts, *Chem. Eng. J.* 250 (2014) 48–54.
- [26] W. Ding, W. Zhu, J. Xiong, L. Yang, A. Wei, M. Zhang, et al., Novel heterogeneous iron-based redox ionic liquid supported on SBA-15 for deep oxidative desulfurization of fuels, *Chem. Eng. J.* 266 (2015) 213–221.

- [27] S. Xun, W. Zhu, F. Zhu, Y. Chang, D. Zheng, Y. Qin, et al., Design and synthesis of W-containing mesoporous material with excellent catalytic activity for the oxidation of 4,6-DMDBT in fuels, *Chem. Eng. J.* 280 (2015) 256–264.
- [28] C. Jin, G. Li, X. Wang, Y. Wang, L. Zhao, D. Sun, A titanium containing micro/mesoporous composite and its catalytic performance in oxidative desulfurization, *Microporous and Mesoporous Materials* 111 (2008) 236–242.
- [29] M. Li, M. Zhang, A. Wei, W. Zhu, S. Xun, Y. Li, et al., Facile synthesis of amphiphilic polyoxometalate-based ionic liquid supported silica induced efficient performance in oxidative desulfurization, *J. Mol. Catal. A Chem.* 406 (2015) 23–30.
- [30] B. Li, W. Ma, J. Liu, C. Han, S. Zuo, X. Li, Synthesis of the well-ordered hexagonal mesoporous silicate incorporated with phosphotungstic acid through a novel method and its catalytic performance on the oxidative desulfurization reaction, *Catal. Commun.* 13 (2011) 101–105.
- [31] X. Han, A. Wang, X. Wang, X. Li, Y. Wang, Y. Hu, Catalytic performance of P-modified  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  in oxidative desulfurization by cumene hydroperoxide, *Catal. Commun.* 42 (2013) 6–9.
- [32] H.-X. Qi, S.-R. Zhai, W. Zhang, B. Zhai, Q.-D. An, Recyclable HPW/PEHA/ZrSBA-15 toward efficient oxidative desulfurization of DBT with hydrogen peroxide, *CATCOM.* 72 (2015) 53–56.
- [33] J. Zhang, X. Bai, X. Li, A. Wang, X. Ma, Preparation of  $\text{MoO}_3\text{-CeO}_2\text{-SiO}_2$  Oxidative Desulfurization Catalysts by a Sol-Gel Procedure, *Chin J Catal*, 2009, 30(10): 1017–1021.
- [34] L. Tang, G. Luo, M. Zhu, L. Kang, B. Dai, Preparation, characterization and catalytic performance of HPW-TUD-1 catalyst on oxidative desulfurization, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 620–626.
- [35] Y. Jia, G. Li, G. Ning, Efficient oxidative desulfurization (ODS) of model fuel with  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalyzed by  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  under mild and solvent free conditions, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 106–111.
- [36] Z. Eldin, A. Abdalla, B. Li, A. Tufail, Preparation of phosphate promoted  $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst and its application for oxidative desulfurization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 15 (2009) 780–783
- [37] M.C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, Highly efficient deep desulfurization of fuels by chemical oxidation, *Catal. Today.* 157 (2010) 390–396.
- [38] S. Ribeiro, D. Julião, L. Cunha-Silva, V.F. Domingues, R. Valença, J.C. Ribeiro, et al., Catalytic oxidative/extractive desulfurization of model and untreated diesel using hybrid based zinc-substituted polyoxometalates. *Fuel* 166 (2016) 268–275.
- [39] J.L. García-Gutiérrez, G. a. Fuentes, M.E. Hernández-Terán, F. Murrieta, J. Navarrete, F. Jiménez-Cruz, Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *Appl. Catal. A Gen.* 305 (2006) 15–20.

- [40] G.N. Yun, Y.K. Lee, Beneficial effects of polycyclic aromatics on oxidative desulfurization of light cycle oil over phosphotungstic acid (PTA) catalyst, *Fuel Process. Technol.* 114 (2013) 1–5.
- [41] V.V.D.N. Prasad, K.-E. Jeong, H.-J. Chae, C.-U. Kim, S.-Y. Jeong, Oxidative desulfurization of 4,6-dimethyl dibenzothiophene and light cycle oil over supported molybdenum oxide catalysts, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1966–1969.
- [42] J.L. García-Gutiérrez, G.C. Laredo, P. García-Gutiérrez, F. Jiménez-Cruz, Oxidative desulfurization of diesel using promising heterogeneous tungsten catalysts and hydrogen peroxide, *Fuel*. 138 (2014) 118–125.
- [43] X. Chen, Y. Guan, A.A. Abdeltawab, S.S. Al-Deyab, X. Yuan, C. Wang, et al., Using functional acidic ionic liquids as both extractant and catalyst in oxidative desulfurization of diesel fuel: An investigation of real feedstock, *FUEL*. 146 (2015) 6–12.
- [44] M.A. Sobati, A.M. Dehkordi, M. Shahrokhi, Liquid–liquid extraction of oxidized sulfur-containing compounds of non-hydrotreated kerosene, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 1386–1394.
- [45] A. Chica, A. Corma, M. Domine, Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor, *J. Catal.* 242 (2006) 299–308.
- [46] S. Liu, B. Wang, B. Cui, L. Sun, Deep desulfurization of diesel oil oxidized by Fe (VI) systems, *Fuel*. 87 (2008) 422–428.
- [47] Fongarland, Pascal. Etude cinétique de l'hydrodésulfuration de composés soufrés de gazoles en réacteur continu parfaitement agité. Université Claude Bernard, Lyon. 2003.
- [48] Soazic Mary. Etude de l'activation des catalyseurs d'hydrodésulfuration des gazoles par modification du précurseur oxyde. Université des Sciences et Technologies de Lille 1. 2006.
- [49] C. Song, X. Ma, New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization, *Appl. Catal. B Environ.* 41 (2003) 207–238.
- [50] F. C-Y Wang, W. K. Robbins, F.P. Di Sanzo, and F. C. McElroy. Speciation of Sulfur-Containing Compounds in Diesel by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. *Journal of Chromatographic Science*, Vol. 41, November/December 2003.
- [51] C. LoPez García, M. Becchi, M.F. Grenier-Loustalot, O. Paisse, R. Szymanski, Analysis of Aromatic Sulfur Compounds in Gas Oils Using GC with Sulfur Chemiluminescence Detection and High-Resolution MS, *Anal. Chem.* 74 (2002) 3849–3857.



## Chapitre IV

Evaluation des performances catalytiques  
des catalyseurs à base de tungstène et de silice  
dans la réaction d'oxydésulfuration  
sur des charges modèles



## **Chapitre IV- Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs à base de tungstène et de silice dans la réaction d'oxydésulfuration sur des charges modèles**

### **IV.1- Introduction**

Dans ce chapitre les catalyseurs à base de tungstène supportés sur silice mésoporeuse ont été testés dans la réaction d'ODS sur des charges modèles. La première partie de ce chapitre porte sur l'ODS de charges simples, qui contiennent une seule molécule soufrée. Dans un premier temps, les catalyseurs basés sur les trois supports SBA-15, KIT-6, et COK-12 ont été testés sur des charges modèles simples de 50 ppm en soufre (CMS50), puis les deux familles de catalyseurs supportés sur SBA-15 et KIT-6 ont été sélectionnées pour des simulations de tests en continu sur une charge modèle simple de 500 ppm (CMS500). La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude de l'ODS de charges modèles mixtes (CMM600 et CMM1500) contenant plusieurs types de molécules soufrées, afin d'étudier l'effet de la complexité de la charge sur la performance des catalyseurs ainsi que la réactivité des différents composés soufrés. Cette étude a été réalisée sur deux catalyseurs SBA-15 imprégnés de faible et de forte teneur en  $WO_3$ .

### **IV.2- Tests sur charges modèles simples (CMS)**

Après une étude préliminaire, des tests d'une durée d'une heure ont été réalisés sur une charge modèle simple à 50 ppm en soufre, à 75°C et avec une quantité de catalyseur de 100 mg, pour les catalyseurs à base des trois supports SBA-15, KIT-6, et COK-12.

Afin de simuler un fonctionnement en continu, des tests d'une durée de 3 heures ont été effectués sur des CMS500 ppmS avec des ajouts de charge et oxydant à chaque heure, les analyses du milieu réactionnel étant effectuées avant chaque ajout. De manière à ne pas impacter le milieu réactionnel par les prélèvements, pour ces tests le volume de charge est plus important soit 30 g de dodécane (contre 10 g précédemment) et la quantité adaptée de DBT pour obtenir 500 ppm de soufre pour une masse de catalyseur de 300 mg afin de garder le même rapport masse de catalyseur/charge.

## IV.2.1- Etude préliminaire

Une étude préliminaire s'est d'abord intéressée à la capacité de rétention du DBT par le support d'une part et par la phase active d'autre part (essais A et B), ainsi qu'à la réactivité du DBT en l'absence de catalyseur (essai C) et en présence du support seul (essai D).

### ○ Capacité de rétention du DBT par un support (essai A):

Ce test ne fait intervenir que le support silicique SBA sans phase active et sans oxydant. La capacité de rétention du support pour la molécule de DBT a été évaluée pour une faible et une forte teneur en soufre (50 et 450 ppm respectivement). Les résultats sont présentés dans la figure IV.1 sous forme d'histogrammes qui montrent l'évolution de la teneur résiduelle en soufre (déterminée par le Sulf UV) dans le milieu réactionnel en fonction du temps.

Au bout d'une heure, l'analyse du milieu réactionnel montre une diminution relative d'environ 14% pour les deux charges contenant initialement 50 et 450 ppm. Au-delà d'une heure, la teneur en soufre de 43 ppm pour la charge CMS50 n'évolue plus, indiquant qu'il n'y a pas de rétention supplémentaire de soufre par le support. Après deux heures, la teneur en soufre mesurée pour la charge CMS450 diminue jusqu'à 270 ppm puis reste stable, ce qui correspond à 45% de rétention.

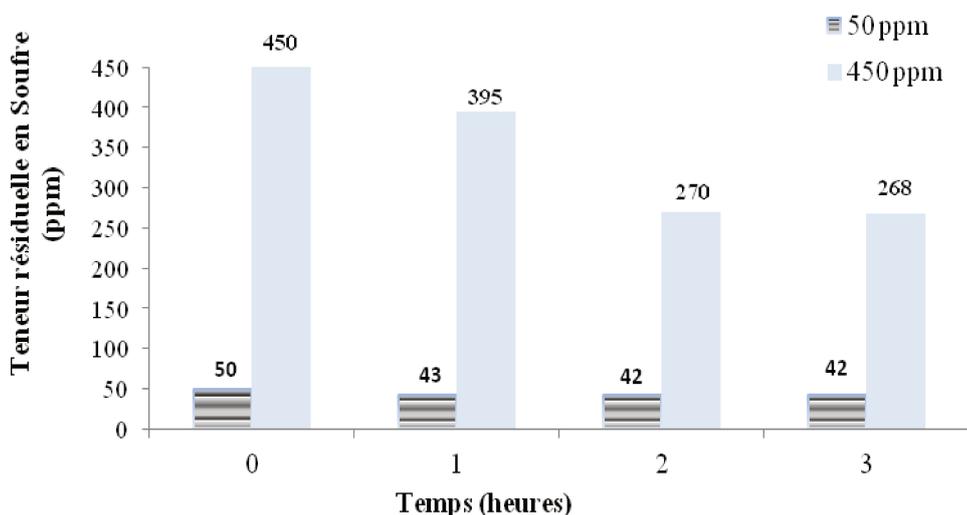


Figure IV. 1- Evolution de la teneur résiduelle en soufre: support sans oxydant (essai A)

Des tests ont montré que le DBT présente une solubilité très importante dans le dodécane à température ambiante, de l'ordre de 10000 ppm. Dans nos conditions opératoires (75°C), la solubilité du DBT dans le dodécane est attendue encore plus élevée. La diminution de la

teneur résiduelle en DBT dans le milieu réactionnel ne peut donc pas s'expliquer par une précipitation dans le dodécane.

Ces résultats permettent alors de mettre en évidence la rétention du DBT sans réaction à la surface du support. Cette rétention est faible pour une teneur en DBT de 50 ppm, mais apparaît beaucoup plus élevée lorsque la teneur est de 450 ppm, les phénomènes d'échange à la surface du support semblent donc liés à la concentration dans le milieu réactionnel.

- **Capacité de rétention du DBT par un catalyseur supporté (essai B):**

Le test B évalue la capacité de rétention d'un catalyseur à 14% en  $WO_3$  supporté sur SBA pour une charge CMS50. Les résultats montrent une même capacité de rétention du DBT (12%) que pour le support seul, indiquant que la phase supportée n'intervient pas.

- **Test d'oxydation du DBT sans catalyseur (essai C):**

Dans les conditions de test mais en l'absence de catalyseur, la teneur en soufre du filtrat mesurée par Sulf UV est de 50 ppm, correspondant au DBT non converti et à sa sulfone formée après oxydation. L'analyse chromatographique montre une faible oxydation (10% de conversion) du DBT en  $DBTO_2$  en condition de test sans catalyseur (tableau IV.1).

- **Test de réactivité du support seul (essai D):**

Après test en présence de support seul, la teneur en soufre du filtrat est de 43 ppm S, correspondant à une rétention globale de 14% pour le DBT et sa sulfone. L'analyse de la solution de lavage du support après test montre des pourcentages de DBT et  $DBTO_2$  de 63 et 37% respectivement soit des teneurs de 4.4 ppm en DBT et 2.6 ppm en  $DBTO_2$ . La conversion du DBT en  $DBTO_2$  est évaluée à 13%, prenant en compte le  $DBTO_2$  dans le filtrat (3,9 ppm) et dans la solution de lavage (2,6 ppm). Les pourcentages de rétention de 10% pour le DBT et 40% pour le  $DBTO_2$  indiquent une affinité plus grande du  $DBTO_2$  que du DBT pour le support silicique.

Les tests de solubilité du  $DBTO_2$  dans le dodécane ont montré des valeurs aux alentours de 400 ppm à 75°C, ce qui exclut la précipitation de cette espèce en raison d'une concentration qui serait au-dessus de la limite de solubilité.

**Tableau IV. 1- Résultats des tests sans catalyseur et sur silice seule sur une charge modèle CMS50**

Essai	Bilan en soufre <sup>a</sup> (%)	Taux de rétention <sup>b</sup> (%)	Conversion <sup>c</sup> (%)	Filtrat (S <sub>sol</sub> )		Solution de lavage (S <sub>lav</sub> )		
				Composition	Teneur S (ppm)	Composition	DBT (%)	DBTO <sub>2</sub> (%)
D	100	14	13	DBT	43	DBT + DBTO <sub>2</sub>	63	37
C	100	-	10	DBT + DBTO <sub>2</sub>	50	-		

<sup>a)</sup> Bilan en soufre = masse du soufre total (S<sub>sol</sub> + S<sub>lav</sub>) / masse du soufre total (S<sub>i</sub>)

<sup>b)</sup> % de rétention = [(S<sub>initiale</sub> - S<sub>sol</sub>) / S<sub>initiale</sub>] . 100

<sup>c)</sup> % de conversion = Masse totale sulfones / Masse initiale soufre

## IV.2.2- Performances des catalyseurs en ODS d'une CMS50

Les propriétés catalytiques des trois familles de catalyseurs à base de tungstène supportés sur SBA-15, KIT-6, et COK-12 ont été évaluées en ODS de charge modèle simple à 50 ppm. Dans un premier temps, la répétabilité du test catalytique a été évaluée.

### IV.2.2.1- Test de répétabilité

Deux tests identiques ont été réalisés sur un catalyseur 6W/SBA. Le tableau IV.2 ci-dessous regroupe les résultats après une heure de test, des bilans en soufre, des pourcentages de rétention et de conversion, les espèces présentes dans le filtrat et dans la solution de lavage, ainsi que la teneur en soufre globale de la solution du filtrat (S<sub>sol</sub>) pour les deux tests. Les résultats montrent que le bilan en soufre est de 100% pour les deux tests, et une même valeur de conversion de l'ordre de 100% est obtenue. La teneur résiduelle en soufre global dans le milieu (S<sub>sol</sub>) est de 2 et de 3 ppm pour le premier et le deuxième test respectivement, correspondant au DBTO<sub>2</sub> présent dans le milieu réactionnel, tout le DBT ayant réagi. L'analyse des solutions de lavage montre uniquement la présence de sulfone, avec un pourcentage de rétention supérieur à 90%, confirmant l'affinité de ces molécules avec le support silicique.

Les deux tests ont donné des résultats très similaires, montrant la répétabilité de la réaction d'oxydésulfuration du DBT par le TBHP dans les conditions de notre étude.

**Tableau IV. 2- Etude de la répétabilité du test ODS sur une charge modèle CMS50 en présence du catalyseur 6W/SBA**

Test	Bilan en soufre (%)	Taux de rétention (%)	Conversion (%)	Solution de filtrat ( $S_{sol}$ )		Solution de lavage ( $S_{lav}$ )
				Composition	Teneur S (ppm)	
1	99	96	99	DBT (pic négligeable) + DBTO <sub>2</sub>	2	DBTO <sub>2</sub>
2	100	93	100	DBTO <sub>2</sub>	3	DBTO <sub>2</sub>

#### IV.2.2.2- Catalyseurs à base de SBA

Le tableau IV.3 regroupe les pourcentages de conversion et de rétention obtenus après une heure de réaction d'ODS du DBT sur les catalyseurs appartenant à la famille SBA-15.

Pour les solides imprégnés, présentant des teneurs en tungstène allant de 6 à 38% en WO<sub>3</sub>, des pourcentages de conversion importants entre 93 et 100% sont obtenus indépendamment de la teneur en tungstène. On peut remarquer que tous les catalyseurs imprégnés présentent des pourcentages de rétention élevés et similaires dans une gamme de 93 à 96%. Yang et al. [1] ont également observé un taux de rétention de presque 100% du DBTO<sub>2</sub> formé lors de l'oxydation du DBT (174 ppm S) sur un catalyseur HPW-SBA-15 (29% en WO<sub>3</sub>). En présence de cette charge modèle de 50 ppm, l'ensemble des catalyseurs imprégnés s'avère très performant et convertit (quasi) totalement le DBT, la sulfone formée restant toujours très majoritairement retenue sur le catalyseur.

Des résultats similaires sont obtenus pour les catalyseurs incorporés avec des teneurs de 5 et 19% WO<sub>3</sub>: tout le DBT est converti au bout d'une heure de réaction.

Ces résultats s'avèrent supérieurs à ceux présentés dans la littérature pour des catalyseurs à base de silice en ODS du DBT avec des teneurs en soufre voisines de celle de notre étude, entre environ 80 et 180 ppm [1,2]. Yang et al. [1] ont testé un catalyseur HPW-SBA-15 (29% en WO<sub>3</sub>) préparé par synthèse directe dans l'ODS du DBT avec une teneur en soufre de 174 ppm. La réaction s'est déroulée à 70 °C en présence de l'hydroperoxyde de tert-butyl (TBHP) avec un rapport O/S de 25. Après deux heures de test, le catalyseur présente une conversion

pratiquement totale. Il est à noter que les catalyseurs de notre étude montrent des performances similaires même avec des teneurs beaucoup plus faibles en  $WO_3$  et avec un rapport O/S de seulement 2,3.

Dans une gamme de teneurs inférieures à 30% en  $WO_3$ , G. Luo et al. [2] ont testé des catalyseurs HPW–NH<sub>2</sub>–MCM-41 dans la réaction d’ODS du DBT (80 ppmS). Le HPW a été immobilisé sur la MCM-41 fonctionnalisée par des groupements amines. La réaction s’est déroulée à 60 °C en présence d’H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec un rapport O/S de 12. Au bout d’une heure de test, les taux de conversion du DBT sont de 73%, 93% et 82% pour les catalyseurs avec les teneurs en  $WO_3$  de 10, 19 et 29% respectivement, les catalyseurs les plus actifs étant les plus chargés. Dans notre cas, les catalyseurs, même avec une teneur aussi faible que 5%, ont montré une conversion de 100 % du DBT et avec un rapport O/S de 2,3.

**Tableau IV. 3- Performance des catalyseurs à base de SBA-15 sur une CMS50**

	Teneur (% $WO_3$ )	Taux de rétention (%)	Conversion (%)	Filtrat ( $S_{sol}$ )		Solution de lavage ( $S_{lav}$ )
				Composition	Teneur S (ppm)	
<b>Imprégnés</b>	6	95	100	DBTO <sub>2</sub>	3	DBTO <sub>2</sub>
	14	95	94	DBT	2	DBTO <sub>2</sub>
	25	93	93	DBT +	3	DBTO <sub>2</sub>
	38	96	96	DBT +	2	DBTO <sub>2</sub>
<b>Incorporés</b>	5	96	100	DBTO <sub>2</sub>	4	DBTO <sub>2</sub>
	19	95	100	DBTO <sub>2</sub>	5	DBTO <sub>2</sub>
	32	80	77	DBT	8	DBT +
	52	82	66	DBT	10	DBT +

Pour les solides incorporés à teneurs supérieures à 30%, une augmentation de la teneur en  $WO_3$  à 32 et 52% entraîne une diminution de la conversion, 77% et 66% respectivement. La performance du 32WSBA incorporé est moins importante que celle du catalyseur imprégné

38W/SBA avec une teneur voisine en  $WO_3$ . Comme discuté dans le chapitre II, ces deux catalyseurs présentent des propriétés texturales similaires, surface spécifique, volume poreux et taille des pores. La différence entre les deux catalyseurs réside dans la dispersion et la nature des espèces tungstène. Dans le cas du catalyseur imprégné, l'analyse par spectroscopie Raman a montré la présence de l'HPA HPW préservé après calcination. Le solide 32WSBA s'est avéré hétérogène, des espèces  $WO_3$  cristallisées ont en effet été identifiées en plus de l'HPA, indiquant une moins bonne dispersion de la phase tungstène. Il semble donc que la présence d'agrégats de  $WO_3$  cristallisé conduise à une diminution de la performance des catalyseurs. Cette proposition est confirmée par le comportement du solide 52WSBA, présentant une moins bonne conversion et une quantité plus importante d'agrégats de  $WO_3$ .

#### IV.2.2.3- Catalyseurs à base de KIT-6 et COK-12

Les catalyseurs à base de KIT-6 et COK-12 ont également été évalués (tableau IV.4) et les conversions obtenues après une heure de réaction sur ces différents catalyseurs sont élevées, entre 94 et 100%, quels que soient les supports, les teneurs et les modes de préparation (imprégnés/incorporés).

**Tableau IV. 4- Performance des catalyseurs à base de KIT-6 et COK-12 sur une CMS 50**

	Teneur (% $WO_3$ )	Taux de rétention (%)	Conversion (%)	Filtrat ( $S_{sol}$ )		Solution de lavage ( $S_{lav}$ )
				Composition	Teneur S (ppm)	
<b>KIT-6 Imprégnés et incorporés</b>	8	94	100	DBTO <sub>2</sub>	2	DBTO <sub>2</sub>
	14	94	94	DBTO <sub>2</sub>	2	DBTO <sub>2</sub>
	22	95	96	DBT	3	DBTO <sub>2</sub>
	30	95	100	DBTO <sub>2</sub>	2	DBTO <sub>2</sub>
	4	96	100	DBTO <sub>2</sub>	2	DBTO <sub>2</sub>
	10	96	100	DBTO <sub>2</sub>	2	DBTO <sub>2</sub>
<b>COK-12</b>	5	94	98	DBTO <sub>2</sub>	2	DBTO <sub>2</sub>
	10	91	94	DBT +	3	DBTO <sub>2</sub>
	20	94	95	DBT +	6	DBTO <sub>2</sub>
	30	95	95	DBT +	10	DBTO <sub>2</sub>

Néanmoins, les teneurs en tungstène des catalyseurs incorporés à base de KIT-6 ne dépassent pas 10% WO<sub>3</sub>, les différences entre catalyseurs imprégnés et incorporés étant apparues pour les solides à base de SBA pour des teneurs supérieures ou égales à 38%.

Comme précédemment observé dans le cas de conversions élevées, tous les catalyseurs présentent des pourcentages de rétention élevés des sulfones (unique espèce identifiée dans la solution de lavage du catalyseur après test), dans une gamme de 91 à 96%. A notre connaissance, la littérature ne mentionne pas l'utilisation des matériaux KIT-6 et COK-12 comme support de catalyseurs pour la réaction d'oxydésulfuration.

Les résultats obtenus montrent que tous les catalyseurs de cette étude sont performants pour l'ODS d'une charge modèle simple à base de DBT, contenant 50 ppm en soufre, quels que soient le support, la teneur en tungstène et le mode de préparation (avec malgré tout une légère baisse de conversion pour les catalyseurs incorporés à forte teneur).

#### **IV.2.3- Performances des catalyseurs en ODS d'une CMS500**

Des tests ODS ont donc été envisagés dans des conditions plus difficiles afin de discriminer le pouvoir oxydant des différents solides, sur une charge à teneur plus élevée en soufre CMS500 et en simulant un test en continu. Cette simulation s'effectue en ajoutant toutes les heures une masse de DBT équivalente à 500 ppm en soufre ainsi que la quantité nécessaire d'oxydant pour maintenir le rapport O/S à 2,3 (cf chap III).

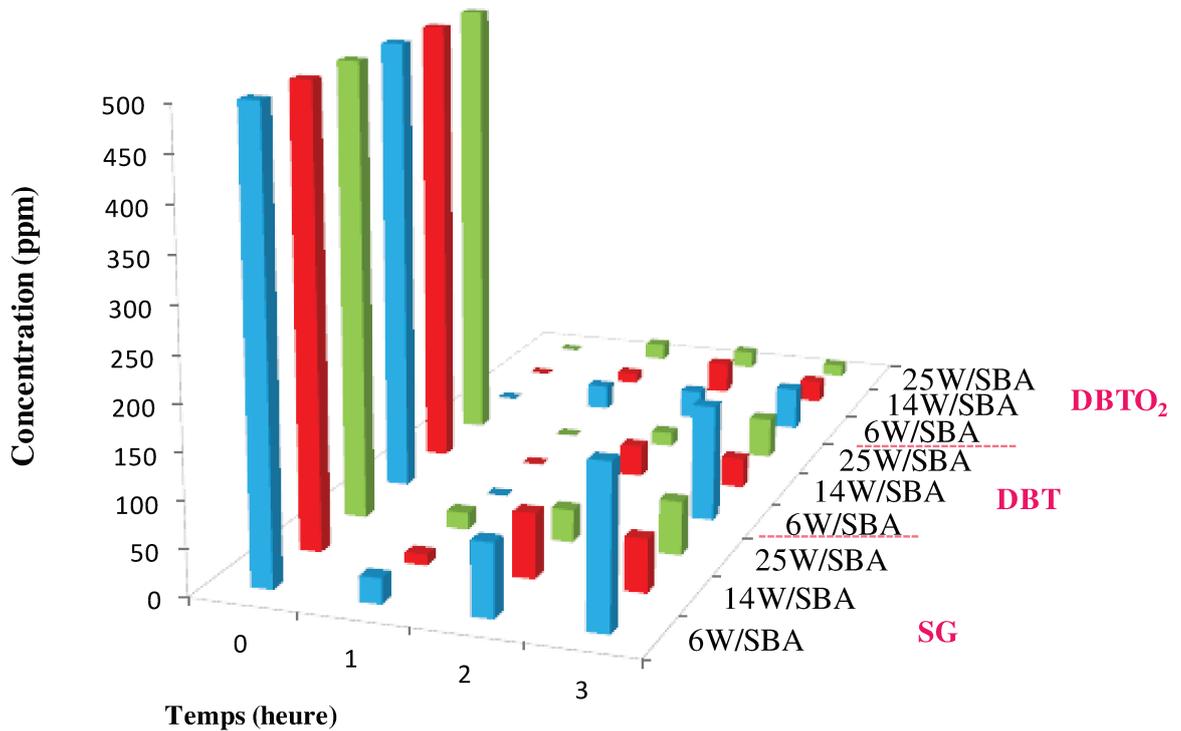
Avant l'ajout du DBT, des prélèvements d'un mL sont effectués à chaque heure et analysés par Sulf UV et SCD afin de déterminer les teneurs résiduelles en soufre global (SG), en DBT et en DBTO<sub>2</sub> dans le milieu réactionnel.

##### **IV.2.3.1- Catalyseurs imprégnés sur SBA**

Les résultats des tests sur CMS500 pour la série de SBA-15 imprégnée avec des teneurs de 6, 14 et 25% en WO<sub>3</sub> sont reportés dans le tableau IV.5 et présentés sous forme d'histogramme dans la figure IV.2.

On remarque que quelle que soit la teneur en W des solides, au bout d'une heure de test, les teneurs en soufre global dans le milieu réactionnel ont fortement diminué, de 500 ppm jusqu'à des valeurs à peu près similaires, soit : 28, 12 et 19 ppm pour 6W/SBA, 14W/SBA et 25W/SBA respectivement. Ces faibles teneurs en soufre global correspondent aux teneurs en DBTO<sub>2</sub> dans le milieu, l'intégralité du DBT étant converti au bout d'une heure de réaction.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux observés pour les mêmes catalyseurs au bout d'une heure de réaction sur une CMS à 50 ppmS, où des conversions très élevées, entre 93 et 100%, étaient également obtenues. Ces catalyseurs apparaissent aussi performants au bout d'une heure de réaction lorsque l'on augmente la teneur en soufre dans la solution initiale de 50 à 500 ppm.



**Figure IV. 2- Evolution des teneurs en soufre global, DBT et DBTO<sub>2</sub> dans le milieu réactionnel en fonction du temps pour les catalyseurs xW/SBA testés sur CMS500 avec ajouts**

Une heure après le premier ajout de 500 ppm de soufre (référence 2 heures dans l'histogramme), les teneurs en SG ont augmenté et passent à 80, 71 et 36 ppm pour les solides 6W/SBA, 14W/SBA et 25W/SBA respectivement. De plus, on remarque l'apparition d'une faible quantité résiduelle de DBT dans le milieu : 47, 35 et 16 ppm pour les solides 6W/SBA, 14W/SBA et 25W/SBA respectivement, indiquant une petite baisse d'efficacité des catalyseurs, le plus chargé en W apparaissant comme le plus performant. Ces valeurs résiduelles en DBT restent néanmoins faibles comparées aux 1000 ppm de soufre initiaux à convertir.

Une heure après le deuxième ajout de 500 ppm de DBT (référence 3h sur l’histogramme), une augmentation de la valeur du SG et de la teneur résiduelle en DBT est observée pour les catalyseurs 6W/SBA et 25W/SBA, ces valeurs restant stables pour le solide 14W/SBA. Malgré la baisse d’activité des deux premiers catalyseurs, les solides s’avèrent toujours relativement performants si l’on compare les valeurs résiduelles aux 1500 ppmS initiaux à convertir (128, 33 et 45 ppm de DBT pour les catalyseurs 6W/SBA, 14W/SBA et 25W/SBA respectivement).

A la fin du test, les catalyseurs ont été lavés pour récupérer les espèces soufrées adsorbées sur les catalyseurs. Les analyses des solutions de lavages par SCD ont montré qu’elles contenaient uniquement du DBTO<sub>2</sub>. Il est donc possible de calculer les pourcentages de conversion à partir de la teneur résiduelle du DBT en solution : 91% pour 6W/SBA, 98 et 97% pour 14W/SBA et 25W/SBA.

**Tableau IV. 5- Teneurs en soufre global, en DBT et en DBTO<sub>2</sub> dans le milieu réactionnel en fonction du temps pour les catalyseurs xW/SBA testés sur CMS500**

Catalyseur	Temps (heures)	SG (ppm)	DBT (ppm)	DBTO <sub>2</sub> (ppm)	Conversion (%)
6W/SBA	1	28	0	28	100
	2	80	47	33	95
	3	176	128	48	91
14W/SBA	1	12	0	12	100
	2	71	35	36	97
	3	58	33	25	98
25W/SBA	1	19	0	19	100
	2	36	16	20	98
	3	59	45	14	97

Divers auteurs ont également étudié l’ODS du DBT avec une teneur en soufre de 500ppm [3–12]. Z.E.A. Abdalla et al. [3] et Xue-Min Yan et al. [8] ont obtenu des conversions légèrement plus faibles que celles observées dans cette étude, 93% au bout d’une heure et 97% au bout de 2h sur des catalyseurs à 13% WO<sub>3</sub> supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 19% WO<sub>3</sub> supporté sur TiO<sub>2</sub> respectivement. Dans l’étude de D. Xie et al. [10], un catalyseur à 6% en WO<sub>3</sub>

supporté sur une MCM-41 fonctionnalisée par des groupements amines a présenté une conversion quasi-totale du DBT après 30 minutes de test et totale après 180 minutes, en accord avec les résultats obtenus sur nos catalyseurs également à base de silice. Par contre, en testant à nouveau le catalyseur frais sur une charge avec une teneur de 800 ppmS, la conversion n'est plus que d'environ 60% au bout de 30 minutes, puis augmente progressivement pour atteindre environ 80 % au bout d'une heure, et environ 100% au bout de 180 minutes, alors que notre catalyseur à teneur équivalente 6W/SBA présente une conversion supérieure (95%) une heure après le 1<sup>er</sup> ajout (teneur globale de 1000 ppm).

Il est également à noter que les performances de nos catalyseurs augmentent lorsque l'on passe de 6 à 14% WO<sub>3</sub>, puis se stabilisent pour le catalyseur chargé à 25% en WO<sub>3</sub>. Il semble donc que l'augmentation de la teneur en HPW de 14 à 25% ne contribue pas à l'amélioration des performances, alors que les propriétés texturales et les espèces présentes sur le support sont identiques pour les deux solides.

Des résultats similaires ont été obtenus dans l'étude de H. Qi et al. [13]. Après une heure de test sur une charge à 1000 ppmS, un catalyseur à base de HPW supporté sur ZrSBA-15 a montré des taux de conversion de 58, 95 et 97 % pour des teneurs en WO<sub>3</sub> de 10, 19 et 29, respectivement. La conversion du DBT a été améliorée avec l'augmentation de la teneur en tungstène de 10 à 19%, pourtant l'augmentation de la teneur du WO<sub>3</sub> de 19 à 29% n'a pas eu d'effet notable sur la performance du catalyseur [13]. Un catalyseur MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ayant une teneur de 15% en MoO<sub>3</sub> (équivalent à 30% WO<sub>3</sub>) a montré une conversion du DBT de 82% avec une teneur initiale en soufre de 1000 ppm [14]. Dans cette même étude, l'augmentation de la teneur en MoO<sub>3</sub> au-delà de 15% a entraîné une diminution de l'activité du catalyseur attribuée à l'agrégation du MoO<sub>3</sub> sur la silice.

L'analyse des solutions de lavage a également permis de déterminer la quantité de soufre retenu par les catalyseurs et de calculer leur pourcentage de rétention (tableau IV.6). On remarque que par rapport à la quantité du soufre totale introduite dans le milieu qui est équivalente à 1500 ppm, les trois catalyseurs présentent une grande capacité de rétention du soufre, soit 88 % pour 6W/SBA, et 96 % pour 14W/SBA et 25W/SBA.

La taille de la molécule de DBTO<sub>2</sub> est d'environ 0.9 nm en longueur pour une largeur de 0.6 nm. Il a donc été supposé que 1 nm<sup>2</sup> de support puisse être au maximum occupé par 1,5 molécule de DBTO<sub>2</sub>, dans le cas d'une adsorption à plat de la molécule. Une estimation de la teneur maximale en sulfone correspondant à la saturation de la surface du support SBA-15

(1000 m<sup>2</sup>/g) a été faite et conduit à une quantité de DBTO<sub>2</sub> d'environ 800 ppm pour saturer la surface d'un gramme de SBA-15.

Les catalyseurs 6, 14 et 25W/SBA possèdent des quantités de soufre voisines de 1400 ppm (tableau IV.6) pour une masse de catalyseur de 300 mg utilisé lors du test, soit environ 4600 ppmS par gramme de catalyseur. Cette quantité de soufre retenue à la surface des catalyseurs est très supérieure à la capacité d'adsorption de la surface du catalyseur (qui est moindre que celle du support seul) et laissent penser que les sulfones formées durant le test sont non seulement adsorbées à la surface du catalyseur mais également précipitées dans les pores.

**Tableau IV. 6- Pourcentages de rétention du soufre des solides xW/SBA après test sur une charge modèle simple (3 x 500 ppm)**

<b>Catalyseur</b>	<b>Quantité de soufre retenu (ppm)</b>	<b>Taux de rétention du DBTO<sub>2</sub> (%)</b>
<b>6W/SBA</b>	1324	96,5
<b>14W/SBA</b>	1442	98
<b>25W/SBA</b>	1441	99

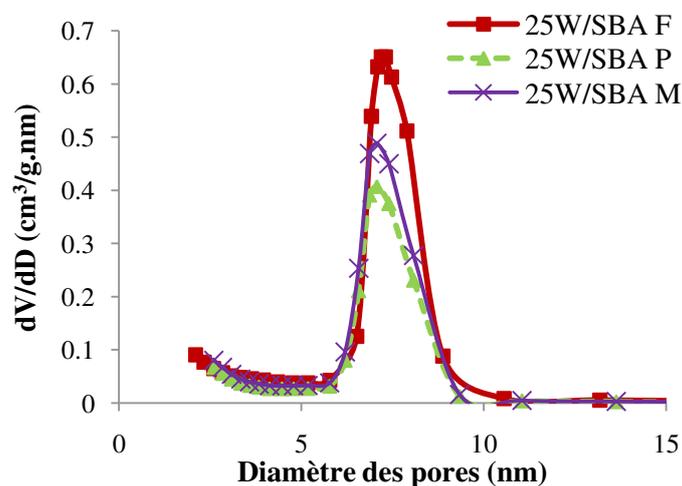
Des analyses texturales ont été effectuées après test sur le catalyseur 25W/SBA. Deux types de prétraitement ont été effectués avant la caractérisation : un lavage au méthanol afin d'éliminer les sulfones et l'éventuel DBT adsorbés et un lavage au pentane qui n'élimine que le DBT et les résidus de dodécane présents sur le catalyseur, le pentane ne dissolvant pas les sulfones polaires retenues sur le catalyseur. Le catalyseur est ensuite séché à température ambiante puis dégazé à 150°C pendant 6 heures. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.7. Les valeurs mentionnées sont exprimées par gramme de support en retirant donc la contribution du tungstène. Le catalyseur 25W/SBA frais, lavé au pentane, et lavé au méthanol, est noté avec un suffixe F, P, et M, respectivement dans la figure IV.3.

**Tableau IV. 7- Propriétés texturales du catalyseur 25W/SBA avant et après le test ODS**

		$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	$V_p^*$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
<b>25W/SBA</b>	Frais (F)	972	1,6
	Lavé pentane (P)	773	1,0
	Lavé méthanol (M)	816	1,3

\*exprimé par gramme de support

L'aire spécifique du catalyseur après test lavé au pentane (773 m<sup>2</sup>/g) ainsi que son volume poreux (1,0 cm<sup>3</sup>/g) sont plus faibles que ceux du catalyseur frais (972 m<sup>2</sup>/g et 1,6 cm<sup>3</sup>/g). Alors que le volume des pores diminue, les distributions poreuses restent centrées sur la même valeur (figure IV.3), indiquant un bouchage des pores. Le lavage au méthanol, qui dissout les sulfones, permet de recouvrer presque intégralement la surface spécifique initiale (816 m<sup>2</sup>/g) ainsi que le volume poreux (1,3 cm<sup>3</sup>/g). Ces résultats confirment le phénomène de précipitation des sulfones formées durant la réaction d'ODS dans les pores du catalyseur, ce qui met en évidence l'importance des propriétés texturales du support pour les performances et la durée de vie des catalyseurs.



**Figure IV. 3- Distribution poreuse du catalyseur 25W/SBA avant test, et après test et lavage au méthanol et au pentane**

#### IV.2.3.2- Catalyseurs incorporés à base de SBA

Le tableau IV.8 et les histogrammes de la figure IV.4 présentent les résultats des tests pour la série de catalyseurs incorporés à base de SBA avec des teneurs de 5, 10 et 19% en WO<sub>3</sub>.

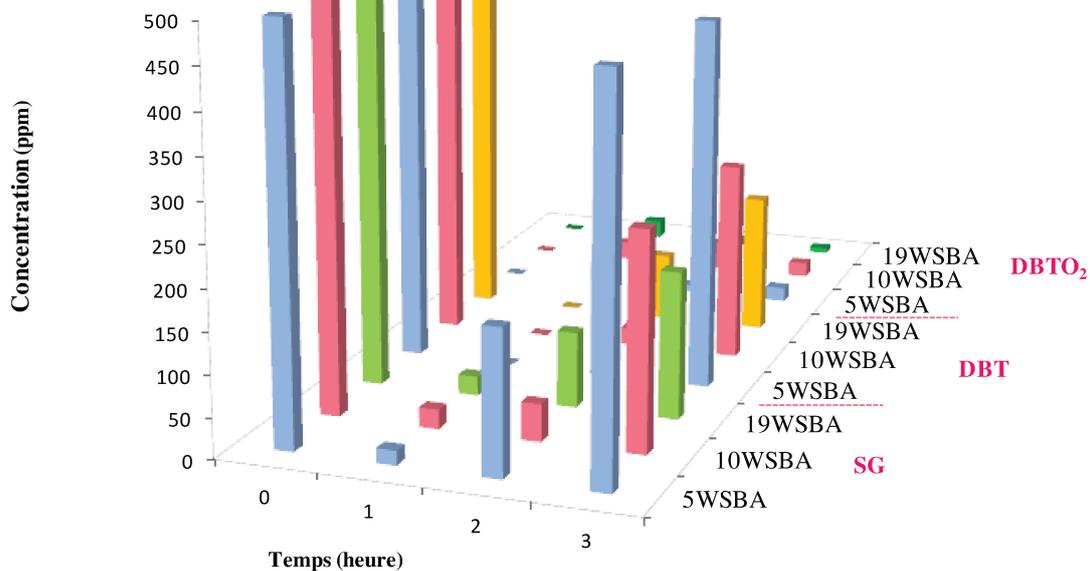


Figure IV. 4- Evolution des teneurs en soufre global, DBT et DBTO<sub>2</sub> dans le milieu réactionnel en fonction du temps pour les catalyseurs xWSBA testés sur CMS500 avec ajouts

Tableau IV. 8- Teneurs en soufre global, en DBT et en DBTO<sub>2</sub> dans le milieu réactionnel en fonction du temps pour les catalyseurs xWSBA testés sur CMS500

Catalyseur	Temps (heures)	SG (ppm)	DBT (ppm)	DBTO <sub>2</sub> (ppm)	Conversion (%)
5WSBA	1	18	0	18	100
	2	176	167	9	83
	3	472	453	18	66
10WSBA	1	24	0	24	100
	2	45	22	36	98
	3	265	246	19	84
19WSBA	1	24	0	24	100
	2	93	84	8	92
	3	180	173	7	88

Au bout d'une heure de test, l'ensemble des catalyseurs présente le même comportement. Les teneurs en soufre global dans le milieu réactionnel ont fortement diminué, de 500 ppm jusqu'à 18, 24 et 24 ppm pour les catalyseurs 5WSBA, 10WSBA et 19WSBA respectivement. Tout le DBT étant converti, ces teneurs de SG correspondent aux teneurs en DBTO<sub>2</sub>.

Une heure après le premier ajout de 500 ppm de soufre, les teneurs du SG augmentent jusqu'à 176, 45 et 93 ppm pour 5WSBA, 10WSBA et 19WSBA respectivement, avec une augmentation en parallèle des concentrations en DBT et DBTO<sub>2</sub> dans le milieu. Cette tendance s'accroît avec le deuxième ajout de 500 ppm de DBT, les quantités résiduelles de DBT étant de 453 ppm pour le catalyseur 5WSBA, 246 ppm pour 10WSBA et 173 ppm pour 19WSBA. Les solutions de lavage ne montrant que la présence de DBTO<sub>2</sub> retenu sur les catalyseurs 10WSBA et 19WSBA, et en tenant compte de la quantité de DBT retenue sur le support dans le cas du solide 5WSBA (63 ppm), les conversions ont été calculées et sont de 66%, 84% et 88% pour les solides 5WSBA, 10WSBA et 19WSBA respectivement. Ces résultats montrent que dans le cas des catalyseurs incorporés, les catalyseurs les plus chargés sont les plus performants dans ces conditions de test.

L.Tang et al. [4] ont également préparé des catalyseurs par synthèse sol-gel directe, à base de HPW incorporé dans une silice de type TUD-1. Au bout d'une heure de test, la conversion du DBT (500 ppmS) est évaluée à 40% pour le catalyseur chargé 10% en WO<sub>3</sub>, et environ 80% pour les catalyseurs chargés à 19 et 29% en WO<sub>3</sub>. Au bout de trois heures de test, les valeurs de conversion atteignent 38% pour le solide chargé à 10% et environ 98% les solides contenant 19 et 29% de WO<sub>3</sub>, respectivement. Nos solides incorporés permettent d'obtenir des conversions totales, avec des teneurs similaires ou inférieures en tungstène et avec un rapport O/S inférieur (2,3 au lieu de 8).

La silice TUD est une silice mésoporeuse désordonnée et sa synthèse nécessite l'utilisation des petites molécules organiques comme agent structurant, généralement le TEA (triéthanolamine). Sa surface spécifique (313 m<sup>2</sup>/g) [4] est largement inférieure à celle de la SBA-15 utilisée dans notre travail (1004 m<sup>2</sup>/g) et son diamètre de pores est de 5,1 nm qui est également inférieur à celui de SBA-15 utilisée dans notre travail (7,4 nm). L'incorporation du HPW dans la TUD même à une teneur de 10% en WO<sub>3</sub>, a contribué à des diminutions significatives de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre des pores, ce qui n'est pas le cas de nos catalyseurs SBA-15 incorporés (cf chapitre II). Ainsi, pour des teneurs proches en WO<sub>3</sub>, les catalyseurs HPW-TUD présentent des S<sub>BET</sub>, des V<sub>p</sub>, et des D<sub>p</sub> inférieurs à

ceux de nos catalyseurs WSBA. Pourtant, les propriétés texturales ne semblent pas être la seule cause des différences de performances catalytiques. En effet, pour une teneur de 19% en  $WO_3$ , le taux conversion du catalyseur HPW-TUD au bout d'une heure est 80%, il n'est pas très loin de la conversion totale que présente notre catalyseur 19WSBA. Pourtant pour une plus faible teneur (10% en  $WO_3$ ), le catalyseur HPW-TUD est significativement moins performant que le 10WSBA. Ceci nous laisse penser que les entités de HPW lors de leur incorporation à des faibles teneurs dans la silice TUD sont moins accessibles aux réactifs que lors de leur incorporation dans la SBA-15.

Le tableau IV.9 montre le bilan de la quantité totale du soufre retenu par les catalyseurs incorporés qui sont de 68, 69, et 88% pour les solides 5WSBA, 10WSBA et 19WSBA respectivement pour une teneur en soufre globale de 1500 ppm.

Ces pourcentages de quantité de S sur le support sont donc un peu plus faibles que ceux obtenus pour les catalyseurs imprégnés (jusqu'à 96 %) tout comme le sont les conversions.

**Tableau IV. 9- Pourcentages de rétention du soufre des solides xWSBA après test sur une charge modèle DBT (3 x 500 ppm)**

Catalyseur	Quantité de soufre retenu (ppm)	Taux de rétention du $DBTO_2$ (%)
5WSBA	1029	98
10WSBA	1035	98
19WSBA	1320	99,5

#### **IV.2.3.3- Comparaison des performances catalytiques des catalyseurs imprégnés et incorporés à base de SBA**

Les performances catalytiques des catalyseurs imprégnés et des catalyseurs incorporés à base de SBA ont été comparées, de façon à évaluer l'influence du mode de préparation. L'évolution de la teneur en DBT dans le milieu réactionnel est présentée dans l'histogramme de la figure IV.5 et le tableau IV.10 regroupe les teneurs résiduelles en soufre global, en DBT et en  $DBTO_2$  pour les deux séries de solides.

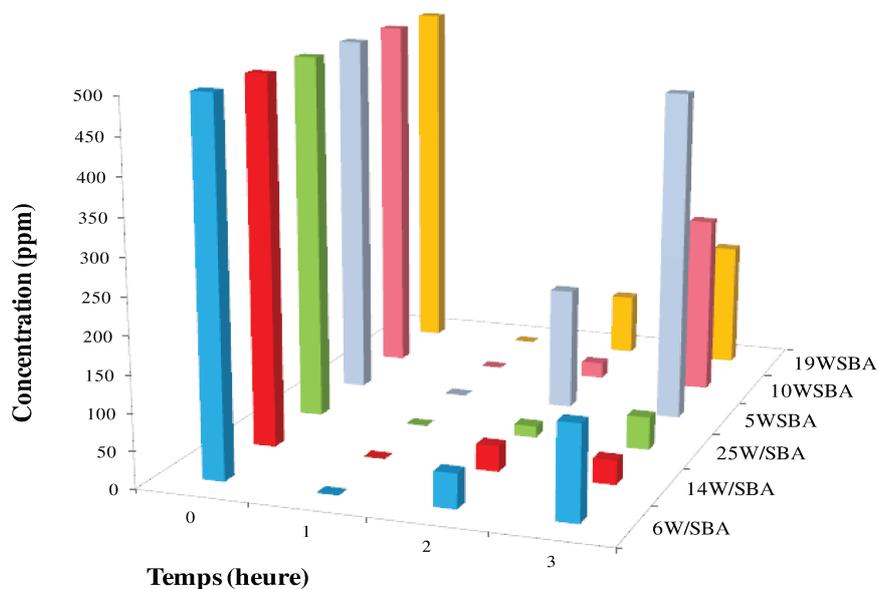


Figure IV. 5- Comparaison entre les performances des catalyseurs à base de SBA imprégnées et incorporées sur une CMS500 avec ajouts

Tableau IV. 10- Teneurs résiduelles en soufre global, en DBT et en DBTO<sub>2</sub> : catalyseurs imprégnés et incorporés à base de SBA, testés sur CMS500 avec ajouts

Catalyseurs		Temps (heures)	SG (ppm)	DBT (ppm)	DBTO <sub>2</sub> (ppm)	Conversion (%)
Imprégnés	6W/SBA	1	28	0	28	100
		2	80	47	33	95
		3	176	128	48	91
	14W/SBA	1	12	0	12	100
		2	71	35	36	97
		3	58	33	25	98
	25W/SBA	1	19	0	19	100
		2	36	16	20	98
		3	59	45	14	97
Incorporés	5WSBA	1	18	0	18	100
		2	176	167	9	83
		3	472	453	18	66
	10WSBA	1	24	0	24	100
		2	45	22	36	98
		3	265	246	19	84
	19WSBA	1	24	0	24	100
		2	93	84	8	92
		3	180	173	7	88

Pour la première charge de 500 ppm en DBT, la teneur résiduelle en DBT est nulle pour tous les catalyseurs qu'ils soient incorporés ou imprégnés. Les différences n'apparaissent qu'après le premier ajout de 500 ppm et elles sont plus marquées après le deuxième ajout.

Après l'ajout de deux fois 500 ppm de DBT, les catalyseurs imprégnés présentent une élimination plus importante du DBT par rapport aux catalyseurs incorporés. Cette différence de comportement pourrait être liée aux propriétés texturales des catalyseurs. En effet, nous avons montré précédemment qu'au moins une partie des sulfones formées est susceptible de précipiter à la surface du catalyseur, entraînant le bouchage des pores et une accessibilité moindre du DBT à la phase active.

Comme déjà vu dans le chapitre II, les SBA incorporées présentent des tailles de pores inférieures à celles des catalyseurs imprégnés et sont donc susceptibles d'être plus affectées par le phénomène de précipitation, expliquant donc une baisse d'activité catalytique après le deuxième ajout de DBT.

De plus, dans le cas des catalyseurs imprégnés, les espèces actives sont dispersées à la surface du catalyseur alors que pour les catalyseurs incorporés, leur accessibilité peut encore être plus affectée par la précipitation de sulfones.

Contrairement aux catalyseurs supportés, les performances des catalyseurs incorporés continuent d'augmenter avec la teneur en W, l'optimum d'activité n'étant pas encore atteint avec le solide 19WSBA. L'augmentation de la teneur favorise la formation d'espèces actives à la surface du support, comme celles obtenues dans le cas d'une imprégnation du support, expliquant ainsi les meilleures performances à haute teneur des solides incorporés.

B. Li et al. [15] ont comparé les performances catalytiques en ODS du DBT (500 ppmS) de catalyseurs HPW imprégnés et incorporés à base de silice mésoporeuse hexagonale ordonnée (HMS), avec des teneurs de 10, 19 et 29% en  $WO_3$ . Le test est réalisé à 60°C en présence de  $H_2O_2$  avec un rapport molaire O/S égal à 8. Dans cette étude, les catalyseurs incorporés se sont révélés plus actifs que leurs homologues imprégnés à teneurs identiques; les auteurs ont attribué ces résultats aux propriétés texturales des catalyseurs obtenus par synthèse directe, permettant une meilleure dispersion du HPW.

#### IV.2.3.4- Catalyseurs à base de KIT-6

Les performances des catalyseurs à base de KIT-6 imprégnée avec des teneurs de 8, 14 et 22% en  $WO_3$  sont présentées dans la figure IV.6 et le tableau IV.11.

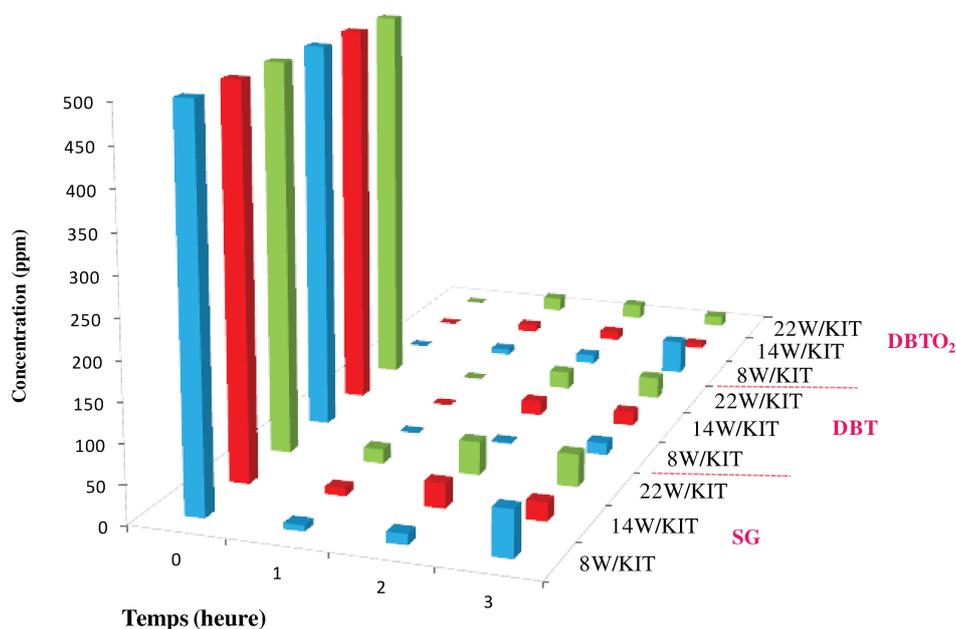


Figure IV. 6- Evolution des teneurs en soufre global, DBT et  $DBTO_2$  dans le milieu réactionnel en fonction du temps pour les catalyseurs xW/KIT testés sur CMS500 avec ajouts

Tableau IV. 11- Teneurs en soufre global, en DBT et en  $DBTO_2$  dans le milieu réactionnel en fonction du temps pour les catalyseurs xW/KIT testés sur CMS500

Catalyseur	Temps (heures)	SG (ppm)	DBT (ppm)	$DBTO_2$ (ppm)	Conversion (%)
8W/KIT	1	8	0	8	100
	2	14	2	12	99
	3	60	16	44	99
14W/KIT	1	10	0	10	100
	2	32	19	12	98
	3	24	18	6	99
22W/KIT	1	19	0	19	100
	2	43	23	20	98
	3	42	28	14	98

L'ensemble des catalyseurs apparaît très actif, avec de très faibles teneurs résiduelles en DBT, inférieures à 28 ppm pour une teneur globale en DBT de 1500 ppm. Les valeurs obtenues sont proches quelle que soit la teneur en W, avec néanmoins une légère diminution de la performance pour le catalyseur chargé à 22%  $WO_3$ .

Les catalyseurs KIT incorporés présentent des performances similaires au bout d'une heure de réaction avec conversion totale du DBT (figure IV.7 et tableau IV.12).

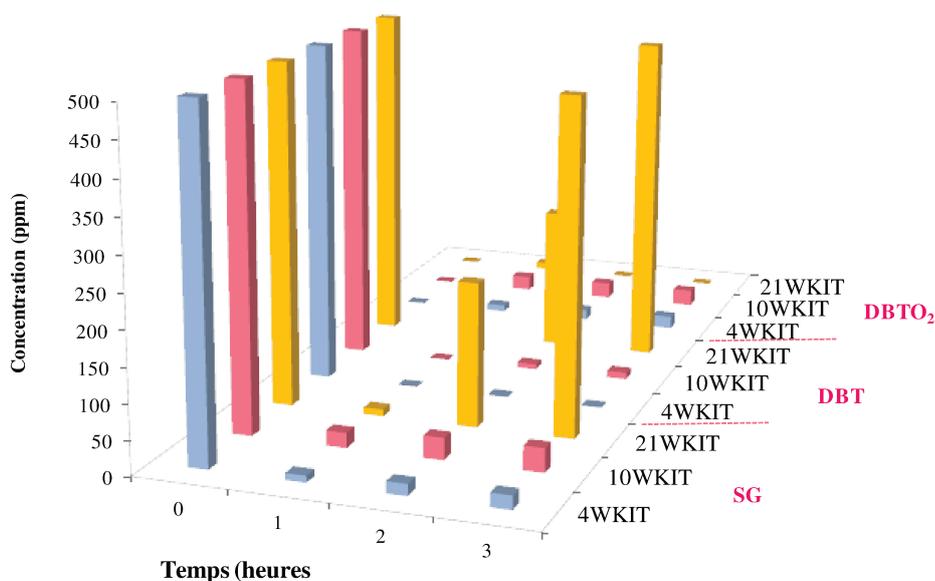


Figure IV. 7- Evolution des teneurs en soufre global, DBT et  $DBTO_2$  dans le milieu réactionnel en fonction du temps pour les catalyseurs xWKIT testés sur CMS500 avec ajouts

Après les différents ajouts de DBT, les catalyseurs chargés à 4 et 10%  $WO_3$  restent très performants avec des teneurs résiduelles en DBT inférieures à 10 ppm, alors que le solide chargé à 21% montre une baisse d'activité très significative, avec une teneur résiduelle en DBT de 209 ppm et 480 ppm après le premier et deuxième ajout de DBT respectivement. Les performances des catalyseurs KIT incorporés ne s'améliorent pas avec l'augmentation de la teneur en HPW, le 21WKIT devenant alors beaucoup moins performant que son analogue imprégné, ce qui montre que malgré la forte teneur de catalyseur incorporé, son comportement catalytique ne rejoint pas celui de son analogue imprégné.

**Tableau IV. 12- Teneurs en soufre global, en DBT et en DBTO<sub>2</sub> dans le milieu réactionnel en fonction du temps pour les catalyseurs xWKIT testés sur CMS500**

Catalyseur	Temps (heures)	SG (ppm)	DBT (ppm)	DBTO <sub>2</sub> (ppm)	Conversion (%)
4WKIT	1	10	0	10	100
	2	17	1	16	99
	3	20	1	19	99
10WKIT	1	22	0	22	100
	2	32	8	24	99
	3	35	10	25	99
21WKIT	1	10	0	10	100
	2	209	209	0	79
	3	480	480	0	68

La baisse d'activité du solide 21WKIT peut être reliée à ses propriétés texturales, en effet la taille moyenne de ses pores est aux alentours de 4 nm alors que les solides moins chargés ont des tailles de pores voisines de 7 nm, rendant ce solide plus sensible au bouchage des pores par la formation de sulfones.

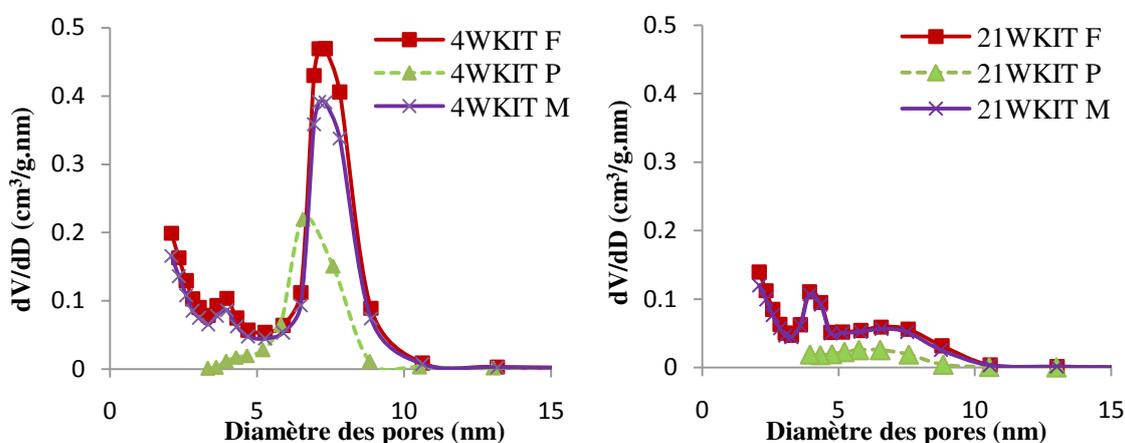
L'évolution de la taille des pores peut également expliquer les écarts d'activité entre les catalyseurs incorporés et imprégnés à 4 et 10% en WO<sub>3</sub>. Les solides incorporés sont en effet légèrement plus performants que leurs homologues imprégnés, avec des tailles de pores autour de 7,3 nm contre 6.7 nm. Leurs aires spécifiques sont également plus importantes, ce qui est aussi en faveur du maintien d'une bonne activité.

Comme pour le catalyseur 25W/SBA, des analyses texturales ont été effectuées sur les catalyseurs 4WKIT (avec une forte conversion) et 21WKIT (peu actif) après test. Les mêmes protocoles de lavages du catalyseur ont été appliqués permettant d'analyser le catalyseur frais, lavé au pentane, et lavé au méthanol. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.13. Dans la figure IV.8, le nom du catalyseur est suivi de la lettre F, P, et M pour le catalyseur frais, lavé au pentane et lavé au méthanol.

**Tableau IV. 13- Propriétés texturales des catalyseurs avant et après le test ODS**

		$S_{BET}^*$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_p^*$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
<b>4WKIT</b>	Frais (F)	1098	1,1
	Lavé pentane (P)	467	0,3
	Lavé méthanol (M)	985	0,6
<b>21WKIT</b>	Frais (F)	802	0,6
	Lavé pentane (P)	34	0,1
	Lavé méthanol (M)	729	0,6

\*exprimé par gramme de support



**Figure IV. 8 Distribution poreuse des catalyseurs avant test, et après test et lavage au méthanol et au pentane. A : 4WKIT ; B : 21WKIT**

On remarque que les aires spécifiques des catalyseurs après test lavés au pentane (467 et 34  $m^2/g$  pour les solides 4WKIT et 21WKIT) sont beaucoup plus faibles que celles des catalyseurs frais (1098 et 802  $m^2/g$  pour les mêmes solides). Le lavage au méthanol, qui dissout les sulfones, permet de recouvrer presque intégralement les surfaces spécifiques initiales. Les analyses SCD des solutions de lavage au méthanol ne montrent la présence d'une faible quantité de DBT que pour le catalyseur 21WKIT convertissant peu. Ces résultats confirment que la perte de surface spécifique après test est due à la présence des sulfones retenues sur le catalyseur. Celle-ci est de 57% pour le solide 4WKIT encore actif en fin de test, et de 96% pour le solide 21WKIT désactivé.

Par ailleurs, l'étude des valeurs de volume poreux et des distributions de taille de pores montre que le lavage au méthanol permet de recouvrer presque entièrement la porosité initiale (figure IV.8).

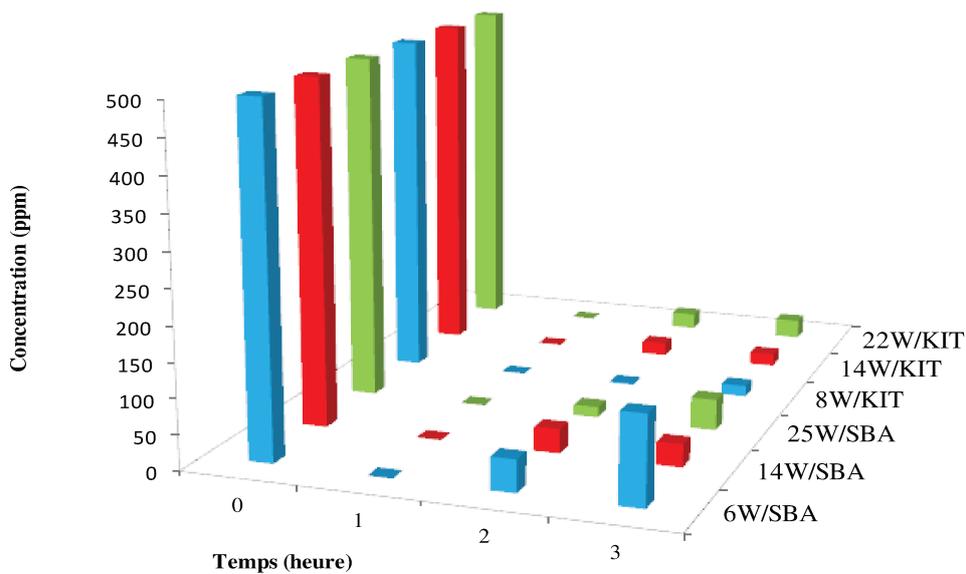
Les solides 4WKIT et 21WKIT frais présentent une double distribution poreuse, centrée sur 4 et 7 nm, la porosité autour de 7 nm étant beaucoup moins présente sur le solide le plus chargé. Après test et lavage au pentane, la distribution poreuse montre la disparition de la quasi-totalité de la porosité de plus faible diamètre et d'une partie de la porosité centrée sur 7 nm. Le lavage au méthanol, retirant les sulfones retenues sur le support, permet de recouvrer intégralement les deux types de porosité pour les deux solides.

Ces résultats confirment encore le phénomène de précipitation des sulfones formées durant la réaction d'ODS dans les pores du catalyseur ce qui met en évidence l'importance des propriétés texturales du catalyseur. La faible mésoporosité du catalyseur 21WKIT le rend plus sensible à une désactivation due à la précipitation des sulfones, alors qu'une grande surface spécifique associée à une mésoporosité importante comme dans le cas du solide 4WKIT permet de maintenir ses performances catalytiques.

#### **IV.2.3.5- Comparaison des performances des catalyseurs à base de SBA-15 et de KIT-6**

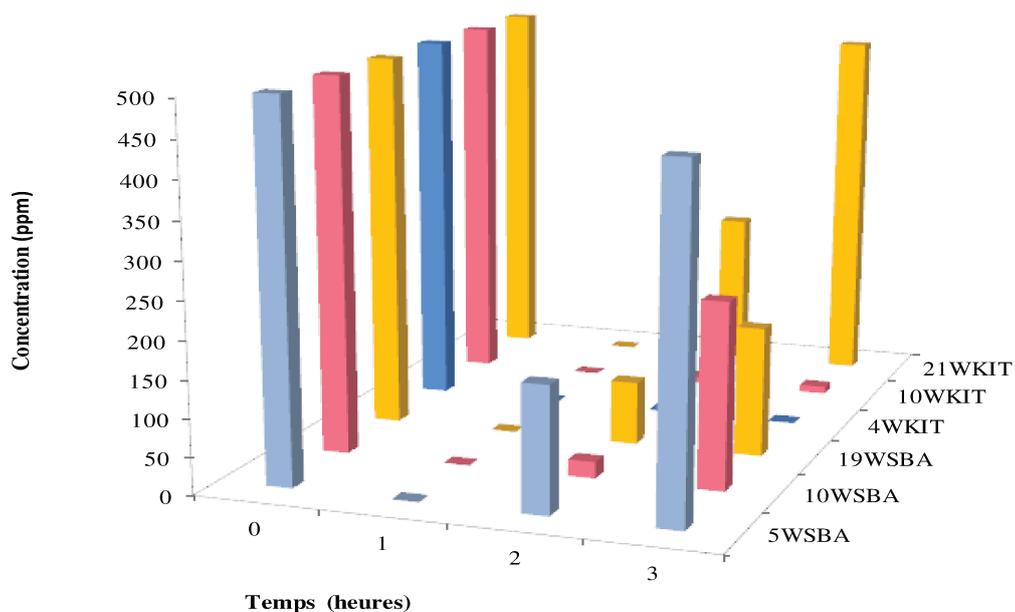
Une comparaison entre les comportements des catalyseurs à base de SBA-15 et ceux à base de KIT-6 a été réalisée. Dans le cas des catalyseurs imprégnés, les résultats montrent (figure IV.9) qu'à teneurs égales, l'élimination du DBT du milieu est plus importante lorsque la KIT-6 est utilisée comme support. Ceci pourrait être dû à la structure 3-dimensionnelle de la KIT-6, bénéfique à la diffusion et au transport des réactifs durant la réaction. Plusieurs études dans la littérature ont suggéré que la structure 3D-cubique du support KIT-6 présente des avantages par rapport à la structure 2D hexagonale de la SBA-15.

Cette explication a déjà été reportée dans la littérature par K.Soni et al. [16], pour des catalyseurs NiMo supportés sur SBA et KIT-6, de même surface spécifique, testés en hydrodésulfuration d'un gazole CLGO (coker light gaz oil). Les meilleures performances du solide supporté sur KIT-6 ont été attribuées à la structure 3D de ce support, permettant une meilleure diffusion des réactifs par rapport au support SBA ayant les pores sous formes de longs canaux.



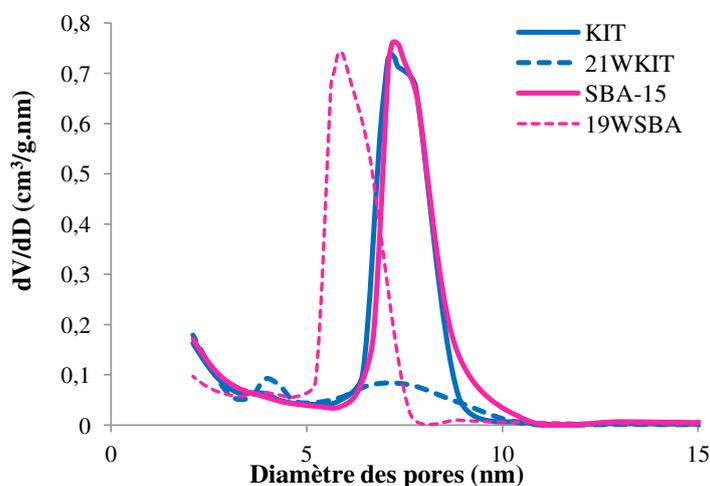
**Figure IV. 9- Comparaison des performances des catalyseurs imprégnés à base de SBA et KIT-6 sur une CMS 500**

Concernant les catalyseurs incorporés (figure IV.10), les solides 4WKIT et 10WKIT présentent les performances les plus importantes de tous les catalyseurs. En plus de leur structure 3D, ces deux catalyseurs présentent une double porosité à 7 et 4 nm (cf chapitre II), ce qui pourrait favoriser l'accessibilité à la phase active par rapport aux catalyseurs à base de SBA-15 présentant qu'une seule porosité.



**Figure IV. 10 Comparaison entre les performances des catalyseurs à base de SBA incorporées et KIT-6 incorporées sur une charge modèle simple 500 ppm**

Pour des teneurs proches en W introduites, les catalyseurs de la famille KIT-6 sont plus performants que ceux à base de SBA-15, à l'exception de la teneur 20% où le 19WSBA est plus actif que le 21WKIT. A cette forte teneur, cette différence de comportement peut s'expliquer par des différences de propriétés texturales des deux catalyseurs. Comme montre la figure IV.11, le 19WSBA présente des diamètres de pore légèrement moins élevés (5,7 nm au lieu de 7.4 nm) avec une conservation du volume poreux (1,2 cm<sup>3</sup>/g de support contre 1.4) après incorporation, alors que la KIT-6 subit une importante perte de sa mésoporosité, avec un volume poreux de 0.5 cm<sup>3</sup>/g de support au lieu des 1,3 initiaux, le HPW étant bien dispersé dans les deux cas (cf chapitre II).



**Figure IV. 11- Distributions poreuses des solides à base de SBA-15 et KIT-6 avant et après incorporation d'environ 19%WO<sub>3</sub>**

L'ensemble de cette étude souligne l'importance de la structure du support et de l'organisation de sa porosité sur les performances en réaction d'ODS.

#### **IV.2.3.6- Performances catalytiques d'un catalyseur imprégné à partir d'une silice commerciale**

A des fins de comparaison avec les supports siliciques mésostructurés, une silice commerciale (ARKEMA) a été utilisée pour la préparation de catalyseurs chargés à 5 et 19% en WO<sub>3</sub>. Cette silice commerciale possède une surface spécifique égale à 216 nm<sup>2</sup>/g, un volume poreux de 0,9 cm<sup>3</sup>/g et une large distribution poreuse centrée sur 15 nm (cf chapitre II).

Au bout d'une heure de réaction, le catalyseur 19W/SiO<sub>2</sub> a montré une très faible conversion d'environ 10%. La présence d'agrégats de WO<sub>3</sub>, identifiés par spectroscopie Raman, peut être

associée à la faible performance de ce catalyseur. En conséquence, les ajouts de DBT de 500 ppm n'ont pas été réalisés sur ce solide. Il est à noter que les catalyseurs chargés à 20% en  $\text{WO}_3$  sur SBA et KIT-6 ont conduit à 100% de conversion du DBT au bout d'une heure, en lien avec la meilleure dispersion du tungstène observée sur ces solides.

Pour le catalyseur 5W/SiO<sub>2</sub>, la présence de  $\text{WO}_3$  n'a été mise en évidence que sur quelques grains, avec une préservation majoritaire de l'HPW (cf chapitre II). Les résultats issus de la simulation d'un test en continu sur ce solide par l'ajout successif de 500 ppm de DBT sont reportés dans le tableau IV.14. Au bout d'une heure, la teneur en soufre global dans la solution est de 300 ppm, correspondant à 275 ppm de DBT et 25 ppm de DBTO<sub>2</sub>. Après le premier puis le deuxième ajout de 500 ppm, la teneur en soufre global augmente dans le milieu jusqu'à 635 ppm et 885 ppm respectivement, correspondant à du DBT non converti. L'analyse des solutions de lavages a montré principalement la présence de DBTO<sub>2</sub>, avec une faible teneur en DBT (d'environ 3 ppm). Il apparaît qu'entre 90 et 100% des sulfones formés sont retenues sur ce catalyseur, alors que le DBT non converti ne l'est pratiquement pas. Si l'on néglige la très faible quantité de DBT retenue sur le solide, les conversions sont aux alentours de 40%, alors qu'elles sont de 100% après une heure de test et comprises entre 91 et 98% après le premier et deuxième ajout pour les solides imprégnés sur SBA et KIT-6.

**Tableau IV. 14- Teneurs résiduelles en soufre global, en DBT et en DBTO<sub>2</sub> : 5W/SiO<sub>2</sub> testé sur charge modèle 500 ppm avec ajouts**

$\text{WO}_3$ (%)	Temps (heures)	SG (ppm)	DBT (ppm)	DBTO <sub>2</sub> (ppm)	Conversion (%)
5	1	300	275	25	45
	2	635	635	0	36,5
	3	885	885	0	41

Ces résultats mettent en évidence l'intérêt de l'utilisation de catalyseurs d'ODS développant de grandes surfaces spécifiques permettant une meilleure dispersion de la phase active. Sur le catalyseur à base de silice commerciale faiblement chargé, la bonne dispersion des espèces tungstène ne suffit pas à recouvrir l'activité des catalyseurs à base de silice mésostructurées montrant d'une part que la surface spécifique n'a peut-être pas pour unique fonction la dispersion de la phase active mais contribue à l'activité au travers par exemple les phénomènes de rétention, et/ou d'autre part qu'il existe un effet bénéfique de la mésoporosité sur l'activité susceptible d'améliorer la diffusion en phase liquide.

### IV.3- Tests sur des charges modèles mixtes (CMM)

Dans cette partie, des tests ODS ont été réalisés sur des charges modèles mixtes à 600 (CMM600) et à 1500 ppmS (CMM1500) contenant trois types de molécules sulfurées: le méthyl-benzothiophène (C1-BT), le dibenzothiophène (DBT) et le 4,6-diméthylbenzothiophène (4,6-DMDBT) à teneurs équivalentes. Deux catalyseurs imprégnés à base de SBA-15 ayant des teneurs de 6 et 38% en  $WO_3$  ont été évalués.

#### IV.3.1- Solutions modèles mixte de 600 ppm (CMM 600)

La figure IV.12 montre le suivi de la réaction sur les catalyseurs 6W/SBA et du 38W/SBA.

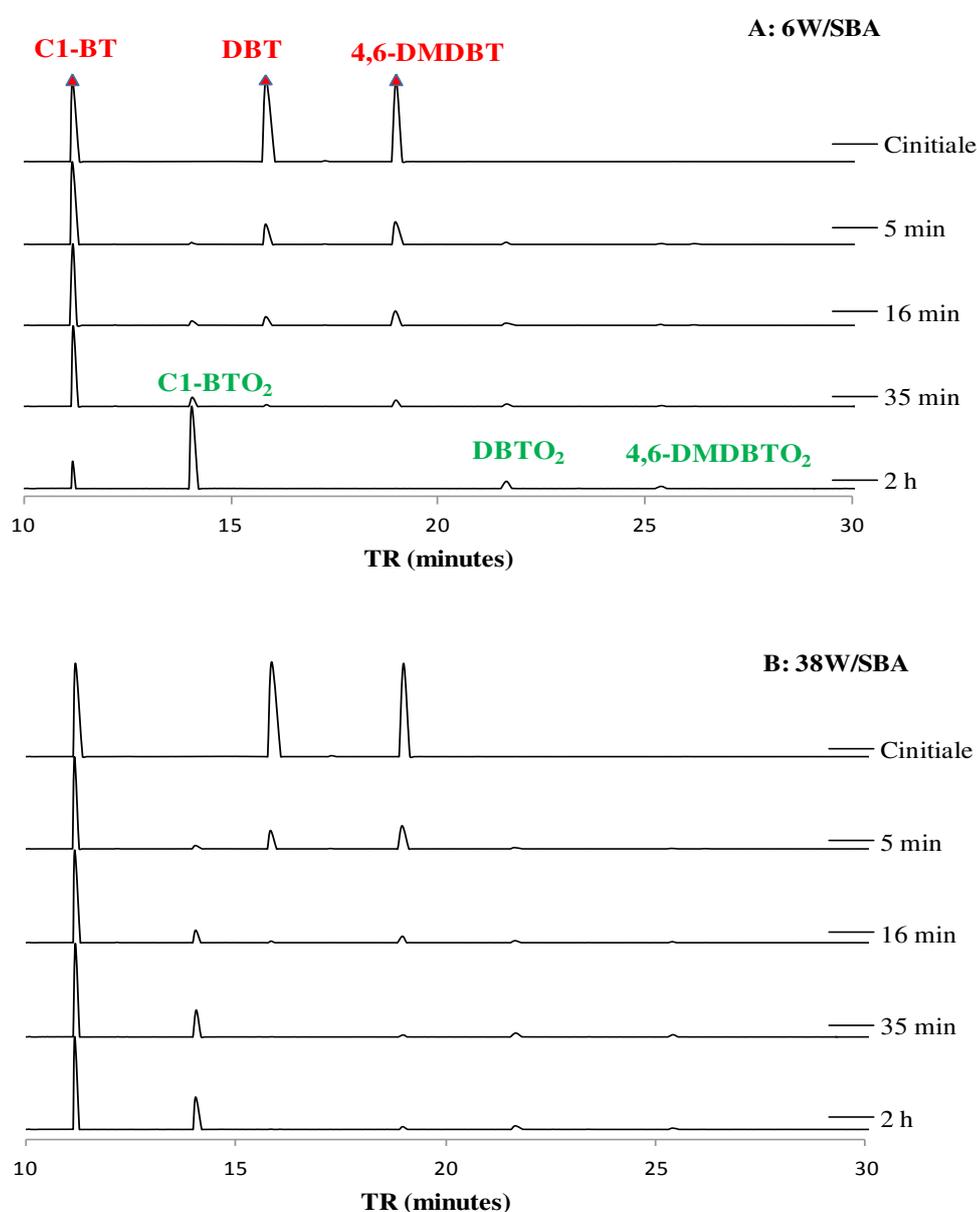


Figure IV. 12- Suivi des espèces lors de l'oxydation d'une CMM600 sur les catalyseurs 6W/SBA (A) et 38W/SBA (B)

Sur le chromatogramme correspondant au solide 6W/SBA, on note dès 5 minutes de réaction une diminution importante des intensités des pics correspondants au DBT et 4,6-DMDBT, le C1-BT étant initialement peu touché. Au bout de 35 min, le DBT a disparu alors qu'il persiste une petite quantité de 4,6-DMDBT. Ceci montre que le DBT est un peu plus sensible à l'oxydation que le 4,6-DMDBT, le C1-BT apparaissant le plus réfractaire.

Jusqu'à 35 min, très peu de sulfones sont présentes dans le milieu réactionnel, montrant que les sulfones formées sont majoritairement retenues sur le catalyseur.

Au bout de deux heures, on note la présence persistante du C1-BT. La sulfone correspondante C1-DBTO<sub>2</sub> est majoritairement présente dans le milieu réactionnel, contrairement aux sulfones DBTO<sub>2</sub> et 4,6-DMDBTO<sub>2</sub> en grande partie retenues sur le catalyseur.

Un comportement identique est observé pour le catalyseur 38W/SBA, avec néanmoins une conversion plus faible du C1-BT au bout de 2 heures.

L'ordre de réactivité des molécules dans notre système catalytique est le suivant : DBT > 4,6-DMDBT >> C1-BT.

La réactivité des molécules a été reliée à la densité électronique sur l'atome de soufre, qui est légèrement modulée par la présence de substituant méthyles, donneurs d'électrons. La densité électronique sur l'atome de soufre pour les molécules 4,6-DMDBT, 4-MDBT, DBT et BT est de 5.760, 5.759, 5.758, et 5.739, respectivement [17]. La densité sensiblement moins élevée dans le cas de la molécule de BT explique donc sa plus faible réactivité. Cette différence de réactivité selon la molécule soufrée est reportée par plusieurs auteurs qui ont étudié l'ODS de mélange de molécules soufrées, en présence ou en l'absence de catalyseur [17–19]. M.A. Rezvani et al. [19] ont obtenu sur un catalyseur à base de tungstène et de TiO<sub>2</sub> une conversion de 89% pour le BT alors qu'elle est comprise entre 96 et 98% pour le DBT et ses composés avec des substituants alkyles.

M. Li et al. [20] ont trouvé que sur un catalyseur à base de polyoxométalate amphiphile supporté sur silice [C<sub>4</sub>mim]<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>, après 30 minutes de test, le DBT et le 4,6-DMDBT ont été totalement oxydés, alors que le BT a présenté un taux de conversion de 85%. Le même ordre de réactivité a été observé par S.Xun et al. [21] sur un catalyseur à base de tungstène et de silice mésoporeuse (WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>). Le DBT et le 4,6-DMDBT ont montré des conversions totales au bout de 40 min et 70 min, respectivement pour une conversion du BT de 87% après 70 min.

Dans un système catalytique à base d'un polyoxometalate associé à un surfactant  $[C_{16}H_{33}(CH_3)_2NOH]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  encapsulé dans la silice, la conversion du BT atteint un taux de 64% après 120 min, tandis que le DBT a été plus facile à oxyder, sa conversion étant de l'ordre de 93% après 120 min et de 100% après 180 min [22].

Ces résultats montrent que l'ordre de réactivité des composés soufrés en ODS d'une charge modèle est inversé par rapport au cas de l'HDS, où le 4,6-DMDBT apparaît comme un composé réfractaire à désulfurer par rapport au benzothiophène et thiophène.

Concernant l'ordre de réactivité des molécules DBT et ses composés substitués Cx-DBT, A.Ishihara et al. [23] ont observé qu'en l'absence du catalyseur le 4,6-DMDBT est plus réactif que le DBT, en accord avec les valeurs de la densité électronique sur l'atome de soufre, alors qu'en présence d'un catalyseur, cet ordre est inversé, comme observé dans notre étude. Les auteurs ont suggéré qu'en présence du catalyseur, le paramètre principal qui régit la réactivité n'est plus la densité électronique sur l'atome de soufre, mais l'encombrement stérique des substituant alkyls des composés soufrés. En effet, pour le DBT, 4-MDBT et 4,6-DMDBT, la différence entre la densité électronique sur le soufre est très faible (5.739, 5.758 et 5.760 respectivement), et c'est l'encombrement stérique des groupes méthyles qui devient prépondérant par rapport à la réactivité car ces groupes deviennent un obstacle à l'approche de l'atome de soufre sur phase active du catalyseur. Par exemple Rezvani et al. [19] annonce un taux de conversion après 2 h de test 98% pour le DBT, 95% pour le 4-MDBT et 96% pour le 4,6-DMDBT, confirmant bien l'influence de l'encombrement stérique créé par les groupes méthyles sur la réactivité.

Quelques auteurs ont néanmoins observés des résultats inverses, aussi bien concernant la réactivité du BT par rapport au DBT [24] ou au 4,6-DMDBT [25,26], ou la réactivité du DBT par rapport au 4,6-DMDBT [18,27].

E.Rafiee et al. [24] ont ainsi reporté sur un catalyseur CoFe@Si-PW un taux d'oxydation du DBT de l'ordre de 80 % pendant 240 min et du BT d'environ 98% pendant 130 min.

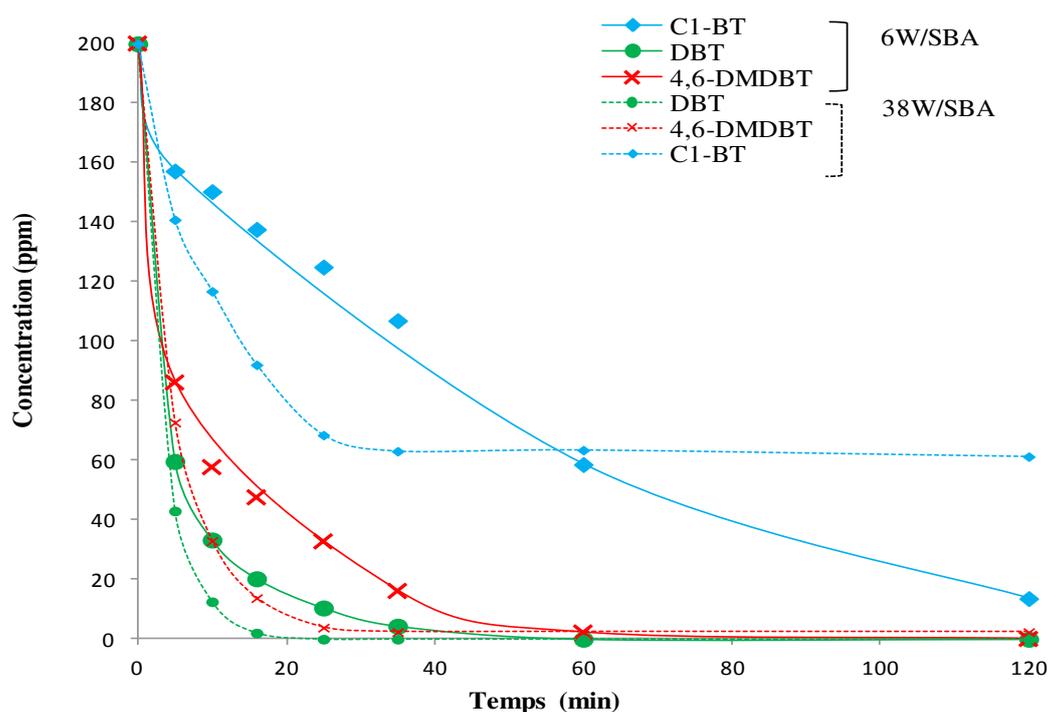
W.Jiang et al. [25] ont trouvé sur un catalyseur de type tetrachloroferrate de dialkylpiperidinium, un taux de conversion du soufre après 60 minutes de test de 77% pour le BT et 56% pour le 4,6-DMDBT. Ces auteurs ont choisi de mettre en avant l'encombrement stérique pour expliquer leurs résultats.

J.L. Garcia-Gutierrez et al. [18] et J.T. Sampanthar et al. [27] sur des catalyseurs supportés sur alumine (à base de molybdène, et de manganèse et de cobalt respectivement) ont observé

une plus grande réactivité du 4,6-DMDBT par rapport au DBT, et ont suggéré que l'augmentation de la densité électronique des atomes de soufre dans les thiophènes substitués peut compenser l'effet de l'encombrement stérique des groupes alkyles.

Dans le cas de notre système catalytique, la réaction d'oxydation est modulée par les différences de densité électronique lorsque l'on compare la famille des BTs et des DBTs, mais c'est l'encombrement stérique des substituant alkyls des composés soufrés qui domine lorsque l'on compare la réactivité des DBT substitués, leurs densités électroniques étant relativement proches.

La figure IV.13 montre l'évolution en fonction du temps des teneurs résiduelles des trois molécules soufrées présentes dans le milieu réactionnel. Cette étude quantitative confirme l'ordre de réactivité DBT > 4,6-DMDBT > C1-DBT pour les deux catalyseurs.



**Figure IV. 13- Evolution de la teneur résiduelle des molécules soufrées d'une charge CMM600 sur les catalyseurs 6W/SBA (traits pleins) et 38W/SBA (traits pointillés)**

En comparant la performance des deux catalyseurs, on trouve que pendant les premières 40 minutes, le 38W/SBA convertit plus efficacement que le 6W/SBA toutes les molécules en particulier le C1-BT le plus réfractaire. Le DBT et le 4,6-DMDBT sont totalement convertis

au bout de 16 et 35 min sur le 38W/SBA, ces temps augmentant à 35 et 60 min sur le 6W/SBA. Concernant le C1-BT, au-delà de 25 min, sa teneur dans le milieu n'évolue plus pour le 38W/SBA alors qu'elle diminue encore pour le 6W/SBA, conduisant à une inversion de réactivité entre les deux catalyseurs au-delà de 60 min.

Pour comprendre l'effet de la présence d'autres molécules soufrées sur la réactivité du DBT, un suivi de l'ODS du DBT seul a été réalisé dans les mêmes conditions (200 ppm). Les résultats ont montré que la disparition du DBT est plus rapide quand il est présent seul dans le milieu (5 min pour le 38W/SBA et 15 minutes pour le 6W/SBA) (figure IV.14). Ceci peut être dû aux effets de compétitions entre les trois molécules soufrées. Le catalyseur 38W/SBA est toujours plus efficace que le 6W/SBA.

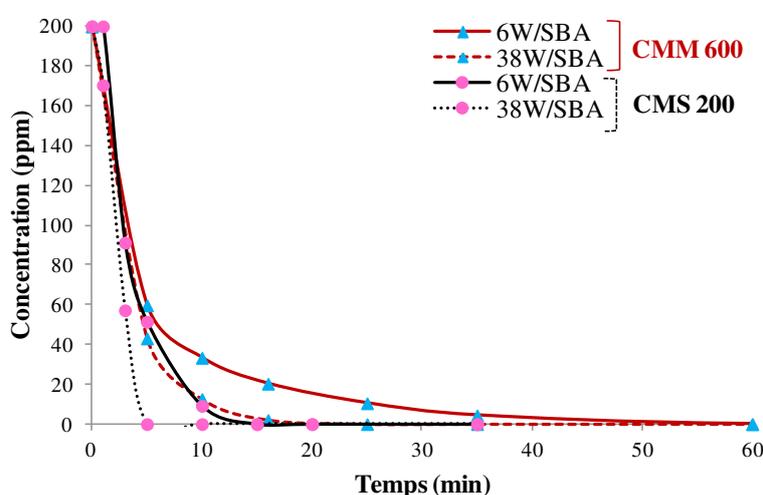


Figure IV. 14- Evolution de la teneur résiduelle du DBT d'une charge CMS200 (traits noirs) et CMM600 (traits rouges) sur les catalyseurs 6W/SBA (traits pleins) et 38W/SBA (traits pointillés)

### IV.3.2- Evolutions des teneurs sulfones en fonction du temps

La figure IV.15 montre les évolutions des concentrations des trois sulfures et de leurs sulfones correspondantes dans le milieu réactionnel pour les deux catalyseurs 6W/SBA et 38W/SBA en fonction du temps de réaction. L'évolution théorique de la teneur en sulfone en l'absence de rétention sur le catalyseur y est également reportée. Pour les deux catalyseurs, on remarque que le taux de diminution de la concentration des sulfures est plus important que celui de l'augmentation des sulfones correspondants pour les trois molécules sulfures étudiées, avec un écart des teneurs en sulfones important entre la valeur théorique et la valeur réelle. Cet écart particulièrement important pour le DBTO<sub>2</sub> et 4,6-DMDBTO<sub>2</sub> indique une rétention pratiquement totale de ces sulfones sur les catalyseurs. Pour le C1-BTO<sub>2</sub> cette rétention est

moins forte et pourrait être reliée à une plus forte solubilité du C1-BTO<sub>2</sub> dans le dodécane que celles des DBTO<sub>2</sub> et des 4,6-DMDBTO<sub>2</sub>.

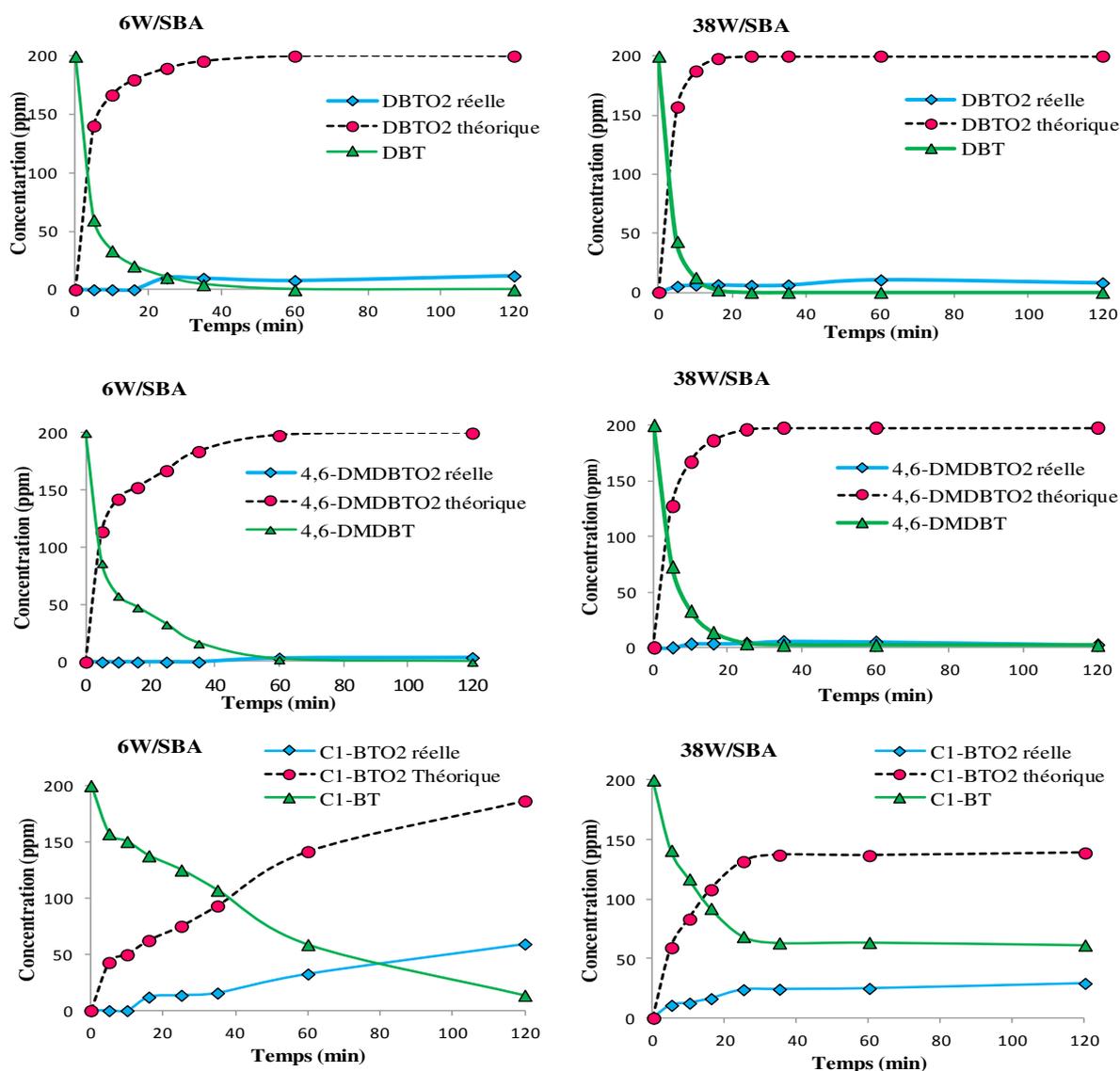


Figure IV. 15- Evolutions des teneurs des espèces sulfures et de leurs sulfones correspondantes dans l'ODS d'une charge CMM600 pour les catalyseurs 6W/SBA et 38W/SBA

#### IV.3.3- Solutions modèles mixtes à 1500 ppm en soufre (CMM 1500)

Les résultats des tests ODS sur une CMM 1500 sont montrés dans la figure IV.16 pour les catalyseurs 6W/SBA et 38W/SBA.

On remarque que les performances des deux catalyseurs sont voisines et ont été affectées négativement par l'augmentation de la teneur totale en soufre dans le milieu. Les performances du catalyseur 6W/SBA sont maintenant légèrement supérieures à celles du

catalyseur 38W/SBA. L'ordre de réactivité des molécules n'a pas changé par rapport au mélange CMM600, les C1-BT du milieu restent les plus difficiles à oxyder. Les diminutions de la teneur des espèces soufrées sont très faibles par rapport à celles observées lors de l'oxydation de la charge CMM600, comme illustré sur les figures IV.17 et IV.18 qui montrent les évolutions des teneurs des trois espèces sulfures dans le mélange 600 ppm et 1500 ppm.

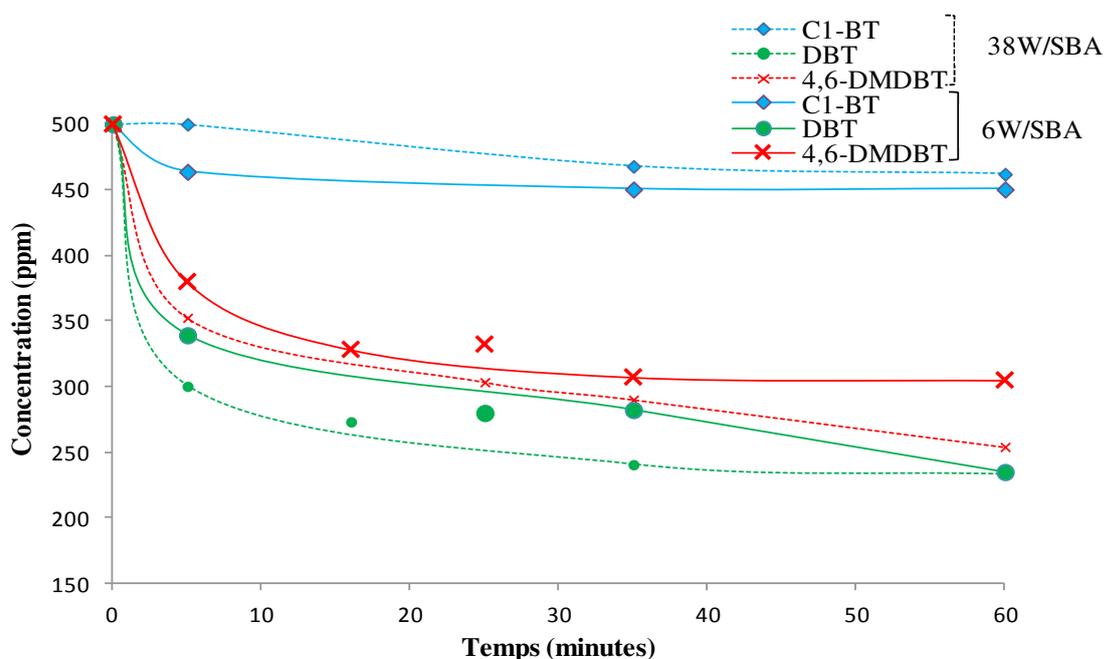


Figure IV. 16- Evolution des concentrations en C1BT, DBT et 4,6-DMDBT lors de l'ODS d'une charge CMM1500 sur les catalyseurs 6W/SBA (traits pleins) et 38W/SBA (traits pointillés)

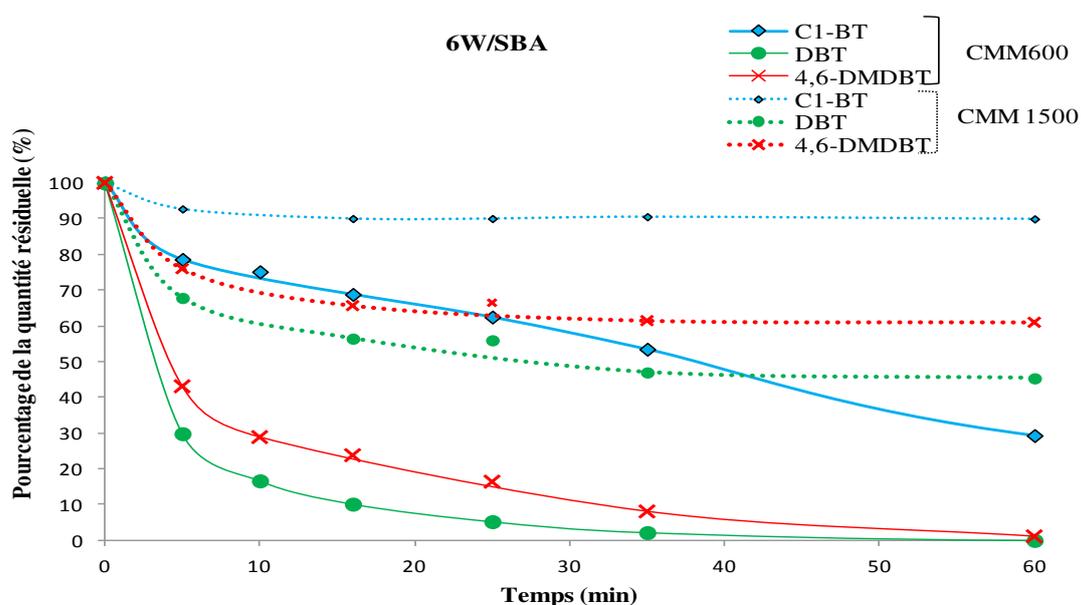
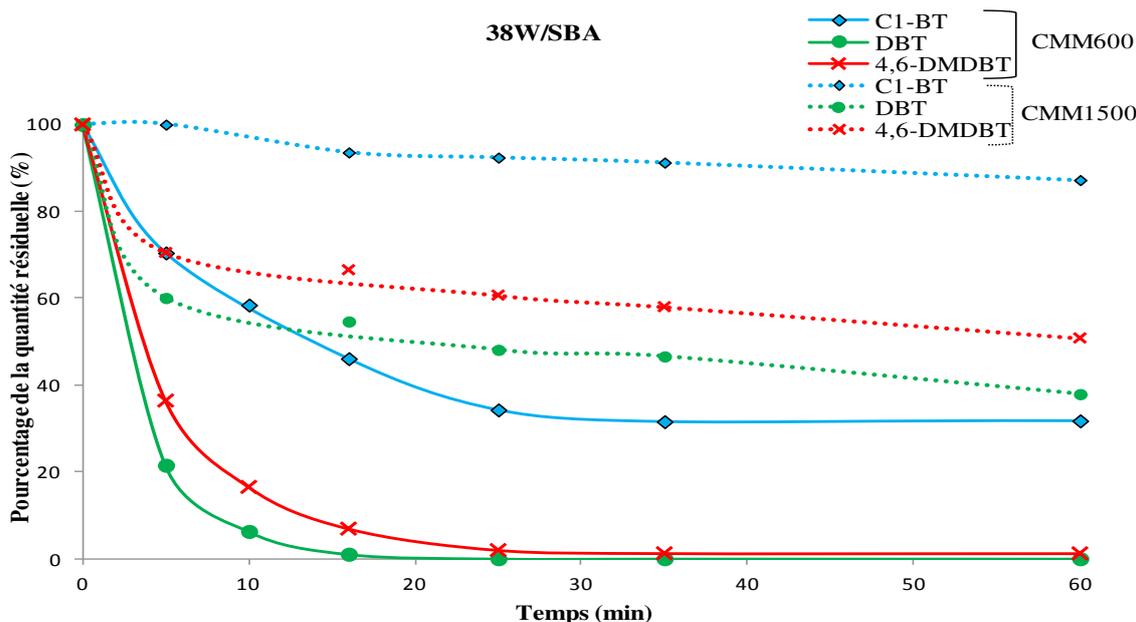


Figure IV. 17- Evolutions des pourcentages des teneurs résiduelles du C1BT, DBT et 4,6-DMDBT lors de l'ODS des charges CMM600 (traits pleins) et CMM1500 (traits pointillés) pour le catalyseur 6W/SBA



**Figure IV. 18- Evolutions des pourcentages des teneurs résiduelles du C1BT, DBT et 4,6-DMDBT lors de l'ODS des charges CMM600 (traits pleins) et CMM1500 (traits pointillés) pour le catalyseur 38W/SBA**

Dans une solution modèle simple, l'augmentation de la teneur en soufre de 50 à 500 ppm et même de 600 jusqu'à 1500 ppm (obtenus avec deux ajouts à 500ppm) n'avait pas eu d'influence sur l'activité des catalyseurs, qui maintenaient au bout d'une heure une conversion supérieure à 90%. L'effet de la teneur en soufre apparaît donc plus marqué en présence d'une charge plus complexe, confirmant l'importance de l'effet compétitif des autres molécules sulfurées présentes dans le milieu réactionnel.

#### IV.4- Conclusion

Dans ce chapitre, les tests d'ODS ont été réalisés sur des solutions modèles. Les catalyseurs imprégnés et incorporés à base de SBA-15 et KIT-6 ainsi que les catalyseurs imprégnés à base de COK-12 ont présenté au bout d'une heure une conversion du DBT proche ou égale à 100% pour une solution à 50 ppm S quelle que soit la teneur en tungstène, excepté le catalyseur incorporé 32WSBA le plus chargé. Les sulfones formées ne sont pas ou très peu en solution dans le milieu réactionnel mais sont majoritairement retenues à la surface du catalyseur.

Des tests sur une charge à 500 ppm avec ajouts mettent en avant l'efficacité des catalyseurs imprégnés sur SBA-15 chargés à 10 et 20% en  $WO_3$  par rapport aux catalyseurs correspondants incorporés. Les catalyseurs KIT-6, à l'exception du plus chargé 21WKIT dont

la taille de ses pores a fortement diminué comparé à celle du support, ont montré les meilleures performances en ODS. Celles-ci ont été attribuées à la structure tridimensionnelle des supports de type KIT-6 qui permettrait de s'affranchir des problèmes de diffusion. Les catalyseurs imprégnés sur silice commerciale SiO<sub>2</sub>, ont montré de très faibles performances par rapport aux catalyseurs SBA-15 et KIT-6 ce qui met évidence le rôle important que jouent les propriétés texturales des catalyseurs sur la performance; les grandes surfaces spécifiques et la mésoporosité étant bénéfiques à la réaction d'ODS.

Les tests sur des charges mixtes ont montré que la réactivité des molécules soufrées diminue dans l'ordre suivant : DBT > 4,6-DMDBT > C1-BT. Elle dépend d'une part de la densité électronique sur l'atome de soufre ce qui explique la faible réactivité des C1-BT, et d'autre part, de l'encombrement stérique causé par les substituants méthyles voisins du soufre, ce qui explique la plus grande réactivité du DBT par rapport au 4,6-DMDBT (ayant des densités électroniques relativement proches).

A même concentration, la réactivité du DBT dans une charge modèle simple est apparue bien plus élevée que dans une charge modèle mixte, mettant en avant des effets de compétition entre les différentes molécules soufrées.

## Références bibliographiques

- [1] L. Yang, J. Li, X. Yuan, J. Shen, Y. Qi, One step non-hydrodesulfurization of fuel oil: Catalyzed oxidation adsorption desulfurization over HPWA-SBA-15, *J. Mol. Catal. A Chem.* 262 (2007) 114–118.
- [2] G. Luo, L. Kang, M. Zhu, B. Dai, Highly active phosphotungstic acid immobilized on amino functionalized MCM-41 for the oxidesulfurization of dibenzothiophene, *Fuel Process. Technol.* 118 (2014) 20–27.
- [3] Z.E.A. Abdalla, B. Li, A. Tufail, Preparation of phosphate promoted  $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst and its application for oxidative desulfurization, *J. Ind. Eng. Chem.* 15 (2009) 780–783.
- [4] L. Tang, G. Luo, M. Zhu, L. Kang, B. Dai, L. Kang, Preparation, characterization and catalytic performance of HPW-TUD-1 catalyst on oxidative desulfurization, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 620–626.
- [5] B. Li, Z. Liu, J. Liu, Z. Zhou, X. Gao, X. Pang, et al., Preparation, characterization and application in deep catalytic ODS of the mesoporous silica pillared clay incorporated with phosphotungstic acid., *J. Colloid Interface Sci.* 362 (2011) 450–6.
- [6] M. Chamack, A.R. Mahjoub, H. Aghayan, Cesium salts of tungsten-substituted molybdophosphoric acid immobilized onto platelet mesoporous silica: Efficient catalysts for oxidative desulfurization of dibenzothiophene, *Chem. Eng. J.* 255 (2014) 686–694.
- [7] E. Lorençon, D.C.B. Alves, K. Krambrock, E.S. Ávila, R.R. Resende, A.S. Ferlauto, et al., Oxidative desulfurization of dibenzothiophene over titanate nanotubes, *FUEL*. 132 (2014) 53–61.
- [8] X.-M. Yan, P. Mei, J. Lei, Y. Mi, L. Xiong, L. Guo, Synthesis and characterization of mesoporous phosphotungstic acid/ $\text{TiO}_2$  nanocomposite as a novel oxidative desulfurization catalyst, *J. Mol. Catal. A Chem.* 304 (2009) 52–57.
- [9] A. Bazyari, A.A. Khodadadi, A. Haghghat Mamaghani, J. Beheshtian, L.T. Thompson, Y. Mortazavi, Microporous titania–silica nanocomposite catalyst-adsorbent for ultra-deep oxidative desulfurization, *Appl. Catal. B Environ.* (2016).
- [10] D. Xie, Q. He, Y. Su, T. Wang, R. Xu, B. Hu, Oxidative desulfurization of dibenzothiophene catalyzed by peroxotungstate on functionalized MCM-41 materials using hydrogen peroxide as oxidant, *Chinese J. Catal.* 36 (2015) 1205–1213.
- [11] N. Wu, B. Li, Z. Liu, C. Han, Synthesis of Keggin-type lacunary 11-tungstophosphates encapsulated into mesoporous silica pillared in clay interlayer galleries and their catalytic performance in oxidative desulfurization, *Catal. Commun.* 46 (2014) 156–160.
- [12] M. Chamack, a. R. Mahjoub, H. Aghayan, Catalytic performance of vanadium-substituted molybdophosphoric acid supported on zirconium modified mesoporous silica in oxidative desulfurization, *Chem. Eng. Res. Des.* 94 (2015) 565–572.
- [13] H.-X. Qi, S.-R. Zhai, W. Zhang, B. Zhai, Q.-D. An, Recyclable HPW/PEHA/ZrSBA-15 toward efficient oxidative desulfurization of DBT with hydrogen peroxide, *CATCOM*. 72 (2015) 53–56.
- [14] J. Chang, A. Wang, J. Liu, X. Li, Y. Hu, Oxidation of dibenzothiophene with cumene

- hydroperoxide on MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> modified with alkaline earth metals, *Catal. Today*. 149 (2010) 122–126.
- [15] B. Li, W. Ma, J. Liu, C. Han, S. Zuo, X. Li, Synthesis of the well-ordered hexagonal mesoporous silicate incorporated with phosphotungstic acid through a novel method and its catalytic performance on the oxidative desulfurization reaction, *CATCOM.13* (2011) 101–105.
- [16] K. Soni, K.C. Mouli, A.K. Dalai, J. Adjaye, Influence of frame connectivity of SBA-15 and KIT-6 supported NiMo catalysts for hydrotreating of gas oil, *Catal. Letters*. 136 (2010) 116–125.
- [17] D. Wang, W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe, Oxidative desulfurization of fuel oil Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide, *Appl. Catal. A Gen.* 253 (2003) 91–99.
- [18] J.L. García-Gutiérrez, G. a. Fuentes, M.E. Hernández-Terán, F. Murrieta, J. Navarrete, F. Jiménez-Cruz, Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Appl. Catal. A Gen.* 305 (2006) 15–20.
- [19] M.A. Rezvani, A.F. Shojaie, M.H. Loghmani, Synthesis and characterization of novel nanocomposite, anatase sandwich type polyoxometalate, as a reusable and green nano catalyst in oxidation desulfurization of simulated gas oil, *Catal. Commun.* 25 (2012) 36–40.
- [20] M. Li, M. Zhang, A. Wei, W. Zhu, S. Xun, Y. Li, et al., Facile synthesis of amphiphilic polyoxometalate-based ionic liquid supported silica induced efficient performance in oxidative desulfurization, *Journal Mol. Catal. A, Chem.* 406 (2015) 23–30.
- [21] S. Xun, W. Zhu, F. Zhu, Y. Chang, D. Zheng, Y. Qin, et al., Design and synthesis of W-containing mesoporous material with excellent catalytic activity for the oxidation of 4,6-DMDBT in fuels, *Chem. Eng. J.* 280 (2015) 256–264.
- [22] H. Zheng, Z. Sun, X. Chen, Q. Zhao, X. Wang, Z. Jiang, A micro reaction-controlled phase-transfer catalyst for oxidative desulfurization based on polyoxometalate modified silica, *Appl. Catal. A Gen.* 467 (2013) 26–32.
- [23] A. Ishihara, D. Wang, F. Dumeignil, H. Amano, E.W. Qian, T. Kabe, Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process, (2004).
- [24] E. Rafiee, N. Rahpeyma, Selective oxidation of sulfurs and oxidation desulfurization of model oil by 12-tungstophosphoric acid on cobalt-ferrite nanoparticles as magnetically recoverable catalyst, *Chinese J. Catal.* 36 (2015) 1342–1349.
- [25] W. Jiang, W. Zhu, Y. Chang, Y. Chao, S. Yin, H. Liu, et al., Ionic liquid extraction and catalytic oxidative desulfurization of fuels using dialkylpiperidinium tetrachloroferrates catalysts, *Chem. Eng. J.* 250 (2014) 48–54.
- [26] Y. Chen, S. Zhao, Y.-F. Song, An efficient heterogeneous catalyst based on highly dispersed Na<sub>7</sub>H<sub>2</sub>LaW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>·32H<sub>2</sub>O nanoparticles on mesoporous silica for deep desulfurization, *Appl. Catal. A Gen.* 466 (2013) 307–314.
- [27] J.T. Sampanthar, H. Xiao, J. Dou, T.Y. Nah, X. Rong, W.P. Kwan, A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel, *Appl. Catal. B Environ.* 63 (2006) 85–93.



## Chapitre V

Evaluation des performances catalytiques  
des catalyseurs à base de tungstène et de silice  
dans la réaction d'oxydésulfuration  
de charges réelles

## **Chapitre V- Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs à base de tungstène et de silice dans la réaction d'oxydésulfuration de charges réelles**

### **V.1- Introduction**

Après avoir testé les catalyseurs sur des charges modèles simples et mixtes, une étude de leurs performances catalytiques sur des charges réelles a été effectuée afin de voir leur comportement dans des conditions proches des conditions industrielles. Dans ce chapitre, les catalyseurs à base de tungstène supporté sur SBA-15 et KIT-6 ont été évalués sur trois heures de test dans l'ODS de différents types de charges réelles. Un suivi de la première heure de réaction a également été réalisé sur ces différentes charges.

### **V.2- Performance des catalyseurs durant 3 heures de réaction**

Dans un premier temps, des tests ponctuels d'une durée de 3 heures ont été effectués sur quatre types de charges réelles, soit:

- Un gazole LGO hydrotraité ayant une teneur en soufre de 50 ppm (CR LGO 50).
- Trois autres charges réelles qui ont été préparées à partir d'un gazole SRGO non hydrotraité initialement à 10000 ppmS,
  - dilué à 500 ppm par le white spirit (CR SRGO WS500)
  - dilué à 500 et 2000 ppm par le LGO à 50 ppm précédemment mentionné (CR SRGO LGO 500 et 2000)

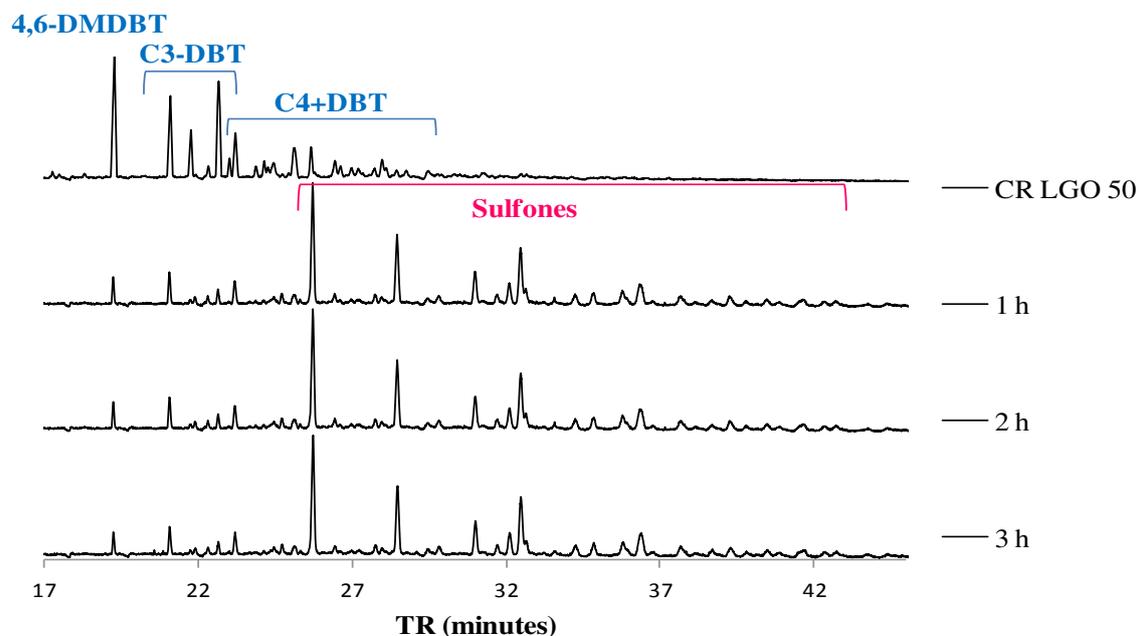
#### **V.2.1- Performance sur une CR LGO 50**

Dans cette étude, les catalyseurs à 6, 14, 25, et 38% en  $WO_3$  supportés sur SBA-15, à 19% en  $WO_3$  incorporé dans la SBA-15, et à 4% en  $WO_3$  incorporé dans la KIT-6 ont été testés. Une analyse du milieu réactionnel est effectuée à 1, 2 et 3 heures de test.

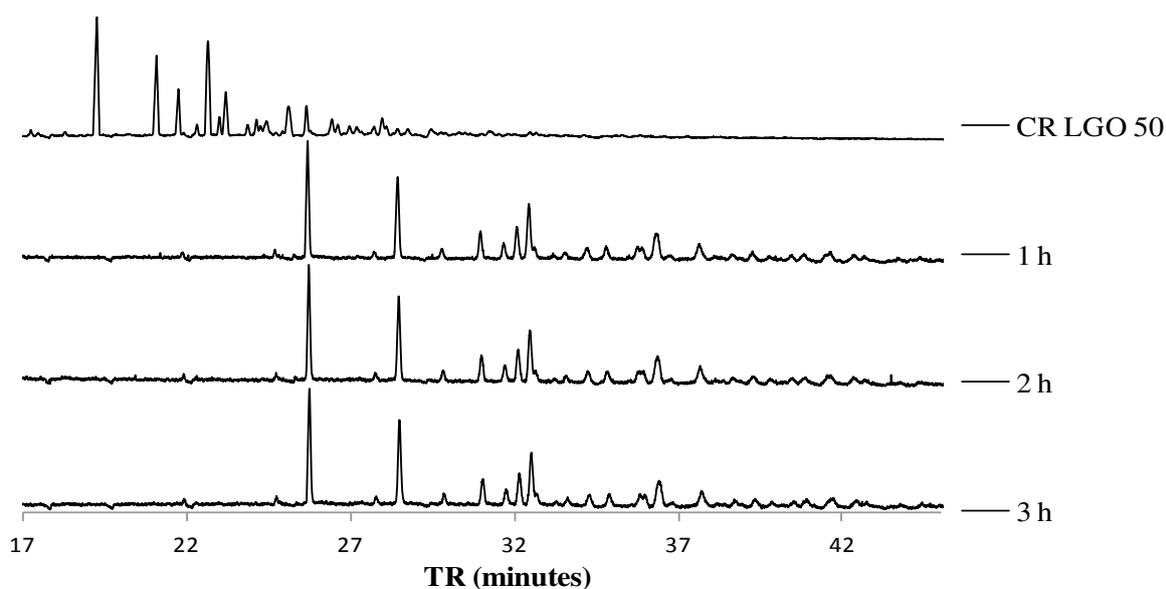
Les figures V.1 et V.2 montrent les chromatogrammes SCD des composés soufrés dans le gazole CR LGO 50 obtenus lors du suivi de la réaction dans le cas des catalyseurs 6W/SBA et 25W/SBA. Comme déjà vu dans le chapitre 3, le gazole CR LGO 50 contient principalement un C2-DBT, des C3-DBT, et des C4+DBT.

Pour chaque catalyseur, on remarque que les chromatogrammes SCD des différents prélèvements sont identiques indiquant que l'oxydation n'évolue plus après 1 heure de test.

Pour le 6W/SBA, on remarque des diminutions significatives des intensités des pics correspondants aux différents sulfures avec apparition des pics correspondants aux sulfones qui sont formées après l'oxydation. Ceci montre que le catalyseur 6W/SBA présente une oxydation importante des différentes molécules soufrées présentes dans le milieu, avec une persistance d'une petite quantité d'espèces sulfures.



**Figure V. 1- Evolution des chromatogrammes SCD pendant l'ODS d'une CR LGO 50 sur le catalyseur 6W/SBA (3h de réaction)**



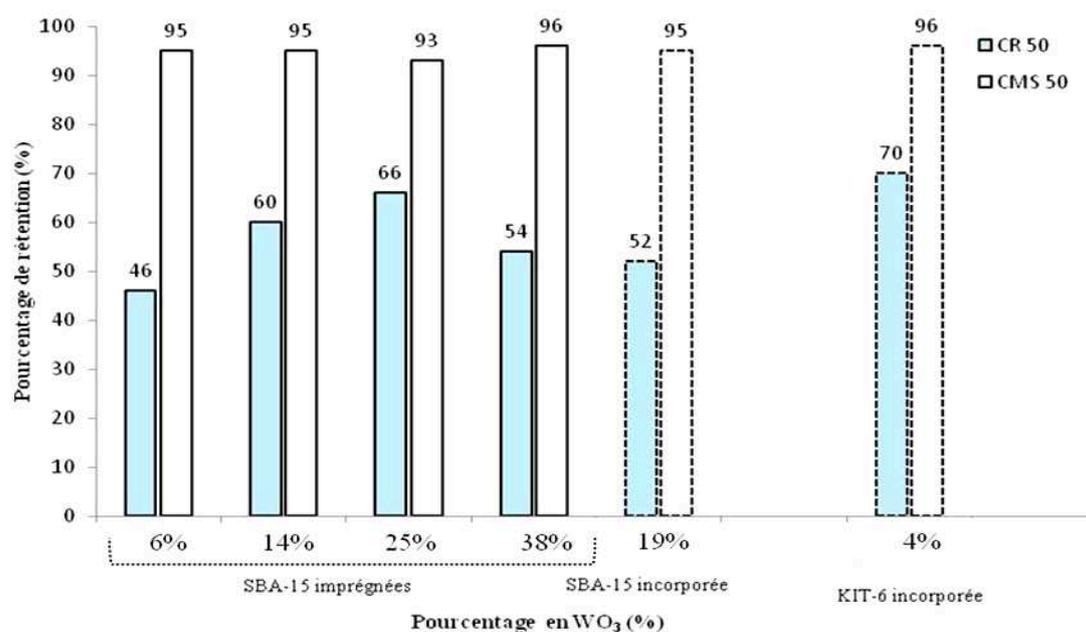
**Figure V. 2- Evolution des chromatogrammes SCD pendant l'ODS d'une CR LGO 50 sur le catalyseur 25W/SBA (3h de réaction)**

Pour le 25W/SBA, on observe une disparition totale des pics correspondants aux sulfures, avec apparition des pics correspondants aux sulfones. Le chromatogramme SCD de la solution de lavage du catalyseur 25W/SBA après les 3 heures de test est similaire à celui du milieu réactionnel montrant qu'il n'y a pas d'espèces sulfures sur le catalyseur et que les sulfones sont les seules espèces présentes. On peut conclure que le catalyseur 25W/SBA présente une conversion totale des différentes espèces soufrées du gazole CR LGO 50.

Des résultats identiques à ceux du catalyseur 25W/SBA ont été obtenus pour les autres catalyseurs de la série étudiée, c'est-à-dire les catalyseurs supportés avec des teneurs en  $WO_3$  de 14 et 38% et les catalyseurs incorporés 19WSBA et 4WKIT. D'après ces résultats, le 6W/SBA semble être le catalyseur le moins performant de cette série.

L'ensemble des résultats montre que tous les catalyseurs testés sont très performants pour l'ODS d'une charge de type gazole LGO contenant 50 ppm en soufre quels que soient le support (SBA ou KIT-6), la teneur en tungstène et le mode de préparation. Par comparaison avec les résultats obtenus lors des tests sur une charge modèle simple de 50 ppm, les catalyseurs restent tout aussi performants alors que le milieu à désulfurer est plus complexe.

Des pourcentages de rétention des espèces soufrées ont été déterminés à partir de la teneur en soufre globale et sont comparés avec ceux obtenus dans le cas de l'ODS de la charge modèle 50 ppm CMS50 (figure V.3).



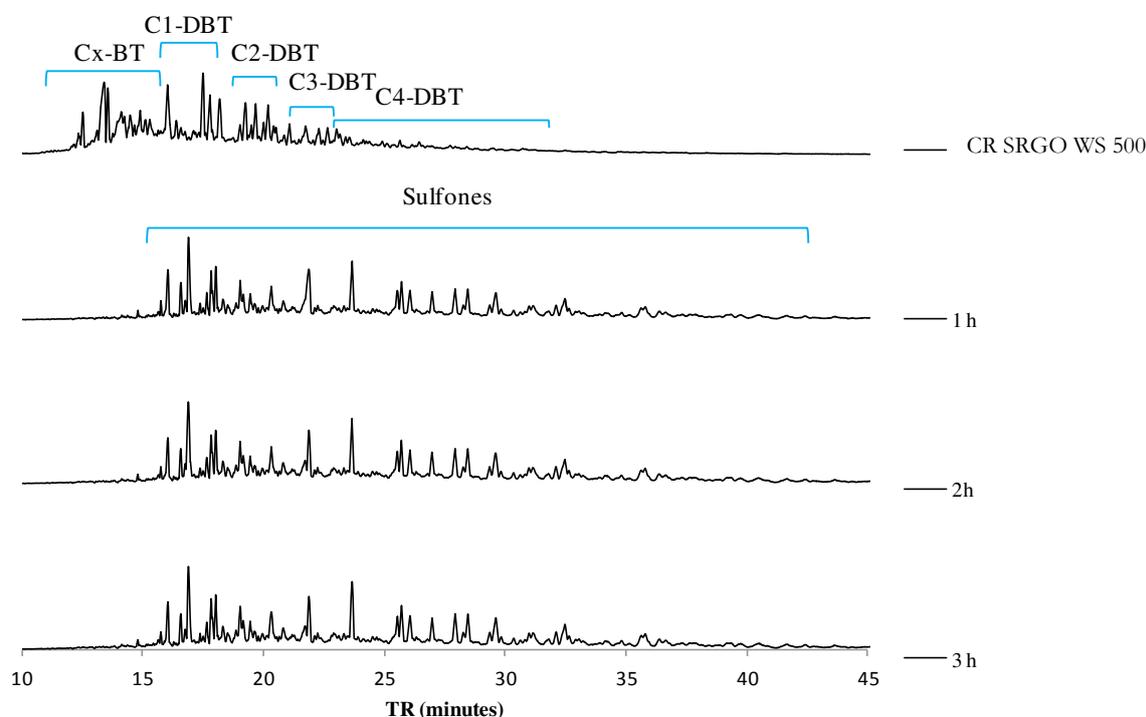
**Figure V. 3- Pourcentages de rétention des espèces soufrées sur les catalyseurs dans une CM50 et une CR LGO 50**

Dans le cas de l'ODS du DBT dans la charge CMS50, les catalyseurs ont des pourcentages de rétention similaires qui sont voisins de 95%. Dans le cas du gazole CR LGO 50, les catalyseurs testés ont également tous présenté des pourcentages de rétentions similaires mais cette fois autour de 60%. Les chromatogrammes de la solution de lavage sont identiques à ceux du milieu réactionnel ce qui montre que la nature des différents sulfones n'explique pas cette moindre adsorption. Si les catalyseurs retiennent moins de sulfones dans le cas d'un gazole CR LGO 50, c'est alors vraisemblablement en raison de la solubilité des sulfones plus élevée dans le gazole que dans le dodécane, solvant utilisé dans les charges modèles.

### V.2.2- Performance sur une CR SRGO 500

L'étude précédente ayant montré une activité plus faible pour le catalyseur 6W/SBA, cette étude se focalise sur les catalyseurs à plus forte teneur 14, 25, et 38% en  $WO_3$  supportés sur SBA-15, 19 % en  $WO_3$  incorporés dans la SBA-15, et 4 et 10% en  $WO_3$  incorporés dans la KIT-6 qui ont été testés sur une charge CR SRGO 500.

A titre d'exemple, la figure V.4 montre les chromatogrammes SCD des composés soufrés du gazole CR SRGO WS500 obtenus au cours de l'oxydation en présence du catalyseur 25W/SBA.



**Figure V. 4- Evolution des chromatogrammes SCD pendant l'ODS d'une CR SRGO WS 500 sur le catalyseur 25W/SBA (3h de réaction)**

On trouve que les chromatogrammes n'évoluent plus après une heure de test. En nous basant sur les travaux du chapitre III portant sur l'analyse d'un gazole complètement oxydé, le chromatogramme SCD obtenu après une heure de test correspond à celui d'un gazole SRGO totalement oxydé. L'ensemble des catalyseurs testés en ODS du gazole SRGO 500 présente un comportement similaire avec une oxydation totale au bout d'une heure de test.

Le catalyseur 25W/SBA a également été évalué sur la charge CR SRGO LGO 500 et des résultats similaires ont été obtenus : le chromatogramme SCD du milieu réactionnel au bout d'une heure est similaire à celui du gazole totalement oxydé.

Les pourcentages de rétention du soufre dans le cas des charges SRGO WS 500 et SRGO LGO 500 ont été également déterminés à partir de la teneur en soufre globale et sont présentés dans le tableau V.1.

**Tableau V. 1- Pourcentages de rétention des catalyseurs après un test ODS sur un CR SRGO WS 500**

Catalyseurs	Pourcentage de rétention (%)
19WSBA	40
10W/SBA	40
25W/SBA	42/45*
38W/SBA	39
5WKIT	46
10WKIT	43

\* CR SRGO LGO 500

Les pourcentages de rétention trouvés sont proches, restant dans une gamme de 39 à 46% et inférieurs à ceux déterminés lors de l'ODS de la charge CR LGO 50. Cette évolution est attribuée à une plus grande solubilité des sulfones dans la charge plus complexe et à plus haute teneur en soufre, comme déjà observé lors du passage d'une solution modèle au gazole LGO.

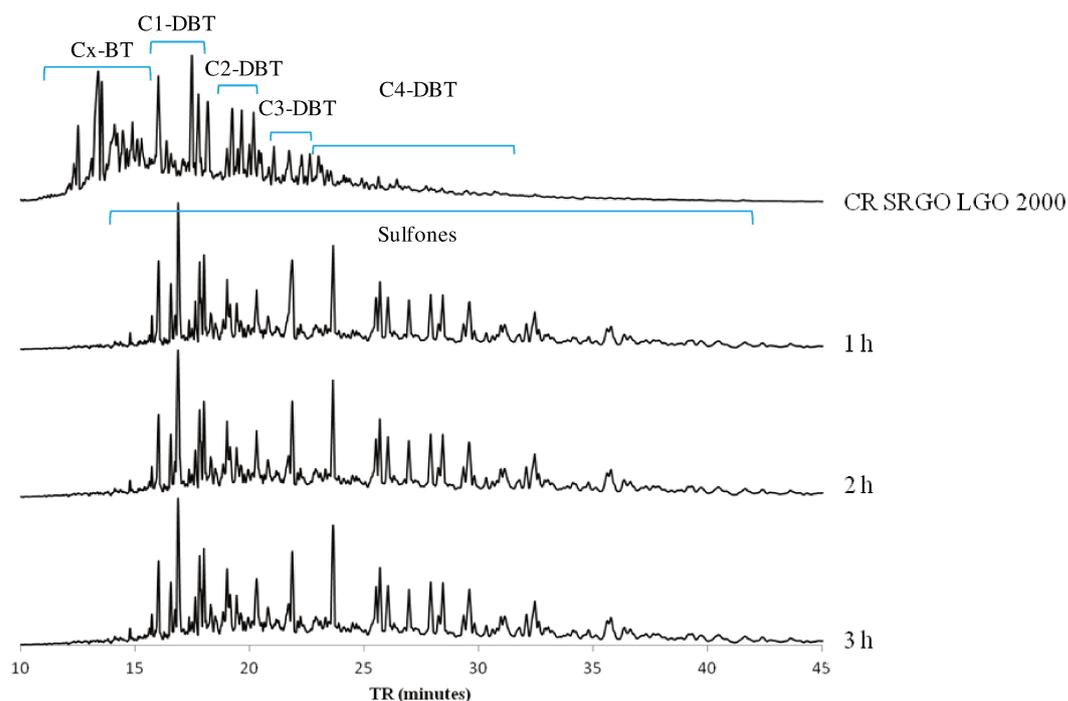
Par ailleurs, la charge SRGO est diluée 20 fois par le white spirit composé de molécules C8 à C12 pour obtenir la charge SRGO WS 500, et par le LGO 50 ppm pour obtenir SRGO LGO 500. Nous avons déterminé que la solubilité du DBTO<sub>2</sub> à température ambiante est plus élevée dans le white spirit (17 ppm) et dans le LGO 50 ppm (32 ppm) que dans le dodécane

C12 (9 ppm). Cette augmentation de solubilité de la DBTO<sub>2</sub> peut être extrapolée aux autres sulfones et explique aussi la diminution de la rétention pour les charges diluées.

### V.2.3- Performance sur une CR SRGO LGO 2000

#### V.2.3.1- Etude de la performance d'un catalyseur 14W/SBA

La figure V.5 montre les chromatogrammes SCD des composés soufrés du gazole CR SRGO LGO 2000 obtenus lors de l'oxydation en présence du catalyseur 14W/SBA.



**Figure V. 5- Evolution des chromatogrammes SCD pendant l'ODS d'une CR SRGO LGO 2000 sur le catalyseur 14W/SBA (3h de réaction)**

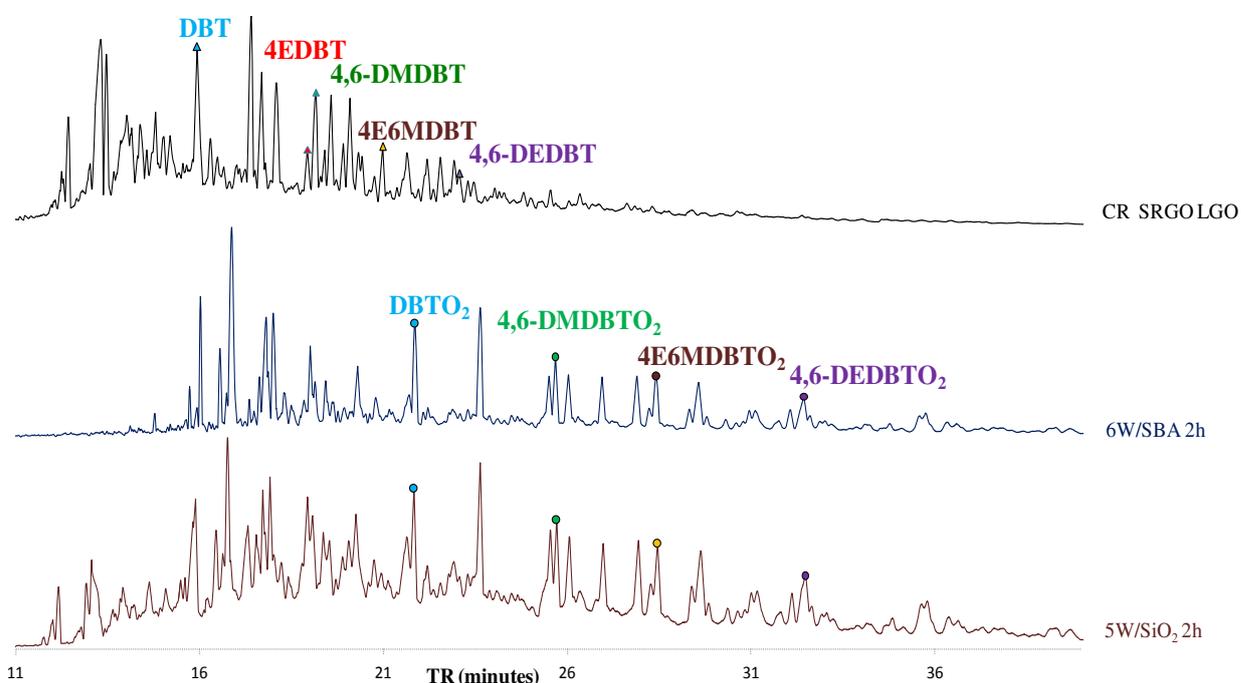
Comme dans le cas de la charge SRGO500, on ne voit plus d'évolution des chromatogrammes SCD des différents prélèvements à partir d'une heure de test. Les pics des BT et des sulfures ont totalement disparu au bout d'une heure de test. Les chromatogrammes après 1h de réaction indiquent une oxydation totale des espèces soufrées, en accord avec les études détaillées au chapitre III, comme nous l'avons constaté pour la charge SRGO500.

Des chromatogrammes identiques sont obtenus quels que soient la teneur en tungstène 14, 25 et 38%, le support (SBA-15 et KIT-6) et le mode de préparation (imprégnation et incorporation), une même conversion totale est donc obtenue après une heure de test,

soulignant la performance de l'ensemble des catalyseurs pour cette charge réelle complexe à forte teneur en soufre.

### V.2.3.2- Test de référence sur un catalyseur W/SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub> commerciale)

Un test de référence a été réalisé en utilisant le catalyseur de référence 5W/SiO<sub>2</sub> ayant une faible surface spécifique égale à 216 nm<sup>2</sup>/g et des tailles des pores dans la gamme 5-30 nm centrée sur 15 nm (cf chapitre II), dans le but de comparer les résultats avec ceux du 6W/SBA ayant une teneur similaire en WO<sub>3</sub>. La figure V.6 ci-dessous montre le chromatogramme SCD du gazole initial à 2000 ppmS, et les deux chromatogrammes SCD après 2 heures de test pour le 6W/SBA et le 5W/SiO<sub>2</sub>.



**Figure V. 6- Chromatogrammes SCD du gazole 2000 et de la CR SRGO LGO 2000 après deux heures de réaction sur 6W/SBA et 5W/SiO<sub>2</sub>**

L'étude menée au chapitre III nous permet de dire qu'avec le catalyseur 6W/SBA, le gazole est totalement oxydé alors que dans le cas du 5W/SiO<sub>2</sub>, les intensités des pics correspondants aux BT sont encore importantes. Le catalyseur 5W/SiO<sub>2</sub> apparaît à nouveau moins performant que son analogue à base de SBA-15 comme nous l'avions vu lors de l'étude des charges modèles simples CMS500. Avec cette charge gazole à 2000 ppmS, les alkyl-DBT ont été totalement oxydés avec le catalyseur 6W/SBA, alors que dans le cas de l'ODS de la charge LGO à 50 ppmS ne contenant initialement que des alkyl-DBT, on notait la présence d'une petite quantité de molécules sulfures résiduelles. Ce comportement pourrait indiquer une

réactivité des molécules sulfures dépendante de la matrice. Le fait que le catalyseur de référence conduise à l'oxydation quasi-totale des alkyl-DBT alors qu'une quantité importante de BT n'est pas transformée montre qu'un catalyseur moins performant comme le 5W/SiO<sub>2</sub> est plus affecté par la nature des molécules. Il présente alors une plus grande difficulté à oxyder les benzothiophènes qui sont des molécules plus réfractaires que les alkyl-DBT plus réactifs en ODS en raison de leur densité électronique sur l'atome de soufre plus élevée. Ces résultats confirment à nouveau l'importance de l'utilisation d'un support mésoporeux ayant une grande surface spécifique et une distribution uniforme des tailles de pores.

### **V.3- Performance des catalyseurs pendant la première heure de réaction**

Toutes les études précédentes ont montré que pour la majorité des catalyseurs l'oxydation des gazoles était totale au bout d'une heure de test catalytique. Nous nous sommes donc intéressés à suivre l'évolution des espèces sulfures en fonction du temps en début de réaction, afin d'évaluer la vitesse de transformation des réactifs. De plus, les performances des catalyseurs en début de réaction sont représentatives du comportement du catalyseur en fonctionnement continu sur lit fixe.

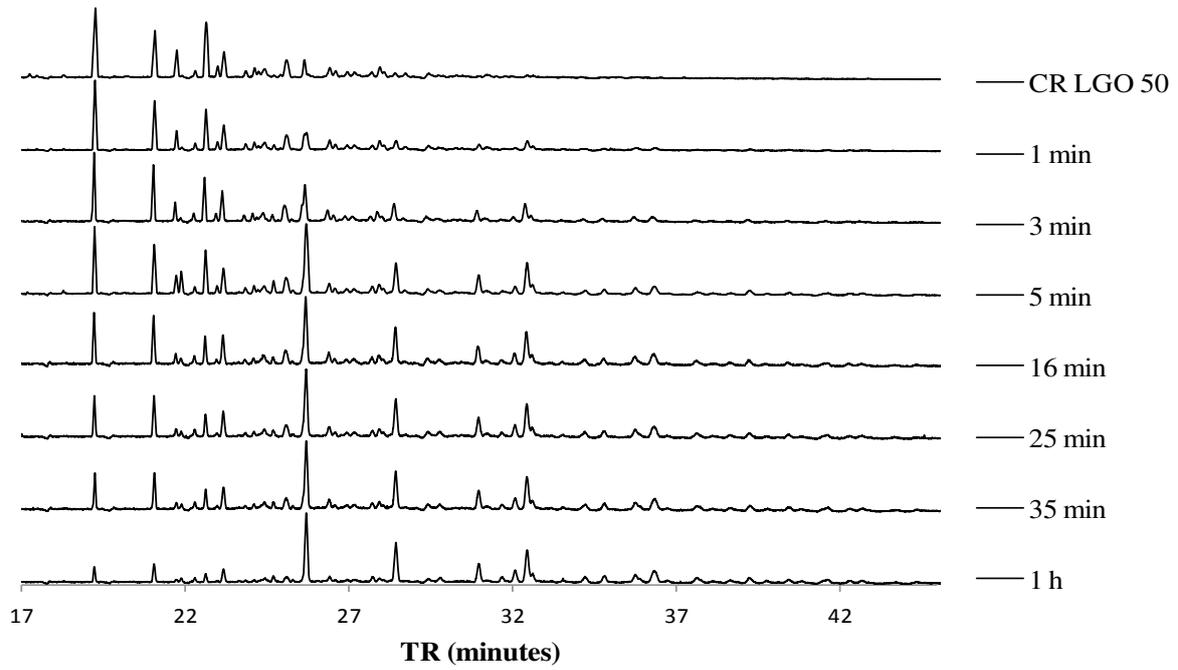
Dans ce cadre, les catalyseurs sélectionnés sont les suivants : des catalyseurs SBA-15 imprégnés ayant différents teneurs en tungstène : 6, 14 et 25%, leurs analogues SBA-15 incorporés, et des catalyseurs KIT-6 imprégnés avec trois teneurs, 8, 14 et 22% en WO<sub>3</sub> et incorporé avec 4% de WO<sub>3</sub>.

#### **V.3.1- Performance sur une CR LGO50**

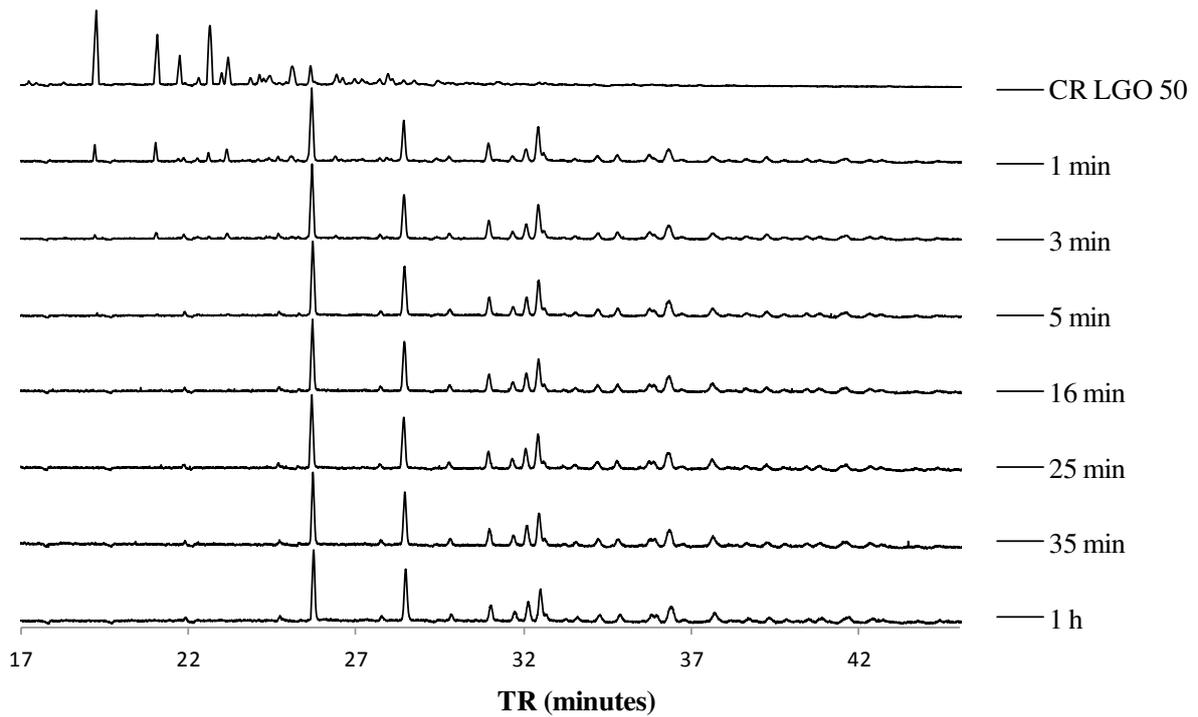
##### **V.3.1.1- Etude de l'effet de la teneur en tungstène, de la voie de préparation et de la nature du support**

- **Catalyseurs imprégnés à base de SBA-15**

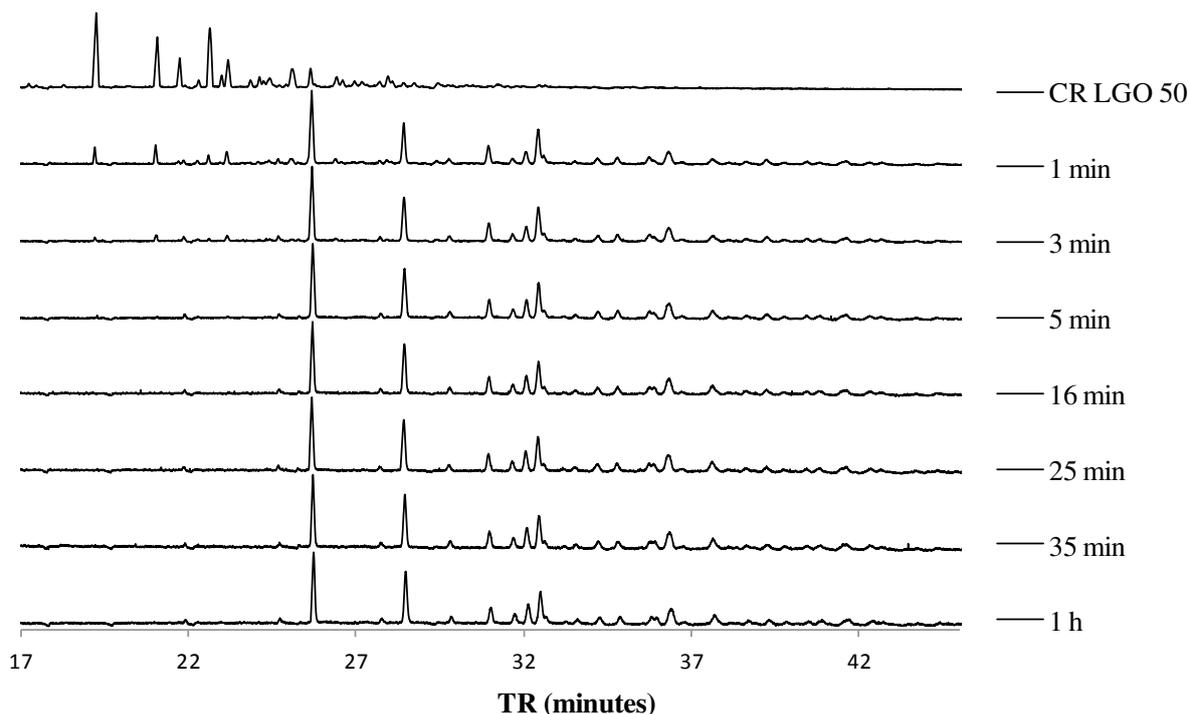
Les figures V.7, 8 et 9 montrent les chromatogrammes SCD obtenus aux temps 1, 3, 5, 16, 25, 35, 60 minutes durant les tests réalisés sur les catalyseurs imprégnés 6, 14 et 25W/SBA. Dans le cas du catalyseur 6W/SBA, on remarque avec le temps une diminution progressive des intensités des pics des sulfures pendant toute la première heure de test. Les espèces sulfures résiduelles, présentes en faible quantité après une heure de test, ne s'oxydent pas même pour une durée de test plus importante comme montré dans l'étude précédente (test d'une durée de 3 heures).



**Figure V. 7- Chromatogrammes SCD obtenus pendant la première heure d'ODS de la CR LGO 50 sur le catalyseur 6W/SBA**



**Figure V. 8- Chromatogrammes SCD obtenus pendant la première heure d'ODS de la CR LGO 50 sur le catalyseur 14W/SBA**



**Figure V. 9- Chromatogrammes SCD obtenus pendant la première heure d'ODS de la CR LGO 50 sur le catalyseur 25W/SBA**

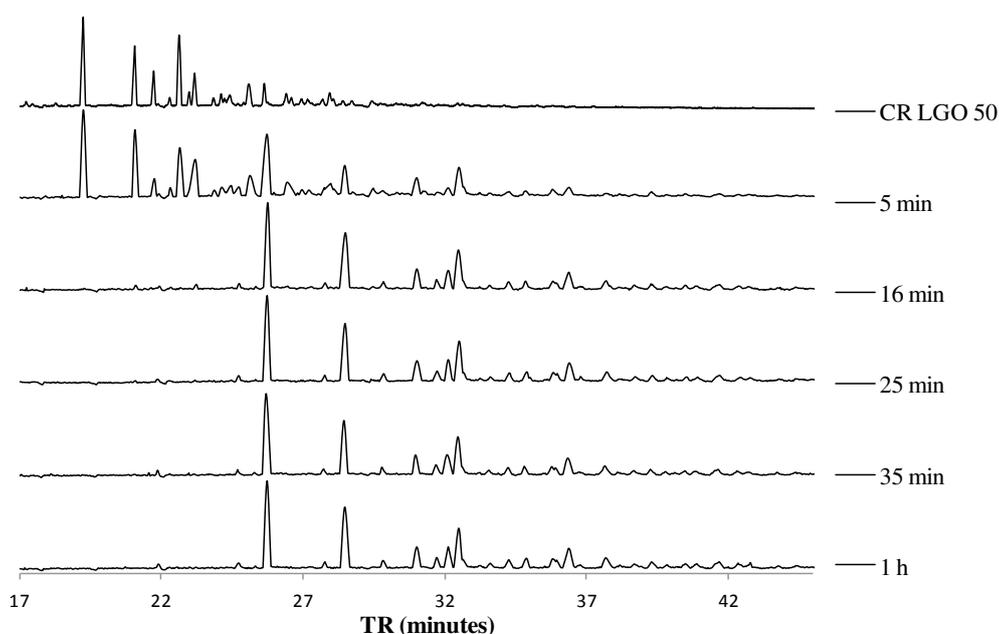
Concernant les deux teneurs imprégnées à 14 et 25% de tungstène, les évolutions des chromatogrammes SCD en fonction du temps sont très similaires avec la disparition quasi-totale des pics des sulfures au bout de 3 minutes. Les systèmes n'évoluent plus à partir de 5 min où la conversion est totale.

Cette étude montre que les catalyseurs 14W/SBA et 25W/SBA présentent les mêmes performances catalytiques sur un gazole LGO 50 ppm, et sont plus performants que le solide 6W/SBA. Ce catalyseur 6W/SBA avait été trouvé moins performant dans la conversion du DBT à 1500 ppm alors que les deux catalyseurs 14W/SBA et 25W/SBA avaient aussi présenté des comportements similaires. La différence d'activité entre les catalyseurs imprégnés s'observe pour de fortes teneurs en soufre dans les charges simples et dès les faibles teneurs pour les charges réelles.

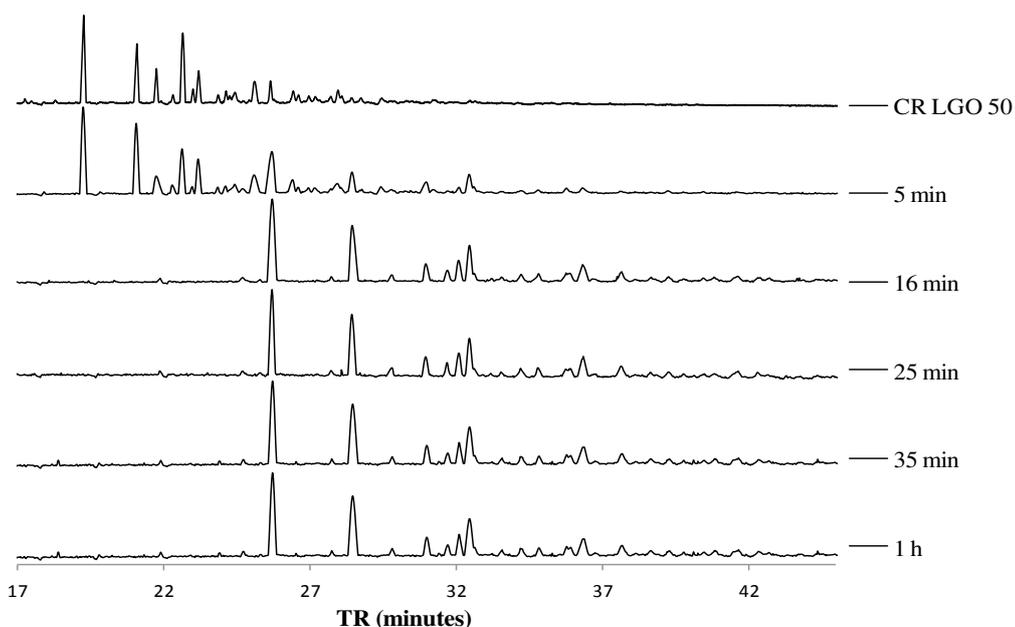
- **Catalyseurs incorporés à base de SBA-15**

Pour les catalyseurs incorporés 5WSBA, 10WSBA et 19WSBA, les chromatogrammes sont présentés sur les figures V.10, 11, et 12. Par observation globale des chromatogrammes, on voit que les catalyseurs incorporés présentent qualitativement le même comportement

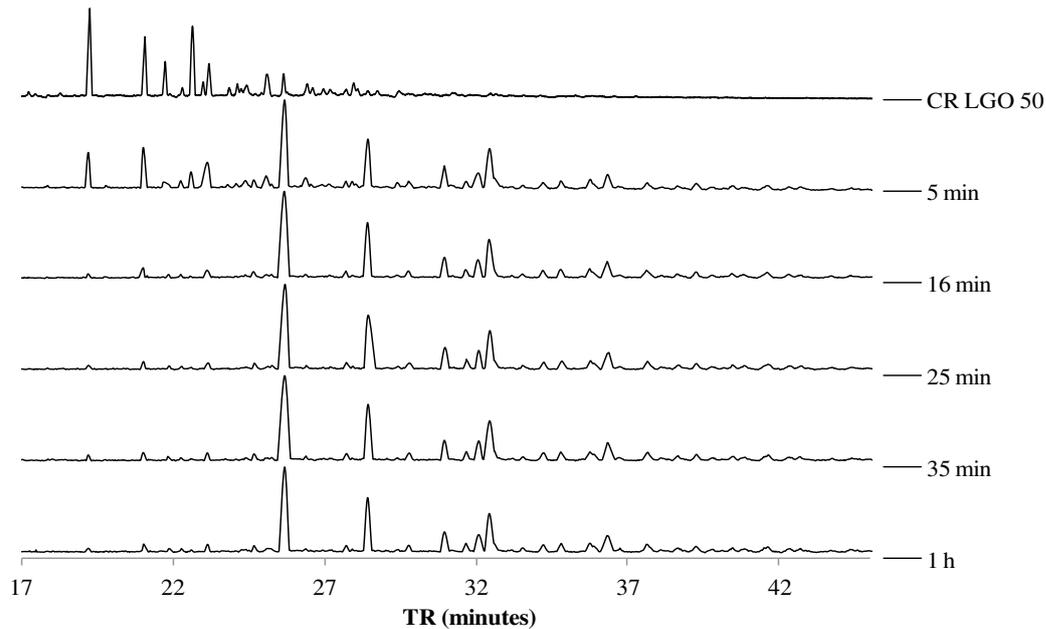
indépendamment de la teneur en tungstène. On remarque toutefois que pour les trois teneurs, l'élimination (quasi) totale des sulfures n'est observée qu'après 16 minutes, donc plus tardivement que pour les catalyseurs imprégnés. Les catalyseurs imprégnés étaient apparus plus efficaces que leurs homologues incorporés lors de l'étude de charge modèle simple à 500 ppmS après un et deux ajouts de 500 ppm de soufre.



**Figure V. 10- Chromatogrammes SCD obtenus pendant la première heure d'ODS de la CR LGO 50 sur le catalyseur 5WSBA**



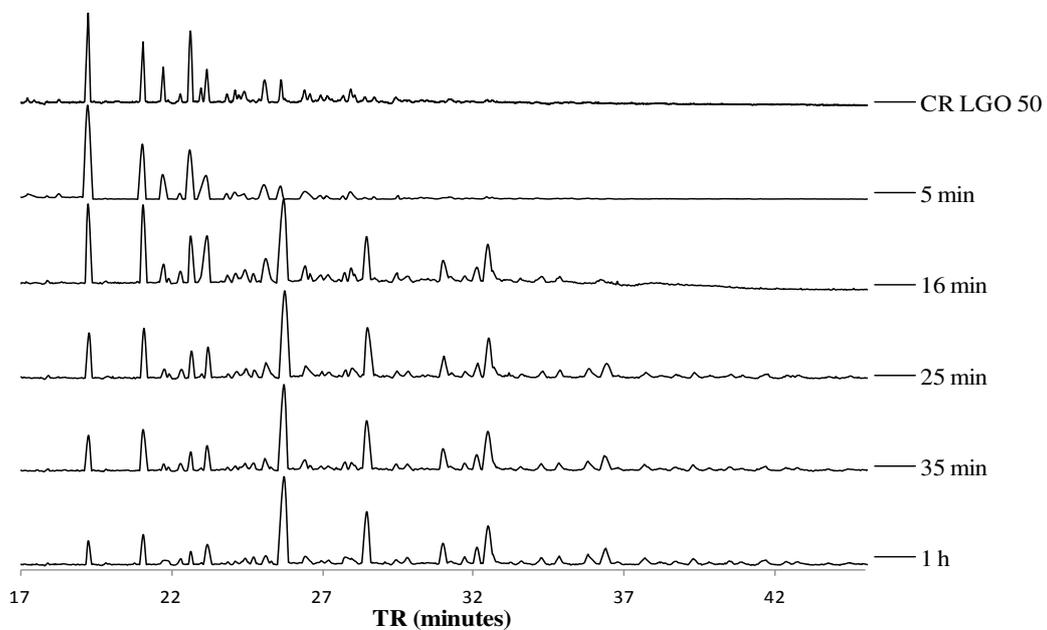
**Figure V. 11- Chromatogrammes SCD obtenus pendant la première heure d'ODS de la CR LGO 50 sur le catalyseur 10WSBA**



**Figure V. 12- Chromatogrammes SCD obtenus pendant la première heure d’ODS de la CR LGO 50 sur le catalyseur 19WSBA**

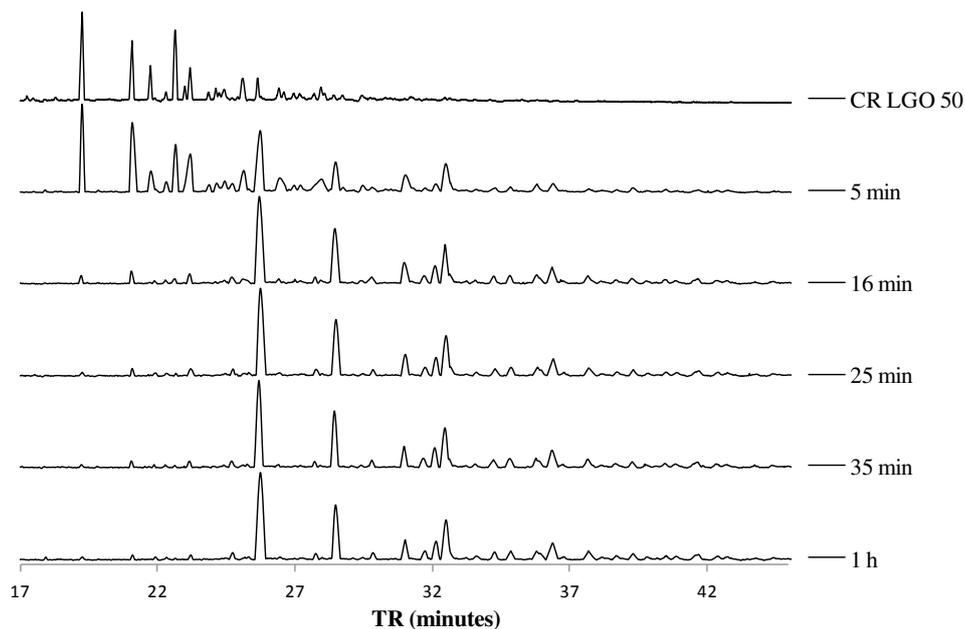
- **Catalyseurs imprégnés et incorporé à base de KIT-6**

Les catalyseurs à base de KIT-6 ont été testés à deux teneurs 8 et 14% pour les imprégnés et à 4% pour le catalyseur incorporé (figure V.13, 14, et 15, respectivement).

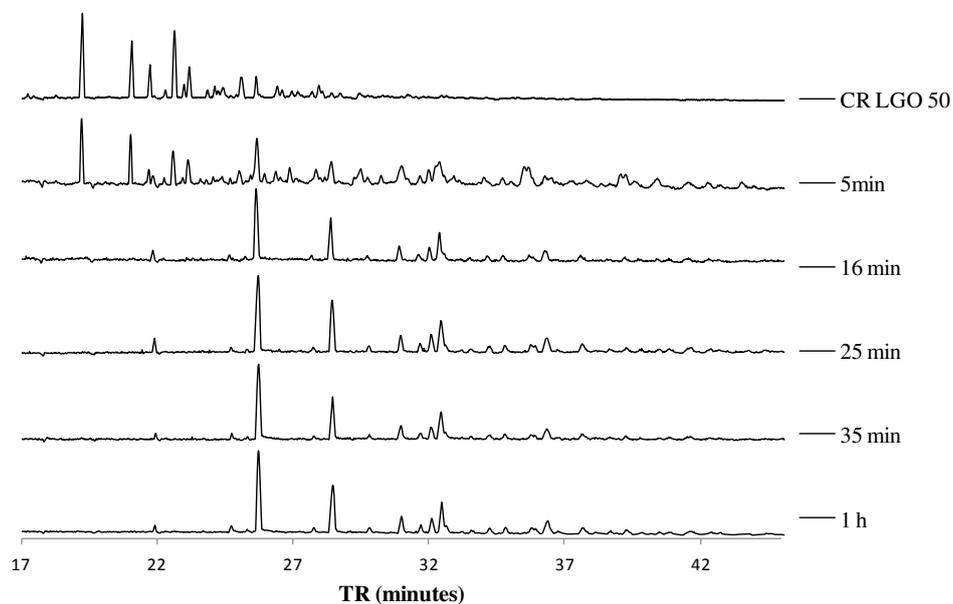


**Figure V. 13- Chromatogrammes SCD obtenus pendant la première heure d’ODS de la CR LGO 50 sur le catalyseur 8W/KIT**

Pour le 8W/KIT, des espèces sulfures sont toujours présentes même après une heure de test. A plus forte teneur, le catalyseur imprégné montre une conversion quasi-totale à 16 min tout comme le catalyseur incorporé.



**Figure V. 14- Chromatogrammes SCD obtenus pendant la première heure d’ODS de la CR LGO 50 sur le catalyseur 14W/KIT**



**Figure V. 15- Chromatogrammes SCD obtenus pendant la première heure d’ODS de la CR LGO 50 sur le catalyseur 4WKIT**

Le catalyseur incorporé à 4% apparait donc plus actif que le catalyseur imprégné à faible teneur (8%), ce qui avait déjà été observé lors de l'oxydation des charges modèles simples à 500 ppm, même après deux ajouts.

### V.3.1.2- Evolution des teneurs en sulfures dans le milieu réactionnel

Pour chaque catalyseur, les teneurs en molécules sulfures les plus abondantes dans le gazole LGO ont été suivies en fonction du temps. En accord avec le chapitre III, six molécules sulfures le 4,6-DMDBT, le 4E6MDBT, le C3-DBT-1, le C3-DBT-2, le 4,6-DEDBT et le C4+DBT ont été sélectionnées (figure V.16). L'oxydation étant généralement rapide, l'analyse est effectuée sur les 10 premières minutes de réaction.

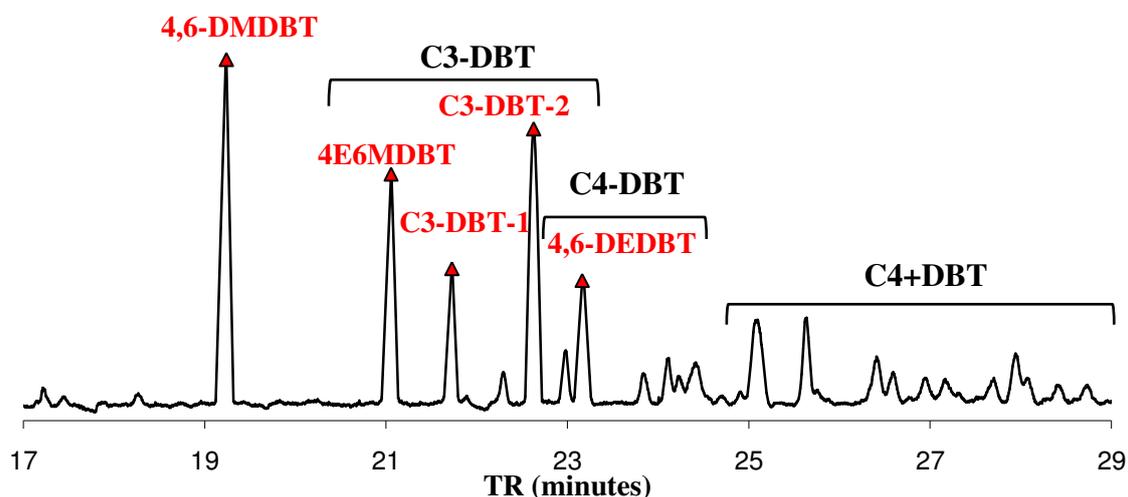
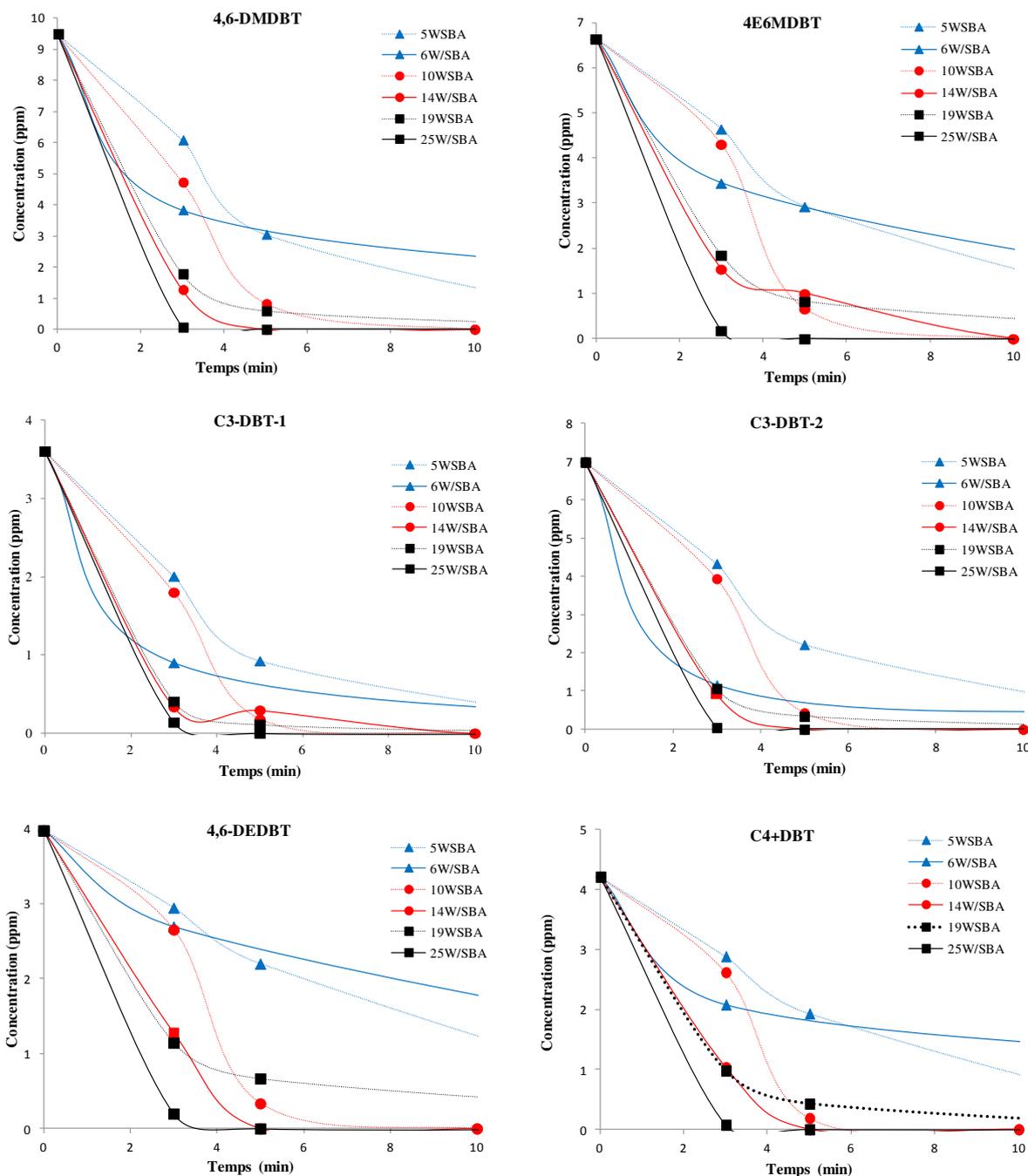


Figure V. 16- Chromatogramme SCD du gazole 50 ppm et identification des 6 molécules sulfures choisies

- **Catalyseurs imprégnés et incorporés à base de SBA-15**

La figure V.17 montre pour chaque molécule sulfure sélectionnée, l'évolution de sa teneur dans le milieu réactionnel en fonction du catalyseur utilisé.



**Figure V. 17- Evolutions des teneurs de 6 espèces sulfures sélectionnées lors de l'ODS de la CR LGO 50 sur les catalyseurs à base de SBA imprégnés et incorporés**

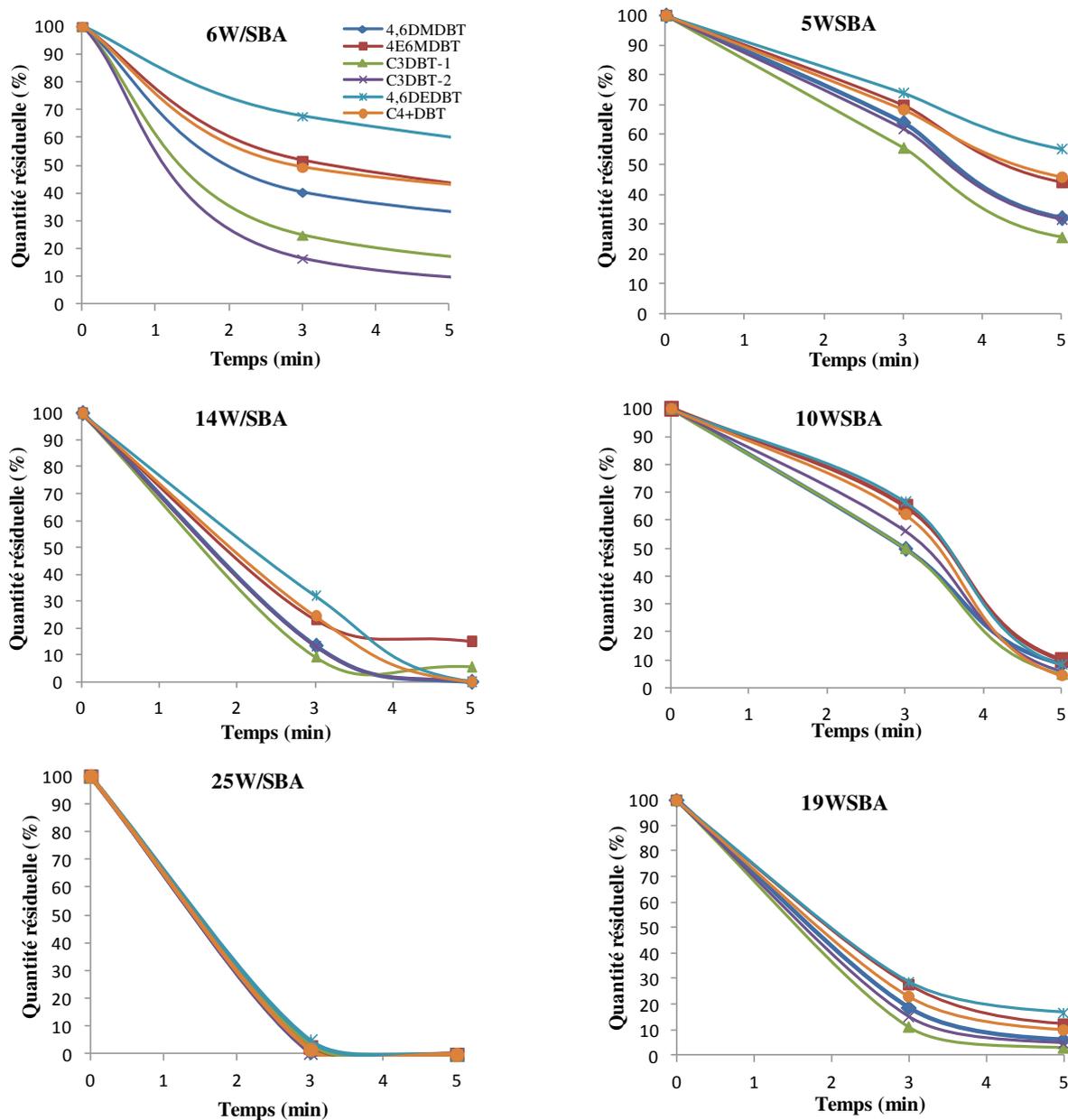
Parmi l'ensemble des catalyseurs testés, les plus performants en ODS des six molécules de la famille des DBT substitués apparaissent être les catalyseurs supportés à 14% et 25% en W ainsi que le catalyseur incorporé à 19%. En effet, ils permettent une conversion importante des molécules à 3 min de réaction. Une teneur importante en phase active semble donc favorable.

Pour ces catalyseurs, il n'apparaît pas clairement de différence de réactivité entre les molécules, on observe en effet que les catalyseurs convertissent de manière similaire l'ensemble des molécules étudiées. Il ne semble donc pas y avoir d'influence nette de l'encombrement stérique des substituants comme on le note en HDS. L'étude d'Ishihara et al. [1] concernant l'oxydésulfuration d'un gazole LGO à 39 ppm en soufre sur un catalyseur  $16\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  avait également montré que le 4,6-DMDBT et le C3-DBT avaient des taux de conversions très proches, 78 et 72% respectivement alors que le DBT était apparu plus réactif avec une conversion de 87%. En comparant les comportements des catalyseurs imprégnés à ceux des catalyseurs incorporés avant 5 min de réaction, on remarque que pour les trois teneurs en  $\text{WO}_3$  le catalyseur imprégné est toujours légèrement plus actif que son homologue incorporé. Après 5 min, les écarts s'amenuisent, la tendance s'inversant pour les molécules 4,6-DMDBT, 4E6MDBT, 4,6-DEDBT et C4+DBT. La cinétique plus lente observée avant 5 min dans le cas des catalyseurs incorporés pourrait s'expliquer par une accessibilité plus difficile des molécules en raison du mode de préparation. Jusqu'à maintenant, une étude qui porte sur une comparaison entre les performances des catalyseurs imprégnés et incorporés sur des charges réelles et un suivi des teneurs des différentes espèces soufrées présentes dans la charge, n'avait jamais été réalisée ce qui empêche de pouvoir comparer nos observations avec la littérature.

Afin de pouvoir comparer plus finement la réactivité des molécules soufrées sur un même catalyseur, nous avons reporté l'évolution de la quantité résiduelle (exprimée en %) de chacune des six molécules sulfures sélectionnées durant les cinq premières minutes de réaction, ceci pour les six catalyseurs comme le montre la figure V.18. Le catalyseur 25W/SBA qui est le plus performant oxyde simultanément les six molécules soufrées en 3 minutes. Lorsque le catalyseur apparaît un peu moins performant, les différentes molécules sulfures ne s'oxydent plus tout à fait en même temps, les différences n'étant fortement marquées à 5 minutes que pour les catalyseurs les moins performants, à savoir le 6W/SBA et le 5WSBA. Avec ces catalyseurs, les alkyl-DBT encombrés comme le 4,6-DEDBT qui possèdent des groupements alkyles autour de l'atome de soufre et le C4+DBT semblent moins réactifs à l'oxydation que les C3-DBT. Cette différence de réactivité entre les 2 types de molécules reste vraie mais dans une moindre mesure pour les trois autres catalyseurs (14W/SBA, 10WSBA et 19WSBA) aux performances intermédiaires.

Alors que l'analyse globale des chromatogrammes ne permettait pas de différencier finement les performances des catalyseurs, cette étude de la réactivité montre clairement l'efficacité du

catalyseur 25W/SBA, à noter aussi des performances quasi-similaires pour le catalyseur 14W/SBA et 19WSBA qui après 3 minutes convertissent la grande majorité des molécules sulfures.

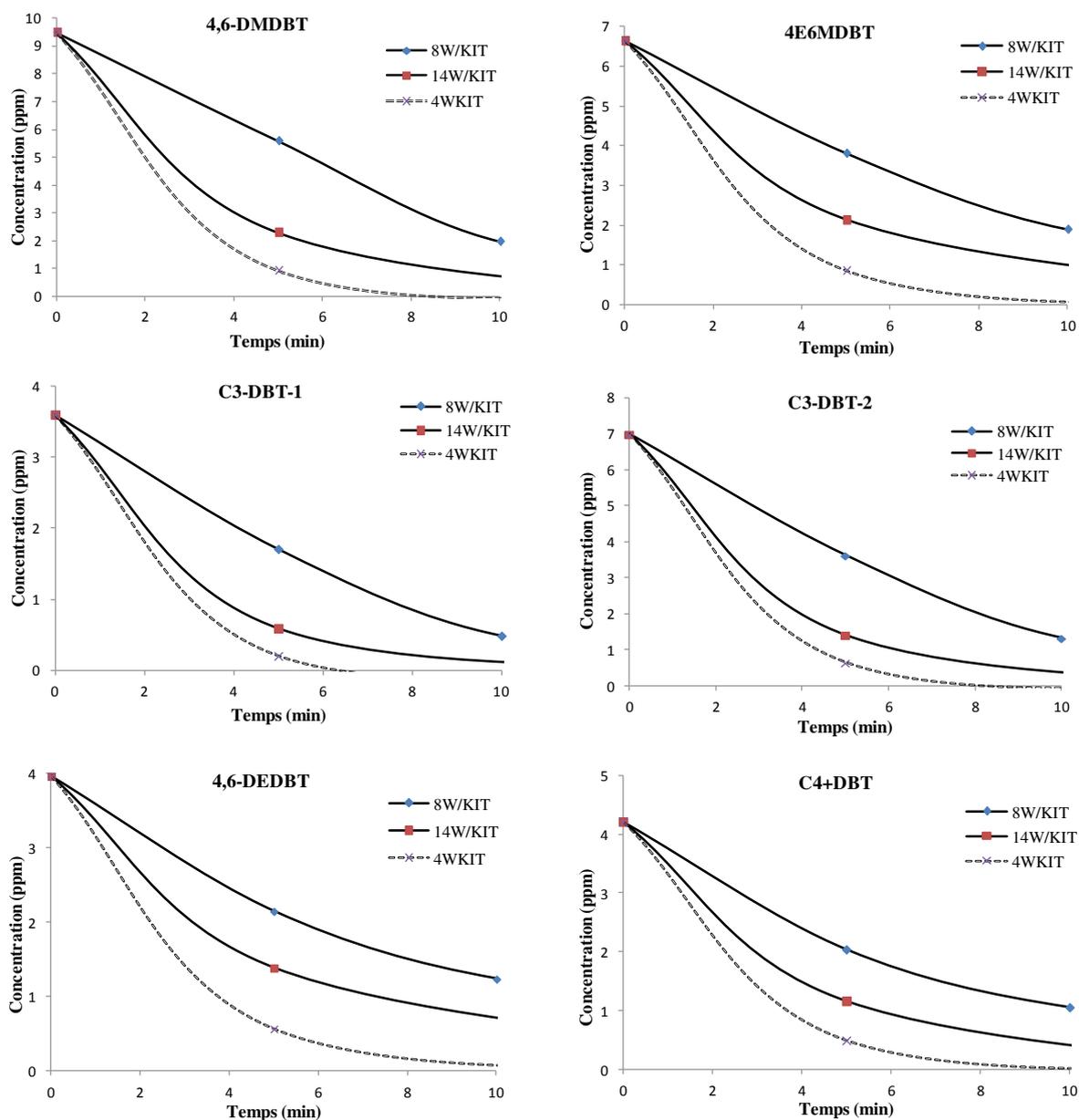


**Figure V. 18- Comparaison de l'évolution des pourcentages de teneurs résiduelles des 6 espèces sulfures sélectionnées lors de l'ODS de la CR LGO 50 sur les catalyseurs à base de SBA imprégnés et incorporés**

- **Catalyseurs imprégnés et incorporé à base de KIT-6**

Quelle que soit la molécule étudiée parmi les 6 sélectionnées, le catalyseur le plus performant est toujours le 4WKIT, puis le 14W/KIT et enfin le 8W/KIT (figure V.19). A nouveau parmi

les catalyseurs imprégnés, le plus chargé se révèle être le plus actif. Contrairement aux catalyseurs incorporés à base de SBA-15, l'incorporé 4WKIT est très performant dès le début de la réaction, la préparation « one-pot » spécifique à ce catalyseur ne semblant pas affecter l'accessibilité des molécules. Néanmoins, ce meilleur catalyseur de la famille KIT-6 reste plus lent à convertir les sulfures que le 25W/SBA, le meilleur catalyseur de la famille SBA, avant 5 min de réaction.

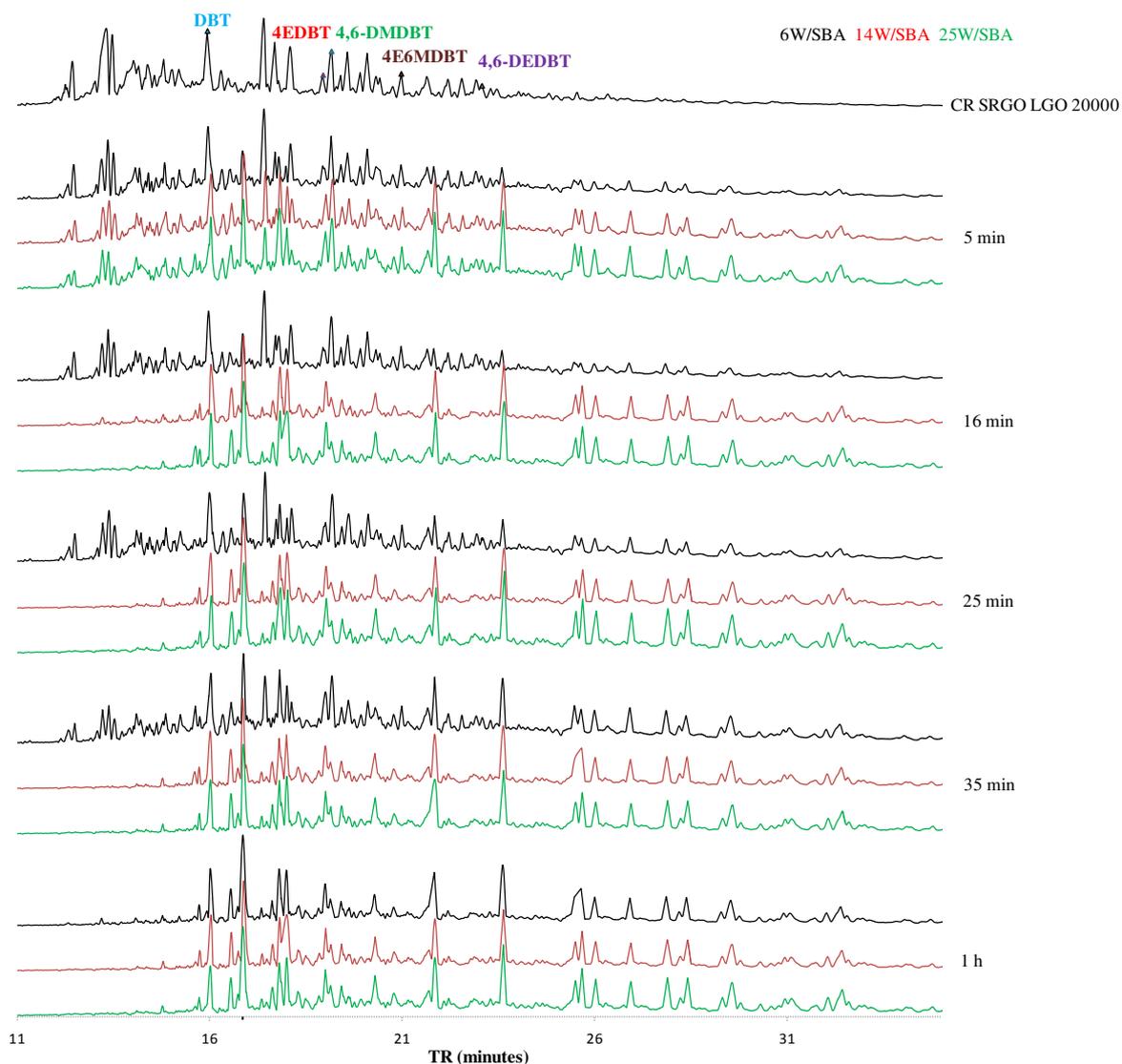


**Figure V. 19- Evolutions des teneurs de 6 espèces sulfures sélectionnées lors de l'ODS de la CR LGO 50 sur les catalyseurs à base de KIT-6 imprégnés et incorporés**

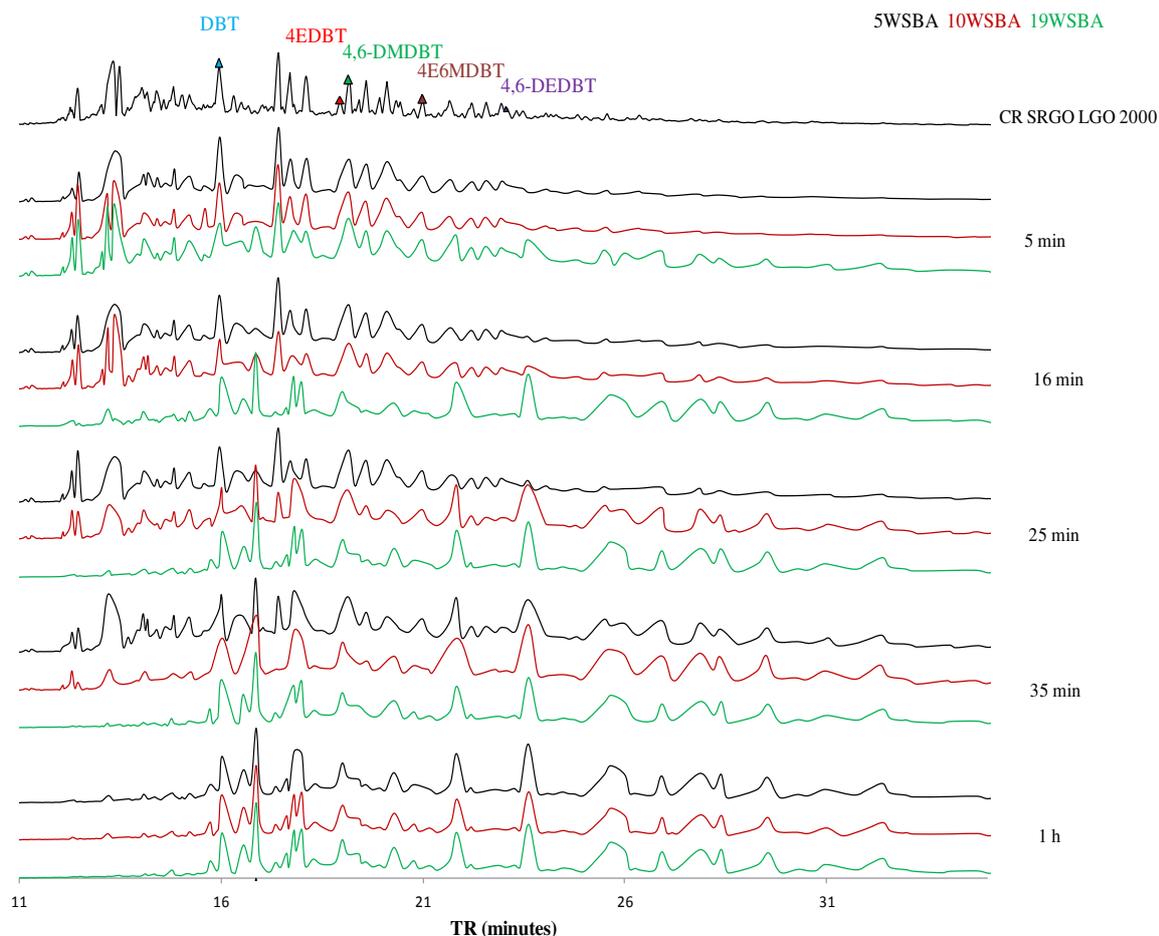
## V.3.2- Performance sur une CR 2000

### V.3.2.1- Catalyseurs imprégnés et incorporés à base de SBA-15

L'étude comparative des chromatogrammes SCD issus des cinétiques effectuées sur les catalyseurs imprégnés et incorporés à 6, 14 et 25% est présentée sur les figures V.20 et V.21 mettant en évidence les différences de comportement des catalyseurs en ODS de cette charge complexe.



**Figure V. 20- Chromatogrammes SCD obtenus pendant la première heure d'ODS de la CR SRGO LGO 2000 sur les catalyseurs 6W/SBA, 14W/SBA et 25W/SBA**



**Figure V. 21- Chromatogrammes SCD obtenus pendant la première heure d’ODS de la CR SRGO LGO 2000 sur les catalyseurs 5WSBA, 10WSBA et 19WSBA**

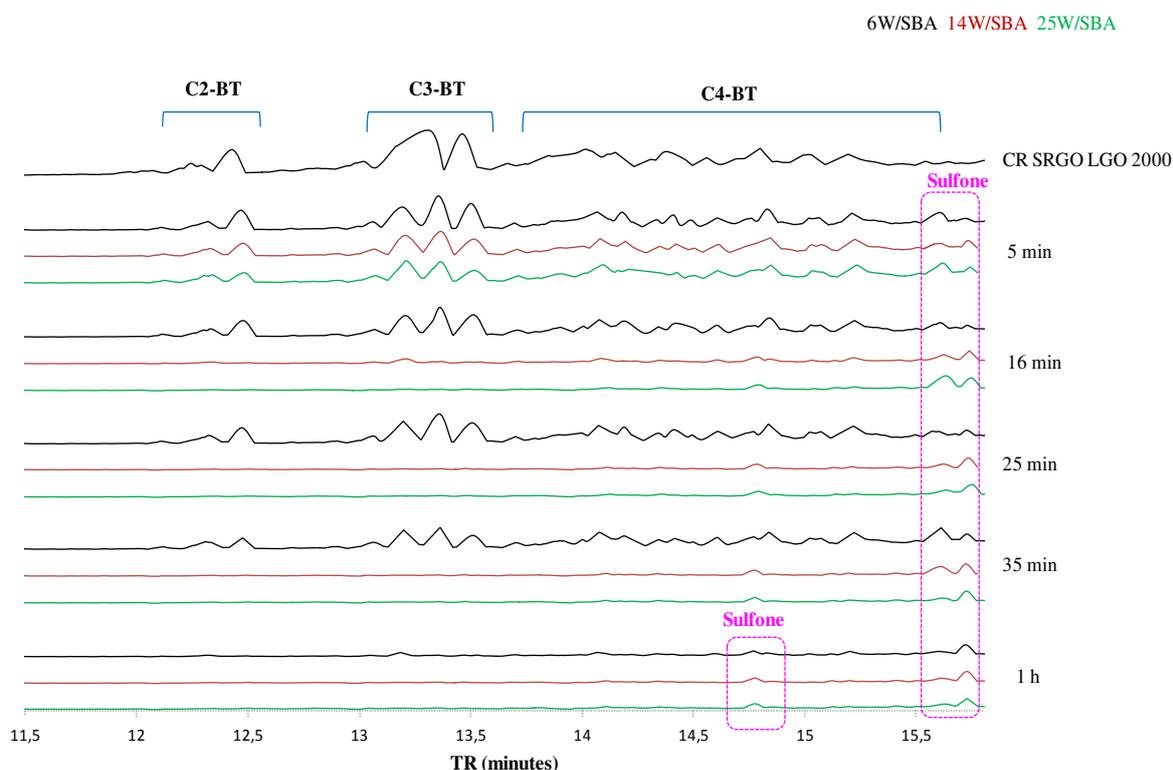
En raison de la complexité du chromatogramme, un premier examen global s’intéresse à la zone de temps supérieurs à 24 min pour laquelle seules des espèces sulfones sont présentes et à la zone de temps inférieurs à 15 min pour laquelle on trouve les benzothiophènes et aucune sulfone. En effet, dans la zone de temps intermédiaire, la présence simultanée des pics correspondants aux sulfures et aux sulfones formés est observée.

Sur la base de l’observation de ces deux zones, les chromatogrammes se référant au catalyseur 6W/SBA montrent, dès 5 min, l’apparition de pics de sulfones d’intensité faible, intensité qui semble augmenter jusqu’à 35 min de réaction. Les pics de la famille des BT ne disparaissent totalement qu’au bout d’une heure. Pour les catalyseurs 14W/SBA et 25W/SBA, les chromatogrammes sont similaires à tout temps de réaction et montrent l’apparition importante de sulfones dès 5 min et la disparition quasi-totale des BT après 16 min. L’oxydation est donc beaucoup plus lente sur le 6W/SBA. Pour les catalyseurs incorporés, on note une

augmentation des performances avec la teneur, le plus chargé permettant d'atteindre celles des catalyseurs imprégnés à forte teneur.

Les figures V.22 et V.23 présentent les agrandissements des chromatogrammes précédents obtenus avec les catalyseurs imprégnés à base de SBA-15 dans les zones de temps de rétention inférieurs à 15 minutes et entre 15 et 24 min respectivement, afin d'avoir une vue détaillée de l'évolution des espèces sulfurées.

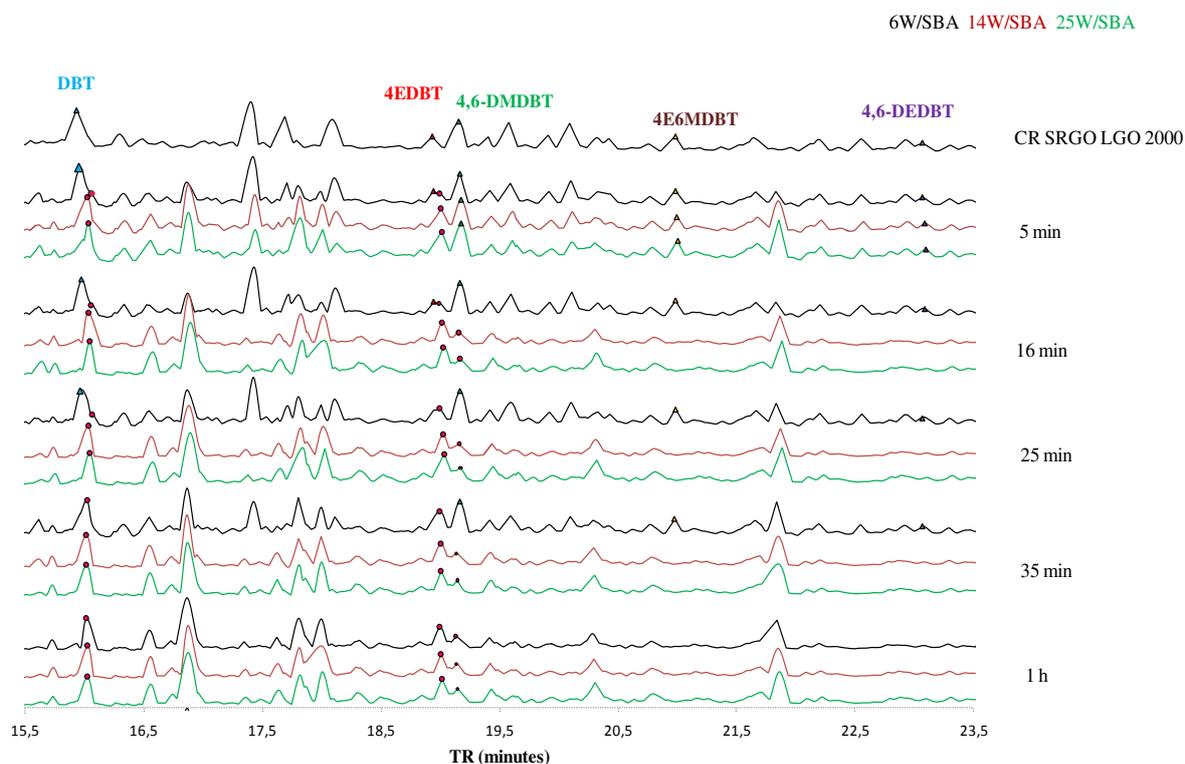
Sur la figure V.22, les C2-BT, les C3-BT et les C4-BT disparaissent avant 16 minutes pour les catalyseurs 14W/SBA et 25W/SBA et avant 1 heure pour le solide 6W/SBA. Comme le montre la figure, les intensités des pics liés à trois différentes familles d'alkyl-BT semblent diminuer en parallèle, laissant penser que tous les composés de type BT présentent une réactivité similaire et peuvent donc être regroupés en une famille.



**Figure V. 22- Zone des BT sur les chromatogrammes SCD obtenus pendant la première heure d'ODS de la CR SRGO LGO 2000 sur les catalyseurs 6W/SBA, 14W/SBA et 25W/SBA**

Dans la zone de temps de rétention entre 15 et 24 minutes mêlant sulfures et sulfones, le travail effectué au chapitre III nous permet de repérer différents sulfures de type DBT et alkyl-DBT. Ainsi, sur la figure V.23, les chromatogrammes se référant au catalyseur 6W/SBA montrent le pic du DBT à un temps de rétention de 16 min avec lequel après 5 minutes de

réaction, un autre pic dû à une sulfone vient interférer, rendant impossible toute mesure quantitative du DBT qui disparaît totalement après 35 minutes. Pour le 14W/SBA et le 25W/SBA, ce même pic de DBT diminue largement après 5 minutes de réaction pour ne laisser après 16 minutes de réaction que le pic associé à la sulfone. Un phénomène similaire est observé pour le 4EDBT dont le pic caractéristique à 19 minutes est également très proche de celui d'une sulfone. Le 4,6-DEDBT présente un pic initialement de faible intensité, il disparaît après 35 minutes pour le 6W/SBA et 5 minutes pour le 14W/SBA et le 25W/SBA. Ce pic est trop proche d'un autre pic de sulfure pour envisager une possible quantification. Enfin, les chromatogrammes montrent clairement que le pic associé au 4,6-DMDBT au temps de rétention 19,2 minutes, disparaît après 35 minutes pour le 6W/SBA et après 5 minutes pour le 14W/SBA et 25W/SBA, en étant remplacé par le pic d'une sulfone sortant quasiment au même temps de rétention.



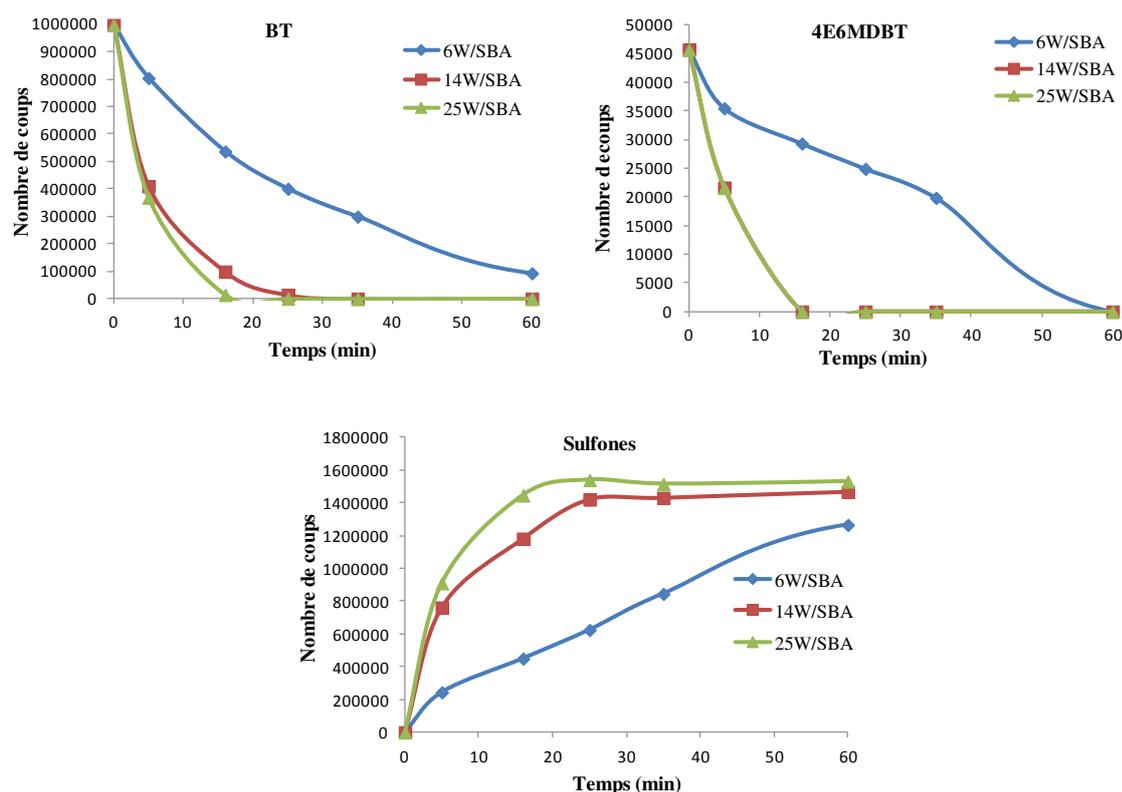
**Figure V. 23- Zone des alkyl-BT sur les chromatogrammes SCD obtenus pendant la première heure d'ODS de la CR SRGO LGO 2000 sur les catalyseurs 6W/SBA, 14W/SBA et 25W/SBA**

Comme nous l'avons expliqué au chapitre III, parmi toutes les molécules sulfures identifiées pour le gazole à 2000 ppm, seul le 4E6MDBT est caractérisé par un pic isolé (au temps de rétention égal à 21 minutes) sans recouvrement avec d'autres pics de sulfures ou de sulfones,

son intégration est alors possible et permet une quantification de ce sulfure en fonction du temps. Globalement, par observation des chromatogrammes, ce sulfure se comporte comme tous les autres avec une disparition du pic associé après 5 minutes pour le 14W/SBA et le 25W/SBA et après 35 minutes pour le 6W/SBA.

Le suivi de l'évolution du milieu réactionnel lors de la première heure a également été effectué en quantifiant au cours du temps l'espèce sulfure individuelle 4E6MDBT et les familles correspondant aux benzothiophènes (temps de rétention inférieur à 15 minutes) et aux sulfones des alkyl-DBT apparaissant dans la zone de temps supérieurs à 24 minutes. Les résultats de quantification sont issus d'une intégration vallée à vallée.

Les évolutions de la famille des BT, du sulfure 4E6MDBT et des sulfones sont présentées pour les trois catalyseurs imprégnés (figure V.24) et incorporés (figure V.25).



**Figure V. 24- Evolution des teneurs des BT, du 4E6MDBT et des sulfones pendant la 1<sup>e</sup> heure de l'ODS de la CR SRGO LGO 2000 pour les catalyseurs SBA-15 imprégnés**

On voit d'après ces courbes que les catalyseurs 14W/SBA et 25W/SBA présentent des performances très proches, légèrement en faveur du solide le plus chargé alors que le

6W/SBA présente une diminution plus lente des BT, et du 4E6MDBT. De plus, on voit que l'apparition des sulfones des alkyl-DBT est beaucoup plus lente pour le 6W/SBA que pour les solides 14W/SBA et 25W/SBA.

Sur le catalyseur 25W/SBA le plus performant, cette quantification met en évidence que les benzothiophènes disparaissent en même temps qu'apparaissent les sulfones, liées à priori aux molécules plus faciles à oxyder. De même sur le catalyseur le moins performant de cette série, le 6W/SBA, la disparition des BT suit l'apparition des sulfones, montrant en particulier que les BT n'apparaissent pas dans cette charge complexe et avec ce type de catalyseur comme des molécules moins réactives à l'oxydation. La similitude de l'évolution des BT et de la molécule 4E6MDBT pour le catalyseur 14W/SBA étaye encore cette hypothèse.

L'efficacité des catalyseurs incorporés (figure V.25) croit avec la teneur en W et le 19WSBA permet de retrouver un comportement proche des catalyseurs imprégnés les plus chargés. Il semble à nouveau que la disparition des BT soit concomitante à l'apparition des sulfones. De plus, sur le catalyseur le moins efficace, le 5WSBA, la disparition du 4E6MDBT semble même retardée par rapport à celle des BT.

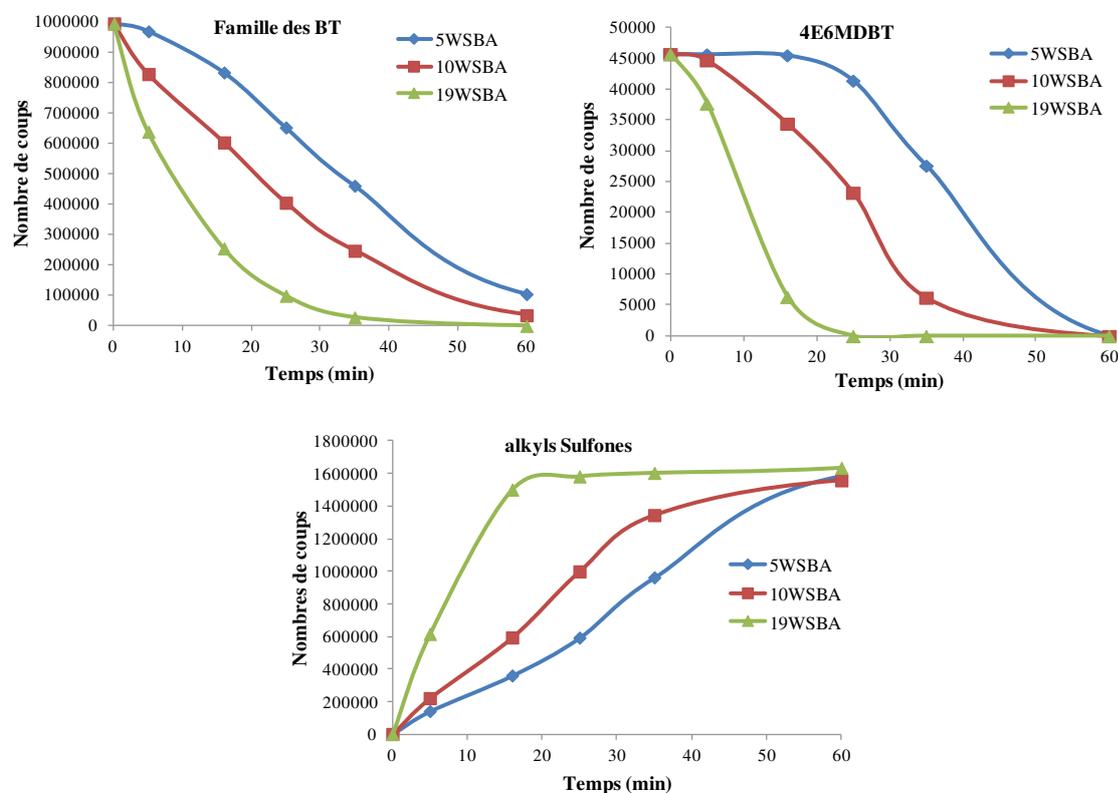


Figure V. 25- Evolution des teneurs des BT, du 4E6MDBT et des sulfones pendant la 1<sup>ère</sup> heure de l'ODS de la CR SRGO LGO 2000 pour les catalyseurs SBA-15 incorporés

Les quantifications permettant de suivre finement l'évolution des BT, du 4E6MDBT et des alkyl-sulfones permettent d'identifier sans ambiguïté les catalyseurs les plus réactifs et de les classer suivant des performances décroissantes :

25/WSBA>14W/SBA=19WSBA>10WSBA>5WSBA=6W/SBA

Les solides les plus performants étant les plus chargés quelle que soit la méthode de préparation.

Ces résultats ne mettent pas en évidence dans ce gazole à 2000 ppmS une différence de réactivité selon la nature des molécules. Nous avons vu au chapitre III que l'intégration pour un gazole 2000 ppmS est délicate en raison d'un fond continu dû aux nombreuses espèces sulfures présentes. Un second essai d'intégration a donc été effectué en prenant en compte ce fond continu (intégration appelée fond à fond) lors de l'intégration de la famille des BT et du 4E6MDBT. Nous n'avons alors pas vu de différence significative de l'évolution des espèces sulfures en fonction du choix de la méthode d'intégration.

A partir de la quantification, des différences de réactivité semblent se dégager suivant les catalyseurs utilisés à base de SBA. Afin de mettre en évidence ces éventuelles disparités, nous avons reporté l'évolution de la quantité résiduelle des BT (exprimée en %) avec la quantité (exprimée en %) de sulfones apparaissant (qui reflètent la disparition des alkyl-DBT) ceci pour les six catalyseurs durant les 60 minutes de réaction.

Les figures V.26, et V.27 montrent les évolutions des BT et des sulfones pour les catalyseurs SBA imprégnés et SBA incorporés.

Sur ces graphes, figure également une ligne horizontale permettant de visualiser au bout de combien de temps 50% de BT ont disparu et 50 % de la totalité des sulfones présentes dans le milieu réactionnel est apparu.

Pour tous les catalyseurs excepté le 6W/SBA, nous voyons qu'il faut le même temps aux BT pour disparaître qu'aux sulfones pour apparaître soulignant qu'il n'y a pas de différence de réactivité entre deux groupes distincts de sulfure, celui des BT et celui des alkyl-DBT dont sont issus le groupe de sulfones sélectionnées. Pour le catalyseur le moins performant de cette série, le 6W/SBA, la disparition de BT apparaît plus rapide que l'apparition des sulfones montrant pour ce catalyseur nettement moins actif, il existe clairement une différence de

réactivité suivant les groupes de molécules et que les BT n'apparaissent pas les molécules les moins réactives dans cette charge gazole à haute teneur en soufre.

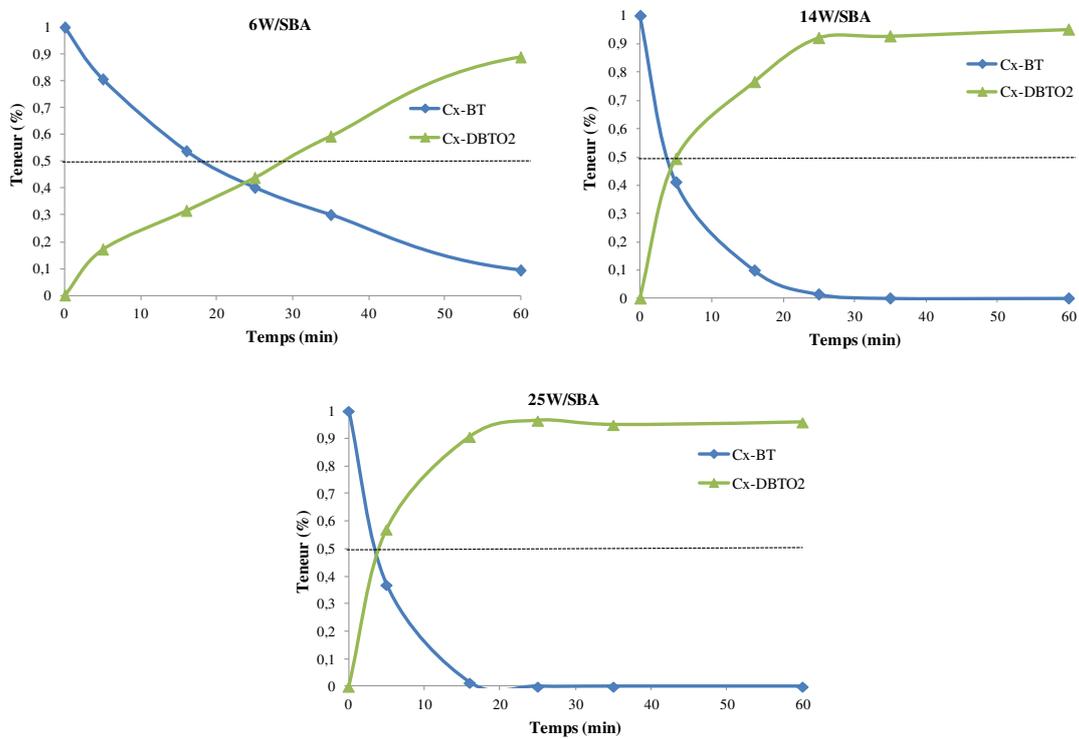


Figure V. 26- Evolutions des teneurs des BT et des sulfones pendant la 1<sup>e</sup> heure de l'ODS de la CR SRGO LGO 2000 pour les catalyseurs SBA imprégnés

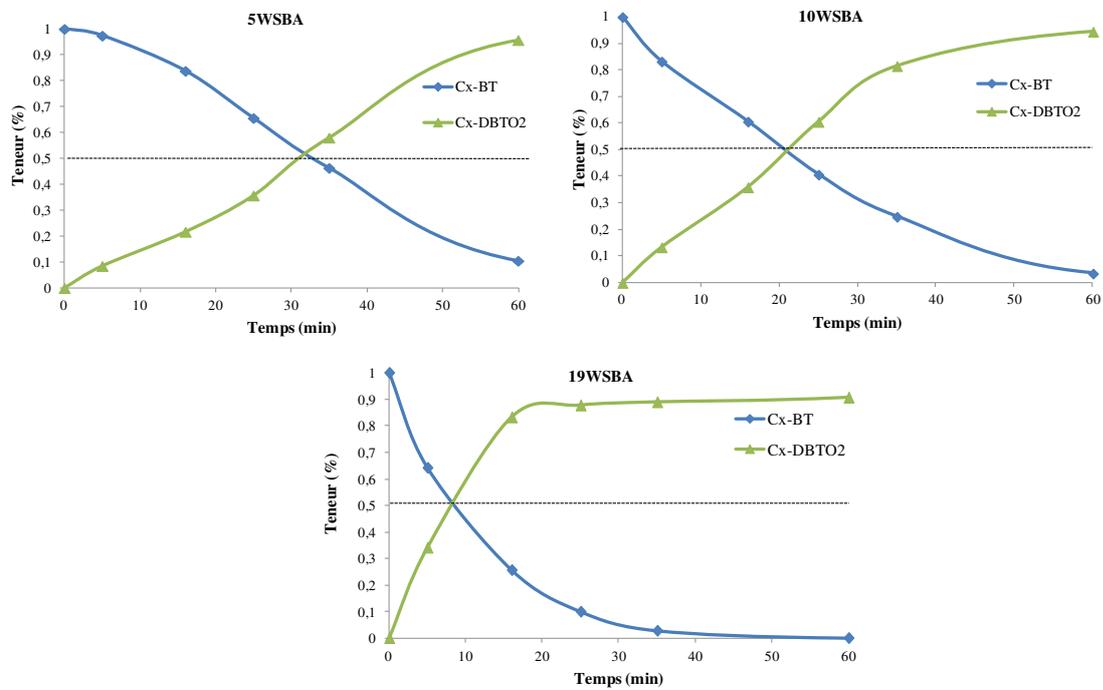


Figure V. 27- Evolutions des teneurs des BT et des sulfones pendant la 1<sup>e</sup> heure de l'ODS de la CR SRGO LGO 2000 pour les catalyseurs SBA incorporés

Néanmoins, concernant l'apparition de sulfone, la quantification ne concerne que le milieu réactionnel et ne prend donc pas en compte la formation des sulfones adsorbées sur le support.

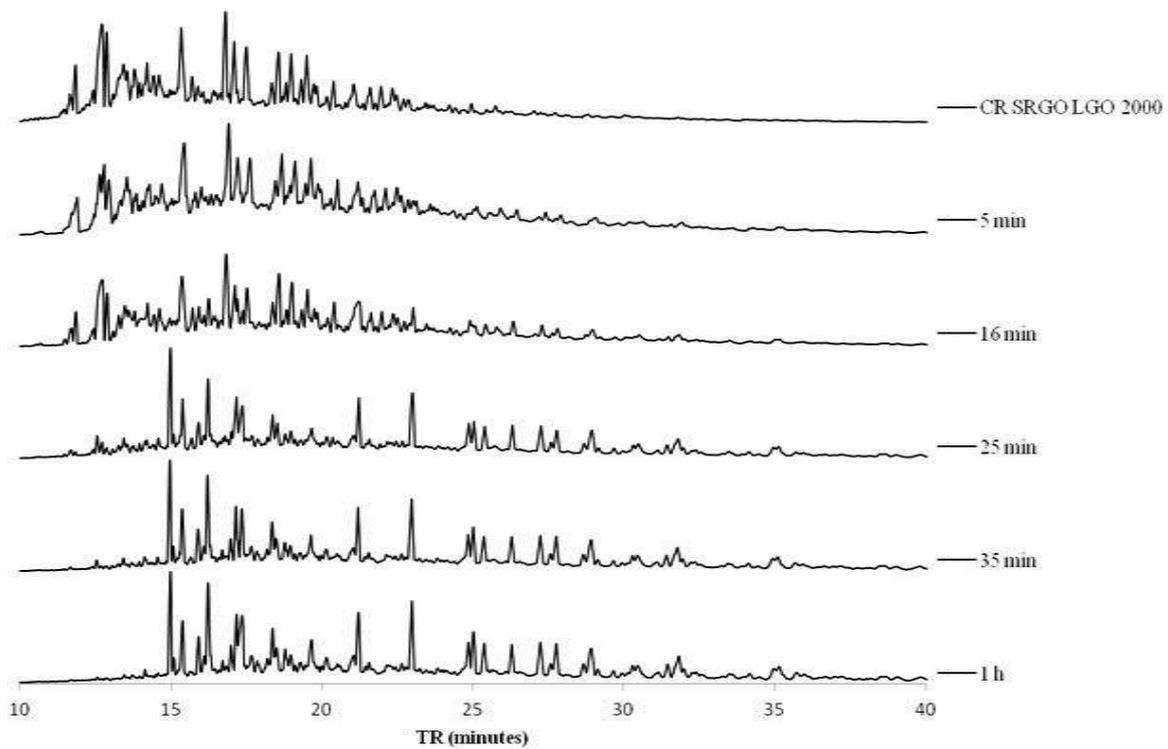
Nous avons donc calculé les quantités de sulfones adsorbées sur un catalyseur imprégné le 14W/SBA et un catalyseur incorporé le 19WSBA après une heure de test. Ces quantités de sulfones adsorbées sont exprimées comme des pourcentages de rétention et sont de 19 % pour le catalyseur imprégné et 16% pour le catalyseur incorporé. Ces pourcentages sont donc bien plus faibles que ceux observés dans le gazole LGO 50 ppmS (entre 46 et 70%) tout en correspondant à des quantités de sulfones élevées, supérieures à 320 ppmS. Cette évolution des quantités de sulfones retenues à la surface des catalyseurs confirme que cette « adsorption » de sulfones est en lien avec leur solubilité dans le milieu réactionnel et correspond à une précipitation à la surface des catalyseurs comme nous l'avions évoqué lors de l'étude des charges modèles.

Au bout d'une heure, les pourcentages de rétention étant inférieurs à 20 %, l'analyse du milieu réactionnel concerne donc la grande majorité (supérieure à 80 %) des sulfones produites et peut donc être considérée comme représentative de la majorité des sulfones formées. De plus, on peut raisonnablement considérer que le pourcentage de rétention des sulfones, avant une heure de réaction soit au plus égal à 20%.

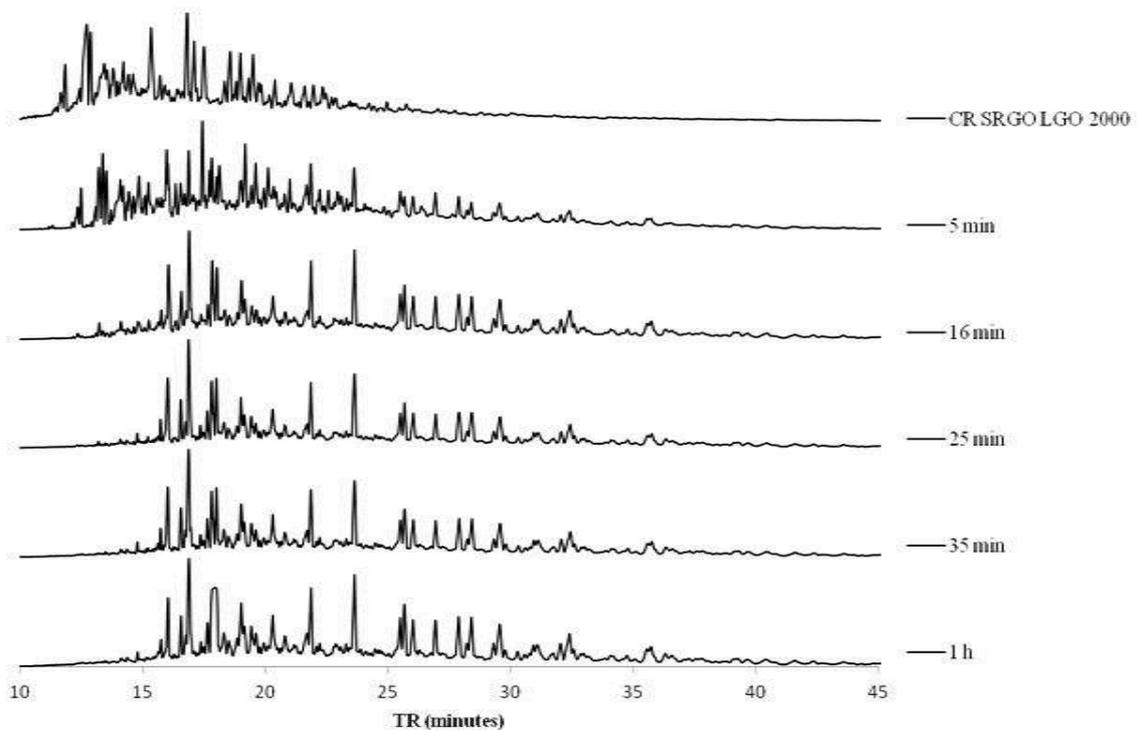
#### **V.3.2.2- Catalyseurs incorporés à base de KIT-6**

Les solides à base de KIT-6 retenus pour être testés en ODS du gazole à 2000 ppmS sont les catalyseurs incorporés à 4 et 10 % en tungstène qui avaient présenté de meilleures performances catalytiques que leurs homologues imprégnés. Les figures V.28 et V.29 représentent les études cinétiques réalisées sur le 4WKIT et le 10WKIT respectivement.

Par une observation globale de l'ensemble des chromatogrammes, il est clair que l'apparition des sulfones avec le catalyseur 4WKIT est plus lente qu'avec le catalyseur 10WKIT. Ceci montre que les alkyl-DBT ont été oxydés plus rapidement sur le 10WKIT ayant une plus forte teneur en tungstène. Les BT disparaissent totalement au bout de 1 heure pour le 4WKIT et 25 minutes pour le 10WKIT.



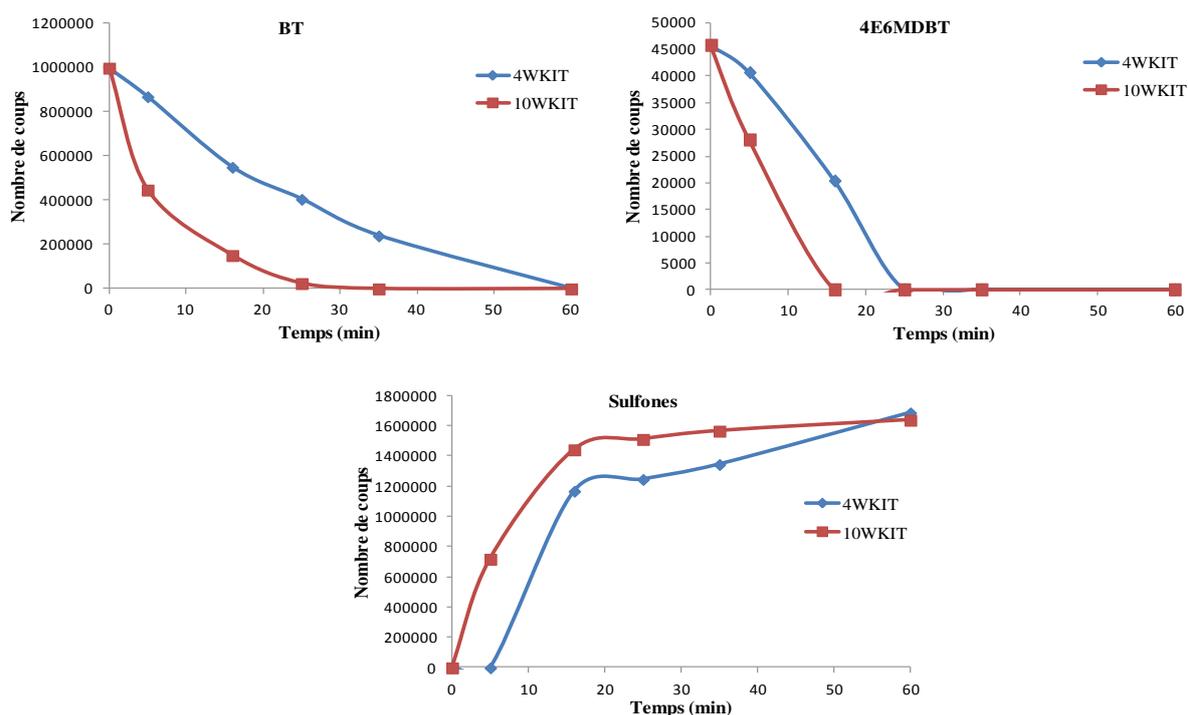
**Figure V. 28- Chromatogrammes SCD obtenus pendant la 1e heure d'ODS de la CR SRGO LGO 2000 sur le catalyseur 4WKIT**



**Figure V. 29- Chromatogrammes SCD obtenus pendant la première heure d'ODS de la CR SRGO LGO 2000 sur le catalyseur 10WKIT**

Comme pour les catalyseurs à base de SBA, la quantification a concerné la famille des BT, le 4E6MDBT et les sulfones des alkyl-DBT avec une intégration faite vallée à vallée.

Les résultats sont reportés dans la figure V.30 et mettent en évidence l'efficacité du catalyseur 10WKIT qui présente des performances voisines de celles des meilleurs catalyseurs à base de SBA-15. Sur ces catalyseurs, la quantification montre que la disparition des BT est un peu plus lente que celle du 4E6MDBT, en accord avec ce qui a été vu pour l'étude de charges modèles.

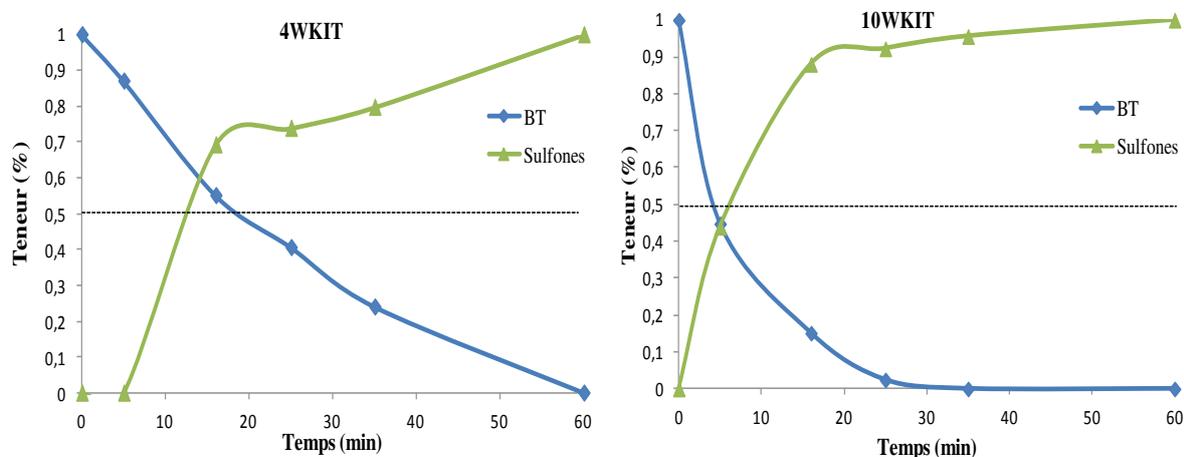


**Figure V. 30- Evolution des teneurs des BT, du 4E6MDBT et des sulfones pendant la 1<sup>e</sup> heure de l'ODS de la CR SRGO LGO 2000 pour les catalyseurs KIT-6 incorporés**

Comme nous l'avons fait pour les catalyseurs à base de SBA, nous avons reporté sur les figures V.31 l'évolution de la quantité résiduelle des BT, exprimée en %, avec la quantité, exprimée en %, de sulfones apparaissant (qui reflètent la disparition des alkyl-DBT) pour les solides 4WKIT et 10WKIT.

Pour le catalyseur 10WKIT, l'apparition des sulfones va de pair avec la disparition des BT alors que pour le catalyseur 4WKIT moins performant la disparition des BT est plus lente que l'apparition des sulfones, qui pourtant ne commencent qu'à apparaître dans le milieu réactionnel qu'au bout de quelques minutes. Il semble donc qu'avec le catalyseur 4WKIT, la réactivité des BT soit moindre que celle des autres sulfures, toutefois, même s'il représente

certainement la majorité des sulfones formés, nous n'observons à nouveau que le milieu réactionnel sans prendre en compte les sulfones retenues à la surface des catalyseurs.

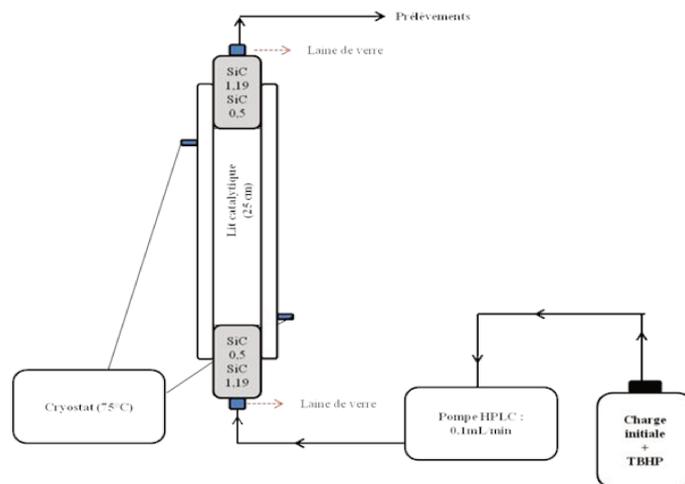


**Figure V. 31- Evolutions des teneurs des BT et des sulfones pendant la 1<sup>e</sup> heure de l'ODS de la CR SRGO LGO 2000 pour les catalyseurs KIT incorporés.**

#### V.4- Etude de la durée de vie du catalyseur 19WSBA dans un réacteur à lit fixe

Après avoir testé les performances des catalyseurs dans un réacteur en batch, la performance du catalyseur 19WSBA dans un test en continu sur une charge gazole à 2000 ppm en soufre a été évaluée. Ce catalyseur incorporé a été choisi d'une part en raison de ses bonnes performances catalytiques observées lors de l'oxydation de la même charge gazole en réacteur fermé et d'autre part pour son mode de préparation favorable à l'interaction entre le tungstène et le support, comme l'avaient montré les analyses ToF Sims par la présence importante du fragment  $\text{Si}_2\text{WO}_8\text{H}$ . Cette plus forte interaction entre le HPW et la silice peut minimiser le « leaching » du tungstène durant le test et par suite contribuer à augmenter la durée de vie du catalyseur. Les tests ont été réalisés sur une charge SRGO LGO2000 avec un rapport O/S égal à 25.

Le schéma du montage est décrit dans la figure V.32 suivante :



**Figure V. 32- schéma du montage du réacteur ODS en lit fixe**

Le réacteur se compose d'un tube en verre à double enveloppe de longueur  $L = 78,5$  cm et de diamètre interne  $\varnothing = 5$  mm. La température de test désirée ( $75^{\circ}\text{C}$ ) est assurée par un cryostat contenant de l'huile qui est relié à la double enveloppe du réacteur. La zone isotherme du réacteur est égale à 50 cm et la longueur du lit catalytique est égale à 25 cm. Le catalyseur en poudre a été broyé et tamisé afin d'obtenir des particules de diamètre égal à 0,3 mm pour éviter les chemins préférentiels. Des analyses texturales ont été réalisées pour le catalyseur après tamisage montrant que les propriétés texturales du catalyseur 19WSBA étaient inchangées après broyage et tamisage.

La charge initiale à désulfurer, mélangée avec l'oxydant, est amenée dans le réacteur par une pompe HPLC avec un débit de 0,1 mL/min. Et comme montre la figure V.32, le sens d'alimentation de la charge est de bas en haut afin d'éviter les chemins préférentiels du liquide.

Les tests ont été effectués à  $V.V.H = 1$  où la  $V.V.H$  correspond au rapport du débit de la charge sur le volume de catalyseur.

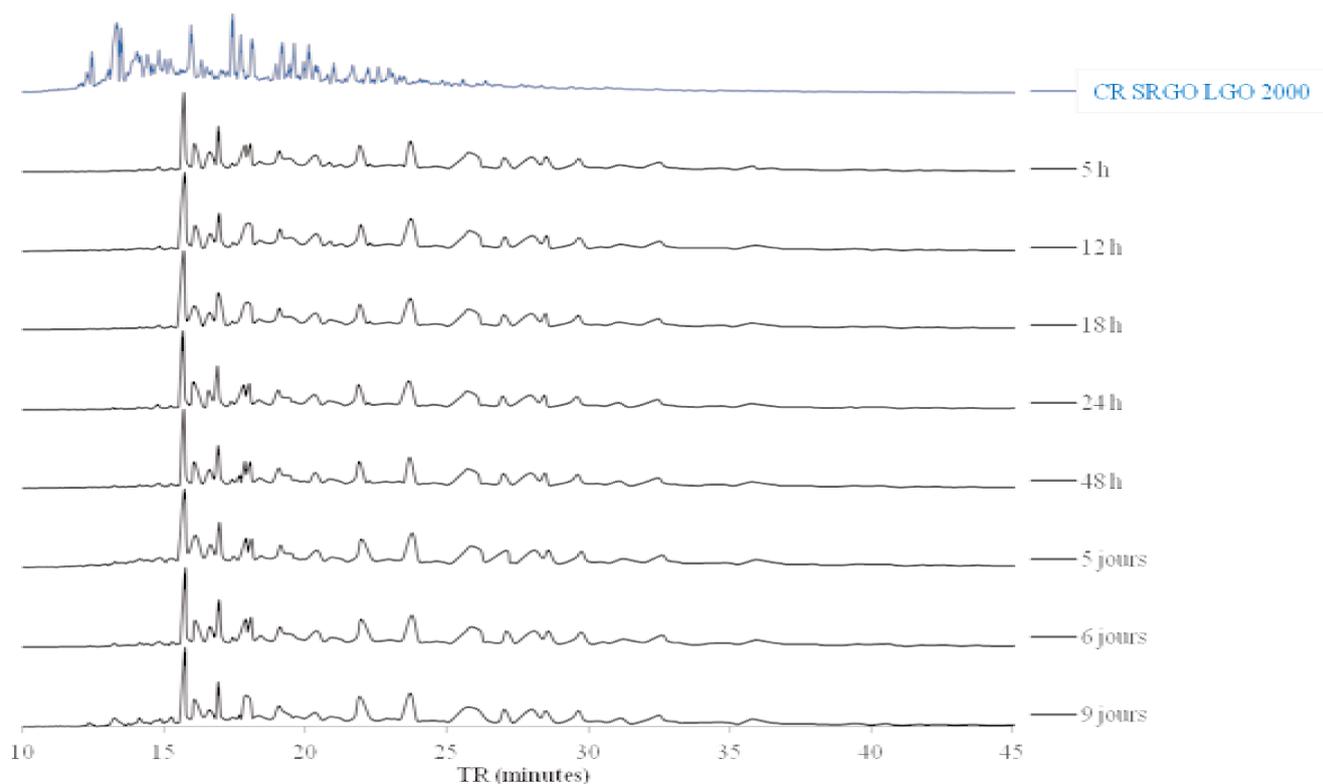
Afin de respecter les normes hydrodynamiques d'écoulement des fluides, les deux critères de dimensionnement du réacteur ont été suivis :

$$(\varnothing_{\text{int}}/\varnothing_{\text{particules}}) > 25 \text{ et } (h/\varnothing_{\text{int}}) > 50$$

$h$  représente la hauteur du réacteur,  $\varnothing_{\text{int}}$  son diamètre intérieur et  $\varnothing_{\text{particules}}$  le diamètre des particules.

Des prélèvements ont été effectués au fur et à mesure de la réaction et analysés par SCD.

La figure V.33 montre le suivi du test ODS en continu. Les chromatogrammes sont similaires à partir de 5 h de réaction et ceci jusqu'à 6 jours. Ces chromatogrammes, correspondant à du gazole totalement oxydé, sont en accord avec une conversion de 100% pendant 6 jours. Le catalyseur est donc très performant et apparaît plus efficace que les solides développés dans la littérature comme le montre l'étude de Chica et al., [2]. Ces auteurs indiquent qu'un catalyseur de type Ti-MCM-41 commence à se désactiver à partir de 5 heures de test en continu sur une charge LGO partiellement hydrotraitée contenant 330 ppm en soufre en présence du TBHP (O/S= 6). Dans notre étude, le dernier prélèvement effectué à 9 jours montre l'apparition de pics de faibles intensités dans la région des BT, indiquant que le catalyseur 19WSBA commence à perdre de son efficacité. Cette légère désactivation met en évidence la réactivité différente des familles de sulfures car la non-observation de molécules de type alkyl-DBT indique que dans ces conditions de test en continu, les BT apparaissent, contrairement à ce qui avait été vu dans le cas d'un réacteur fermé, comme les molécules sulfures les plus difficiles à oxyder.



**Figure V. 33- Evolution des chromatogrammes SCD pendant l'ODS d'une CR SRGO LGO 2000 sur le catalyseur 19WSBA dans un réacteur à lit fixe pendant 9 jours**

## V.5- Conclusion

Dans ce chapitre, les catalyseurs à base de SBA-15 et de KIT-6, imprégnés et incorporés, ont été testés sur différentes charges réelles, un gazole LGO 50 et un gazole SRGO ayant des teneurs de 500 et 2000 ppm en soufre. Dans une étude sur trois heures de réaction, tous les catalyseurs ont présenté des conversions quasi-totales, quelle que soit la charge, sauf le catalyseur imprégné à faible teneur 6W/SBA. Ce catalyseur est cependant apparu bien plus actif que le catalyseur de référence préparé à partir d'une silice commerciale à même teneur en tungstène.

Un suivi pendant la première heure de réaction, réalisé grâce à la quantification d'espèces sélectionnées, a permis la discrimination du comportement des catalyseurs. Pour la CR LGO 50, la quantification s'est effectuée sur six espèces sulfures alors que dans le cas de la CR SRGO 2000, la quantification s'avère plus délicate en raison de la complexité du milieu, et nous avons donc sélectionné la famille des BT, le sulfure 4E6MDBT et la famille des sulfones issues de l'oxydation des alkyl-DBT.

La comparaison des différents catalyseurs à base de SBA nous amène au classement suivant :  
25W/SBA>14W/SBA=19WSBA>10WSBA>5WSBA=6W/SBA

Le meilleur catalyseur, le 25W/SBA, oxyde avec la même efficacité tous les sulfures sélectionnés, alors que le moins performant, le 6W/SBA, convertit plus difficilement les molécules soufrées dont l'atome de soufre est le plus encombré.

Pour les solides à base de SBA-15, de meilleures performances sont obtenues en augmentant la teneur en tungstène, à la fois pour les systèmes imprégnés et incorporés. Les catalyseurs imprégnés apparaissent plus performants que les catalyseurs incorporés, contrairement à ce qui est annoncé dans les quelques travaux de la littérature portant sur la comparaison des deux types de préparation.

Les catalyseurs préparés à base de KIT-6 se comportent différemment, les systèmes incorporés étant plus efficaces que les catalyseurs imprégnés.

Le catalyseur 19WSBA a été sélectionné pour un test en continu sur un gazole SRGO LGO 2000. Une conversion totale a été observée pendant 6 jours, la désactivation du catalyseur conduit à l'apparition de BT dans le milieu réactionnel, confirmant leur plus grande difficulté à s'oxyder.

Ces résultats montrent le potentiel des catalyseurs à base de tungstène et de silices mésoporeuses pour leur utilisation dans la réaction d'ODS de charges réelles, même à forte teneur en soufre, tant pour leur efficacité que pour leur durée de vie.

## Références bibliographiques

- [1] A. Ishihara, D. Wang, F. Dumeignil, H. Amano, E.W. Qian, T. Kabe, Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process, *Appl. Catal. A Gen.* 279 (2005) 279–287.
- [2] A. Chica, A. Corma, M. Domine, Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor, *J. Catal.* 242 (2006) 299–308.

## Conclusion générale



## Conclusion générale

Ce travail de thèse concerne le développement de catalyseurs à base de silice mésostructurée et de tungstène, préparés par imprégnation et incorporation, pour l'oxydésulfuration de charges modèles et de gazoles. L'oxydésulfuration est un procédé alternatif à l'hydrodésulfuration (HDS) qui est le procédé majoritairement utilisé pour enlever le soufre des fractions pétrolières. Ce procédé d'ODS est le plus souvent envisagé comme un traitement de finition mais l'application de nouvelles normes environnementales à des coupes très lourdes pourrait en faire un procédé de désulfuration à part entière.

Dans un premier temps, une étude des données disponibles dans la littérature reportée, dans le chapitre I, a permis de faire ressortir, parmi bon nombre de catalyseurs étudiés en réaction d'ODS, l'efficacité des solides à base de silice mésostructurée et de tungstène. Cependant, la comparaison des performances catalytiques, dépendantes des conditions de réaction telles que température, molécule ou mélange de molécules à désulfurer, choix de l'oxydant, rapport oxydant/soufre, temps de réaction, s'avère délicate et peu d'études comparent simultanément l'effet de la voie de synthèse des catalyseurs (synthèse directe ou imprégnation) sur leurs performances en ODS. De plus, cette étude bibliographique a clairement montré que les charges modèles sont largement plus étudiées que les charges de type gazoles, la réactivité des différents types des molécules sulfures étant rarement abordée.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés, dans le chapitre II, à la synthèse et la caractérisation physico-chimique des catalyseurs préparés à partir de trois familles de silices mésoporeuses, la SBA-15 ayant une structure 2D hexagonale, la KIT-6 ayant une structure cubique et un réseau de canaux 3D et la COK-12, qui a une structure hexagonale 2D en plaquette. Pour tous les catalyseurs, le tungstène a été introduit en utilisant l'hétéropolyacide de type Keggin  $H_3PW_{12}O_{40}$ , par imprégnation à sec et par voie directe. Nous avons vérifié que la voie d'introduction du tungstène (imprégnation ou incorporation) n'affecte pas la structure mésoporeuse du support d'origine pour les catalyseurs à base de SBA-15 et KIT-6. Les catalyseurs préparés conservent de bonnes propriétés texturales adaptées à leur utilisation en ODS. Des résultats similaires ont été obtenus pour les catalyseurs à base de COK-12 préparés par imprégnation, alors que les essais d'incorporation ont été infructueux.

De plus, nous avons montré que quelle que soit la voie de synthèse, le HPW est conservé après calcination à 500 °C, en raison de son interaction avec le support silicique qui augmente

sa stabilité. Pour tous les catalyseurs, les espèces tungstène apparaissent bien dispersées, à l'exception du catalyseur à base de SBA-15 incorporé à forte teneur en  $\text{WO}_3$  (32%) qui montre la présence de  $\text{WO}_3$  massique. Des analyses par ToF Sims sur les solides à base de SBA ont révélé la présence de fragments mixtes Si-W sur les catalyseurs imprégnés et incorporés, confirmant l'interaction entre les espèces tungstène et le support pour les deux types de préparation. Le nombre de ces fragments mixtes est plus élevé sur les solides incorporés prouvant que cette méthode « one-pot » permet d'augmenter l'interaction entre la phase supportée et le support. Pour comparaison, deux catalyseurs à base de silice commerciale à large distribution poreuse et beaucoup plus faible surface spécifique, ont été préparés à 5 et 19% en  $\text{WO}_3$  et leur caractérisation physico-chimique révèle la présence de  $\text{WO}_3$  massique même sur le solide le moins chargé.

Le chapitre III a été consacré à la description des tests catalytiques et leur mise en œuvre. Ces tests dépendent d'une part, du choix de la charge étudiée, à savoir charge modèle, simple ou composée de plusieurs sulfures, et charge réelle, LGO et SRGO, l'ensemble à différentes teneurs en soufre, et d'autre part, de la nature du test effectué, soit ponctuel (un prélèvement par heure), soit avec ajout de charge en cours de réaction, ou en opérant avec des prélèvements rapprochés de manière à suivre l'évolution des espèces sulfures en début de réaction.

L'évaluation des performances s'appuie sur une analyse globale et spécifique du soufre, cette dernière étant obtenue via un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur dédié aux molécules soufrées. La mesure de conversion a été détaillée pour une charge modèle simple car elle est compliquée par la rétention des sulfones formées, en tout ou partie, à la surface des catalyseurs. Pour les charges réelles, en raison de leur complexité, un travail conséquent et innovant d'identification des sulfones a été réalisé afin d'accéder à une quantification des performances catalytiques basée sur la réactivité des diverses molécules sulfures de la charge.

Concernant la charge LGO, nous nous sommes basés sur l'identification de six molécules sulfures principalement contenues dans cette charge afin de suivre leur oxydation en fonction du temps. Les quantités de sulfures et sulfones, repérées par leur temps de rétention, en nous appuyant nous sur le chromatogramme d'une charge LGO totalement oxydée, sont obtenues par une intégration classique des pics. Pour la charge SRGO diluée à 50 ppm, nous avons identifié en plus de molécules sulfures individuelles, la famille des benzothiophènes, non

présents dans le LGO. L'identification et la quantification des sulfures et sulfones pour le gazole SRGO dilué à 2000 ppmS a été nettement plus ardue en raison non seulement d'un recouvrement important entre les zones de temps de rétention correspondant aux sulfures et aux sulfones mais aussi d'un fond continu important observé sur le chromatogramme, lié à la présence d'un grand nombre de molécules sulfures. En nous basant sur l'évolution des chromatogrammes au cours de l'oxydation jusqu'à oxydation totale, nous avons choisi pour la quantification la famille des benzothiophènes, un sulfure spécifique et une famille de sulfones.

Dans le chapitre IV, nous avons testé les catalyseurs sur les charges modèles. Nous avons montré que la dispersion du tungstène est un facteur important qui influe sur la performance des catalyseurs car tous les solides, imprégnés ou incorporés, présentent au bout d'une heure une conversion du DBT proche ou égale à 100% pour une solution à 50 ppmS, quelle que soit la teneur en tungstène, excepté le catalyseur incorporé 32WSBA caractérisé par des agrégats de  $WO_3$ . A noter que les sulfones formées sont majoritairement retenues à la surface du catalyseur.

La simulation d'un test dynamique sur une charge à 500 ppm a mis en avant, sur les solides à base de SBA-15, l'efficacité des catalyseurs imprégnés par rapport aux catalyseurs incorporés. Cette observation a été reliée à une plus grande accessibilité de la phase active pour les solides imprégnés. Grâce à leur structure tridimensionnelle qui permettrait de s'affranchir des problèmes de diffusion, les catalyseurs à base de KIT-6, indifféremment supportés ou incorporés, sont tous très performants, avec des taux de conversion restant pratiquement égaux à 100% lors des deux ajouts de charge, à l'exception du solide 21WKIT, le plus chargé et incorporé, pour lequel la taille des pores est bien plus faible. Les catalyseurs imprégnés sur la silice commerciale sont apparus peu actifs au regard des résultats obtenus à partir de la SBA-15 et KIT-6.

Les tests sur des charges mixtes offrent une comparaison de la réactivité des molécules sulfures avec l'ordre suivant : DBT > 4,6-DMDBT > C1-BT. Cette réactivité, en accord avec la littérature, dépend d'une part de la densité électronique sur l'atome de soufre et d'autre part, de l'encombrement stérique causé par les substituants méthyles voisins du soufre. Les différences de conversion du DBT obtenues sur ces deux charges modèles, basée ou non uniquement sur le DBT, permettent de clairement visualiser l'effet de compétition entre les différentes molécules sulfures.

Après avoir testé les catalyseurs sur des charges modèles simples et mixtes, nous les avons évalués sur des charges réelles dans le chapitre V. L'ensemble des catalyseurs a converti totalement les molécules soufrées des charges LGO et SRGO (500 et 2000 ppmS) au bout d'une heure de réaction, quels que soient le support (SBA ou KIT-6), la teneur en tungstène et le mode de préparation (à l'exception du solide imprégné sur SBA le moins chargé). L'évolution des espèces sulfures en début de réaction a permis d'évaluer la vitesse de transformation des réactifs.

Sur une charge LGO, les catalyseurs à base de SBA-15 ont converti la quasi-totalité des sulfures pour le solide imprégné à une teneur de 6% et la totalité au bout de 5 minutes de réaction pour les solides imprégnés à 14 et 25% en tungstène, l'élimination étant observée plus tardivement pour les catalyseurs incorporés. Concernant les catalyseurs KIT-6, le catalyseur incorporé à 4% a été toujours plus actif que son homologue imprégné. Sur le catalyseur le plus performant, les molécules alkyl-DBT s'oxydent en même temps, sans afficher de différences de réactivité.

Sur une charge SRGO, nous avons à nouveau montré que sur les catalyseurs imprégnés à base de SBA-15, l'oxydation est toujours beaucoup plus lente pour le solide chargé à 6% comparés à ceux chargés à 14 et 25% aux performances similaires. Pour les catalyseurs incorporés, les performances augmentent aussi avec la teneur de tungstène, le plus chargé permettant d'atteindre celles des catalyseurs imprégnés à forte teneur. L'efficacité des catalyseurs KIT-6 incorporés augmentent également avec une teneur passant de 4 à 10% en  $WO_3$ .

L'ensemble des résultats des chapitre IV et V indiquent donc que nos catalyseurs sont très performants, aussi bien sur charges modèles que charges gazoles, même à teneur élevée en soufre. D'une manière générale, pour la famille de catalyseurs à base de SBA-15, les catalyseurs imprégnés sont toujours légèrement plus actifs que leurs homologues incorporés alors que pour la famille de catalyseurs à base de KIT-6, les catalyseurs incorporés sont toujours plus performants que les imprégnés.

Un premier test en continu sur un réacteur à lit fixe a été réalisé sur le solide 19WSBA, le plus performant des catalyseurs incorporés, de manière à minimiser d'éventuels problèmes de leaching de la phase active. Ce catalyseur a présenté une oxydation totale du gazole SRGO 2000 pendant 6 jours, la baisse d'activité est alors visualisée par la persistance de molécules de type benzothiophène alors que les molécules alkyl-DBT continuent à être totalement oxydées.

En perspective à court terme, il serait intéressant d'effectuer un test en durée de vie, en réacteur continu, sur le catalyseur le plus performant de l'étude, à savoir le solide 25W/SBA, imprégné avec une teneur en  $\text{WO}_3$  de 25% et de valider ou non le leaching de la phase active, généralement revendiqué dans la littérature pour les systèmes imprégnés. Une caractérisation des catalyseurs usés devrait permettre de comparer le mode de désactivation des solides, en fonction de leur mode de préparation.

A plus long terme, les performances en ODS pourraient être évaluées en charges réelles mais cette fois en présence de molécules azotées, comme l'aniline, que l'on trouve dans les charges lourdes, qui pourraient impacter l'oxydésulfuration des molécules soufrées, en s'oxydant elles-mêmes. Enfin l'oxydant utilisé dans cette étude est l'hydroperoxyde de tert-butyle (TBHP) qui offre l'avantage d'être parfaitement miscible aux charges d'hydrocarbures et donc de permettre la réalisation simple d'un test catalytique en continu, néanmoins dans le cadre de la chimie verte, l'utilisation d'un oxydant comme  $\text{H}_2\text{O}_2$ , éventuellement accompagné d'un agent de transfert de phase, mériterait une étude sur nos solides les plus performants.



Annexe

Techniques de caractérisations  
physico-chimiques



## Annexe- Techniques de caractérisations physico-chimiques

### 1- La spectrométrie de fluorescence X

Les analyses XRF ont été réalisées avec un spectromètre Bruker M4 TORNADO. La spectrométrie de fluorescence X (FX, ou XRF pour X-ray fluorescence) est une technique permettant l'analyse élémentaire des éléments sans savoir leurs formes chimiques dans le milieu. Dans ce procédé, le rayonnement de haute énergie des rayons X excite un électron interne de l'échantillon. L'électron excité est éjecté et un électron d'une couche périphérique va redescendre pour combler la place laissée vide par l'électron qui a été éjecté. L'énergie impliquée dans ce processus de relaxation est ensuite évacuée comme un X-photon. Chaque élément possède une longueur d'onde d'émission caractéristique et son intensité est proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon.

### 2- Diffraction de Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive, qui donne des renseignements sur la nature des phases cristallines présentes dans le solide et la cristallinité des matériaux, les paramètres de maille, la taille des cristaux.

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  connue sur un échantillon. Le faisceau est diffracté par les plans cristallographiques. Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Avec :  $d_{hkl}$ , distance réticulaire

$\theta$ , angle de Bragg (rad)

$\lambda$ , longueur d'onde du faisceau incident (Å)

n, ordre des raies

Les analyses ont été réalisées à température ambiante avec un diffractomètre à poudre Bruker AXS D8 Advance équipé d'une source  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) et d'un détecteur linéaire rapide de type Lynxeye et une anticathode au cuivre, en géométrie Bragg Brentano. Les mesures sont effectuées en géométrie  $\theta/\theta$  avec un porte-échantillon tournant afin d'éviter les orientations préférentielles avec un monochromateur secondaire permettant de s'affranchir du rayonnement de fluorescence. Les enregistrements des diffractogrammes de rayons X aux bas angles ont été effectués avec un pas de mesure de  $0,02^\circ$ , un temps d'acquisition de 15

secondes et dans un domaine en  $2\theta$  allant de 0 à  $6^\circ$ , et les mesures aux grands angles ont été effectuées dans les mêmes conditions dans un domaine en  $2\theta$  allant de 10 à  $80^\circ$ . Le logiciel EVA a été utilisé pour traiter les données et les résultats.

### 3- Adsorption-désorption d'azote

Les propriétés physiques des échantillons ont été mesurées par physisorption d'azote. Cette méthode permet de mesurer la surface spécifique (méthode BET), la répartition poreuse (méthode BJH ou NLDFT) et le volume poreux. Par ailleurs, l'analyse de la forme de l'isotherme et de l'hystérèse entre l'adsorption et la désorption permet d'accéder à des informations précieuses sur la morphologie du composé étudié.

Le principe de cette méthode consiste à adsorber une monocouche d'azote à la surface du solide. La température d'adsorption est la température de l'azote liquide, soit  $-196^\circ\text{C}$ . La mesure se fait donc aux faibles valeurs de pression relative ( $P/P_0 < 0,2$ ). La surface spécifique est déterminée à partir de la partie linéaire de la courbe BET (Brunauer, Emmett, Teller) :

$$\frac{1}{W \cdot \left( \frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{(C-1) P}{W_m C P_0}$$

Avec : W, masse adsorbée

$W_m$ , masse adsorbée d'une monocouche

P, pression de l'adsorbat

$P_0$ , pression d'équilibre liquide-vapeur de l'adsorbat à la température de l'isotherme

C, constante B.E.T, liée à l'énergie d'adsorption de la première couche

Les valeurs de  $W_m$  et C, déterminées à partir de l'équation précédente, ainsi que la valeur de la surface utile d'une molécule d'azote (en général  $16,2 \text{ \AA}$ ) permettent de calculer la surface de l'échantillon. La répartition poreuse est obtenue par traitement BJH (Barrett, Joyner, Halenda) de la branche de désorption de l'isotherme. A partir de l'équation de Kelvin, et en supposant des pores cylindriques ouverts aux deux extrémités, il est possible de relier le volume adsorbé pour une pression P à un rayon de pore :

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

Avec : f, facteur propre à la forme de pores (f= 2 pour un pore cylindrique)

$V_m$ , volume molaire de l'azote liquide ( $V_m = 34,67 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$\gamma$ , tension superficielle de l'azote liquide ( $\gamma = 8,88 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ )

$r_p$ , rayon du ménisque

t, épaisseur de la monocouche adsorbée

R, constante des gaz parfaits

T, température absolue en °K

### **Conditions d'analyse**

L'isotherme d'adsorption et de désorption d'azote est effectuée à  $-196 \text{ °C}$  sur un appareil Micromeritics TriStar-II Surface Areas. Des masses connues d'échantillon (environ 0,100 g) déposées dans des cellules spécifiques subissent dans un premier temps un dégazage sous vide pendant 8 h à une température de  $150 \text{ °C}$  afin d'éliminer les impuretés éventuelles qui fausseraient l'expérience. Les cellules contenant les poudres sont pesées avant et après dégazage afin de déterminer la perte de masse et les masses exactes des catalyseurs dégazés. Dans un second temps, les échantillons sont mis dans une chambre pour subir la physisorption. Le processus d'adsorption intervient lorsque la cellule est plongée dans un Dewar rempli d'azote liquide afin d'adsorber l'azote, alors que la désorption se produit lorsque l'échantillon est remis à température ambiante.

### **4- Microscopie Electronique à Transmission (MET)**

Le microscope à transmission est un instrument particulièrement important qui permet de mettre en évidence la morphologie des solides étudiés. Le principe consiste à envoyer un faisceau d'électrons accélérés à 200 kV sur un échantillon ultra-mince (quelques centaines de nanomètres) et d'analyser le faisceau transmis. Celui-ci nous renseigne sur la structure cristalline du composé grâce aux propriétés de diffraction des électrons et sur son contraste chimique qui dépend du numéro atomique de l'élément

Les clichés de microscopie électronique à transmission ont été obtenus avec un microscope de marque TECNAI, ayant une tension d'accélération de 200 kV. Le faisceau d'électrons est produit par un canon thermo-ionique à filament d'hexaborure de lanthane ( $\text{LaB}_6$ ).

## 5- Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive. C'est une spectroscopie moléculaire vibrationnelle basée sur le phénomène de diffusion inélastique d'une radiation lumineuse. Cette radiation lumineuse est générée par un laser Nd :YAG (532.16 nm).

Les spectres sont enregistrés avec un spectromètre Raman Labram infinity de type XY de marque Horiba Jobin-Yvon, équipé d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. La longueur d'onde excitatrice est la raie à 532,16 nm d'un laser YAG. Les spectres Raman ont été enregistrés dans la zone spectrale 200-1800  $\text{cm}^{-1}$ .

## 6- Analyse Thermogravimétrique (ATG-ATD)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermo balance en fonction de la température. Dans notre travail, l'analyse ATG a été combinée avec une analyse thermique différentielle (ATD) qui permet la détection des effets enthalpiques et l'évaluation des échanges de chaleur. Les analyses ATG-ATD ont été effectuées sur un appareil TA Instruments, modèle Q600. Une masse d'échantillon d'environ 10 mg a été traitée sous air avec un débit de 100 mL/ min avec une montée en température de 5°C/min, jusqu'à 700 °C.

## 7- Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry / ToF-SIMS)

La spectroscopie de masse est une technique physique d'analyse qui permet d'identifier des molécules ionisées sous vide en les séparant en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ).

Cette technique consiste à bombarder la surface de l'échantillon (< 4 monocouches) par une source pulsée d'ions primaires comme le  $\text{Bi}_3^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{Au}^+$ , etc, pour arracher des ions secondaires. Une fois extraits de la surface, ces derniers sont ensuite accélérés par un champ électrique jusqu'à l'analyseur à temps de vol et leurs masses sont déterminées par la mesure de leur temps de vol pour atteindre le détecteur. Ces ions possèdent la même énergie cinétique. Les spectres de masse obtenus représentent l'intensité des ions secondaires en fonction du rapport  $m/z$  et les fragments isotopes peuvent être détectés.

Ce type de spectrométrie de masse est une technique d'analyse incontournable pour l'étude des matériaux et des surfaces. Elle permet de détecter les éléments présents même en très faibles concentrations (impuretés, dopants, traceurs) à la surface ou en profondeur d'un solide

et d'en différencier les isotopes. Tous les éléments peuvent être analysés, y compris l'hydrogène. Ces caractéristiques font de cette technique une technique de choix pour analyser la composition de matériaux et extraire des rapports isotopiques.

Les mesures ToF-SIMS ont été effectuées sur un spectromètre ToF-SIMS<sup>5</sup> (ION-TOF GmbH Germany). Les échantillons sous forme de pastilles très fines (environ 30 mg) sont introduits dans une chambre d'introduction et mis sous vide. Un temps de pompage d'environ 1 heure est nécessaire pour atteindre un vide de l'ordre de  $10^{-7}$  mbar. Les échantillons dégazés sont ensuite introduits dans la chambre d'analyse pour atteindre un vide de l'ordre de  $10^{-10}$  mbar. Les spectres sont acquis sur des zones de  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ . Afin de vérifier l'homogénéité des solides, 2 zones sont généralement analysées sur chacun des échantillons étudiés. Afin de rester dans les conditions statiques (limite de  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>), nous avons choisi un temps d'acquisition de 100 secondes. Pour les matériaux isolants électriques, il était nécessaire de compenser la charge créée en surface des échantillons par l'émission des ions secondaires et l'implantation d'ions primaires par un flux d'électron basse énergie ( $\approx 20$  eV) pulsé. Dans notre étude nous avons utilisé le  $\text{Bi}^{3+}$  comme source d'ions primaires (25 kV, 0.25 pA), un temps de charge de 200  $\mu\text{s}$ , des pulses d'ion primaire très courtes de 1 ns et un faisceau focalisé à 1  $\mu\text{m}$ . Lors de nos expériences, la résolution en masse ( $m/\Delta m$ ) était de 5000 pour une valeur de  $m/z = 232$  pour le  $\text{WO}_3^-$ .