

20/12/00

50376

2000

CONFIDENTIEL 508

MEMOIRE

PRESENTE DEVANT

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour l'obtention de

L'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

par

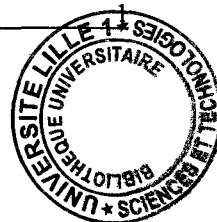
Jean-Luc DUBOIS

NOUVEAUX CATALYSEURS D'HYDRODESULFURATION
PREPARATION, CARACTERISATION ET EVALUATION

SCD LILLE 1



D 030 301808 8



PREAMBULE

1 INTRODUCTION

Les recherches que j'ai menées dans le domaine des catalyseurs d'hydrodésulfuration ont été effectuées à la fois :

- en France, au Centre de Recherche d'Elf Solaize d'Elf Antar France,
- au Japon, au centre de Recherches de Japan Energy, où j'ai passé 2 ans
- dans plusieurs laboratoires universitaires Français et Japonais à travers des collaborations mises en place.

Par conséquent, au cours du travail qui est présenté ici, je ferais souvent référence à la situation Japonaise comme à la situation Française.

Le travail qui est présenté ici est organisé en 2 grandes parties.

Après avoir précisé les objectifs en termes de désulfuration du gazole, et après en avoir re-précisé le contexte, nous verrons quels sont les moyens de test ou d'évaluation des performances des catalyseurs à mettre en place. Les nouveaux objectifs de teneur en soufre résiduel dans le gazole nécessitant des taux de désulfuration très élevés, les équipements de test ont été modifiés. Les protocoles de sulfuration des catalyseurs ont aussi été revus pour optimiser les performances des catalyseurs d'HDS.

D'autre part, dans nos collaborations universitaires, les formulations expérimentales des catalyseurs sont souvent étudiées sur des molécules modèles. Pour obtenir de faibles teneurs en soufre résiduel, il est nécessaire de désulfurer les alkyl-dibenzothiophènes présents dans les gazoles. Nous nous sommes alors interrogés sur la nature des molécules modèles qui pouvaient être utilisées pour étudier l'activité des catalyseurs d'HDS, et quelle était la représentativité de ces molécules par rapport aux charges réelles.

La seconde partie de ce rapport est consacrée à la recherche de nouvelles formulations de catalyseurs. Plusieurs axes de recherche ont été étudiés dans le cadre de collaborations universitaires : Dopage de catalyseurs au Ruthénium, préparation de supports d'oxydes mixtes $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, préparation de supports contenant de la zircone... mais nous avons choisi de ne présenter que les résultats obtenus sur l'étude de l'effet du Bore dans la préparation de catalyseurs d'hydrocraquage doux (travail réalisé chez Japan Energy) et l'étude de la préparation de catalyseurs à partir d'hétéropolyanions à structure de Keggin.

2 ACTIVITES DE RECHERCHE DANS LE DOMAINE DES CATALYSEURS D'HYDRODESULFURATION

Le développement d'un nouveau catalyseur doit répondre simultanément à plusieurs questions :

- Quelles sont les limites des catalyseurs actuels ?
- Quelle formulation (composition et mise en forme) doit-on sélectionner pour développer un nouveau catalyseur ?
- Le test d'évaluation des catalyseurs est-il bien adapté ?

Les travaux engagés ont permis d'apporter des réponses à ces trois questions. Elles permettent de définir une stratégie de recherche, qui, comme nous allons le voir dans le cas de l'hydrodésulfuration, abouti à repenser complètement notre façon de tester les catalyseurs.

Dans le cas de l'hydrodésulfuration des gazoles, la nécessité de développer de nouveaux catalyseurs est commandée par des spécifications de plus en plus contraignantes. Ainsi en quelques années la teneur en soufre dans le gazole en France sera passée de 0.2 % pds à 0.0350 % pds. Pour atteindre cet objectif, le raffineur peut tout d'abord augmenter la température sur son réacteur. Malheureusement, il est rapidement limité par la métallurgie du réacteur. Il s'en suit donc des durées de cycle plus courtes, et donc des coûts importants de changement de catalyseur (chargement - retraitement - déchargement).

Un catalyseur plus actif pour le raffineur peut donc l'être de 2 manières différentes :

- il est plus actif initialement, ce qui implique qu'il travaille à une température plus basse. Le raffineur compensant le vieillissement par une augmentation progressive de la température de son réacteur et, la limite métallurgique restant la même, la durée de vie peut être plus longue si la vitesse de désactivation est la même que celle des catalyseurs de la génération précédente.
- le catalyseur est aussi actif (voire moins), mais sa vitesse de désactivation est nettement plus faible que précédemment, et par conséquent la durée de vie augmente.

2.1 Evaluation des performances des catalyseurs

Quand on se borne à évaluer des catalyseurs commerciaux, on cherche toujours parmi les catalyseurs les plus actifs celui qui aura la durée de vie la plus élevée. Quand on cherche à développer un nouveau catalyseur, il faut qu'il soit plus actif, car on ne peut tester beaucoup de catalyseurs qu'en activité initiale. Parmi les meilleurs, on cherchera aussi celui qui aura la meilleure durée de vie. Par conséquent le test que l'on doit développer est un test d'activité initiale.

En hydrotraitement les conditions de sulfuration du catalyseur sont importantes. Un gain substantiel a déjà été obtenu par l'industrie en utilisant des agents sulfurants tels que le DMDS. Pour le raffineur, le gain se situe avant tout sur la durée de l'étape de sulfuration. Plus cette étape est courte, et plus rapidement le réacteur devient productif. D'autre part, le bon choix des conditions de sulfuration et/ou de conditionnement du catalyseur peut aussi permettre un gain d'activité. Cette étape a été étudiée à la fois en interne et dans le cadre du DEA de M. Abdellaoui¹.

En comparant les performances des catalyseurs commerciaux, on peut mettre en évidence qu'à chaque changement de génération, les fabricants de catalyseurs ont obtenu en moyenne un gain de 20 % en activité volumique relative (RVA)² - ce qui signifie qu'il faut 120 unités de volume de l'ancien catalyseur pour avoir des performances comparables à 100 unités de volume du nouveau catalyseur. Comme nous l'avons vu ci-dessus, le raffineur utilisera ce gain d'activité, avant tout pour diminuer la température du réacteur. Malheureusement, un gain de 20 % de RVA, ne correspond bien souvent qu'à un gain en température de 5 °C. En termes de désactivation, ce gain de 5 degrés peut avoir des conséquences bien différentes d'un réacteur à l'autre, et se traduire par 1 mois ou 2 ans de durée de vie supplémentaires. 5 °C (ou 20 % de RVA) : est le gain minimal

¹ Mohamed ABDELLAOUI, DEA, Université des Sciences et Technologies de Lille, Juillet 1996, *Utilisation de molécules soufrées dans la préparation de catalyseurs d'HDS*

² La RVA (Relative Volume Activity) est une façon commune de comparer les performances des catalyseurs. En effet, il est commun de comparer les catalyseurs en termes de volume catalytique nécessaire pour atteindre une performance donnée. Les réacteurs industriels étant de dimension figée, on peut aussi comparer les catalyseurs en termes de température nécessaire pour atteindre une performance donnée.

à obtenir sur charge réelle (gazole) pour considérer que l'on a un nouveau catalyseur. Cette différence relativement faible, impose de repenser les conditions de test.

2.2 Comparaison entre les tests sur charge réelle et les tests sur molécule modèle

Dans le cas présent, si la question est : "Quel est le catalyseur le plus actif en HDS du gazole?", les Japonais construiront des unités pilotes pour tester leurs catalyseurs sur charge réelle. Il n'est pas rare en visitant des laboratoires de recherche d'entreprises japonaises de retrouver le même type de pilote à 10, 20 ou 30 exemplaires. Mais tout cela à un coût, que les raffineurs français, et occidentaux en général, ne souhaitent pas toujours payer ! Par conséquent, nous avons pris l'habitude de travailler sur des molécules modèles. Le test sur molécule modèle est alors un outil, mais ne peut pas être totalement prédictif. C'est pour essayer de le rendre plus prédictif que nous avons engagé des recherches avec J. Léglise (CAEN)³⁻⁷.

Dans le cadre de l'hydrodésulfuration poussée du gazole, il est maintenant bien connu que les molécules les plus réfractaires sont les alkyl-dibenzothiophènes. Nous avons donc cherché à préparer ces produits et à mieux connaître leur réactivité dans et par rapport au gazole. Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une convention de recherche avec le laboratoire du Pr MOCHIDA⁸⁻¹¹ (CSN d'E. Lecrenay).

Repenser les conditions de test des catalyseurs, ne concerne pas uniquement les industriels. Nous avons donc engagé un programme de travail pour savoir si ces molécules les plus réfractaires à la désulfuration (alkylDBT) devaient être utilisées comme molécules modèles. Ces travaux effectués en partie dans le laboratoire du Pr Mochida (Université de Kyushu) et en partie avec J. Léglise (Caen) ont permis de définir des conditions opératoires dans lesquelles les molécules modèles, telles que le thiophène, le dibenzothiophène... permettent de rendre compte des gains d'activité obtenus sur gazole³⁻⁶.

³ J. Léglise, L. Finot, J.N.M. van Gestel, J.C. Duchet, J.L. Dubois, T. des Courrières, *Characterization of Hydrotreating CoMo/Al₂O₃ Catalysts by Reaction of Model Molecules*, Proceedings of the 15th N.A.M. Chicago, May 18-22, 1997, page 59.

⁴ J. Léglise, L. Finot, J.N.M. van Gestel, J.C. Duchet, J.L. Dubois, *Characterization of Hydrotreating CoMo/Al₂O₃ Catalysts by Reaction of Model Molecules*, Proceedings of EUROPACAT 3, Krakow, 31/8-6/9/1997, Vol 2, page 573.

⁵ J. Léglise, L. Finot, J.N.M. van Gestel, J.C. Duchet, J.L. Dubois, *Kinetics of Sulfur Model Molecules Competing with H₂S as a Tool for Evaluating the HDS Activities of Commercial CoMo/Al₂O₃ Catalysts*, poster au JECAT 97, Tokyo, Proceedings page 451 et ; Catalysis Today 45 (1998) 347-352.

⁶ L. Finot, J. Léglise, J.N.M. van Gestel, J.C. Duchet, J.L. Dubois, *Prédiction de l'activité en désulfuration de Gazoles de catalyseurs commerciaux CoMo/Al₂O₃ par la réaction du thiophène et du dibenzothiophène : Importance des Conditions Expérimentales*. Présentation Orale au GECAT 1998, Obernai.

⁷ Laurent FINOT, Thèse de Doctorat de l'Université de CAEN, Mars 1999, *Modélisation cinétique de réactions test d'hydrotraitement sur catalyseurs cobalt-molybdène supportés sur alumine*.

⁸ E. Lecrenay et I. Mochida, *Catalytic Hydrodesulfurization of Petroleum Middle Distillate and Model Sulfur Compounds over a series of Catalysts Activity and Scheme*. Présentation orale au 1st Int. Symp., 6th Europ. Workshop, Hydrotreatment and Hydrocracking of oil Fractions, Ostende, 17-19/2/1997 ; et dans 'Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil fractions', Ed. G.F. Froment et al., Elsevier, (1997) page 333.

⁹ E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, *Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts : Activity and reaction scheme*. Catal. Today, 39 (1997) 13-20

¹⁰ E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, T. Suzuka, *Hydrodesulfurization activity of CoMo and NiMo catalysts supported on some acidic binary oxides*, Applied Catalysis A, 175 (1998) 237-243.

¹¹ E. Lecrenay, K. Sakanishi, T. Nagamatsu, I. Mochida, T. Suzuka, *Hydrodesulfurization activity of CoMo and NiMo catalysts supported on Al₂O₃-TiO₂ for some model compounds and gas oils*, Applied Catalysis B, 18 (1998) 325-330.

Les catalyseurs chargés dans les réacteurs industriels sont mis en forme, et se présentent généralement sous la forme d'extrudés cylindriques, trilobes ou quadrilobes. Les solutions des sels de la matière active sont imprégnées sur un support se présentant déjà sous la forme d'extrudés. Au cours de cette imprégnation, ou des étapes consécutives, la répartition de la matière active peut ne pas se faire de manière homogène dans le grain de support. Dans certains cas, cet effet bien connu peut être recherché. Par conséquent, nous devons pouvoir tester des catalyseurs, se présentant sous la forme d'extrudés de quelques mm de long et de l'ordre de 1-2 mm de diamètre. Ces considérations, imposent le dimensionnement du réacteur de test. De plus, la taille de ce réacteur doit être suffisante pour s'affranchir des problèmes liés à l'échantillonnage et à l'hydrodynamique.

Dans le cadre d'un durcissement des spécifications sur la teneur en soufre, le raffineur doit avant tout obtenir des produits plus désulfurés. Ce qui signifie que le taux de conversion sur son réacteur va en moyenne passer de 80 % à 97 %. Les tests des catalyseurs se faisant en lit fixe, nous avons montré qu'il est nécessaire de re-considérer l'hydrodynamique du réacteur pilote, ou d'en changer. Ce travail, réalisé au CRES, a permis de revoir les critères de dimensionnement de réacteurs de laboratoire, et d'aboutir à la construction d'un micro-réacteur. Il a aussi permis de montrer qu'on ne pouvait plus tester un catalyseur, avec un objectif de teneur en soufre de 0.035 % pds comme était testé un catalyseur avec un objectif de teneur en soufre de 0.2 % pds. Une extension de ce travail permettrait de concevoir des réacteurs pour la « Catalyse Combinatoire », ou plus exactement pour la catalyse à haut débit.

Maintenant que la taille du réacteur pilote a été définie, on connaît la quantité de catalyseur mis en forme à préparer à chaque essai. L'objectif est donc de préparer des catalyseurs plus performants. L'amélioration des performances recherchée peut être liée à un effet du support ou à une modification de la phase active. Les deux points seront considérés ici.

2.3 Nouveaux Supports:

Les premiers travaux que j'ai entrepris en ce sens l'ont été au Japon, dans le cadre d'un échange de chercheurs entre Japan Energy Corporation (dont la filiale Orient Catalyst commercialise les catalyseurs), et elf-antar france. L'effet du support a été regardé en dopant l'alumine avec du Bore. C'est en effet, dès le stade de la préparation du support que le bore a été introduit. Les travaux effectués ont montré que la façon d'introduire le bore dans la préparation induisait des modifications sensibles de la texture du support, en plus de la modification chimique du support. De plus, l'imprégnation du support avec les solutions de Cobalt et de Molybdène, induit une nouvelle modification du support en extrayant le bore d'une phase amorphe^{12 13}. Les catalyseurs obtenus ont alors été testés en hydrocraquage doux d'un distillat sous vide. Le Bore augmente l'acidité du catalyseur ce qui se traduit par une augmentation du craquage. De plus, le Bore affecte aussi l'activité en HDS et HDN. Un optimum de teneur en Bore de l'ordre de 3 % a ainsi pu être démontré, plaçant ces catalyseurs au même niveau que des catalyseurs commerciaux¹⁴ du point de vue des performances catalytiques. Par contre, un gain au niveau des propriétés mécaniques a pu être obtenu.

¹² J.-L. Dubois, S. Fujieda, *Stability of Mild Hydrocracking Boron Containing Catalysts*, Preprints of the 42 nd Research Presentations, 37th Japan Petroleum Institute Annual Meeting, May 18th 1994, Paper A18, 62-65.

¹³ J.-L. Dubois, S. Fujieda, *Preparation of Boron-containing Alumina Supports by Kneading*, Poster au Congrès 'Preparation of Catalysts, Scientific Bases for the preparation of Heterogeneous Catalysts', Louvain la Neuve, 5-8 Septembre 1994 et ; 'Preparation of Catalysts, Scientific Bases for the preparation of Heterogeneous Catalysts', Ed. G. Poncelet et al., Elsevier, (1995) p833.

¹⁴ J.-L. Dubois, S. Fujieda, *Effects of Boron in Co-Mo/B-Al₂O₃ hydrotreatment Catalysts*, Présentation Orale au JECAT 95, Lyon et ; *Catalysis Today*, 29 (1996) 191-195.

De retour en France, j'ai initié plusieurs travaux ciblés soit sur le support soit sur la phase active. Les contacts privilégiés que j'avais pu avoir lors de mes précédents séjours au Japon, nous ont permis d'établir une collaboration avec le Professeur Mochida, dans le cadre d'un accord entre elf antar france et Japan Energy Corporation. Ce travail a été effectué par E. Lecrenay dans le cadre de son CSN. Nous avons principalement regardé l'effet des modifications du support, les catalyseurs étant préparés par Japan Energy selon des protocoles industriels^{8,9,10}.

D'autre part, dans un Contrat Joule¹⁵ encore confidentiel, nous avons plus particulièrement étudié la recherche de nouveaux supports à base d'alumine dopée pour la préparation de catalyseurs pour la désulfuration de l'essence FCC¹⁶.

La préparation de nouveaux supports oxydes mixtes à base de zircone, et oxyde mixte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a également été étudiée dans le cadre d'un programme du Fonds de Soutien aux Hydrocarbures (FSH)¹⁷ auquel elf-antar France participait.

La difficulté principale avec les nouveaux matériaux est de maintenir les caractéristiques texturales (volume poreux, diamètre poreux moyen et surface spécifique) adaptées à l'HDS de gazole. Un solide $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec les caractéristiques nécessaires avait pu être obtenu au laboratoire, malheureusement sans que sa préparation soit reproductible. Nous avons alors cherché, sans succès, à obtenir les mêmes caractéristiques en faisant varier tous les paramètres de synthèse. Ce travail a été effectué avec l'aide de 2 stagiaires S. Karmal et U. Schneider.

Parallèlement, nous avons poursuivi avec l'Institut de Recherches sur la Catalyse (IRC), la recherche de nouvelles méthodes de préparation de la Zircone, et de catalyseurs d'HDS sur Zircone. Comme dans le cas de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, la principale difficulté est d'obtenir des solides ayant les bonnes caractéristiques texturales. Néanmoins, la zircone étant plus dense que l'alumine, des solides de surfaces spécifiques et de volumes poreux plus faibles sont acceptables, pour autant que la distribution poreuse (diamètre) reste acceptable, soit de l'ordre de 6.0 à 12.0 nm en moyenne¹⁸.

2.4 Phase Active :

Le second axe de recherche sur la synthèse des catalyseurs a porté sur la recherche de nouvelles préparations de précurseur oxyde à partir des hétéropolycomposés comme vecteurs de la matière active au cours de l'imprégnation. Ce travail a été effectué dans le cadre d'un stage port-doctoral de P. Blanchard, puis de la thèse de A. Griboval¹⁹. Les résultats obtenus avec des composés $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoP}(\text{Si})$ à structure de Keggin ont montré que dans certaines conditions cette structure est conservée pendant les phases d'imprégnation, et que le contact intime entre le cobalt et le molybdène est maintenu. Après sulfuration les solides obtenus se sont révélés plus actifs en HDS que des formulations classiques.

Deux protocoles ont permis de développer des catalyseurs plus actifs.

① Tout d'abord la réduction dans la solution d'imprégnation de la structure de Keggin permet d'incorporer plus de cobalt en contre-ion que dans le cas du sel de cobalt (nickel) de

¹⁵ Contrat Joule entre Repsol - ENI - elf antar france et 3 laboratoires universitaires (Lille, Bologne, Madrid) (de 1996 à 1997)

¹⁶ J.-L. Dubois, *FCC Gasoline desulfurization. Processes: State of the Art*. Présentation Orale sur invitation au Network Meeting on Fuel Up-grading : Catalytic Hydroprocessing, 7 & 8 Janvier 1997. Paris.

¹⁷ Contrat FSH (Fonds de Soutien aux Hydrocarbures) entre Elf antar france - Total - IFP - Procatalyse -CNRS (de 1994 à 1997)

¹⁸ P. Afanassiev, A. Thiollier, M. Breyse, J.L. Dubois, *Control of the Textural Properties of Zirconium Oxide*, Topics in Catalysis, 8 (1999) 147-160

¹⁹ Anne GRIBOVAL, Thèse de Docteur Ingénieur (BDI CNRS-elf antar france) Septembre 1998. Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France, *Synthèse d'hétéropolyanions à base de Co, Mo, P (Si). Application à la préparation de catalyseurs d'hydrotraitement supportés sur alumine.*

l'acide dodécamolybdophosphorique (silicique). Les trois stratégies de réduction développées ont fait l'objet de brevets²⁰ et de publications²¹⁻²⁷.

② Un nouveau gain d'activité a encore pu être obtenu en incorporant encore plus de Cobalt (Nickel). Cependant pour ce faire, il a fallu préparer des HPA spécifiques de structure $\text{Co}_x(\text{Ni}_{3-x})\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}$ ou $\text{Co}_x(\text{Ni}_{3-x})\text{SiCoMo}_{11}\text{O}_n$. Ce travail a aussi fait l'objet de brevets et de publications^{28,29}.

Dans les deux cas, il a été montré que l'effet du silicium ne se différenciait pas significativement de celui du phosphore.

La stratégie de réduction chimique de la solution d'imprégnation du catalyseur a été poursuivie par une étude sur les solutions d'imprégnation classique et/ou sur les catalyseurs conventionnels dans le cadre des DEA de M. Abdellaoui¹ et A. Savy³⁰. Ces travaux devraient pouvoir faire l'objet d'une publication prochainement, après autorisation d'elf antar france.

Par ailleurs, si la thèse d'A. Griboval a porté sur l'emploi des HPA à structure de Keggin, nous avons exploré des voies parallèles de synthèse in-situ dans les solutions d'imprégnation, avec l'aide des DEA de M. Abdellaoui¹ et de S. Soiron³¹. Nous avons ainsi pu montrer que les HPA développés dans le cadre de la Thèse d'A. Griboval¹⁹ ne se formaient pas dans les solutions d'imprégnation classiques. Par contre, la formation d'autres HPA a été observée : tels que P_2Mo_5 et P_2Mo_{18} suivant les conditions de préparation^{24,26}.

Dans le cadre d'un programme du Fonds de Soutien au Hydrocarbures (FSH), de nouvelles

²⁰ J.-L. Dubois, E. Payen, M. Fournier, P. Blanchard, A. Griboval, Brevets FR 2749778 19/12/97 ; WO9747385 18/12/97 ; EP0904150 18/12/97 ; FR 2764211 11/12/98 ; WO9856501 17/12/97

²¹ A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.-L. Dubois, *Alumina Supported HDS Catalysts Prepared by Impregnation with New Heteropolycompounds*, Présentation orale au 1st Int. Symp., 6th Europ. Workshop, Hydrotreatment and Hydrocracking of oil Fractions, Ostende, 17-19/2/1997 et ; 'Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil fractions', Ed. G.F. Froment et al., Elsevier, (1997) page 181.

²² A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.-L. Dubois, *Novel Heteropolymolybdates as Precursors of Alumina Supported Hydrotreatment Catalysts*, Présentation Orale à EUROPACT 3, Krakow, 31/8-6/9/1997, Vol 2, page 545.

²³ A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.-L. Dubois, *Synthèse de Nouveaux Hétéropolyanions à structure de Keggin Précurseurs de Catalyseurs d'Hydrotraitement*, Présentation Orale au GECAT 97, 17-20/6/1997, Colleville sur Mer

²⁴ A. Griboval, P. Blanchard, A. Savy, E. Payen, M. Fournier, J.-L. Dubois, *Alumina Supported HDS Catalysts Prepared by Impregnation with New Heteropolycompounds. Comparison with Catalysts Prepared by Conventional Co-Mo-P co-impregnation Solutions*, présentation orale au JECAT 97, Tokyo, Proceedings, page 163 et ; *Catalysis Today* 45 (1998) 277-283.

²⁵ Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.-L. Dubois, *Preparation of Hydrodesulfurization Catalysts by Impregnation of Alumina with New Heteropolycompounds*, *Chem. Lett.*, (1997), 1259

²⁶ Griboval, P. Blanchard, L. Gengembre, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard, *Hydrotreatment catalysts Prepared with Heteropolycompound: Characterisation of the Oxidic Precursor*, *J. Catal.*, 188 (1999) 102.

²⁷ Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard, *Direct Preparation of Co-Mo-P Impregnating Solutions for the Preparation of Hydrodesulfurization Catalysts*, *Phosphorus Research Bulletin*, Vol. 10 (1999) 436.

²⁸ L. Le Bihan, A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. Grimblot, J.-L. Dubois, *Préparation de Catalyseurs d'hydrotraitement à partir d'hétéropolyanions*, Présentation Orale au GECAT 98, Obernai

²⁹ Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard, *On the use of PCo(Ni)Mo₁₁ heteropolyanions for the preparation of Alumina supported HDS catalysts*, Poster au 2nd Int. Symp Hydrotreatment and Hydrocracking of oil Fractions, Antwerpen, 15-17/11/1999 et ; 'Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil fractions', Ed. B. Delmont et al., Elsevier, (1999) page 361.

³⁰ Alexandra SAVY, DEA, Université des Sciences et Technologies de Lille, Juillet 1997, Optimisation de la procédure de pré-sulfuration des catalyseurs (imprégnation par des molécules soufrées).

³¹ Sophie SOIRON, DEA, Université des Sciences et Technologies de Lille, Juillet 1997, Synthèse et structure de nouveaux hétéropolyanions.

phases sulfures ont été recherchées, notamment à base de Ruthénium ou de Niobium. Une étude technico-économique nous a permis non-seulement d'estimer le coût des catalyseurs à base de Ruthénium mais aussi de limiter la teneur en Ruthénium dans ces catalyseurs (Sujet de stage de P. Ripoll). L'extrapolation des résultats prometteurs obtenus au laboratoire a été effectuée à la fois chez elf-antar-france, pour la préparation de quelques centaines de grammes de catalyseur par imprégnation avec sels de ruthénium, et chez Total pour l'évaluation des performances catalytiques sur charge réelle³².

3 CONCLUSION

Les actions menées tant en interne que dans le cadre de collaborations académiques m'ont permis de redéfinir dans quelles conditions devaient être testés les catalyseurs en HDS poussée des gazoles, et d'ouvrir de nouvelles voies de synthèse de ces catalyseurs.

L'effort de recherche entrepris a permis de dégager quelques pistes prometteuses :

- l'utilisation d'HPA permet de créer un contact intime entre le Cobalt et le Molybdène en solution, et de maintenir ce contact pendant la phase d'imprégnation, débouchant ainsi sur des catalyseurs plus actifs.

- d'autres HPA que ceux à structure de Keggin ont un potentiel d'application encore inexploité

- le sulfure de ruthénium pourrait s'avérer un bon catalyseur d'hydrogénation en absence de soufre

- les nouveaux supports induisent des comportements différents de la phase active, comme nous avons pu le voir avec les alumines dopées avec TiO₂ dans le cadre du travail effectué chez le Pr Mochida.. Il y a donc un potentiel important dans le support pour pouvoir moduler l'activité du catalyseur.

³² M. Cattenot, C. Glasson, C. Geantet, J.Y. Carriat, F. Fitoussi, J.L. Dubois, M. Breysse et M. Vrinat, *De la molécule modèle à la charge réelle : étude de catalyseurs conventionnels d'hydrotraitement dopés au ruthénium*, Poster au GECAT 1998, Obernai.

Chapitre 1 : Situation de l'Industrie Pétrolière face aux nouveaux défis

1 HISTORIQUE DE L'EVOLUTION DU PRIX DU PETROLE

Les prix du pétrole brut n'ont que peu varié jusqu'en 1970. Bien que les pays du golfe arabo-persique aient appliqué un embargo pendant la guerre des six-jours, en 1967, il fût trop court pour avoir un effet sur les prix du pétrole. Cependant, pendant la guerre du Kippour, en 1973, un nouvel embargo est mis en place et les prix du pétrole s'enflamment, Figure 1. (Voir aussi la figure donnée en fin de chapitre). Le second choc pétrolier, en 1979-1980, a été dû à la révolution Iranienne. Par la suite, la récession économique, le développement de nouvelles sources d'énergies, ainsi que la volonté de l'Arabie Saoudite de regagner des parts de marché, ont conduit à une forte diminution des prix dans les années 80. Cependant, à la fin des années 80, les prix du pétrole étaient revenus à leurs niveaux d'avant la révolution Iranienne. La guerre du golfe en 1990, et l'invasion du Koweït, provoquèrent à nouveau l'envolée des prix. Le conflit ne s'étant pas prolongé, les prix retournèrent rapidement à leur niveau moyen.

A partir de fin 1997, les prix ont à nouveau commencé à baisser, d'une part à cause du relèvement des plafonds de production de l'OPEP¹, d'autre part à cause d'une demande moindre en produits pétroliers (à cause de températures clémentes dans l'hémisphère nord et enfin de la crise économique asiatique). Malgré le scepticisme du marché, face aux engagements des pays producteurs de réduire leur production, poussant les prix du Brent³ jusqu'à 10 \$/baril début 1999, la situation se retournât à partir de mars 1999 en profitant d'un redressement de la demande.

Evolution du prix du brut (principaux changements)

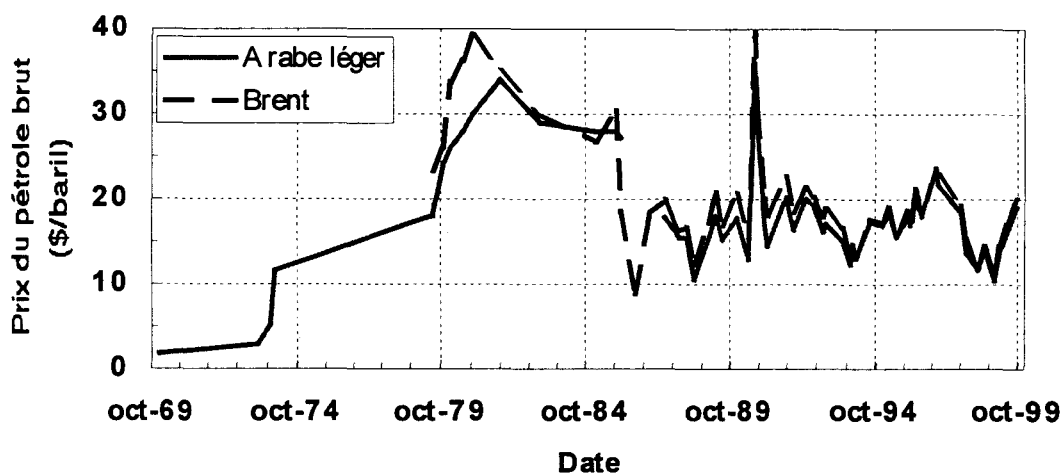


Figure 1 : Evolution des prix des pétroles bruts : Arabe léger² et Brent³, en \$ par baril, source CPDP⁵

¹ OPEP (Organisation des Pays Exportateurs de Pétrole) organisme créé en septembre 1960 à l'initiative du Venezuela, initialement pour obtenir un arrêt de la tendance à la baisse des prix du pétrole brut.

² Arabe Léger (Arabian Light) : Qualité de brut du Proche-Orient de 34 degrés API. A servi de référence à l'OPEP dans les années 70.

³ Brent : Gisement découvert en 1971 au large d'Aberdeen et mis en exploitation en 1976. Champ britannique le plus productif de la mer du Nord, il a donné son nom au brut de référence de cette région. Léger, son degré API est de 37.

Le prix du pétrole restant en moyenne relativement élevé, il est important de bien le valoriser en poursuivant le développement des catalyseurs de raffinage.

2 EVOLUTION DE LA TENEUR EN SOUFRE DANS LE GAZOLE ET DANS LE FUEL DOMESTIQUE

Dans les années 70, de nombreux pays avaient programmé de réduire la teneur en soufre des produits pétroliers. Certains d'entre eux retardèrent l'introduction des nouvelles normes, dans le but de réduire la pression sur l'industrie du raffinage, souffrant déjà de la hausse du prix du baril.

Evolution des réglementations Française et Japonaise pour le gazole

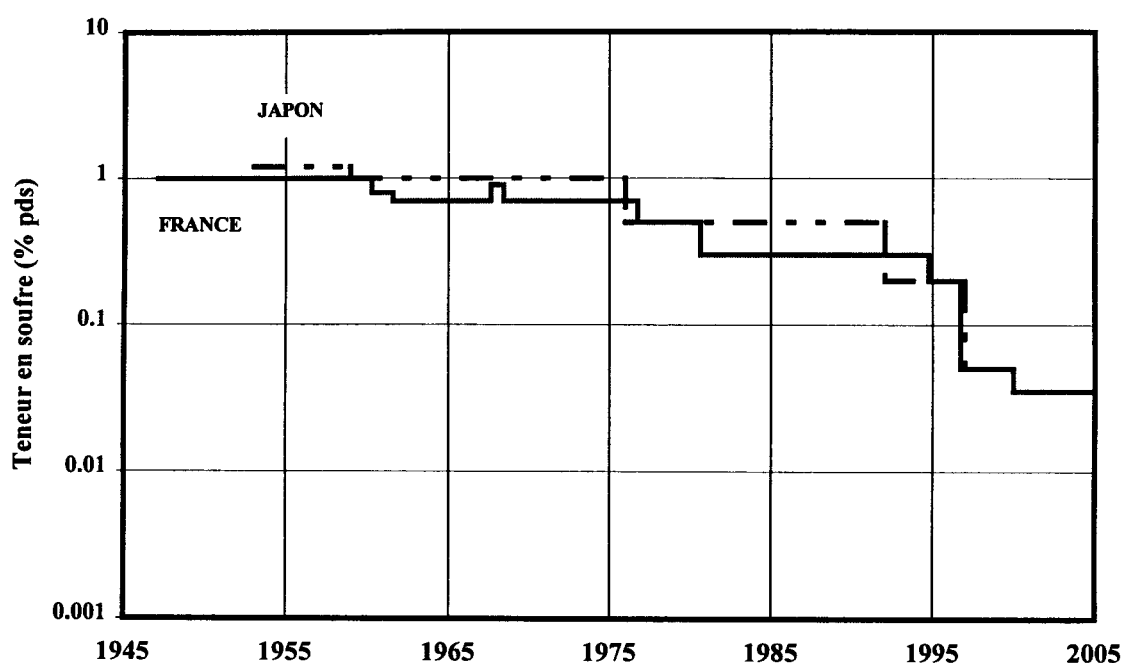


Figure 2 : Evolution des réglementations française et japonaise sur la teneur en soufre dans le Gazole.

La figure 2 illustre l'évolution des réglementations française et japonaise pour la teneur en soufre dans le Gazole, pour les 50 dernières années. Dans les deux pays, les réglementations ont toujours été proches. Cependant, si la consommation de gazole est très élevée en France, la situation inverse est observée au Japon. Le tableau 1, ci dessous donne les principales consommations de produits pétroliers pour les deux pays en 1998. De plus, la teneur en soufre dans l'essence au Japon est beaucoup plus faible qu'en France à cause de la structure du raffinage Japonais⁴.

⁴ Structure du raffinage Japonais : les infrastructures des raffineries japonaises sont adaptées à la demande intérieure et on peut voir sur le Tableau 1 que les productions relatives des différents produits pétroliers ne sont pas les mêmes. Le Japon produit plus de kérozène(carburacteur) et de GPL et moins de gazole en proportion de la production d'essence.

Tableau 1 : Comparaison des productions françaises et japonaises, source ⁵

(1000 tonnes)	France	Japon
Gaz de Pétrole Liquéfié (GPL)	3204	19273
Carburant auto essence	14550	41522
Carburéacteurs	5324	26242
Gazole	25667	36476
Fuels	22579	55717
Lubrifiants	887	2124
Bases pétrochimiques	11390	32768
Bitumes	3248	5554

3 EVOLUTION DES ACTIVITES VOLUMIQUES RELATIVES DES CATALYSEURS D'HDS

Evolutions des Spécifications Soufre et des Catalyseurs d'HDS

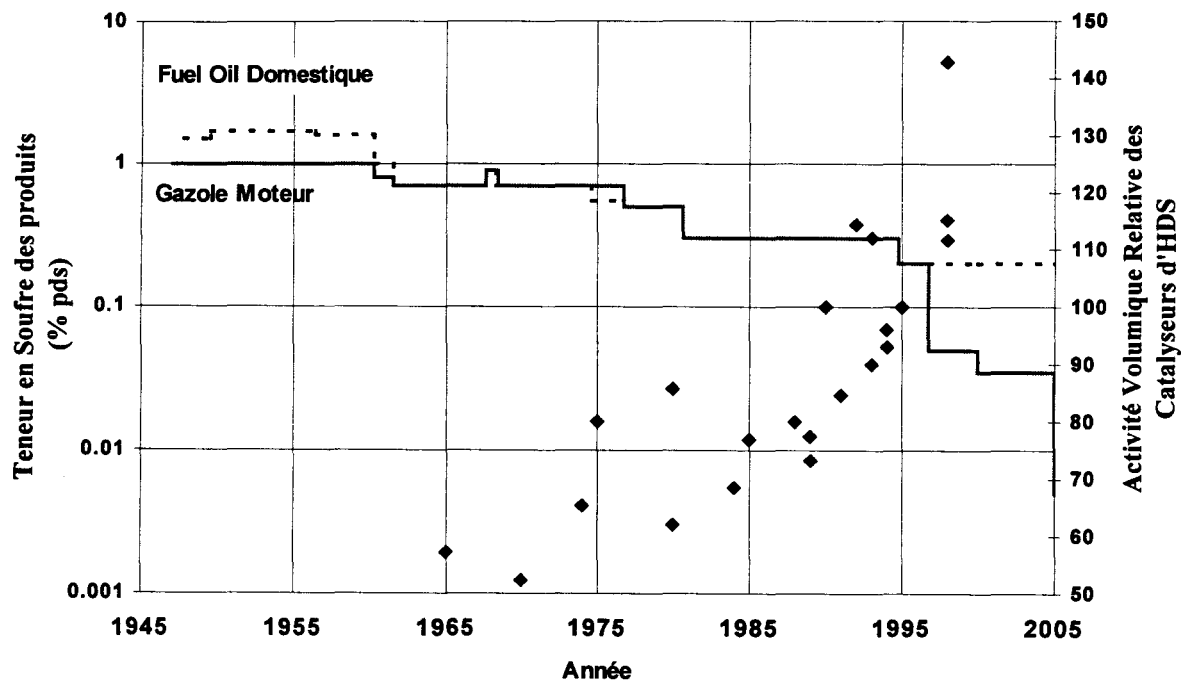


Figure 3 : Evolution de la réglementation française pour le Gazole et le FOD⁶, et évolution des activités volumiques relatives des catalyseurs d'HDS commerciaux. 21 catalyseurs différents, de 6 fabricants différents ont été utilisés pour établir cette figure.

Sur la figure 3, l'évolution de l'activité volumique relative⁷ (RVA) de nombreux catalyseurs commerciaux, de 6 fabricants différents est donnée en fonction de l'année de leur arrivée sur le marché⁸⁻¹¹. Les activités volumiques relatives (l'expression RVA pour Relative

⁵ Pétrole 98, Eléments Statistiques, Comité Professionnel Du Pétrole (CPDP) ; et années antérieures.
⁶ FOD : Fuel Oil Domestique
⁷ La RVA est une valeur communément utilisée par les raffineurs pour comparer les catalyseurs entre eux. Un catalyseur ayant une RVA de 80 % par rapport au catalyseur de référence est moins bon que celui-ci puisqu'il suffisait de 80 % en volume en catalyseur de référence pour obtenir la même activité.
⁸ W.J. Novak, M. Dorbon, S. Kasztelan, F. Morel, S. Mignard, J.P. Boitiaux, Présentation à la réunion de

Volume Activity, est couramment utilisée par l'industrie du raffinage) ont été mesurées sur une unité pilote d'hydrodésulfuration de gazole, pour au moins un catalyseur de chaque fabricant. Les RVA pour les autres catalyseurs ont été recalculées en utilisant les gains d'activité fournis par les fabricants. Le détail de ces calculs sera présenté dans le chapitre 2.

Sur les 30 dernières années, les activités volumiques des catalyseurs ont plus que doublé. Le gain est encore plus grand si on considère que, sur la même période, le chargement des réacteurs est passé d'un classique 'chargement à la chaussette' à un 'chargement dense'. Ce dernier, nécessitant des machines plus sophistiquées, permet un nouveau gain de l'ordre de 15 % en permettant d'introduire dans le même réacteur 15 % de catalyseur en plus (15 % pds de catalyseur en plus pour un même volume de réacteur).

4 NOUVELLES DIRECTIVES EUROPEENNES POUR L'ESSENCE ET LE GAZOLE

Bien que l'augmentation des performances des catalyseurs soit déjà importante, elle ne suffisait pas pour satisfaire les nouvelles réglementations, mises en place en Octobre 1996 en Europe, et en Janvier 1997 au Japon, imposant une teneur maximale en soufre dans le gazole de 0.0500 % pds. La plupart des raffineurs durent non seulement adopter des catalyseurs plus performants mais aussi changer ou modifier leurs réacteurs.

Les Tableaux 2 et 3 ci-dessous reprennent les nouvelles directives européennes, applicables en 2000 et 2005, pour l'essence et le gazole¹².

Tableau 2: Spécifications de l'essence sans plomb.

Paramètre	Unité	Spéc. Actuelles UE	1/1/2000	1/1/2005	Tendances 2005 +
Evaporation à 100 °C (mini)	% vol		46		46/65
Evaporation à 150 °C (mini)	% vol	40-43	75		75
Tension de vapeur	kPa	70	60		45/60
Benzène (maxi)	% vol	5	1		1
Aromatiques (maxi)	% vol	-	42	35	30
Oléfines (maxi)	% vol	-	18		15
Oxygène (maxi)	% pds	2.8 % en France	2.7		2.7
Soufre (maxi)	ppm	500	150	50	30
Plomb (maxi)	g/l	0.013	0.005		-

printemps de l'AIChE, Atlanta, Georgia, 17-24 Avril 1994 ; documentation technique de Procatalyse sur les catalyseurs de la série HR400.

⁹ W.H.J. Stork, dans Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions, Edité par G.F. Froment et coll., Elsevier, 1997, page 41.

¹⁰ K.L. Riley, G.H. Anderson, K.D. Chomyn, J.W.M. Sonnemans, dans Akzo Nobel Catalyst Symposium 1994, Hydroprocessing, page 69 ; site internet d'Akzo Nobel, Catalyst Courrier.

¹¹ Communications privées de la part des fabricants de catalyseur.

¹² Pétrole et techniques, N° 417 (1999) pages 68-70.

Tableau 3 : Spécifications du gazole moteur

Paramètre	Unité	Spéc. Actuelles UE	1/1/2000	1/1/2005	Tendances 2005 +
Indice de cétane (mini)	No	48	51		53-54
Densité (maxi)	kg/m ³	860	845		840
Point de distillation 95 % (maxi)	°C	370	360		355
Hydrocarbures polycycliques aromatiques	% pds	-	11		5
Aromatiques totaux	% pds				25
Soufre (Maxi)	ppm	500	350	50	30

Pendant de nombreuses années il n'y a eut que peu de différences, excepté les taxes et par voie de conséquence la couleur, entre le gazole et le fioul domestique. Etant donné que nous sommes concernés ici par la teneur en soufre, la Figure 3 présente l'évolution des spécifications pour les deux produits. Une différence significative, en termes de teneurs en soufre, n'a été imposée que depuis 1996. L'évolution des spécifications dans le futur, maintiendra une différence entre les produits. Les spécifications des autres produits pétroliers, telles qu'appliquées en 1999, sont données dans le Tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4 : Principales spécifications des produits pétroliers en France en 1998.

	Essence ordinaire	Essence Super	Essence sans plomb	Gazole	Gazole hiver	Fioul
Couleur	Rouge (1)	Jaune pâle	Vert	(1)	(1)	Rouge
Viscosité				de 2.00 à 4.50 mm ² /s à 40 °C	≤ 9.5 cSt à 20 °C	de 3 à 7.5 mm ² /s à 20 °C
Densité à 15 °C	0.730	0.755		0.845	0.845	0.845
Point de Flash				> 55 °C < 120 °C	> 55 °C < 120 °C	> 55 °C < 120 °C
Indice d'Octane	RON ≥89 ≤92	RON ≥97 ≤99 MON ≥86	RON ≥95 MON ≥85			
Point d'écoulement						- 9 °C
Point de trouble				≤ - 5°C du 1-Oct. au 31-Mars ≤+ 5°C du 1- Avril au 30 Sept.		≤ + 2 °C
Température limite de filtration				≤ - 15°C du 1-Oct. au 31-Mars ≤ 0°C du 1-Avril au 30-Sept.	≤ - 20 °C	≤ - 4 °C
Distillation	10 à 47 % à 70 °C 40 à 70 % à 100 °C ≥ 85 % à 180 °C ≥ 90 % à 210 °C		15 à 47 % à 70 °C 40 à 70% à 100 °C ≥ 85 % à 180 °C	< 65 % à 250 °C ≥ 85 % à 350 °C ≥ 95 % à 370 °C		< 65 % à 250 °C
Teneur en soufre	≤ 0.17 %	≤ 0.15 %	≤ 0.05 % à partir du 1-Jan.-95	≤ 0.05 % depuis le 1-Oct.-96		≤ 0.2 % depuis le 1-Oct.-1994
Teneur en Pb	≤ 0.15 g/l	≤ 0.15 g/l	≤ 0.013 g/l			
Teneur en Benzène	5 %	5 %	5 %			
Indice de Cétane				≥ 49 mesuré ≥ 46 calculé		≥ 40

(1) Un colorant bleu et 2 agents traceurs doivent être ajoutés pour des livraisons aux bateaux.

5 EVOLUTION DE LA CONSOMMATION DE CARBURANTS EN FRANCE ET EN EUROPE

Le marché des carburants en Europe évolue tous les ans. La tendance actuelle pousse vers une augmentation continue de la consommation de gazole. Comme on peut le voir sur les figures 4 et 5 ci-dessous, le ratio entre la consommation d'essence et de gazole en Europe diminue de manière continue. Il diminue un peu plus rapidement en France, à cause d'une taxation des carburants plus favorable au gazole. Certes, le gouvernement essaie actuellement de ramener l'écart de prix dans la moyenne européenne, mais à terme, la fiscalité restera plus avantageuse pour le gazole. De plus, les efforts des constructeurs automobiles, en matière de motorisation diesel, le prouvent, le Gazole est un carburant d'avenir. La situation rencontrée en France ne pourrait refléter que celle future de l'Europe.

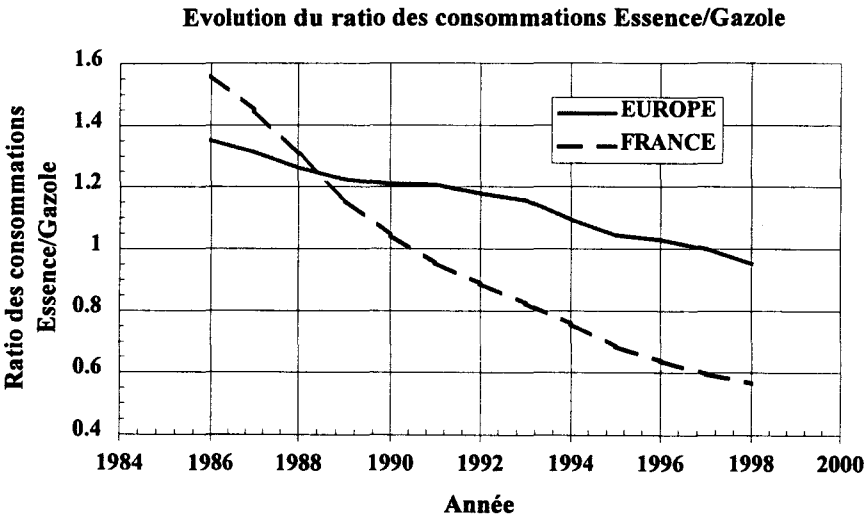


Figure 4 : Evolution du ratio des consommations Essence/gazole

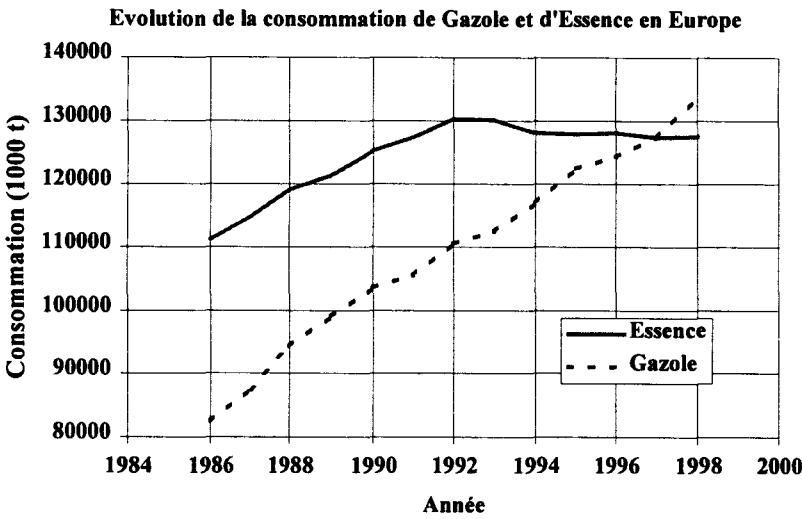


Figure 5 : Evolution de la consommation de gazole et d'essence en France et en Europe

En effet, le gazole permettra d'obtenir de meilleurs rendements moteur dans l'avenir. Ainsi ce carburant serait le plus approprié pour réduire la pollution due à l'automobile.

- Les véhicules consommant moins produisent moins de CO_2 , mais aussi moins des autres polluants..
- Le gazole étant plus lourd que l'essence, il est aussi moins volatil, réduisant les émissions d'hydrocarbures (COV).
- Les nouvelles technologies moteur et les filtres à particules permettent de réduire significativement les émissions de particules et d'hydrocarbures imbrûlés.

6 EMISSIONS POLLUANTES

L'inconvénient actuel en termes de pollution, c'est l'émission de NO_x associés à la technologie diesel. L'utilisation de pots catalytiques à stockage/dé-stockage de NO_x permettrait de lever cet obstacle si le gazole contenait moins de soufre. En effet, les SO_x et les NO_x se comportant de la même façon, les SO_x produits au cours de la combustion empoisonnent le catalyseur.

Dans l'Union Européenne, plus de 16 millions de tonnes de SO_2 , ont été émises, en 1990, ainsi que 13 Mt de NO_x et 3 Mt de NH_3 . L'Europe s'est fixé pour objectif de réduire ces émissions respectivement de 66 %, 48 et 15 %, pour 2010¹³.

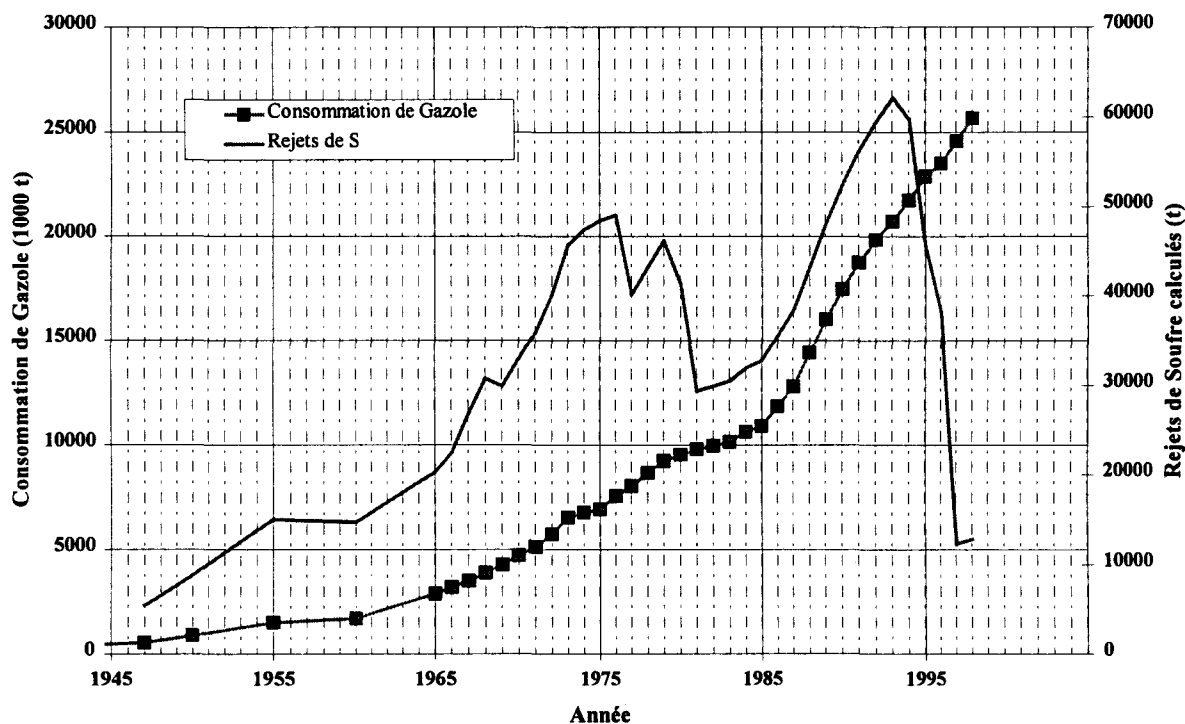


Figure 6 : Evolution de la consommation de Gazole en France et Evolution des émissions de SO_x (calculées en tonnes de Soufre) associées

L'évolution de la consommation d'essence et de gazole en Europe⁵ est montrée sur la

¹³ D. Knott, Oil & Gas Journal, 23 Mars 1998, page 38.

ci-dessus. Alors que la consommation de gazole augmente continuellement, celle de l'essence diminue. Cette évolution de la consommation des carburants reflète aussi celle des émissions des polluants tels que NOx et particules.

L'évolution récente de la teneur en soufre a plus été dictée par des considérations écologiques qu'économiques. La réduction de la teneur en soufre dans les produits pétroliers a un impact direct sur la réduction des émissions de SOx dans l'atmosphère. La quantité de SOx émise à l'atmosphère peut être relativement bien approximée sur plusieurs années, en multipliant la consommation du produit considéré par la teneur en soufre fixée par la réglementation. Certes, certains carburants peuvent être meilleurs que d'autres, mais d'une manière générale quand une réglementation contraignante existe et représente un coût, les industriels se contentent de la respecter et non pas de la devancer, voir Figure 6 et Figure 7. Les données utilisées ont été prises dans la référence 1.

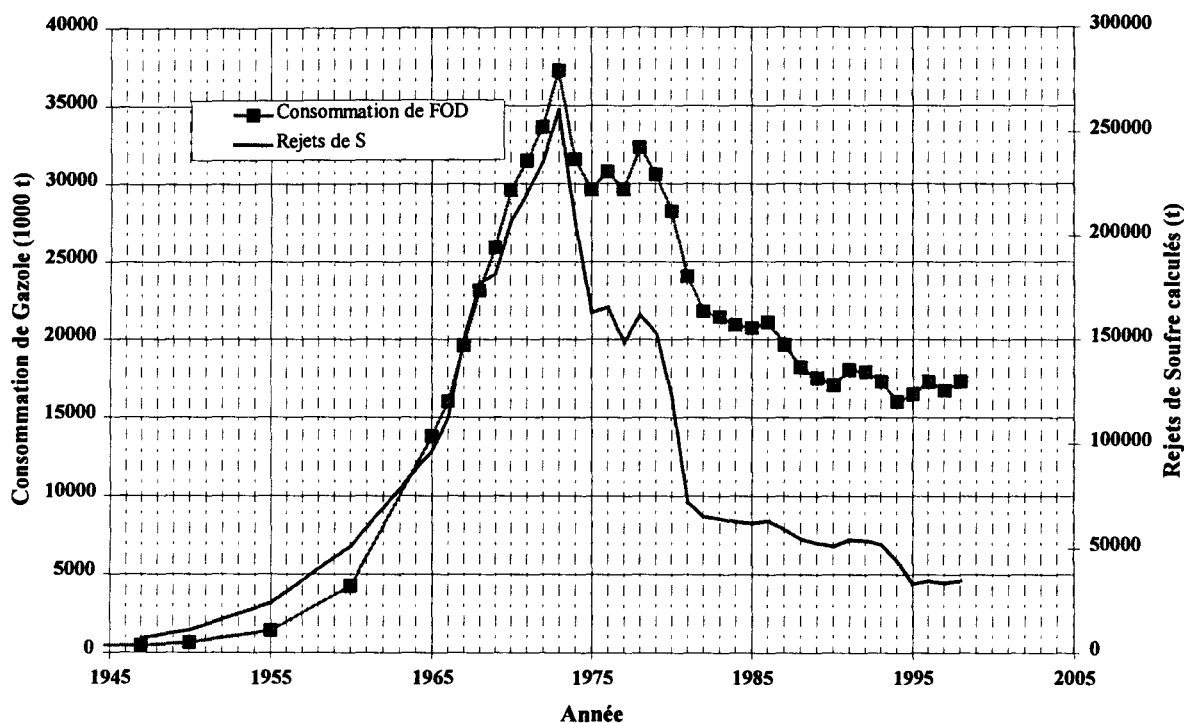


Figure 7 : Evolution de la consommation de Fioul en France et Evolution des émissions de SOx (calculées en tonnes de Soufre) associées

Dans le cas du fioul domestique, la consommation et les émissions de SOx ont culminées dans les années 70. Depuis lors, plus de la moitié de la réduction des émissions de SOx, imputables à ce seul produit, est due à la diminution de la consommation. Cependant, contrairement au gazole, les consommations (et émissions) sont concentrées dans le temps : en hiver.

Pour le gazole, la quantité de SOx émise a atteint un premier maximum dans les années 70, mais la diminution qui a suivi n'a été due qu'à la réglementation sur la teneur en soufre. Dans le même temps la consommation a continué à augmenter. A nouveau, la quantité de SOx émise à l'atmosphère a culminée dans les années 90, et la forte diminution qui a suivi a été due à la diminution de la teneur en soufre dans le gazole imposée par la réglementation.

Pour les deux produits, la quantité de SOx émise en 1997 était approximativement la même que celle émise 35 ans plus tôt. Même si dans l'avenir, de nouveaux pots catalytiques diesel permettraient d'utiliser des carburants plus riches en soufre, de nouvelles réductions de la teneur en soufre seront nécessaires. En effet, étant donnée que la consommation de gazole continue à augmenter, des réductions seront nécessaires pour pouvoir maintenir les quantités de SOx émises au même niveau qu'en 1997. Ainsi, en 2000, la teneur en soufre dans le gazole passera à 0.0350 % pds et à 0.0050 % pds en 2005.

Si la réduction de la teneur en soufre dans les produits pétroliers était induite par des paramètres économiques, tout en restant écologiques, il serait plus intéressant de réduire la teneur en soufre dans le fioul domestique (FOD) par seulement 25 %, car cela aurait le même impact sur l'environnement en termes d'émissions de SOx qu'une réduction de 100 % de la teneur en soufre dans le gazole.

L'industrie du raffinage prévoit une augmentation de 30 % du marché du gazole en Europe d'ici à 2010¹⁴. Cependant, les raffineurs Européens considèrent qu'une réduction de la teneur en soufre à 0.0050 % pds conduirait à une augmentation de la production de CO₂ de 200 t par t de soufre éliminé. De plus, le coût d'un tel traitement pourrait atteindre 20 milliards d'Euro pour atteindre les 0.0050 % pds, alors qu'il n'en coûterait que 8 milliards d'Euro pour 0.0200 % pds et seulement 2 milliards d'Euro pour 0.0350 % pds.

Cependant, les données économiques ont été calculées avec les technologies disponibles aujourd'hui. Le coût en énergie, en termes de CO₂, devrait être comparé à la quantité d'énergie sauvée par l'utilisation de nouveaux moteurs. En effet, les motoristes revendiquent qu'avec des carburants 'plus propres' il serait possible de construire de nouveaux moteurs plus économiques.

En considérant qu'en 1997, la consommation de gazole était d'environ 25 Mt, cela représente au plus 12500 t de soufre brûlé (teneur en soufre de 0.0500 % pds). S'il en coûte 200 t de CO₂ par t de S retiré pour atteindre une teneur de 0.0050 % pds, cela serait équivalent à une augmentation de la consommation de 2.9 % ; soit moins que la croissance annuelle de la consommation.

7 CONCLUSION : OPTIONS POUR LE RAFFINEUR

Les nouvelles réglementations sur la teneur en soufre dans les produits pétroliers obligent donc les raffineurs à étudier de nouvelles solutions, parmi lesquelles la recherche de nouveaux catalyseurs qui permettraient de limiter les investissements. De plus, toute amélioration de l'activité des catalyseurs d'HDS conduira à une diminution de la production de CO₂, tout en maintenant les spécifications en soufre. Un meilleur catalyseur permet au raffineur de travailler à plus basse température, diminuant ainsi la consommation interne de Fioul. Typiquement, à un gain de 20 % d'activité volumique relative correspond un gain de 5 °C (voir les détails du calcul dans le chapitre 2). De plus, pour réduire aussi les autres polluants, mais aussi pour économiser l'énergie, des catalyseurs de plus en plus actifs sont réclamés par l'industrie du raffinage.

Un gain d'activité sur le catalyseur peut être exploité de différentes façons par le raffineur. Selon l'option choisie, le chercheur doit pouvoir définir le type de test à mettre en

¹⁴ Pétrole et Technique, N° 412 (1998) page 47.

œuvre pour comparer les catalyseurs. Avec un meilleur catalyseur le raffineur peut :

1. Traiter des charges plus difficiles qui coûtent moins cher à l'achat,
2. Fabriquer des produits plus nobles qui se vendent plus cher,
3. Obtenir des durées de vies plus longues du catalyseur, et s'éviter ainsi des arrêts de production et de coûteux déchargements
4. Travailler avec une VVH plus forte (débit plus élevé) et traiter ainsi plus de produit.

L'option sera retenue non seulement en fonction des gains estimés, qui peuvent varier d'une raffinerie à l'autre, mais aussi en fonction de la stratégie du raffineur. Pour le chercheur, il serait important de connaître à l'avance l'option retenue, et donc les besoins des raffineurs, afin de mieux concevoir et tester les catalyseurs.

En pratique, le chercheur n'a pas vraiment le choix :

- Les variations de VVH opérées par le raffineur restent marginales et très fluctuantes suivant la nature de la charge à traiter
- Il ne peut pas comparer tout ses nouveaux catalyseurs en termes de durées de vie, seuls quelques rares 'catalyseurs élus' pourront accéder à ce type de test.
- De même pour les tests avec des charges plus ou moins difficiles, car pour savoir si certains catalyseurs se distinguent des autres sur ce critère, il faut pouvoir tester plusieurs charges.

Par conséquent le premier test effectué sur des catalyseurs commerciaux ou expérimentaux n'est souvent qu'un test à plusieurs températures différentes, et en comparant les catalyseurs sur la base des teneurs en soufre dans les produits, à iso-conditions opératoires.

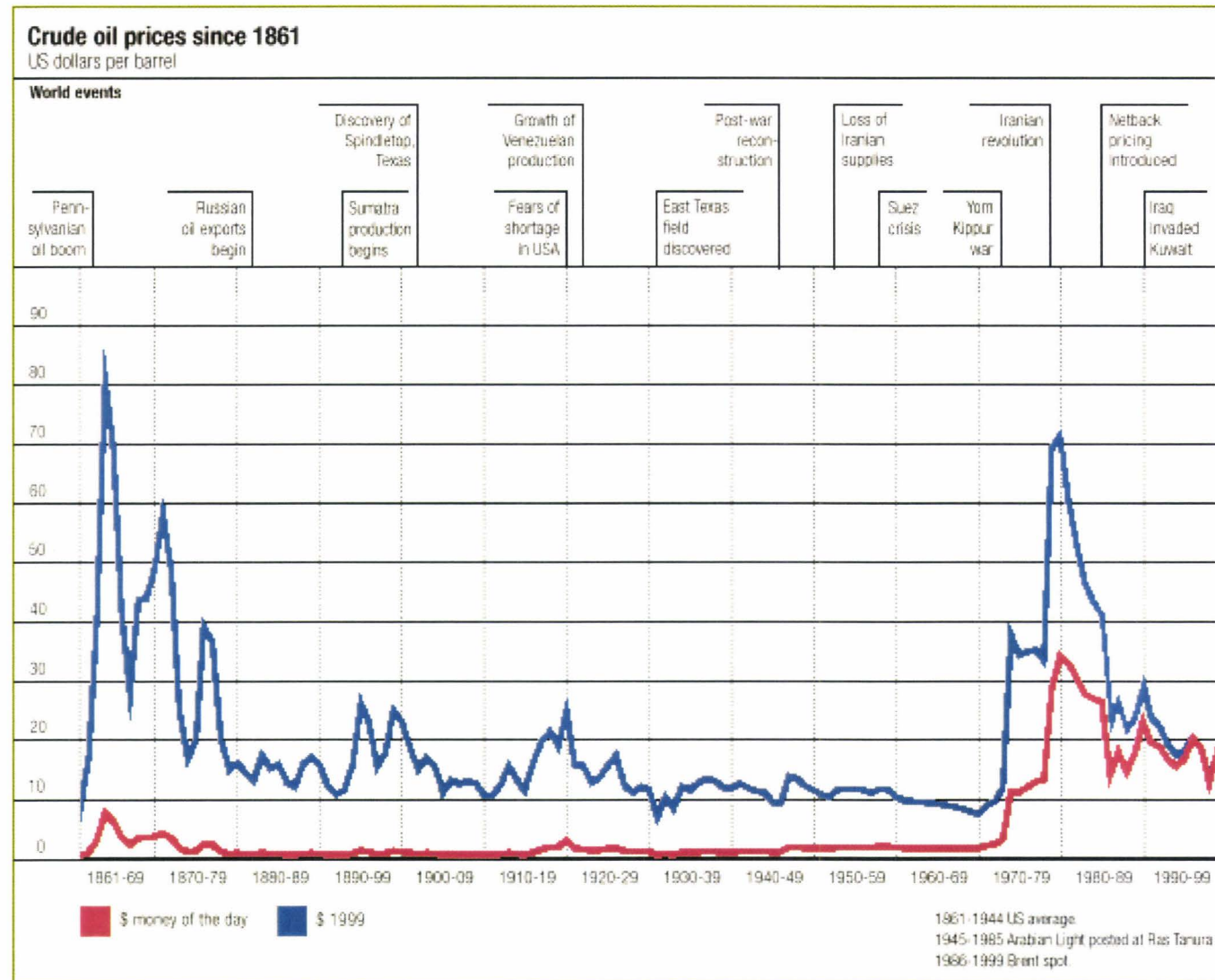
8 POUR EN SAVOIR PLUS

Industrie pétrolière

http://www.exxon.com/exxoncorp/index2.html	Exxon
http://www.ogjonline.com/index.shtml	Oil & Gas Journal
http://www.shell.com/	Shell
http://www.ifp.fr/	IFP
http://www.total.com/	TOTALFINA
http://www.bpamoco.com/worldenergy/oil	BP-AMOCO
http://www.cdp.org	CPDP
http://www.elf.fr	Elf-aquitaine

8.1.1 Fabricants de catalyseurs

http://www.akzonobel-catalysts.com/	Akzo-Nobel
http://resalecatalyst.com/support/	Revendeur de catalyseur
http://criterioncatalysts.com/html/mprodlst.html	Critirion
http://rdbms.c-com.net/eurecat01/default.htm	EURECAT
http://www.haldortopsoe.dk/Catalysts/	Haldor Topsoe
http://ptty.loxinfo.co.th/~jburen/rtol/catalyst.htm	RTOL – Refining Technology On Line



Chapitre 2 : Recherche d'un Test fiable pour l'évaluation des catalyseurs en HDS poussée

1 INTRODUCTION

A la question «Quel est le meilleur catalyseur en HDS poussée du Gazole ? », nous offrons souvent deux types de démarches. La première qui répond directement à la question et ne cherche pas à expliquer les phénomènes, implique de tester les différents catalyseurs directement sur gazole (charge réelle). La seconde, passe par une compréhension des phénomènes, et implique donc de tester les catalyseurs sur molécules modèles.

Les industriels Japonais ont systématiquement privilégié les démarches du premier type, et ont donc mis en place les stratégies correspondantes, en équipant leurs laboratoires de nombreux tests fonctionnant sur charges réelles. Les industriels Français, quant à eux, restent partagés : si en interne ils continuent à évaluer les catalyseurs sur charges réelles ; ils continuent à financer des thèses et des contrats avec des Universitaires dans lesquels les catalyseurs sont évalués sur molécules modèles.

Dans ce chapitre, nous allons premièrement définir les critères avec lesquels doivent être testés les catalyseurs d'HDS en désulfuration poussée sur charge réelle. Dans un chapitre ultérieur, nous verrons dans quelles limites les tests sur charge réelle se corréleront avec les tests sur molécules modèles.

2 PASSAGE DE LA DESULFURATION CONVENTIONNELLE A LA DESULFURATION POUSSEE.

2.1 Historique

Au cours des 50 dernières années, la teneur en soufre dans les produits pétroliers a continuellement diminué, principalement à cause d'un changement de la réglementation. Nous avons vu sur la Figure 3 du Chapitre 1, l'évolution de la réglementation pour le Gazole et pour le fioul domestique. Il est intéressant de noter qu'il y a 50 ans, l'HydroDéSulfuration (HDS) n'était pas vraiment nécessaire, car la teneur en soufre dans le gazole avant traitement était pratiquement équivalente à la teneur fixée par la réglementation.

Par conséquent, la conception de la plupart des unités d'HDS dans nos raffineries date d'il y a environ 30 ans. Bien sûr, à la même époque, les raffineurs ont installé des unités pilotes (Pilot Unit) et des bancs d'essai¹ (Bench Scale Unit) dans leurs laboratoires de recherche. A cette époque, une grande quantité de travail a porté sur la définition des conditions opératoires les plus appropriées, et la sélection des meilleurs catalyseurs capables de produire des gazoles à 0.5 ou 0.2 % pds de soufre, soit des taux de désulfuration de l'ordre de 80 %.

2.2 Comparaison des catalyseurs

Dans le même temps, l'activité des catalyseurs commerciaux a plus que doublé, voir

¹ ANNEXE 1 : Représentation schématique typique des bancs d'essais utilisés chez elf antar france.

Figure 1, Figure 2 et Annexe 2. En moyenne, une nouvelle génération de catalyseur est environ 20 % plus active en termes d'activité volumique relative (RVA)². En d'autres termes, cela signifie qu'il permet d'atteindre les mêmes teneurs en soufre que le catalyseur précédent, mais à 5 °C de moins. Par conséquent, pour pouvoir distinguer 2 catalyseurs consécutifs du même fabricant, nous devons disposer de tests ayant une répétabilité nettement inférieure à 5 °C. Les détails sur le calcul de la RVA sont donnés plus bas.

Passer de la désulfuration conventionnelle (0.2 % de S dans le produit, soit 80 % de conversion) à la désulfuration poussée (0.05 % pds de S dans le produit, soit 95 % de conversion environ) nécessite de re-considérer la façon dont les catalyseurs d'HDS sont testés. Etant donné que la conception des unités de laboratoire est assez vieille, on peut se demander si elle est toujours appropriée en HDS poussée.

2.3 Comparaison des différents types de réacteurs

En hydrodésulfuration, classiquement un réacteur triphasique à lit ruisselant (liquide et gaz s'écoulant vers le bas sur un lit fixe de catalyseur) est utilisé industriellement. Cependant, les unités de test peuvent être opérées aussi bien en flux montant qu'en flux descendant (Up-flow ou Down-flow). Le tableau ci-dessous donne les valeurs typiques pour des réacteurs de différentes tailles. Quand on veut diminuer la taille d'un réacteur industriel, il n'est pas toujours possible de garder tous les paramètres identiques. Dans la plupart des cas, on maintient la VVH (ou le temps de contact) -vitesse volumique horaire. De plus, dans le but de réduire le coût des unités pilotes, on a souvent préféré avoir des réacteurs courts. Ce dernier point signifie que la vitesse linéaire du liquide a été fortement réduite.

² La RVA ou Relative Volumic Activity est le critère de comparaison des catalyseurs d'HDS classiquement utilisé dans le raffinage. Habituellement, sur charge réelle comme le gazole (par opposition aux charges reconstituées par un mélange de molécules modèles), l'activité catalytique est exprimée en termes d'activité volumique relative (ou RVA pour Relative Volume Activity) par comparaison à un catalyseur de référence. Quand cela est possible, le catalyseur à évaluer est testé en même temps que le catalyseur de référence, dans 2, ou plus, réacteurs parallèles dans le même four. La RVA est alors définie comme suit :

$$RVA = \frac{k_{sample}}{k_{reference}} \otimes RVA_{reference}$$

Le calcul de la constante de vitesse est obtenu par intégration sur le réacteur en supposant que l'on a un écoulement piston idéal.

$$k = \frac{LHSV}{(n-1)} \otimes \left[\frac{1}{S^{n-1}} - \frac{1}{S_0^{n-1}} \right] = \frac{LHSV}{(n-1) \otimes S_0^{n-1}} \otimes \left[\frac{1}{(1-c)^{n-1}} - 1 \right] = k_0 \otimes \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$

où :
 VVH est le débit horaire de liquide divisé par le volume de catalyseur
 n = l'ordre de la réaction (habituellement compris entre 1.5 et 1.7, et pris ici égal à 1.65).
 So = teneur en soufre dans la charge
 S = teneur en soufre dans le produit
 c = conversion
 ko = facteur pré-exponentiel
 Ea = Energie d'activation ou plus exactement Incrément Thermique (habituellement de l'ordre de 27

kcal pour un gazole atmosphérique).

Il est bien connu que l'ordre apparent de la réaction dépend de la charge utilisée : dans le cas d'un gazole atmosphérique (SRGO), il varie entre 1.3 et 1.7, et entre 1.5 et 1.9 pour un distillat sous vide (VGO). Les valeurs les plus basses correspondant aux coupes les plus courtes.

En HDS poussée, tant que le modèle appliqué reste valide, il est préférable de comparer les catalyseurs en termes de RVA plutôt qu'en termes de conversion. Par exemple, à un gain de 1 % en conversion, en passant de 95 à 96 %, correspond un gain de 20 % en RVA, alors qu'il ne correspond qu'à 5 % en RVA, entre 80 et 81 % de conversion.

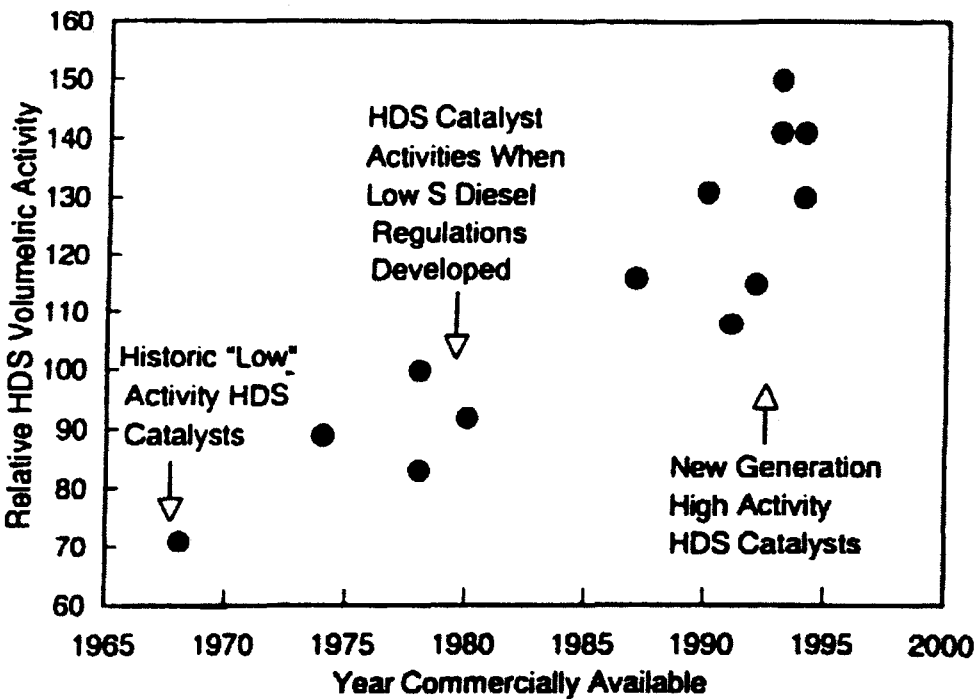


Figure 1 : Evolution de l'activité volumique relative des Catalyseurs d'HDS. Figure extraite de la référence 3.

Light Gasoil Catalyst Activities

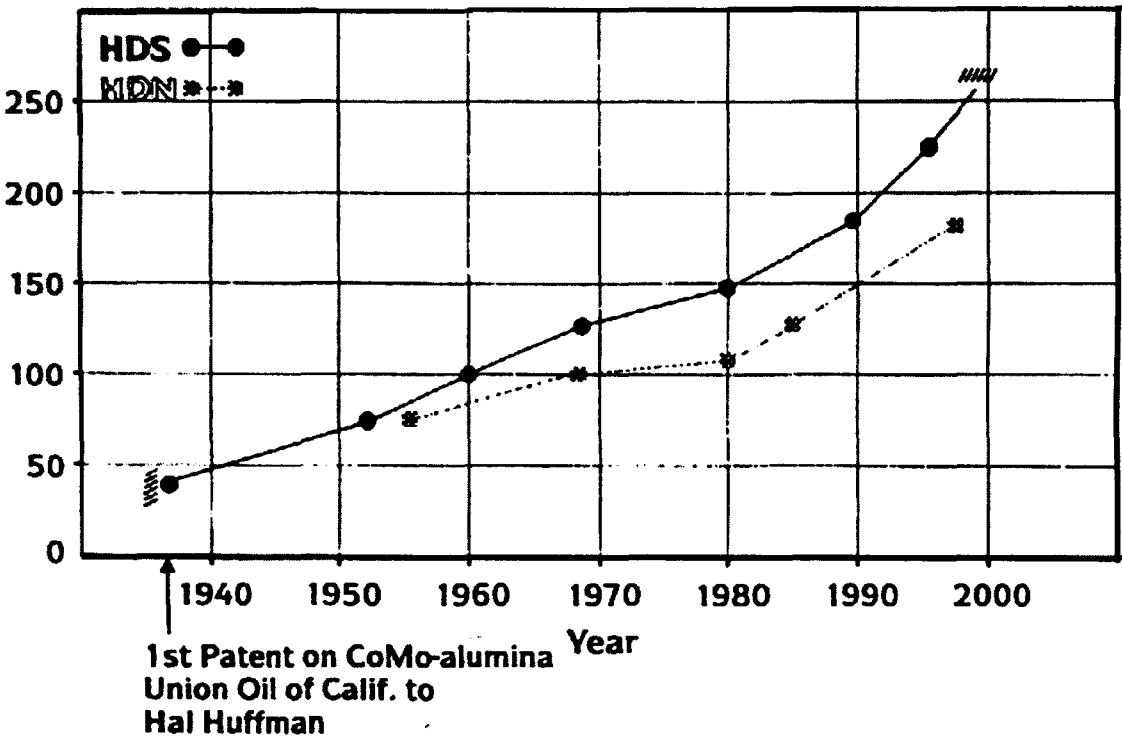


Figure 2 : Evolution de l'activité volumique relative des catalyseurs en HDS et HDN. Figure extraite du Catalyst Courier (lettre d'information d'Akzo Nobel), 1997⁴.

³ T. Halbert, G. Anderson, G. Markley, Proceedings of the 15th World Petroleum Congress, 9 (1997) 2

Tableau 1: Comparaisons des caractéristiques typiques de différents réacteurs⁵.

	Unité Industrielle	Unité Pilote	Banc d'essai	Micro-réacteur
		Pilot Unit	Bench scale Unit	Micro-Reactor
Volume Catalytique (l)	100 000	10	0.150	0.008
Diamètre(mm)	2500	40	20	10
Longueur (mm)	20000	8000	500	100
Vitesse linéaire du liquide (cm/s)	1.1	0.4	0.03	0.006
Re	55	2	1.1	0.3

Données pour une VVH = 2 hr⁻¹, dp=1.5 mm, viscosité cinématique $\nu=3.10^{-7}$ m²/s.

D'autre part, l'évaluation des catalyseurs en HDS poussée va nécessiter :

- une dilution du catalyseur comme nous allons le voir par la suite, et
- des VVH plus faibles, afin de s'aligner sur les unités industrielles.

Ces deux actions contribuent encore à diminuer la vitesse linéaire du liquide. D'autre part, la déviation à l'écoulement piston idéal se fera de plus en plus sentir avec la diminution de la vitesse linéaire du liquide. Koros⁶ a montré que la vitesse linéaire du liquide ainsi que le remplissage du réacteur étaient très importants pour pouvoir déterminer l'efficacité des catalyseurs.

2.4 Critères de dimensionnement

Si plusieurs publications donnent des critères hydrodynamiques de dimensionnement⁷⁻¹⁰, elles s'adressent plus au spécialiste de génie chimique qu'au spécialiste des catalyseurs, et de plus elles ne répondent pas directement aux préoccupations de dimensionnement d'un réacteur de laboratoire.

Plusieurs critères ont été développés pour pouvoir concevoir correctement des réacteurs d'HDS, ainsi que le chargement de ces réacteurs. Pour pouvoir garder la vitesse linéaire du liquide suffisamment haute, tout en diminuant la taille du réacteur, il suffirait de maintenir la longueur du réacteur tout en réduisant le diamètre, tant que les effets de parois peuvent être négligés.

2.4.1 Effets de parois (effet du diamètre du réacteur).

Près des parois du réacteur, le remplissage du catalyseur est différent de ce qu'il peut

⁴ <http://www.akzonobel-catalysts.com/>, Akzo-Nobel : fabricant de catalyseurs

⁵ a) S.T. Sie, Rev. Inst. Fr. Petr. , 46 (1991) 501; b) S.T. Sie, 210 th National ACS meeting, Div. Petr. Chem., Chicago, August 20-25, 1995, page 463; c) S.T. Sie, AIChE Journal, 42[12] (1996) 3498.

⁶ R.M. Koros, 4th European Symp. on Chem. React. Eng., Heidelberg, Germany, 1976.

⁷ A. Attou et C. Boyer, Oil & Gas Science and Technology, Revue de l'IFP, Vol 54 (1999), 29-66.

⁸ H. Korsten, U. Hoffmann, AIChE Journal, 42 (5) (1996) 1350

⁹ C. vergel, J.P. Euzen, P. Trambouze, J.P. Wauquier, Chem. Eng. Sci. 50 (1995) 3303.

¹⁰ M.P. Dudukovic, N. Devanathan, R. Holub, Rev. Inst. Fr. Petr. , 46 (1991) 439 ; G. Wild, F. Larachi, A. Laurent, Rev. Inst. Fr. Petr. , 46 (1991) 467.

être au centre du réacteur (du fait même de l'existence d'une paroi). Cette différence conduit à des vitesses linéaires de liquide différentes sur la section du réacteur. Dans les petits réacteurs cet effet ne peut être négligé. A partir de données expérimentales, on peut montrer que le diamètre du réacteur doit être supérieur à 25 fois le diamètre des particules pour limiter cet effet.⁵

$$D_{\text{réacteur}} > 25 \cdot d_p \quad \text{Équation 1}$$

Ce critère peut paraître excessif, néanmoins quand on prend les diamètres des réacteurs donnés dans le tableau 1, les tailles maximales des particules de catalyseur seraient pour une unité pilote de 1.6 mm, pour un banc d'essai de 0.8 mm et pour un micro-réacteur de 0.4 mm.

Etant donné que la plupart des catalyseurs d'HDS se présentent sous la forme d'extrudés de 1 à 1.5 mm de diamètre et de plusieurs mm de long, il apparaît que pour respecter ce critère, ils ne peuvent être testés comme tels que dans des unités pilotes. Pour être testés dans des réacteurs plus petits, ils doivent être cassés ou dilués avec un inerte de petite taille.

Il n'est pas toujours souhaitable de casser des grains de catalyseur, car la composition de ces grains peut varier entre le cœur et la surface des grains. De plus, de temps en temps des catalyseurs désactivés (par bouchage de l'entrée des pores à la périphérie des grains) sont aussi évalués, et dans ce cas on doit éviter de casser les grains. Par conséquent, la dilution du catalyseur doit être regardée avec un intérêt tout particulier.

2.4.2 Effet de la longueur du réacteur

2.4.2.1 Modélisation de la déviation à l'écoulement piston

Une conception approfondie du réacteur et de son chargement sont indispensables pour augmenter son efficacité. Une mauvaise distribution du liquide, de même qu'un mauvais mouillage du catalyseur peuvent conduire à une activité faible inattendue. Ce type de phénomène devient particulièrement critique lorsque la conversion dans le réacteur augmente, voir Figure 3 ci-dessous.

Le modèle utilisé consiste en n-étages consécutifs de réacteurs continus agités (CSTR)¹¹. Pour les modélisations avec 10, 20 et 50 étages, le degré de déviation de l'écoulement piston est indiqué sur toute la gamme de conversion. La figure montre qu'en HDS conventionnelle (soufre résiduel dans le produit de l'ordre de 0.2 à 0.5 %), avec un réacteur équivalent à 10 ou 20 étages consécutifs, la déviation à l'écoulement piston peut être négligée. Cependant, en HDS poussée (soufre résiduel autour de 0.05 % pds), on ne peut plus la négliger. En fait, elle montre aussi que des teneurs en soufre de l'ordre de 0.06 à 0.08 % pds pourraient être obtenues au lieu de 0.05 % pds.

¹¹ a) T. Takatsuka, Y. Wada, H. Suzuki, S. Komatsu, 1991 NPRA Annual Meeting, March 17-19, paper 91-39;
b) T. Takatsuka, S. Inoue, Y. Wada, H. Nishijima, T. Ushida, Proceedings ASCOPE 93, November 2-6 1993, Bangkok.

**Modélisation de la déviation à l'écoulement piston,
en supposant avoir n-étages de réacteurs CSTR en cascade, pour un ordre 1**

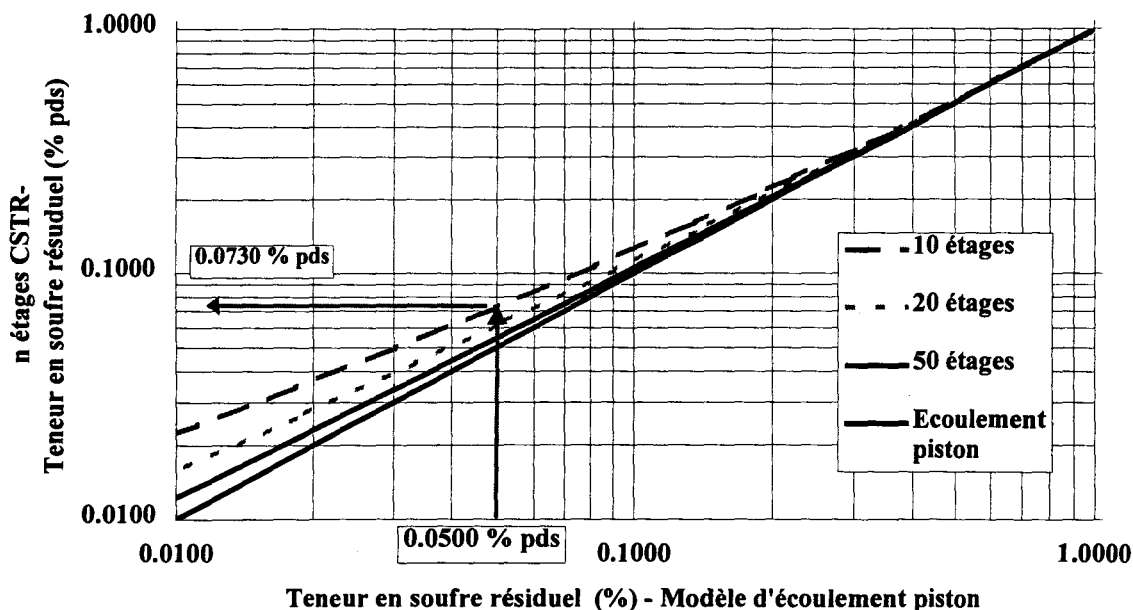


Figure 3: Modélisation du rétro-mélange sur la teneur en soufre dans les produits, en supposant une réaction d'ordre 1. 4 cas sont présentés : a) l'écoulement piston, b) une modélisation du réacteur comme 10 réacteurs continus agités (CSTR) en cascade, c) une modélisation avec 20 réacteurs continus agités (CSTR) en cascade, d) une modélisation avec 50 réacteurs continus agités (CSTR) en cascade

2.4.2.2 Recherche d'un critère de dimensionnement liant la longueur du réacteur, le diamètre des particules et la conversion.

Une étude particulière du réacteur et des conditions de réactions sont nécessaires en HDS poussée. Par ailleurs, si le réacteur se comporte comme 50 étages consécutifs de réacteurs continus agités (CSTR) il pourra être considéré comme approprié. Etant donné que la dispersion axiale dans un réacteur à lit fixe peut être décrite par le nombre d'étages de mélange (N) ou par le nombre adimensionnel de Péclet (Pé), on obtient une première équation dans laquelle la longueur du lit catalytique (L) apparaît. Si la dispersion axiale est uniquement due au chargement du catalyseur, elle peut être décrite par le nombre adimensionnel de Bodenstein (Bo) dans lequel apparaît la taille moyenne des particules.

Ainsi, pour avoir une bonne approximation d'un réacteur piston¹², N ou Pé doit être plus grand qu'une valeur liant la conversion (X) et l'ordre de la réaction (n)⁵ :

$$2N = Pé = \frac{L}{dp} \otimes Bo > f(n, X)$$

Équation 2

Mears¹³ a proposé le critère suivant, en supposant une erreur maximale sur l'estimation du volume du réacteur de 5 % par comparaison à un réacteur idéal :

¹² Comme en chromatographie ou en distillation, où la séparation sera d'autant meilleure que la colonne ou le nombre d'étage sera grand, il faut rechercher le nombre d'étages équivalents.

¹³ D.E. Mears, Chem. Eng. Sci., 26 (1971) 1361.

$$Pe > 20 \otimes n \otimes Ln \frac{1}{(1-X)}$$

Équation 3

Par la suite, Gierman¹⁴ a re-considéré ce critère, en prenant en compte que dans la pratique la précision ne peut être supérieure à 10 % :

$$Pe > 8 \otimes n \otimes Ln \frac{1}{(1-X)}$$

Équation 4

Gierman a aussi établi une corrélation expérimentale entre le nombre de Bodenstein (Bo) et le nombre de Reynolds de la particule (Re). Il a montré que le nombre de Bodenstein atteint une valeur plus ou moins constante (0.04) dans la gamme de valeurs de Re correspondant aux réacteurs expérimentaux. Cela signifie aussi que dans cette gamme de valeurs, la longueur du lit catalytique dépend beaucoup moins de la VVH (ou de la vitesse linéaire du liquide) et de la taille des particules.

En utilisant cette valeur (0.04) dans le critère fourni par Gierman, et en combinant le tout avec l'Équation 2, on obtient l'équation suivante :

$$\frac{L}{dp} > \frac{8n}{Bo} \otimes Ln \frac{1}{(1-X)}$$

Équation 5

Taille maximale des particules selon le critère de Mears modifié par Gierman.

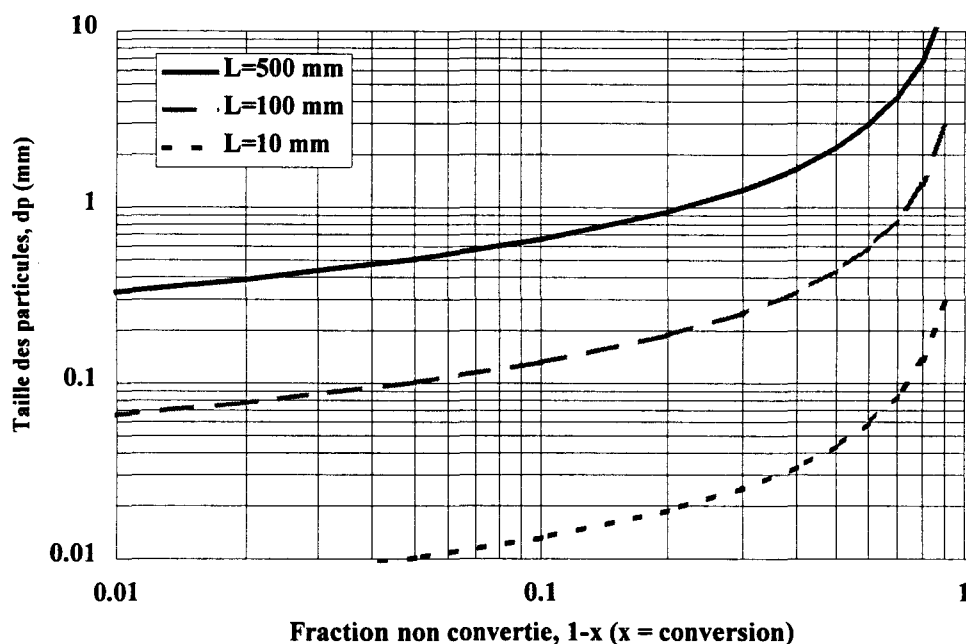


Figure 4 : Détermination de la taille maximale des particules, pour 3 longueurs de lit catalytique.

Ainsi pour une conversion donnée, il est possible de calculer la longueur minimale du réacteur ; ou pour un réacteur donné, il est possible de calculer la taille maximale des particules. Ce critère indique aussi que le réacteur le plus approprié sera le plus long possible.

¹⁴ H. Gierman, Appl. Catal, 43 (1988) 277.

En pratique, à des conversions supérieures à 80 %, les bancs d'essai et les micro-réacteurs ne peuvent être utilisés qu'avec des particules de moins de 1 mm. De même, pour des conversions jusqu'à 98 %, les réacteurs des bancs d'essai (lit catalytique de 500 mm de long) nécessitent une dilution avec des particules inertes de moins de 0.38 mm, pour satisfaire le critère de Gierman (équation 5), et de moins de 0.15 mm avec le critère plus restrictif de Mears. La **Figure 4** ci dessus, permet d'obtenir rapidement la taille maximale des particules pour satisfaire le critère de Gierman, pour 3 longueurs de lit catalytique différentes : bancs d'essai, L= 500 mm, micro-réacteurs, L= 100 mm et nano-réacteurs, L=10 mm.

2.4.2.3 Autre expression du critère liant la longueur et la taille des particules

On peut aussi déterminer la taille des particules selon la méthode suivante : en prenant un nombre de Bodenstein de 0.04, et en l'injectant dans l'Équation 2, et en supposant un réacteur équivalent à 50 étages consécutifs de réacteurs continus agités (CSTR) comme décrit dans la figure 1, on obtient que pour un lit catalytique de 500 mm de long, la taille des particules devrait être au plus de :

$$dp = \frac{L \otimes Bo}{2N} = \frac{500 \otimes 0.04}{2 \otimes 50} = 0.2 \quad mm$$

Équation 6

Selon les deux méthodes de calcul, la seule façon d'évaluer correctement l'activité des catalyseurs, dans un réacteur donné, est d'utiliser un inerte pour diluer le catalyseur. Quand on a à concevoir un nouveau réacteur, il est aussi possible de déterminer la longueur minimale du lit catalytique. Cependant, la longueur nécessaire, plusieurs mètres, rend souvent la conception peu pratique (et onéreuse).

Comme nous venons de le voir, il est nécessaire de garder le lit catalytique le plus long possible. Ainsi, plus le lit catalytique est court, pour une conversion donnée, et plus le gradient de concentration sur le lit catalytique est élevé à travers le lit¹⁵. Par conséquent, s'il y a un peu de rétro-mélange, plus le lit est court et plus la déviation à l'écoulement piston sera importante.

2.4.3 Mouillage du catalyseur.

Les basses vitesses linéaires du liquide obtenues dans les réacteurs de laboratoire, contrairement aux unités industrielles, conduisent souvent à un mouillage partiel du catalyseur. Comme nous le verrons dans d'autres chapitres, le mouillage est très important pour les réacteurs triphasiques¹⁶.

Dans un réacteur idéal, chaque particule de catalyseur est entourée par un film de liquide, et le gaz et le liquide s'écoulent à la même vitesse quelle que soit la section du réacteur. Cependant, aux basses vitesses linéaires du liquide, un chemin préférentiel peut se développer dans le réacteur, où le liquide circule alors que le gaz circule dans une autre partie du réacteur. Là où le liquide s'écoule lentement, la formation de coke peut se développer et conduire à un bouchage des pores du catalyseur voire du lit catalytique.

¹⁵ L.G. Sherman, D.S. Davis, 71st Annual AIChE meeting, Miami Beach, Florida, Nov. 12-16, 1978.

¹⁶ H. Korsten, U. Hoffmann, AIChE Journal, 42 (1996) 1350.

La condition pour une irrigation homogène d'un lit catalytique ruisselant a été définie par la relation suivante ⁵ :

$$0^6 \otimes W = 10^6 \otimes \frac{\eta \otimes u}{\rho \otimes dp^2 \otimes g} > 5$$

Équation 7

où W est le nombre de mouillage, η est la viscosité dynamique, u est la vitesse superficielle du liquide, ρ la densité du liquide, et g la constante de gravité. Cette équation donne à nouveau une relation entre la viscosité cinématique ($\nu = \eta/\rho$) et la taille des particules. Pour un liquide typique dans un réacteur ruisselant d'hydrotraitement ($\nu = 3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$), un grain de catalyseur peut sans problèmes être testé dans un réacteur pilote. Cependant, dans un micro-réacteur il sera nécessaire d'utiliser des particules de moins de 0.5 mm. La dilution du catalyseur avec des particules plus petites améliore le mouillage du catalyseur par une augmentation du nombre de points de contact entre les particules.

Une autre façon de tester les catalyseurs dans les unités de laboratoire est de travailler en flux montant co-courant (up-flow mode) Dans ce cas, le mouillage du catalyseur est plus efficace car le 'hold-up' de liquide est plus important (quantité de liquide présente dans le réacteur à tout moment). On peut cependant préférer travailler en flux descendant, pour rester analogues aux réacteurs industriels, où en cas d'emballement de la température il est plus facile de refroidir le réacteur quand le liquide s'écoule par gravité.

2.5 Dilution du lit de catalyseur

Suite à la discussion qui précède, il est clair que seul le catalyseur dans sa forme habituelle présente un intérêt pour le raffineur. Tel quel, il ne peut être testé que dans de grands pilotes. Les bancs d'essai et les micro-réacteurs ne peuvent être utilisés qu'avec des particules plus petites. L'utilisation de catalyseur broyé ou même seulement cassé peut être envisagée pour des études académiques, mais elle n'est pas appropriée quand des limitations diffusionnelles intra-granulaires sont attendues.

La meilleure façon de satisfaire à tous les critères de dimensionnement décrits ci-dessus, est de diluer le catalyseur avec de petites particules inertes. Dans ce cas, l'hydrodynamique du réacteur est gouvernée par les plus petites particules présentes dans le réacteur, c.a.d. l'inerte.

Des mesures de distribution de temps de résidence ont été effectuées par Van Klinken¹⁷ avec des molécules marquées au ¹⁴C. Les résultats montrent que la dilution avec de petites particules d'inerte (0.2 mm) améliore significativement le caractère piston de l'écoulement dans le réacteur : le nombre d'étages de réacteurs continus agités équivalents passe de 3 sans inertes à 40 avec un diluant inerte.

D'autres expérimentations effectuées par De Bruijn¹⁸ ont montré que les performances obtenues sur un lit de 50 ml de catalyseur dilué étaient équivalentes à celles d'un réacteur d'un litre de catalyseur non-dilué (en pilote). De plus leurs expériences ont montré que pour des lits de 50 ml de catalyseur, la longueur du grain de catalyseur affectait

¹⁷ J. Van Klinken, R.H. Van Dongen, Chem. Eng. Sci., 35 (1980) 59.

¹⁸ A. De Bruijn, 6th Intern. Congr. Catal, 1976, page 951.

l'activité globale. A la fois le diamètre et la longueur du grain de catalyseur ont un impact sur l'écoulement dans le réacteur.

La dilution du lit de catalyseur en réacteur ruisselant améliore l'efficacité du réacteur¹⁵. Néanmoins, un gain supplémentaire peut être obtenu quand les grains de catalyseur sont cassés.

2.5.1 Sélection du matériau inerte.

Des billes de verre, de l'alumine, mais aussi du carbure de silicium (carborundum) sont souvent utilisées. Ce dernier est préférable car il a aussi un excellent coefficient de transfert de chaleur. Dans les réacteurs de laboratoire, l'évaluation des performances des catalyseurs est effectuée en mode isotherme. Comme nous l'avons vu précédemment, la différence entre deux catalyseurs commerciaux consécutifs du même fabricant de catalyseur est habituellement de l'ordre de 5 °C. La mesure de la température devient donc un paramètre très critique. Pour l'évaluation des performances d'un catalyseur on cherche donc à garder la température du catalyseur au même niveau à +/- 1 °C. Un profil de température très plat, (sur toute la longueur du lit, que nous venons de chercher à augmenter au maximum) est donc nécessaire.

Les mesures que nous avons effectuées au centre de recherche d'elf antar france à Solaize, ont montré que le carbure de silicium permettait non seulement d'avoir un profil de température plus plat qu'avec l'alumine, mais aussi qu'il permettait d'augmenter la zone isotherme de plusieurs centimètres.

3 APPLICATION PRATIQUE

3.1 Reproductibilité du chargement du catalyseur.

Les critères de dimensionnement que nous venons de voir, définissent les conditions dans lesquelles des résultats valides peuvent être obtenus. pour satisfaire ces critères, la dilution du catalyseur est nécessaire. Cependant, les méthodes de chargement et de dilution doivent être hautement reproductibles pour pouvoir obtenir des résultats fiables. La plupart du temps, les chercheurs ne reportent seulement que la quantité d'inerte utilisée mais pas la procédure de chargement. Récemment, Dudukovic et coll.¹⁹ ont proposé une méthode par vibration / tassage du réacteur chargé de catalyseur et de fines particules d'inerte. Cependant, si temps de tassage / vibration est trop long une nouvelle ségrégation apparaît. Par conséquent, il faut être capable de détecter visuellement le temps auquel la dilution optimale est obtenue, ce qui n'est pas toujours très pratique dans des réacteurs de laboratoire en acier.

3.1.1 Chargement mécanisé des réacteurs

La principale difficulté rencontrée, pendant le chargement du catalyseur, sera d'effectuer un chargement reproductible et homogène de 2 solides de granulométries différentes. Dans notre cas, nous avons sélectionné et mis au point une méthode de

¹⁹ M. H. Al-Dahhan, Y. Wu, M.P. Dudukovic, Ind. Eng. Chem. Res., 34 (1995) 741; , M.H. Al-Dahhan, M.P. Dudukovic, AIChE Journal, 42 (1996) 2594.

chargement à l'aide d'une bande transporteuse²⁰. Une telle méthode est maintenant utilisée par plusieurs laboratoires industriels (communications privées). La méthode décrite ci-dessous est satisfaisante pour obtenir la même dilution dans tout le lit catalytique.

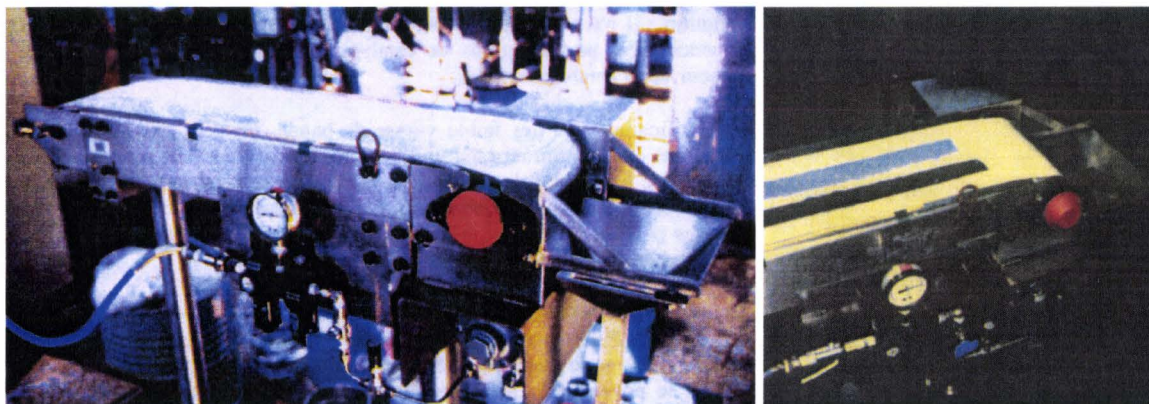


Figure 5 : Photographies de la bande transporteuse utilisée pour les chargements de catalyseur.

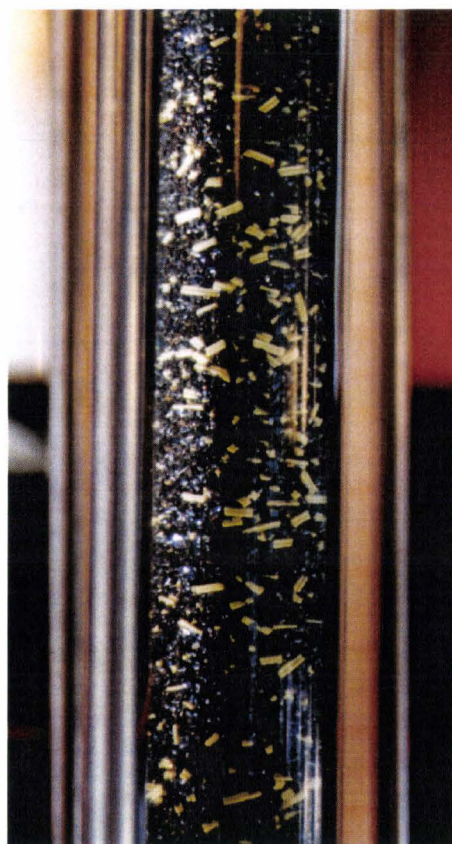


Figure 6 : Photographie représentant le chargement d'un mélange catalyseur-inerte

Le catalyseur et le carbure de silicium sont chargés dans le réacteur à l'aide d'une bande transporteuse motorisée qui les déverse dans un entonnoir de mélange. Cette méthode évite la ségrégation du catalyseur vis à vis de l'inerte, et si le débit de solide est suffisamment bas, il permet aux grains de catalyseur de se coucher sur le lit catalytique avant qu'un autre grain ne tombe à proximité. Avec cette méthode, il n'est pas nécessaire de tasser ou vibrer le réacteur. Un chargement dense doit être obtenu, car c'est le seul chargement qui soit

²⁰ M. De Wind, F.L. Plantenga, J.J.L. Heinerman, H.W. Homan Free, Appl. Catal., 43 (1988) 239.

reproductible. On peut s'assurer d'avoir un chargement dense en regardant ce qui se passe dans un tube en verre, voir la Figure 6 jointe : la plupart des particules de catalyseur sont couchées sur le lit catalytique.

Tout d'abord, le catalyseur et le carbure de silicium sont placés côte à côte, dans 2 cadres sur la bande transporteuse. Le cadre contenant le SiC est légèrement plus long que celui du catalyseur. Etant donné que les particules de SiC sont plus légères que celles du catalyseur, elles ont une vitesse de chute libre dans le réacteur plus faible. Si les 2 cadres avaient la même forme, les grains de catalyseur arriveraient au fond du réacteur en premier, et la dilution ne serait pas parfaite. Ce phénomène a été confirmé visuellement dans des tubes en verre. La forme des cadres ainsi que la vitesse linéaire de la bande transporteuse dépendent de la quantité de catalyseur qui doit être chargée, du diamètre du réacteur et du ratio de dilution.

Nous avons tout d'abord essayé de déterminer la dilution minimale nécessaire dans nos réacteurs. Pour un volume de catalyseur donné (50 ml), chargé dense, nous avons mesuré la hauteur du lit. La même expérience a été reproduite pour des dilutions de 10, 20, 30, 40, 50, 60, et 70 ml d'inerte. L'ajout d'un inertes de petite granulométrie conduit à une augmentation de la hauteur du lit catalytique. Cependant, les premiers grains d'inerte tendent à se placer entre les grains de catalyseur et ne provoquent qu'une faible expansion du lit catalytique. La dilution minimale est atteinte quand l'expansion du lit catalytique correspond au même volume d'inerte seul. Dans notre cas, la dilution minimale à appliquer était de 50/50.

Cette technique peut être appliquée quelle que soit la taille du réacteur. Pour permettre des extrapolations, la vitesse de chargement doit être donnée en vitesse d'augmentation de la hauteur du lit catalytique pendant le chargement. Dans notre cas, avec un réacteur de 20 mm de diamètre intérieur, contenant un puits thermométrique de 6 mm de diamètre extérieur, le chargement optimal était obtenu pour une vitesse de 270 mm/min. L'utilisation d'une bande transporteuse motorisée permet d'avoir un débit constant pendant toute la durée du chargement.

D'autre part, dans un réacteur de laboratoire, quand un thermocouple est utilisé, l'espace libre pour qu'une particule de catalyseur puisse se coucher est généralement compris entre 3 et 7 mm. Pour pouvoir augmenter la reproductibilité du chargement dense, nous avons trouvé qu'il était nécessaire de réduire la taille moyenne des grains de catalyseur à environ 3 mm. En effet, la plupart des catalyseurs industriels qui nous sont fournis ont des longueurs moyenne supérieures à 5 mm, les plus grands ne peuvent donc pas se placer correctement dans le réacteur. A notre connaissance seuls quelques laboratoires industriels appliquent cette technique.

3.2 Répétabilité des tests de catalyseurs.

3.2.1 Bibliographie

Après 2 ans de travail, et 21 tests sur micro réacteurs, les chercheurs de Shell ont été capables de déterminer la répétabilité de leurs tests, pour un intervalle de confiance de 95 %, à 7 % relatif⁵. Cependant, ce type de travail est non seulement très long mais aussi particulièrement onéreux. Avant de se lancer dans ce type de travail, il peut être judicieux de

s'assurer par d'autres moyens que la procédure de test retenue ne peut pas être améliorée, et/ou de définir une méthode permettant d'indiquer où les efforts doivent se porter en priorité.

3.2.2 Utilisation de la méthode de la variance chez elf antar france

Dans notre cas, nous avons fait une analyse statistique des paramètres influant sur les tests catalytiques. Cette procédure nous a aidé à déterminer où étaient les points faibles des tests et à apporter les corrections nécessaires. Cette méthode est aussi utile pour évaluer l'impact d'une nouvelle procédure et/ou d'un nouvel équipement, avant même d'avoir à effectuer des essais. Par exemple, dans notre cas, les calculs ont montré que de remplacer une pompe volumétrique classique par un débit-mètre massique, n'apporterait pas une amélioration significative.

La méthode utilisée est appelée Méthode de la Variance. Comme nous l'avons vu plus haut, les catalyseurs sont comparés à partir d'une constante de vitesse calculée selon l'Équation 8. Dans notre méthode, la variance de la constante de vitesse k est déterminée à partir de la variance de chacun des paramètres intervenant dans le calcul.

Tout d'abord, ré-écrivons la constante de vitesse selon l'équation suivante :

$$k = \frac{LHSV}{n-1} \otimes (S^{1-n} - S_0^{1-n}) = \frac{1}{n-1} \otimes \frac{D_{vl} \otimes d_{cata}}{M_{cata}} \otimes (S^{1-n} - S_0^{1-n})$$

Équation 8

où : D_{vl} = débit de liquide (charge à traiter)
 d_{cata} = densité du catalyseur (en chargement dense)
 M_{cata} = masse de catalyseur chargée (corrigée de la perte au feu).
 $LHSV$ = Liquid Hourly Space Velocity (ou VVH)

La densité tassée (en chargement dense) du catalyseur est mesurée sur un appareillage spécifique, au cours d'une opération indépendante. La répétabilité de cette mesure, ainsi que la mesure de la masse chargée, est en général, meilleure que celle du volume chargé, surtout pour des petits volumes de catalyseur. Par conséquent, il est préférable d'utiliser ces 2 paramètres dans nos calculs.

3.2.2.1 Méthode de la variance

La norme NF-X-06-044 définit l'erreur de mesure d'une fonction F de n mesures ainsi, si : $F = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n)$
alors :

$$Var(F) = \sum_{X_i} \left[\frac{\partial(F)}{\partial X_i} \right]^2 \bullet Var(X_i)$$

Équation 9

Connaissant les variances élémentaires sur chacun des paramètres opératoires du test, X_i (si on ne les connaît pas il est facile de les mesurer), il est possible de calculer la variance de k utilisé pour évaluer les catalyseurs.

3.2.2.2 Expression de la variance de la constante de vitesse

Le calcul de la variance de k est basé sur le calcul des dérivées partielles, conduisant à l'équation finale suivante :

$$V(k) = \frac{(S^{1-n} - S_0^{1-n})^2}{(n-1)^2 \otimes M_{cata}^2} \otimes (d_{cata}^2 \otimes V(D_{vl}) + D_{vl}^2 \otimes V(d_{cata})) + LHSV^2 \otimes V(M_{cata}) + LHSV^2 \otimes \left[\frac{V(S)}{S^{2n}} + \frac{V(S_0)}{S_0^{2n}} \right]$$

Équation 10

où V(i) est la variance du paramètre i.

A cette étape, il est important de se rappeler que certains paramètres qui peuvent affecter significativement l'activité du catalyseur, tels que la pression, ou le chargement du réacteur, ne sont pas inclus dans notre équation de vitesse. On touche aussi ainsi à la limite de la méthode : elle ne permet d'apprécier que l'impact des paramètres que l'on peut quantifier. Cependant, notre procédure expérimentale nous permet de nous assurer que ces paramètres sont hautement reproductibles et constants pendant la durée de l'expérience, et par conséquent nous avons choisi de ne pas surcharger notre équation de vitesse. L'effet de la température sera traité séparément par la suite.

3.2.3 Détermination des variances élémentaires

L'étape suivante nécessite de déterminer les variances individuelles de chaque paramètre, dans sa gamme habituelle d'utilisation. Dans cet objectif chaque paramètre a été mesuré plusieurs fois afin d'en déduire quelques valeurs statistiques, et notamment les variances et écarts-types. Dans notre cas, les répétabilités de chaque paramètre sont résumées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Ecarts-types expérimentaux mesurés sur un banc d'essai d'HDS

	Données	Exemple traité ici	Ecarts-types absolus mesurés (2σ)	Variance
D _{vl} : débit de charge liquide	[50-200] ml/h	150	± 2.8	2.0
d _{cata} : densité du catalyseur	[0.5-0.9] g/ml	0.73	± 0.02 (valeur mesurée avec le volume habituellement chargé)	0.0001
M _{cata} : Masse de Catalyseur	[35-140] g	37.0	± 0.2 Mesuré après perte au feu	0.01
So: Teneur en soufre de la charge	[1-2] % pds	1.43	± 0.03 Mesuré par fluorescence X	0.0002
S: Teneur en soufre dans le produit	[0.03-0.3] % pds	0.1500	± 0.003 Mesuré par fluorescence X Typiquement 2 % relatif dans cette gamme.	2.10 ⁻⁶

En ce qui concerne le débit de liquide, nous utilisons un débit constant de liquide corrigé à 15 °C. Cela signifie que le débit de liquide devrait être corrigé de la température en

tenant compte de la variation de densité. Cela signifie aussi qu'en fait nous travaillons à débit massique constant. Dans certains cas, on peut utiliser une balance et travailler directement en débit massique divisé par la densité mesurée à 15 °C. En général, les mesures de poids sont plus reproductibles que les mesures de volumes. Un schéma représentatif d'un banc d'essai est donné en annexe 1.

En réinjectant ces valeurs dans l'Équation 10 ci-dessus, on peut voir que la répétabilité du test sera dans 95 % des cas à 4 %. Cette valeur est relativement faible et montre qu'avec les répétabilités individuelles déjà atteintes, il sera difficile d'améliorer encore la procédure expérimentale.

3.2.4 Impact de la mesure de la température

3.2.4.1 Nature des thermocouples

Dans notre cas, le plus fort gain à attendre portera sur la mesure de la température. Habituellement dans nos réacteurs de laboratoire, la température du lit catalytique est mesurée par un puits thermométrique en utilisant des thermocouples. Etant donnée la composition des couples, ils sont dits précis à ± 3 °C, à 350 °C quand ils sont neufs. Par la suite lorsque que l'on devra remplacer un couple, une telle incertitude de mesure (± 3 °C) ne peut pas être suffisante lorsque l'on veut discriminer des catalyseurs commerciaux. Par conséquent, nous avons imposé que tous les thermocouples soient vérifiés périodiquement à l'aide d'un four de calibration de précision.

Dans notre cas, plusieurs thermocouples sont placés dans le lit catalytique, à différentes hauteurs. La règle de la variance, nous dit que l'incertitude sur une mesure est divisée par 2 si le nombre de mesures est multiplié par 4. Il y a donc avantage à augmenter le nombre de mesures ou à utiliser un thermocouple unique coulissant dans le puits thermométrique et régulièrement étalonné.

3.2.4.2 Profil de température dans le lit catalytique

L'utilisation de carbure de silicium comme matériau de dilution du catalyseur, ainsi qu'un programme approprié de régulation de température de chaque élément chauffant, nous permet d'obtenir un profil de température dans le lit catalytique à ± 1 °C.

Le profil de température dans le lit catalytique est mesuré à chaque niveau de température, et pour un débit de liquide donné, en déplaçant le thermocouple dans le puits thermométrique. Le catalyseur doit être placé dans la zone la plus isotherme possible. Il est bien sûr toujours possible d'ajuster la régulation des éléments chauffants afin d'allonger cette zone isotherme. Dans notre cas, les réacteurs des bancs d'essai sont chauffés par 5 cellules (de 15 cm de long chacune), et la zone isotherme peut être de 45 cm de long, quand le catalyseur est dilué avec du carbure de silicium.

3.2.4.3 Impact sur la constante de vitesse

En utilisant l'équation de vitesse qui a été donnée ci-dessus il est possible d'estimer l'erreur induite sur la constante de vitesse par une erreur sur la température :

$$\frac{\Delta k}{k} = \exp\left(-\frac{Ea}{R} \otimes \frac{\Delta T}{T \otimes (T + \Delta T)}\right) - 1$$

Équation 11

En supposant que $Ea=27$ kcal, il est possible de déterminer l'effet de la température sur la constante de vitesse comme suit :

- 1 °C d'erreur correspond à 3 % relatif d'erreur sur la constante de vitesse
- 3 °C d'erreur correspondent à 10 % relatif d'erreur sur la constante de vitesse
- et 5 °C d'erreur correspondent à 20 % relatif d'erreur sur la constante de vitesse.

Comme on peut le voir à partir de ces résultats, il y a plus à gagner d'une amélioration de la mesure de la température que de tous les autres paramètres.

Après avoir mis en place une procédure précise de gestion et de calibration des thermocouples à chaque test, nous avons conduit des essais de répétabilité des tests. 3 tests de catalyseurs ont été doublés et dans les 3 cas, les activités obtenues ont toujours été à 2 °C près.

3.3 Comparaison du flux montant et du flux descendant.

3.3.1 Bibliographie

Récemment Dudukovic et coll.²¹ ont montré, en utilisant l'hydrogénation de l'alpha-methylstyrène comme réaction test, que le lit ruisselant 'trickle bed' est plus performant que le réacteur à flux montant, à basse pression quand la réaction est limitée par la phase gaz ; cependant, le réacteur à flux montant est plus performant à pression élevée quand la vitesse de réaction est limitée par le réactif liquide, à cause du meilleur mouillage du catalyseur. Des expériences menées dans des lits dilués avec des inertes de petite taille ont montré que, quel que soit le mode de fonctionnement (flux montant ou en flux descendant), dans des conditions limitées par la phase gaz ou par la phase liquide, les performances étaient les mêmes. Ces résultats montrent qu'il est possible de découpler l'effet hydrodynamique de l'effet cinétique, par la dilution du catalyseur.

Des travaux plus anciens de chercheurs d'Akzo-Nobel indiquent que la répétabilité obtenue, même en diluant le catalyseur quadrilobe, en flux descendant, était relativement mauvaise. Cette difficulté a pu être contournée en travaillant en flux montant, mais toujours avec un catalyseur dilué²⁰. Les performances des catalyseurs avaient été évaluées à la fois en flux montant et en flux descendant. Leurs résultats suggèrent que le flux descendant sur les bancs d'essai n'utilise pas assez efficacement le lit catalytique, particulièrement pour les grains de forme quadrilobe. Ils conclurent que ces grains de catalyseurs n'étaient pas mouillés efficacement en flux descendant à basse vitesse linéaire du liquide. Les différences entre flux montant et flux descendant augmentent avec la conversion (température de réaction plus élevée). Quoique la dilution du catalyseur ne soit pas nécessaire pour améliorer le mouillage du catalyseur en flux montant, elle reste importante pour réduire le rétro mélange et les chemins préférentiels observés à forte conversion.

²¹ Y. Wu, M. R. Khadilkar, M.H. Al-Dahhan, M.P. Dudukovic, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 397; M. R. Khadilkar, Y. Wu, M.H. Al-Dahhan, M.P. Dudukovic, M. Colakyan, Chem. Eng. Sci., 51 (1996) 2139.

En travaillant en flux montant avec un catalyseur dilué, ils purent obtenir des répétabilités de 12.5 % relatif (intervalle de confiance à 95 %), à la fois pour des cylindres et pour des quadrilobes, avec 10 expérimentations.

Les travaux effectués par EXXON¹⁵ montrent, en flux montant, que plus le lit catalytique est long, plus l’efficacité du catalyseur est élevée pour le même temps de contact. Pour le design du réacteur, il est important de le garder aussi long que possible, ce qui permet d’avoir des vitesses linéaires de liquide élevées.

Enfin, il faut noter que les chercheurs de Haldor Topsoe travaillent en flux descendant, avec des catalyseurs dilués avec des billes de verre de 0.2-0.3 mm. Selon ces chercheurs, ces conditions conduiraient à de meilleures répétabilités que le flux montant.

3.4 Travaux effectués chez elf antar France sur l’impact du sens de l’écoulement

3.4.1 Conditions expérimentales

Etant donnée la controverse qui existait sur l’importance du sens de l’écoulement, nous avons décidé de tester 2 catalyseurs en flux montant et en flux descendant.

Tableau 3: Conditions de test des catalyseurs

	CATALYSEUR A	CATALYSEUR B
Forme du Catalyseur	Cylindre, 1.2 mm Ø	Quadrilobe
Composition	CoMo Vieille génération	CoMo Nouvelle génération
Masse de catalyseur chargée (corrigée de la perte au feu)	38.8 g (50 ml)	38.3 g (50 ml)
Dilution	SiC 0.25 mm	SiC 0.25 mm

Les catalyseurs furent tout d’abord sulfurés en flux montant (voir chapitre 3), ensuite ils furent testés entre 345 et 385 °C. Le réacteur fut alors refroidi, et les conduites (tubes) furent remplacées pour pouvoir opérer le réacteur en flux descendant. Le catalyseur fut à nouveau testé aux mêmes températures, et le réacteur fut à nouveau refroidi. Et à nouveau, les conduites (tubes) furent remplacées afin de faire un point retour en flux montant, et afin de s’assurer de l’absence de désactivation.

3.4.2 Résultats

La différence entre les deux catalyseurs fut de 12 °C pour le même niveau de conversion, bien au-dessus de la limite de sensibilité du test. Pour les deux catalyseurs, aucune différence significative ne fut observée entre le flux montant et le flux descendant. Cependant, dans notre cas, il faut noter que la sulfuration fut aussi effectuée en flux montant avec une charge dopée au DMDS. Un mouillage approprié du catalyseur pendant la sulfuration permet d’éviter des chemins préférentiels pendant le test. De plus, nous évitâmes les vannes 3 voies qui peuvent être des sources de fuites (by-pass) préjudiciables à forte conversion.

3.4.3 Conclusion

Nous pouvons donc conclure comme Dudukovic et coll.²¹ que le sens d'écoulement n'a pas d'effet quand le catalyseur est correctement dilué avec un inerte de petite taille. Cela montre aussi qu'il est possible de découpler l'hydrodynamique du réacteur, de la cinétique du catalyseur. En ce qui nous concerne, nous avons sélectionné le flux montant, car nous avons surtout remarqué que le réacteur était plus facile à réguler en température avec ce sens d'écoulement.

4 CONCEPTION D'UN MICRO-REACTEUR EXPERIMENTAL.

Le principal intérêt pour diminuer la taille des installations de test est le coût, aussi bien en investissement qu'en fonctionnement. Avec l'augmentation du volume catalytique, l'investissement augmente fortement. La diminution de la taille des installations permet aussi une diminution des consommations (et productions de produits chimiques) et donc des risques chimiques liés aux manipulations.

4.1 Détermination du volume minimal du lit catalytique.

Les lots de catalyseurs, qu'ils soient commerciaux ou fabriqués en laboratoire, sont souvent constitués d'un mélange de grains ayant des activités catalytiques différentes. En d'autres termes, le lot de catalyseur est hétérogène à l'échelle du grain. Cette constatation peut même être faite visuellement pour des catalyseurs régénérés. Par conséquent, l'échantillonnage du catalyseur est très important, et doit refléter le lot de catalyseur à tester.

Si l'échantillon de catalyseur prélevé dans le lot est trop petit, la probabilité de prélever seulement les grains les plus actifs, ou les moins actifs, augmente. En utilisant une approche statistique, il est possible d'estimer la taille de l'échantillon à prélever, en fonction de l'hétérogénéité du lot. Pour le détail des calculs, voir ANNEXE 3 : Erreur d'échantillonnage d'un mélange de catalyseurs ou détermination du volume minimal du lit catalytique.

La Figure 7 ci-dessous, montre que tant que l'échantillonnage n'est pas sélectif, des tailles d'échantillon supérieures à 1000 particules (i.e. 7.5 g) sont suffisantes pour éviter des problèmes d'échantillonnage ; l'erreur attendue reste inférieure à 1 °C (soit un écart-type de 1.5 %). Des échantillons de l'ordre de 100 grains (0.75 g) ; ou nano-réacteurs ; pourraient être suffisants si la différence d'activité entre les catalyseurs A et B reste inférieure à 2, mais dans ce cas dans 95 % des cas l'erreur possible due à l'échantillonnage sera inférieure à 2 °C.

Si à cause d'un échantillon trop petit, le test révèle une activité plus faible qu'attendue du lot moyen, on peut alors remarquer que c'est un moindre mal car le chercheur qui développe des catalyseurs ne cherche pas à obtenir des lots hétérogènes. Par conséquent de petites unités (nano-réacteurs) restent appropriées pour le contrôle de la qualité des fabrications de catalyseur. Cependant, l'utilisateur du catalyseur (par exemple le raffineur) doit utiliser des unités légèrement plus grosses car il ne peut pas être aussi confiant dans les catalyseurs qu'il reçoit pour évaluation.

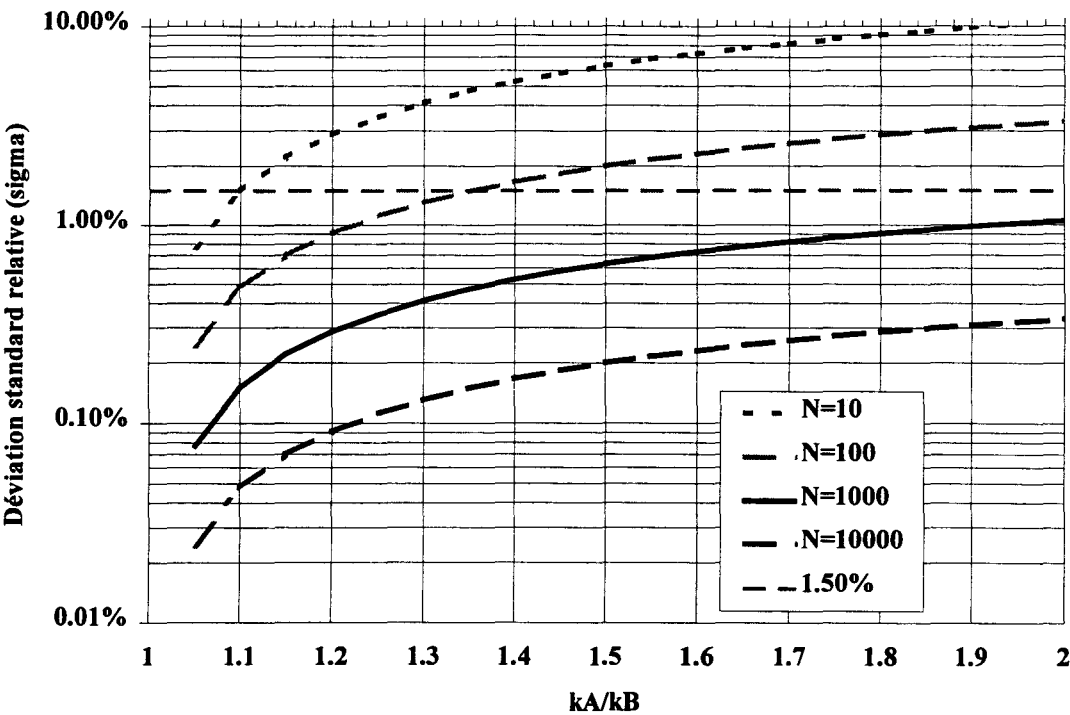


Figure 7 : Erreur due à l'échantillonnage d'un mélange en quantité égales (X=0.5), le pire des cas, de 2 Catalyseurs ayant 2 activités différentes, pour des tailles d'échantillon de N particules. La gamme de rapport d'activité sélectionnée ici correspond aux gains d'activités des catalyseurs commerciaux sur ces 30 dernières années.

4.2 Dimensionnement d'un micro-réacteur

En se basant sur les critères de dimensionnement développés par Mears et modifiés par Gierman exposés ci-dessus, le meilleur design pour un micro-réacteur est de le garder aussi long qu'un réacteur de banc d'essai, en réduisant son diamètre autant que possible, tout en évitant les effets de parois.

Par conséquent, pour le design d'une unité à micro-réacteur, il faut essayer de maintenir la zone isotherme la plus longue possible, non seulement pour avoir le lit catalytique le plus long possible mais surtout pour avoir les vitesses linéaires de liquide les plus fortes possibles. En effet, comme nous l'avons vu ci-dessus, des vitesses linéaires élevées permettent de réduire le rétro-mélange et d'améliorer le mouillage du catalyseur.

Si des volumes de catalyseurs faibles doivent être utilisés, il est préférable de réduire le diamètre du réacteur plutôt que la longueur de celui-ci. Dans un réacteur, le volume du lit catalytique dépend du diamètre et de la longueur comme suit :

$$V_{cata} = S_{react} \otimes L = \frac{\pi D_{react}^2}{4} \otimes L$$

Équation 12

Pour une VVH donnée, la vitesse linéaire du liquide, u s'exprime donc comme suit :

$$u = \frac{V_{cata}}{S_{react}} \bullet VVH = L \bullet VVH$$

Équation 13

Par conséquent, on voit que la vitesse linéaire du liquide ne dépend que de la longueur du lit catalytique. En utilisant des particules de 0.2 mm, il est possible d'utiliser un diamètre de réacteur de 4 mm et toujours satisfaire au critère de limitation des effets de paroi. En fait, dans la plupart des cas, le diamètre sera dicté par la quantité de produit à récupérer pour effectuer les analyses habituelles.

Selon le critère de Gierman, un lit catalytique court, 10 mm de long, même dilué avec des particules de 0.05 mm, ne fournira des résultats significatifs (permettant une extrapolation au réacteur industriel) que jusque 50 % de conversion, voir Figure 4. Pour opérer un micro-réacteur jusqu'à des conversions de 98 %, il serait nécessaire d'avoir une longueur isotherme d'au moins 260 mm. En combinant cette longueur avec un diamètre de 4 mm, on obtient un volume catalytique d'au moins 3.3 ml. Etant donné que le catalyseur doit être dilué, cela signifie que fort probablement le volume de catalyseur à tester serait d'au moins 1 ml, ou 0.75 g. Cependant, à des tailles aussi faibles, il devient difficile de maintenir le catalyseur dans sa forme commerciale, et il devient plus pratique de le broyer dans la même granulométrie que l'inerte.

4.3 Construction d'un micro-réacteur.

En tenant compte des critères exposés ci-dessus, une unité à micro-réacteur a été construite à l'Université de Lille. Les caractéristiques du réacteur sont données en comparaison d'un réacteur de banc d'essai, dans le tableau ci-dessous.

La taille sélectionnée pour le micro-réacteur respecte non seulement les critères de dimensionnement pour éviter les effets de paroi et pour limiter la dispersion axiale, mais est aussi suffisante pour s'affranchir des problèmes liés à l'échantillonnage du catalyseur. D'autre part, la taille du réacteur a été choisie pour pouvoir obtenir des volumes de produits de l'ordre de 500 ml/jour, ce qui est suffisant pour effectuer la plupart des analyses de routine demandées pour l'évaluation complète des performances des catalyseurs.

4.4 Performances du micro-réacteur

La figure ci-dessous, présente les résultats d'un test comparatif en HDS d'un gazole de distillation atmosphérique (SRGO)²². Un catalyseur commercial de nouvelle génération a été utilisé pour cette comparaison. Il a été dilué avec du carbure de silicium. Les deux réacteurs (micro-réacteur et réacteur de banc d'essai) ont été chargés à l'aide d'une bande transporteuse d'une taille appropriée, et les deux réacteurs ont été opérés en flux montant. Les données sur le chargement et les conditions de test sont résumées dans le Tableau 4.

La figure ci-dessous, montre clairement que les résultats obtenus dans les 2 réacteurs sont identiques, indépendamment de la différence de taille. Les écarts observés sur la même charge sont inférieurs à 2 °C. Les teneurs en soufre dans les produits ont été analysées par fluorescence X sur le même appareillage : HORIBA SLFA 1800 H. Le très bon accord observé entre les résultats, montre qu'avec une conception appropriée un micro-réacteur peut permettre de comparer des catalyseurs comme une unité de banc d'essai.

²² Les conditions expérimentales sont données en Annexe 4.

Tableau 4 : Comparaison d'un banc d'essai et d'un micro-reacteur pour l'hydrodésulfuration d'un gazole de distillation directe (SRGO).

	Unités	Réacteur de banc d'essai	Micro-Réacteur
Diamètre Intérieur (ID)	mm	20	8
Diamètre du puits thermométrique (OD)	mm	6	4
Longueur du lit catalytique (zone réactionnelle isotherme)	mm	450	450
Volume catalytique	ml	130	17 avec puits thermométrique 23 sans puits thermométrique
Nombre et taille des éléments chauffants	mm	5*150	3*150+2*100

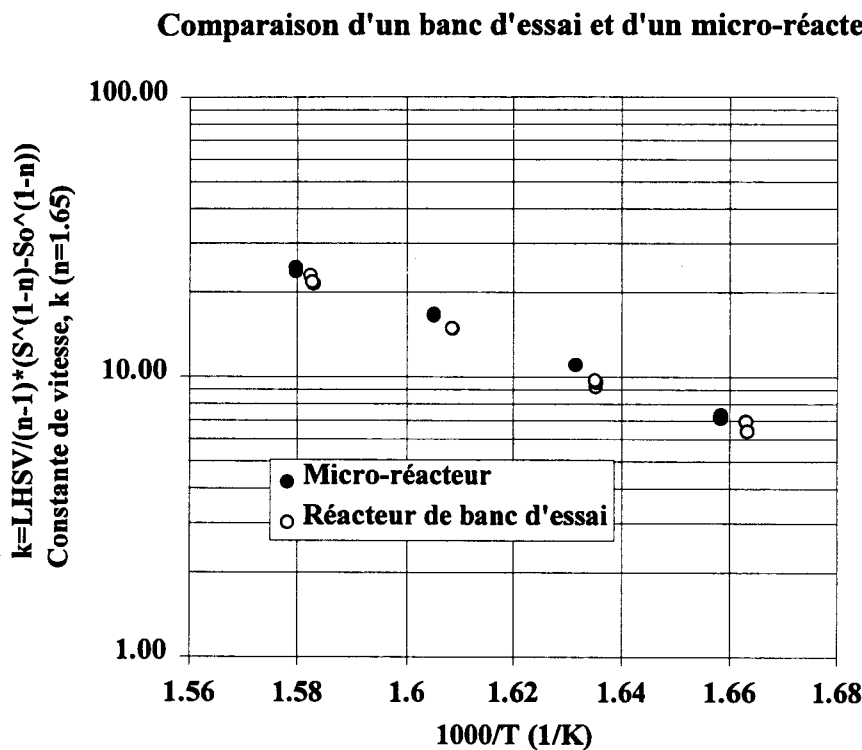


Figure 8 : Constantes de vitesses calculées pour un ordre de réaction de 1.65 en HDS d'un (Straight Run Gas Oil) SRGO dans un réacteur de banc d'essai et dans un micro-réacteur.

Tableau 5 : Conditions de chargement et de test des réacteurs

	Unités	Réacteur de banc d'essai	Micro-Réacteur
Ratio de dilution (Catalyseur/inerte)	ml/ml	75 ml/75 ml	8.5 ml/8.5 ml
Masse de catalyseur chargée, corrigée de la perte au feu	g	58.2	6.4
Taille de l'inerte, Ø	mm	SiC, 0.21 mm	SiC, 0.21 mm
VVH	h ⁻¹	2	2
Pression Totale	Bars	35	35
Ratio H ₂ /Hydrocarbure	NI/ @ 15 °C	250	250

5 CONCLUSIONS

Les critères pour concevoir correctement un réacteur Gaz-Liquide-Solide de laboratoire exposés dans ce rapport sont résumés ici :

Critère d'effet de paroi : $Dréacteur > 25 \cdot dp$

Critère de dispersion axiale: $\frac{L}{dp} > \frac{8n}{Bo} \otimes \ln \frac{1}{(1-X)}$

Nombre de mouillage: $0^6 \otimes W = 10^6 \otimes \frac{\eta \otimes u}{\rho \otimes dp^2 \otimes g} > 5$

Critère de taille de l'échantillon prélevé:

$$\sigma_{rel} = \left(\frac{\frac{k_A}{k_B} - 1}{X(\frac{k_A}{k_B} - 1) + 1} \right) \sqrt{\left(\frac{X(1-X)}{N} \frac{2^N}{2^N - 1} \right)}$$

Dans les petits réacteurs de laboratoire, ces critères impliquent que le catalyseur doit être dilué avec un inerte de petite taille. Par conséquent, le chargement d'un mélange de 2 solides de granulométries différentes nécessite des précautions particulières. L'utilisation d'un système de chargement à bande transporteuse comme décrit ici est fortement recommandé.

Une approche statistique de l'analyse d'une unité de banc d'essai a permis, à partir du calcul de la variance de la constante de vitesse en fonction des variances des paramètres individuels, de préciser les paramètres de test.

Les critères définis ici montrent qu'il serait difficile d'appliquer une approche de catalyse combinatoire aux tests de catalyseurs sur charge réelle. Par contre, ces mêmes critères peuvent servir de base à la conception de tests en parallèles de petite taille (équipement de test à haut débit). Plusieurs fabricants de catalyseurs sont par ailleurs déjà équipés de tests multitubulaires permettant de tester en même temps plusieurs catalyseurs. Dans ce cas, les alimentations et collectes des réacteurs sont indépendantes, mais tous les réacteurs sont dans le même four. Cette configuration, permet, en utilisant un catalyseur de référence à chaque test dans l'un des réacteurs, de s'affranchir de l'incertitude sur la mesure de la température, et des fluctuations liées aux qualités des charges à traiter.

6 ANNEXE 1 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE TYPIQUE DES BANCS D'ESSAIS UTILISES CHEZ ELF ANTAR FRANCE.

Chez elf antar france les réacteurs des bancs d'essais ont un diamètre interne de 20 mm, et ont une zone isotherme de 450 mm de long. Ils contiennent un puits thermométrique de 6 mm de diamètre externe, contenant 5 thermocouples situés le long du lit catalytique (tous les 125 mm).

Le réacteur est chauffé par 5 coquilles (de 150 mm de haut) équipées de régulations individuelles.

Pour le chargement du réacteur, une grille métallique est placée au pied du réacteur, suivi d'un tampon de laine de quartz. Ensuite, on charge 20 mm de billes d'alumine de 2 mm de diamètre, puis quelques centimètres de SiC de 1.2 mm de diamètre. Du SiC de 0.5 mm est ajouté jusqu'à la position déterminée pour la position du lit catalytique, puis le catalyseur est chargé avec du SiC de granulométrie 0.2 ou 0.25 mm à l'aide de la bande transporteuse décrite plus haut. Enfin du SiC de 0.5 mm, puis de 1.2 mm sont chargés dans le réacteur. On termine alors le chargement à l'inverse du début : billes d'alumine, tampon de laine de quartz et grille métallique. Pour éviter les migrations d'une granulométrie dans l'autre, il est important de changer de granulométrie entre chaque couche par un facteur de l'ordre de 2.

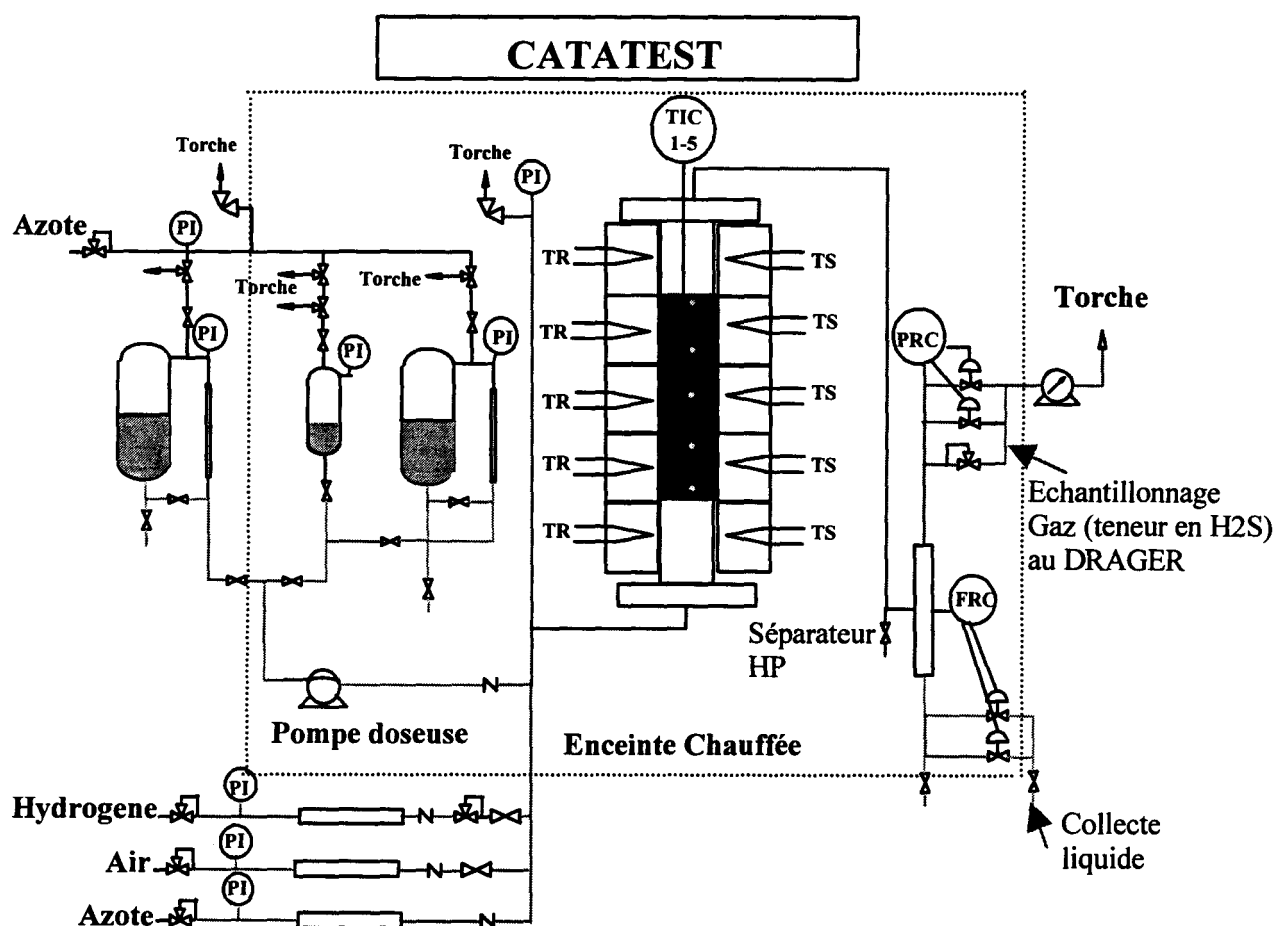


Figure 9 : Représentation schématique des installations de test des catalyseurs

7 ANNEXE 2 : CATALYSEURS COMMERCIAUX : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET ACTIVITES RELATIVES

Quand un nouveau catalyseur est mis sur le marché par un fabricant, il a été généralement testés plusieurs fois, avec différentes charges, sur des banc d'essais et des pilotes. Par conséquent l'activité volumique relative annoncée par le fabricant est en général significative (nouveau catalyseur comparé aux générations précédentes).

Tableau 6 : Catalyseurs commerciaux

Nom Fabricant	Nom Catalyseur	Surface spécifique	Volume poreux	Diamètre poreux moyen	Mo	Forme	Chargement dense	Chargement chaussette	RVA	Références
		(m ² /g)	(ml/g)	(Å)	(% pds)		(g/ml)	(g/ml)	(%)	
AKZO NOBEL										
	KF124LD1.5E	270	0.6	89	8	C 1.5 mm	0.62	0.55	100	23
	KF124HD1.5E	270	0.5	74	8	C 1.5 mm	0.78	0.70		
	KF165 1.5E	260	0.5	77	10.5	C 1.5 mm	0.80	0.69	140	
	KF7421.3Q	260	0.53	82	10	Q	0.72	0.60	145	24
	KF752 1.3Q					Q	0.75	0.63	175	
	KF756 1.3Q					Q			200	25
	KF757 1.5C					C			250	26
PROCATALYSE										
	HR304B	300	0.53		8.2	C 1.2 mm	0.72		100	
	HR306	210	0.5	95	9.3	C 1.2 mm	0.78	0.67	125	27
	HR306C	210	0.5	95	9.3	C 1.2 mm	0.76	0.67	140	28
	HR316C	140	0.4	114	12	C 1.2 mm	0.89	0.82	170	28
	HR416C-426C					T	0.83		220	
CRITERION										
	344	185	0.55	119	9.8	T 1.6 mm	0.74			
	448	265	0.54	82	12.4	T 1.3 mm	0.69		100	
	DC130	235	0.53	90	13.6	T 1.3 mm	0.72		120	29
	DC150	245	0.55	87	13.6	T 1.3 mm	0.72		144	29

²³ T. Kabe, W. Qian, S. Ogawa, A. Ishihara, J. Catal., 143 (1993) 239-248

²⁴ M. Yamada, A. Saito, T. Watsuki, T. Obara, J.W. Yan et A. Amano, Sekiyu Gakkaishi, 30 (1987) 412-417

T. Obara, T. Nozawa, J.W. Yan, M. Yamada, Sekkiyu Gakkaishi, 31 (1988) 388-394

J.W. Yan, T. Wakatsuki, T. Obara, M. Yamada, Sekiyu Gakkaishi, 32 (1989) 129-137

M. Yamada and T. Obara, Sekiyu Gakkaishi, 33 (1990) 221-226

M. Yamada, Y.-L. Shi, T. Obara, K. Sakaguchi, Sekiyu Gakkaishi, 33 (1990) 227-233

K. Sakanishi, S. Abe, I. Mochida, Sekiyu Gakkaishi, 37 (1991) 544-548

J. Van Gestel, J. Leglise, JC Duchet, J. Catal., 145 (1994) 429-436

T. Isoda, X. Ma, I. Mochida, Sekiyu Gakkaishi, 37 (1994) 368-375

²⁵ K.L. Riley, G.H. Anderson, K.D. Chomyn, J.W.M. Sonnemans, Akzo-Nobel Catalyst Symposium, 1994, Hydroprocessing, pages 69-76

²⁶ L.A. Gerritsen, S. Eijsbouts, Y. Inoue, P.H. Desai, Akzo Nobel, Catalysts Courier, N° 34.

²⁷ A. Artega, J.L.G. Fierro, F. Delannay, B. Delmon, Appl. Catal., 26 (1986) 227-249

Artega, J.L.G. Fierro, F. Delannay, B. Delmon, dans B. Delmon Ed, Catalyst Deactivation 1987, (1987) 59

²⁸ W.J. Novak, M. Dorbon, S. Kasztelan, F. Morel, S. Mignard, J.P. Boitiaux, AIChE spring Meeting, Atlanta, Georgia, 17-24 April, 1994.

S. Mignard, S. Kasztelan, M. Dorbon, A. Billon, P. Sarazin, dans 'Catalysts in Petroleum Refining and Petrochemical industries 1995, M. Absi-halabi éditeur, (1996) 209-216

²⁹ W.H.J. Stork, dans 'Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions', G.F. Froment, B. Delmon, P. Grange Editeurs, (1997) page 41

Nom Fabricant	Nom Catalyseur	Surface spécifique	Volume poreux	Diamètre poreux moyen	Mo	Forme	Chargement dense	Chargement chaussette	RVA	Références
HALDOR TOPSOE										
	TK550					T 1.3 mm		0.61	100	
	TK524					T 1.3 mm	0.71	0.6	110	
	TK554					T 1.3 mm	0.81	0.7	140	
	TK574					T				
ORIENT CATALYST										
	HOP461					T	0.80		100	
	HOP463					T	0.78		140	
	HOP473					T	0.78			
CCIC										
	CDS-D13					C	0.80		100	
	CDS-LX1					C	0.77		110	
	CDS-LX3					C	0.84		130	
CROSFIELD										
	499					T	0.81			
	465					T	0.68			
	497					T	0.71			
	477					T	0.71			

D (Å)=40000V(ml/g)/S(m²/g), C = Cylindre, T = Trilobe, Q = Quadrilobe.

Les gains en activités volumiques relatives obtenus par 3 fabricants de catalyseurs : Akzo-Nobel, Procatalyse et Haldor Topsøe ont été comparés avec ceux obtenus chez elf antar France. Les résultats obtenus ont permis de retrouver les gains annoncés par chaque fabricant sur 2 à 3 catalyseurs.

Dans le Tableau 6 ci-dessus nous avons repris les informations publiées sur les catalyseurs commerciaux d'HDS. Pour les plus vieux catalyseurs, ces informations ont été non seulement fournies par les fabricants de catalyseurs, mais sont aussi reprises dans de nombreuses publications³⁰. Les données confidentielles fournies par les fabricants ne sont pas reproduites dans le tableau.

Pour en savoir plus :

Tableau 7 : Fabricants de catalyseurs

<http://www.akzonobel-catalysts.com/>

<http://www.resalecatalyst.com/support/>

<http://www.criterioncatalysts.com/html/mprodst.html>

<http://www.rdbms.c-com.net/eurecat01/default.htm>

<http://www.haldortopsoe.dk/Catalysts/>

<http://ptty.loxinfo.co.th/~jburen/rtol/catalyst.htm>

Akzo-Nobel : fabricant de catalyseurs

Revendeur de catalyseur

Criterion : fabricant de catalyseurs

Eurecat : Régénération et Présulfuration

Haldor Topsoe : fabricant de catalyseurs

Site pour tout savoir sur le raffinage.

³⁰ L. R. Aalund, Oil and Gas Journal, 8 Oct. 1984, 55-86

R.A. Corbett, Oil and Gas Journal, 2 oct. 1989, 49-76

A.K. Rhodes, Oil and Gas Journal, 14 Oct. 1991, 43-79

A.K. Rhodes, Oil and Gas Journal, 11 Oct. 1993, 41-71

A.K. Rhodes, Oil and Gas Journal, 2 Oct. 1995, 35-62

A.K. Rhodes, Oil and Gas Journal, 6 Oct. 1997, 41-72

T. Chang, Oil and Gas Journal, 27 Sept. 1999, 45-68

8 ANNEXE 3 : ERREUR D'ÉCHANTILLONNAGE D'UN MÉLANGE DE CATALYSEURS OU DETERMINATION DU VOLUME MINIMAL DU LIT CATALYTIQUE.

Les lots de catalyseurs, qu'ils soient commerciaux ou fabriqués en laboratoire, même lorsqu'ils sont préparés par des universitaires, sont souvent constitués d'un mélange de grains ayant des activités catalytiques différentes. En d'autres mots, le lot de catalyseur est hétérogène à l'échelle du grain. Cette constatation peut même être faite visuellement pour des catalyseurs régénérés ! Par conséquent, l'échantillonnage du catalyseur est très important, et doit refléter le lot de catalyseur à tester.

Si l'échantillon de catalyseur prélevé dans le lot est trop petit, la probabilité de prélever seulement les grains les plus actifs, ou les moins actifs, augmente. En utilisant une approche statistique, il est possible d'estimer la taille de l'échantillon à prélever, en fonction de l'hétérogénéité du lot.

Considérons que, pour les catalyseurs d'HDS, un échantillon de 0.75 g contienne 100 grains. Supposons aussi que le lot soit composé d'un mélange de catalyseur A et de catalyseur B, avec des activités catalytiques différentes k_A et k_B . Écrivons alors que X est la fraction de catalyseur A dans le lot, donc que $(1-X)$ est la fraction de catalyseur B. Il est possible de calculer le nombre de combinaisons possible pour prélever N particules à partir du lot : 2^N . De toutes ces combinaisons seulement $N+1$ sont originales, les autres étant en double.

Chacune de ces combinaisons conduit à une constante de vitesse observée de k_p . La véritable activité catalytique correspondant au lot k , pouvant s'écrire :

$$k = Xk_A + (1-X)k_B$$

Équation 14

En supposant qu'une erreur équivalent à une erreur de 1 °C sur l'échantillonnage est acceptable, il est possible de calculer la taille de l'échantillon à partir de l'écart-type de la distribution des prélèvements possibles. 1 °C correspond à un écart-type de 1.5 % ($2\sigma = 3\%$). Autrement dit, on veut que dans 95 % des cas, l'erreur due à l'échantillonnage soit inférieure à 1 °C.

$$\sigma^2 = \frac{2^N}{2^N - 1} \otimes \sum_{p=0}^{p=N} (k_p - k)^2 C_N^p X^{N-p} (1-X)^p$$

$$\text{où : } C_N^p = \frac{N!}{(N-p)!p!} \text{ et } k_p - k = \frac{(N-p)k_A + pk_B}{N} - (Xk_A + (1-X)k_B)$$

Alors :

$$\frac{2^N - 1}{2^N} \sigma^2 = \sum_{p=0}^{p=N} \left[\frac{N(1-X) - p}{N} \right]^2 (k_A - k_B)^2 C_N^p X^{N-p} (1-X)^p$$

Par développement, on peut ré-écrire cette équation :

$$\begin{aligned} \frac{2^N - 1}{2^N} \frac{N^2}{(k_A - k_B)^2} \sigma^2 &= \sum_{p=0}^{p=N} ((N(1-X))^2 + p^2 - 2N(1-X)p) C_N^p X^{N-p} (1-X)^p \\ &= \sum_{p=0}^{p=N} (N(1-X))^2 C_N^p X^{N-p} (1-X)^p + \sum_{p=1}^N p^2 C_N^p X^{N-p} (1-X)^p - \sum_{p=1}^N 2N(1-X)p C_N^p X^{N-p} (1-X)^p \end{aligned}$$

Quand on prend en compte que:

$$pC_N^p = p \frac{N!}{(N-p)!p!} = N \frac{(N-1)!}{(N-p)!(p-1)!} = NC_{N-1}^{p-1}$$

et que

$$\sum_{p=0}^N C_N^p a^{N-p} b^p = (a+b)^N$$

il est possible de simplifier encore l'équation ci-dessus :

$$\begin{aligned} \frac{2^N - 1}{2^N} \frac{N^2}{(k_A - k_B)^2} \sigma^2 &= (N(1-X))^2 + \sum_{p=1}^N p^2 C_N^p X^{N-p} (1-X)^p - 2N(1-X) \sum_{p=1}^N p C_N^p X^{N-p} (1-X)^p \\ &= (N(1-X))^2 + \sum_{q=0}^{N-1} N(q+1) C_{N-1}^q X^{N-1-q} (1-X)^{q+1} - 2N(1-X) \sum_{q=0}^{N-1} N C_{N-1}^q X^{N-1-q} (1-X)^{q+1} \\ &= (N(1-X))^2 + N(1-X) \sum_{q=0}^{N-1} (q+1) C_{N-1}^q X^{N-1-q} (1-X)^q - 2N^2 (1-X)^2 \\ &= (N(1-X))^2 + N(1-X) \left(1 + \sum_{r=0}^{N-2} (N-1) C_{N-2}^r X^{N-2-r} (1-X)^{r+1} - 2N^2 (1-X)^2\right) \\ &= (N(1-X))^2 + N(1-X) + N(N-1)(1-X)^2 - 2N^2 (1-X)^2 \\ &= N(1-X) - N(1-X)^2 \end{aligned}$$

Finalement la formule devient plus simple :

$$\frac{2^N - 1}{2^N} \frac{N^2}{(k_A - k_B)^2} \sigma^2 = N(X - X^2)$$

et

$$\sigma^2 = \frac{X(1-X)}{N} \frac{2^N}{2^N - 1} (k_A - k_B)^2$$

ou

$$\sigma = \sqrt{\left(\frac{X(1-X)}{N} \frac{2^N}{2^N - 1}\right) (k_A - k_B)^2}$$

Équation 15

Par conséquent, l'écart-type peut être calculé à partir du ratio des constantes de vitesse

:

$$\sigma_{rel} = \frac{\sigma}{k} = \frac{\sqrt{\left(\frac{X(1-X)}{N} \frac{2^N}{2^N - 1}\right) (k_A - k_B)^2}}{(Xk_A + (1-X)k_B)} = \left(\frac{\frac{k_A}{k_B} - 1}{X\left(\frac{k_A}{k_B} - 1\right) + 1} \right) \sqrt{\left(\frac{X(1-X)}{N} \frac{2^N}{2^N - 1}\right)}$$

Équation 16

9 ANNEXE 4 : CONDITIONS EXPERIMENTALES UTILISEES POUR LA COMPARAISON ENTRE LE BANC D'ESSAI ET LE MICRO-TEST GAZOLE

Le prétraitement et les conditions de test utilisées pour cette comparaison sont détaillées ci-dessous :

La sulfuration des catalyseurs d'HDS est une étape importante et qui n'est pas suffisamment étudiée. Elle fait l'objet d'un chapitre spécifique de ce rapport, voir chapitre 3.

9.1 Séchage

Le séchage est effectué sous flux d'azote sec à pression atmosphérique, à 300 °C pendant 3 heures, avec une rampe de température de 60 °C/h.

9.2 Mouillage

Le réacteur est mis sous pression avec de l'hydrogène à 35 bars, au débit habituel d'hydrogène. Le mouillage du catalyseur est alors effectué à 70 °C dans le cas d'une sulfuration avec une charge dopée au DMDS. (GOSR + 1.36 g de Soufre pour 100 g de GOSR ; i.e. 2 % pds DMDS); au débit habituel de la charge. Quand le liquide atteint le séparateur (en une heure environ), la température du réacteur peut être augmentée progressivement (30 °C/h)

9.3 Sulfuration au DMDS

La température du réacteur est augmentée jusqu'à 220 °C, à 30 °C/h. Pendant cette étape, la teneur en H₂S en sortie de réacteur est régulièrement mesurée.

La température du catalyseur est maintenue à 220 °C pendant 2 heures. Ensuite la température du réacteur est augmentée à 330 °C, 30 °C/h, et ces conditions sont maintenues pendant la nuit.

9.4 Evaluation des performances du catalyseur

Le lendemain matin, la charge de sulfuration est remplacée par une charge de test et la température du réacteur est maintenue à 330 °C.

Les conditions opératoires utilisées pendant la sulfuration et le test sont les suivantes :

Pression : 35 Bars

VVH = 2 h⁻¹

H₂/Hydrocarbure = 250 NI/l

Température de réaction = 330 à 380 °C

Les prélèvements sont considérés comme stabilisés après les premières 48 heures de stabilisation. Ensuite, un prélèvement est effectué au moins toutes les 24 heures, à chaque changement de température de réaction.

Chapitre 3 : Réalisation d'un test sur charge réelle, impact des conditions de sulfuration

Les critères qui ont été définis dans le chapitre précédent doivent aussi permettre de définir les conditions d'utilisation des unités de test. Dans ce chapitre, nous ferons le point sur les conditions de la sulfuration, tout en nous attardant sur la mise en œuvre des tests.

Dans une première partie, nous rappellerons les principes de base à respecter pour effectuer une sulfuration en phase liquide.

Dans une seconde partie, la mise en application portera sur la comparaison des procédures de sulfuration à la charge et au DMDS¹.

En annexe, quelques indications pratiques pour satisfaire aux critères définis dans le chapitre précédent, mais aussi pour obtenir des résultats le plus rapidement possible, sont données, Annexe 1. Ces critères sont rappelés ici mais sous un angle plus pratique cette fois. Nous allons revoir comment concevoir le test en fonction de nos besoins, mais aussi comment charger le réacteur et comment l'opérer afin d'en tirer des résultats significatifs.

1 SULFURATION : LES 4 ETAPES IMPORTANTES

Il y a 4 étapes importantes pour assurer une bonne sulfuration in-situ des catalyseurs d'HDS :

- Séchage du catalyseur
- Mouillage du catalyseur, encore appelé trempage ou absorption
- Conversion des oxydes en sulfures – sulfuration
- Saturation en soufre du catalyseur

1.1 Comparaison des protocoles de sulfuration

Les procédures de sulfuration préconisées par les fabricants de catalyseurs sont diverses et dépendent du précurseur proposé. L'objectif de ce travail est de comparer la procédure de sulfuration au DMDS, méthode préconisée par elf-antar-France, à la sulfuration par la charge. Pour la sulfuration en phase liquide, nous avons établi un tableau comparatif des procédures de sulfuration à la charge avec notre préconisation pour une sulfuration au DMDS, Tableau 1. D'autre part, nous avons reporté dans un autre tableau, les procédures de sulfuration au DMDS recommandées par les fabricants de catalyseur, Tableau 2. Cependant, le choix de la méthode de sulfuration est toujours de la responsabilité du raffineur, qui déterminera son choix en fonction de la durée de l'opération (perte de production), de l'activité du catalyseur (meilleures performances ou gain en durée de vie)...

Si une sulfuration en phase gaz est préférée, la procédure proposée par CRITERION semble satisfaisante. Le lecteur pourra la trouver sur le site Internet de CRITERION².

¹ DMDS : DiMéthylDiSulfure, dont les propriétés sont rappelées dans le Tableau 3

² Site internet de CRITERION : <http://www.criterioncatalysts.com>

1.1.1 Séchage du catalyseur

Les catalyseurs frais sont très hygroscopiques (adsorption rapide d'eau). Le catalyseur livré aux raffineries contient en général 1 à 3 % pds d'eau. Pendant les opérations de chargement, particulièrement par temps humide, la teneur en eau peut atteindre 10 % pds. Afin d'obtenir les performances maximales du catalyseur, il est nécessaire d'éliminer cette eau par un séchage préalable. Selon Criterion, plus de 1 % d'eau sur le catalyseur interfère avec la sulfuration².

Pour cela, le lit de catalyseur doit être chauffé lentement sous flux de gaz chaud. On peut utiliser soit de l'air, soit de l'azote³ ou encore le gaz de traitement (H_2). Cependant, dans ce dernier cas, il est important d'éviter la réduction des oxydes en sous oxydes ou en métal : la sulfuration devenant difficile.

En cas de séchage avec le gaz de traitement, il est recommandé de maintenir la pression en dessous de 30 Bars et la température en dessous de 200 °C. Dans tous les cas, la durée d'exposition du catalyseur sous hydrogène chaud devra être la plus courte possible. De préférence, le séchage sera effectué sous air ou sous azote, à une température inférieure à 400°C.

1.1.2 Mouillage

La réaction de sulfuration est une réaction exothermique. Afin de bien maîtriser la température, le catalyseur doit être imbibé par la charge liquide. De plus, si la charge liquide est bien répartie, la sulfuration du catalyseur sera homogène.

Le mouillage sera de préférence effectué à basse température (moins de 150 °C), avec la charge de sulfuration, à la VVH la plus forte possible afin d'assurer un bon contact liquide-solide⁴. Pendant les phases de mouillage et de sulfuration, il est important de limiter le débit d'hydrogène, ce qui améliore le mouillage et au cours de la sulfuration permet d'atteindre plus rapidement une pression partielle d' H_2S élevée. A la fin du mouillage, il faut ramener la VVH à sa valeur normale.

1.1.3 Conversion – Sulfuration

Dans les sites industriels, le choix de l'agent sulfurant revêt un caractère à la fois économique et historique. Les catalyseurs ont longtemps été sulfurés, et continuent à l'être dans certains cas, par la charge à traiter elle même.

Dans les sites pétrochimiques, comme chez BASF par exemple, où le CS_2 a été disponible, on l'a longtemps utilisé pour sulfurer les catalyseurs. Dans d'autres sites, étant

³ Voir par exemple les conditions décrites en 3.1.2

⁴ Voir par exemple les conditions expérimentales décrites en 3.1.3

donnée la multiplicité des réacteurs d'HDS, c'est l' H_2S qui a été utilisé pour la sulfuration. La recherche de meilleures performances pour les catalyseurs d'HDS a contribué au développement de nouveaux agents de sulfuration, au premier rang desquels on peut citer le DMDS (diméthylsulfure), et d'autres polysulfures, voir Tableau 3.

Le mécanisme de conversion des oxydes en sulfures est relativement complexe. Néanmoins, il est certain que la réduction des oxydes en métal et la sulfuration sont des réactions compétitives. De plus une fois réduit sous forme métal, la réaction de conversion en sulfure est très lente ; et la forme métallique est un très mauvais catalyseur de désulfuration. Il faut donc éviter la réduction.

Il s'avère que la meilleure sulfuration est obtenue en apportant en un temps le plus court possible la quantité de soufre nécessaire au catalyseur, et à la température la plus basse possible. L'utilisation d'une molécule soufrée spécifique décomposable à basse température, ajoutée à la charge Straight Run (absence de charge craquée pour éviter le cokage rapide du catalyseur), permet d'atteindre cet objectif. Dans les cas qui suivent nous nous limiterons au DMDS comme agent de sulfuration.

Certains agents sulfurants ayant tendance à se dégrader au cours de la sulfuration (formation de coke), il est recommandé de limiter la teneur en soufre ajouté. Un autre argument, probablement plus important, pour limiter la quantité de soufre ajouté est l'exothermicité de la réaction de sulfuration. Industriellement elle est contrôlée par le débit de DMDS ajouté au cours de la sulfuration. Au cours de la sulfuration, la percée⁵ de l' H_2S est obtenue pour environ 50 % du soufre déposé sur le catalyseur, car la conversion est cinétiquement contrôlée.

Quand la politique de la raffinerie exclut l'utilisation d'un agent sulfurant, une sulfuration correcte peut être obtenue avec une charge soufrée. Il est préférable d'utiliser un gazole de distillation directe (GOSR) contenant de 1 à 2 % pds de soufre. Cependant, le soufre présent dans ces charges n'est pas facilement accessible et nécessite des températures de réaction plus élevées ; ce qui conduit à un cokage plus important du catalyseur et à une perte d'activité. De plus cette méthode nécessite une durée de sulfuration plus longue car la décomposition de ces composés soufrés est lente. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des températures de sulfuration autour de 270 °C⁶.

La charge classique de sulfuration est un gazole atmosphérique léger contenant 2 % pds de DMDS (diméthylsulfure)⁷. Au cours de la sulfuration, il est important d'amener au catalyseur le plus rapidement possible le soufre nécessaire. Par contre, la sulfuration étant exothermique, il faudra limiter quand même la quantité de soufre réactif amené au catalyseur par unité de temps.

Sur test de laboratoire, après mouillage du catalyseur, le liquide arrive au séparateur. On peut alors augmenter progressivement la température (30 °C/h) jusqu'au premier palier à

⁵ La percée désigne le moment auquel la teneur en H_2S dans les gaz sortant du réacteur commence à augmenter très rapidement.

⁶ Voir l'application pratique décrite en 3.1.5

⁷ Voir l'application pratique décrite en 3.1.4

220 °C, qui durera 2h au minimum. Le deuxième palier de température doit être au moins de 300 °C, de préférence 350 °C. Certains fabricants de catalyseur signalent qu'une sulfuration à 350 °C donne de meilleurs résultats qu'une sulfuration à 300 °C. Après une nuit⁸, à la température finale de sulfuration, le catalyseur est amené dans les conditions de test : changement de charge, ajustement de la température.

1.1.4 Saturation

Entre 250 et 340 °C, le catalyseur peut absorber une quantité de soufre supérieure à la stœchiométrie (Co_9S_8 , MoS_2). Il est recommandé que la température finale de sulfuration soit toujours supérieure à 300 °C, même si la température de début de cycle est inférieure (cas des HDS de naphta). Après sulfuration totale, il est généralement recommandé de ne pas traiter de charges craquées pendant plusieurs jours. Un traitement prématuré peut conduire à la formation de gommages/coke, le catalyseur étant encore très actif.

2 TEST

Il y a plusieurs façons de tester les catalyseurs :

- soit on évalue leurs performances à une seule température, sur la base d'une moyenne d'activité sur plusieurs prélèvements,
- soit on évalue leur activité sur la base de plusieurs températures de réaction, à une seule VVH,
- ou encore à une seule température et plusieurs VVH,
- ou finalement, à une juste combinaison des méthodes décrites ici.

Dans tous les cas, l'activité d'un catalyseur peut être déterminée par le calcul de la constante de vitesse k , selon l'équation ci dessous⁹ :

$$k = \frac{VVH}{(n-1)} \times \left[\frac{1}{S^{(n-1)}} - \frac{1}{S_0^{(n-1)}} \right] = k_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Équation 1}$$

où : n est l'ordre apparent, S la teneur en soufre résiduel, S_0 la teneur en soufre initiale, E_a l'énergie apparente d'activation, R la constante des gaz parfaits, T la température (K). Il est bien entendu possible d'utiliser un modèle plus complexe, s'il rend bien compte des résultats obtenus.

La RVA (Activité volumique relative) est calculée comme un ratio de constantes de vitesse pour 2 catalyseurs. Pour une même teneur en soufre résiduel (même valeur de k), elle s'exprime aussi comme une différence de température (en °C) en les deux catalyseurs, en supposant la même Energie d'activation pour un ordre de réaction donné.

Si les tests ont été effectués à la même température et à la même VVH, on supposera donc que l'ordre apparent est 1.65, valeur classiquement admise pour un gazole¹⁰. L'énergie d'activation E_a classiquement obtenue est de l'ordre de 27 kcal.

⁸ La durée de ce palier dépend de la disponibilité ou non d'opérateurs postés dans les laboratoires. La durée sera au moins de 2 heures et au plus d'une nuit. Il est surtout important que les conditions soient reproductibles.

⁹ Le modèle qui est décrit ci-dessous est un modèle simple, classiquement admis. Chaque opérateur peut à partir de sa propre expérience avoir défini un modèle plus complet et/ou complexe, ce qui ne changera en rien le raisonnement de base exposé ici.

3 APPLICATION PRATIQUE : COMPARAISON D'UNE SULFURATION AU DMDS ET D'UNE SULFURATION A LA CHARGE SUR CATALYSEUR COMMERCIAL.

L'objet du travail décrit ici est de comparer la sulfuration au DMDS à la sulfuration à la charge. L'effet recherché portant sur la sulfuration, nous avons choisi d'effectuer des tests courts (6 jours), en calculant une activité moyenne sur plusieurs prélèvements pris à une seule température. Les conditions des tests sont les conditions classiques pour ce type d'évaluation qui concerne la phase de sulfuration.

La charge de sulfuration sélectionnée est un gazole Straight Run (gazole de distillation atmosphérique). La charge de test est aussi un GOSR mais un peu plus lourd et surtout plus réfractaire à la désulfuration.

Le DMDS permet d'initier la sulfuration à plus basse température, ce qui conduit à une meilleure activation du catalyseur. Par conséquent, pour une sulfuration au DMDS, le mouillage du catalyseur est effectué à une température plus basse (70 °C) que pour la sulfuration à la charge, et des analyses de la teneur en H₂S dans le gaz issu du test sont effectuées régulièrement.

3.1 Conditions expérimentales

3.1.1 Conditions de chargement des catalyseurs

75 ml de catalyseur d'une longueur de grain moyenne de 2-3 mm, ont été chargés dans le réacteur, dilués avec 75 ml de SiC de 0.21 mm de diamètre. La longueur totale du lit catalytique est de 450 mm. Le chargement du catalyseur et de l'inerte ont été effectués par bande transporteuse. Ces conditions permettent de vérifier les critères de dimensionnement définis dans les chapitres précédents. Le test utilisé dans cette étude était un banc d'essai dont un schéma est donné au chapitre précédent.

3.1.2 Séchage

Le séchage est effectué sous flux d'azote sec à pression atmosphérique, à 200 °C, pendant 3 heures avec une montée en température de 60 °C/h.

3.1.3 Mouillage

Le réacteur est pressurisé sous hydrogène, à 35 bars, au débit nominal d'hydrogène. Le mouillage du catalyseur se fait à 70 °C dans le cas d'une sulfuration au DMDS (Gazole

¹⁰ L'ordre de réaction classiquement admis dépend aussi des conditions opératoires, de la charge traitée et de la teneur en soufre dans les produits (du taux de désulfuration), de même pour l'énergie d'activation. Voir par exemple le 'Hydroprocessing course' dispensé par AKZO NOBEL.

Straight Run ou GOSR + 1.36 g de soufre ajoutés à 100 g de GOSR ; soit 2 % pds de DMDS) et à 150 °C dans le cas d'une sulfuration à la charge ; au débit nominal de la charge de sulfuration. Lorsque le liquide arrive au séparateur (délai : 1 heure), la température du réacteur est augmentée progressivement (30 °C/h).

3.1.4 Sulfuration au DMDS

Premièrement, on augmente la température du catalyseur à 220 °C avec une rampe de 30 °C/h. pendant cette phase, des dosages de la teneur en H₂S du gaz haute pression après détente sont effectués à l'aide de tubes Dräger.

Les prélèvements de gaz sont effectués dans le circuit haute pression après détente et avant compteur à gaz. Une part importante de l'H₂S produit reste dans le liquide au niveau du séparateur haute pression et est évacuée par le circuit liquide. Lorsque le liquide est ramené à pression atmosphérique, on assiste à un dégagement d'H₂S. De plus, de l'H₂S reste dissout dans le liquide et il faut l'éliminer par stripage à l'azote. L'H₂S passant dans le circuit liquide n'est pas à ce jour comptabilisé, ce qui induit une sous estimation du dosage de l'H₂S dans les gaz par rapport à ce qui peut être fait en raffinerie. Sur banc d'essai, on ne comptabilise qu'une partie de l'H₂S produit.

La température du catalyseur est maintenue à 220 °C pendant 2 heures. Ensuite, on augmente la température jusque 320 °C avec une rampe de 30 °C/h, et on maintient cette température pendant la nuit. La sulfuration est effectuée en ajoutant 1.36 g de soufre, sous forme de DMDS à 100 g de charge. Compte tenu de la densité de la charge, le débit horaire de soufre (hors soufre de la charge) au cours de la sulfuration est de 1.75 g/h. Pour 75 ml du catalyseur utilisé, à consommation totale de l'agent sulfurant, la sulfuration devrait prendre un peu moins de 3 heures.

A consommation totale du DMDS et en supposant que le débit de gaz reste constant, la teneur maxi en H₂S du gaz serait de 3.27 %¹¹. En y ajoutant la contribution du soufre de la charge, la teneur maximale en H₂S passerait à 5.6 %¹². Une analyse de la composition des gaz sur plusieurs tests a permis de montrer que seuls 55 % de l'H₂S produit se retrouveraient dans le gaz du circuit haute pression.

3.1.5 Sulfuration à la charge.

Pour la sulfuration à la charge la température est augmentée à 260 °C avec une rampe de 30 °C/h. Il était initialement prévu de maintenir le catalyseur à cette température pendant seulement 3 heures, mais la teneur en H₂S étant extrêmement faible, la durée du palier a été prolongée jusqu'à 6 heures. Ensuite, la température du catalyseur est progressivement augmentée de 15 °C/h, jusque 320 °C. Le palier initial a été ici fixé à 260 °C bien que les fabricants de catalyseurs recommandent environ 270 °C, afin de limiter au maximum la réduction du catalyseur qui est une réaction compétitive de la sulfuration.

¹¹ Débit molaire de soufre ex DMDS*22.4/débit gaz = 1.75/32*22.4/37.5 = 3.27 %

¹² (1.75+1.226)/32*22.4/37.5=5.6 %

3.1.6 Passage sous charge de test

Le lendemain matin, le changement de charge est effectué, et la température de réaction est ajustée à 350 °C , 10 °C/h.

Les conditions opératoires utilisées pendant la sulfuration et pendant le test sont les suivantes :

Pression : 35 Bars

VVH : 2 h⁻¹

H₂/HC : 350 N/l

Température de réaction visée : 350 °C

Les mesures d'activité des catalyseurs sont obtenues sur la base de la moyenne de l'activité durant les 3 jours suivants.

Au cours de la sulfuration, il est très important de bien contrôler l'exothermicité de la réaction. Sur pilote, le réacteur est utilisé en mode isotherme, par contre sur unité industrielle, il fonctionne en mode adiabatique. Une élévation de température trop forte et trop rapide peut conduire à une mauvaise sulfuration. Il est donc très important de pouvoir initier la sulfuration à une température plus basse. Cela permet d'accepter une exothermicité plus forte sur le réacteur sans nuire à la sulfuration.

3.2 Tests effectués :

3.2.1 Programmation de température

Afin d'aider à la lecture des graphes ultérieurs, nous rappelons ici les programmations de température utilisées.

Comparaison d'une sulfuration à la charge et au DMDS

Programmation de température

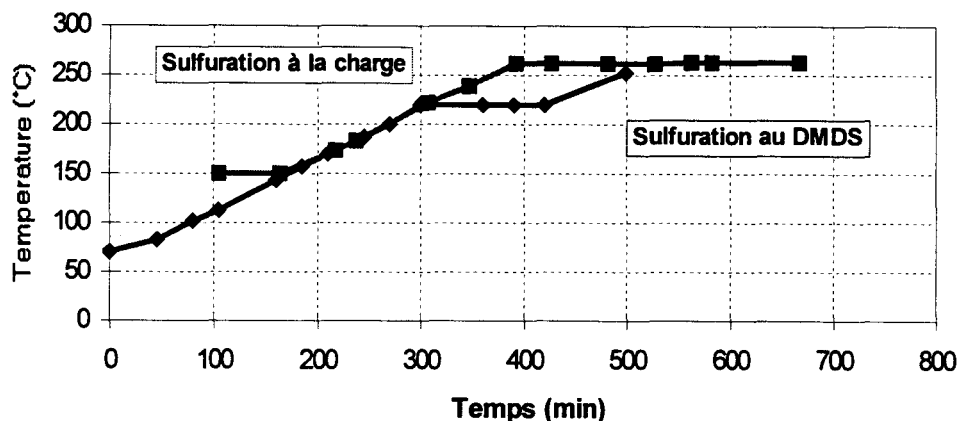


Figure 1 : Programmations de température pour les deux types de sulfuration

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Evolution de l'H₂S en fonction du temps et de la température

La teneur en H₂S est mesurée à l'aide de tubes Dräger, environ toutes les 30 minutes. A l'aide des valeurs obtenues on peut tracer des courbes illustrant l'évolution de la teneur en H₂S dans les gaz du circuit haute pression après détente. On ne comptabilise pas l'H₂S émis après détente de la phase liquide, mais on suppose être à l'équilibre au niveau du séparateur.

Dans le cas de la sulfuration à la charge, l'analyse des gaz n'a pas pu être poursuivie au-delà de 660 min (soit 400 ppm). L'analyse des gaz est avantageusement faite avec des tubes Dräger, l'analyse chromatographique pouvant difficilement couvrir toute la gamme. On peut aussi utiliser des détecteurs spécifiques.

Les courbes sur la **Figure 3** montrent que le dégagement d'H₂S lors de la sulfuration à la charge ne commence qu'au cours du palier à 260 °C ; alors que pour une sulfuration au DMDS il s'amorce entre 120 et 150 °C. En terme de durée, la différence est de près de 5 heures pour obtenir seulement 200 ppm d'H₂S dans les gaz. La sulfuration au DMDS permet donc de gagner au moins 5 heures en temps de production. Il faut bien voir ici pour le raffineur que pendant que le catalyseur se sulfure, l'unité n'est pas en production. C'est donc un gain de production que l'on obtient grâce au DMDS.

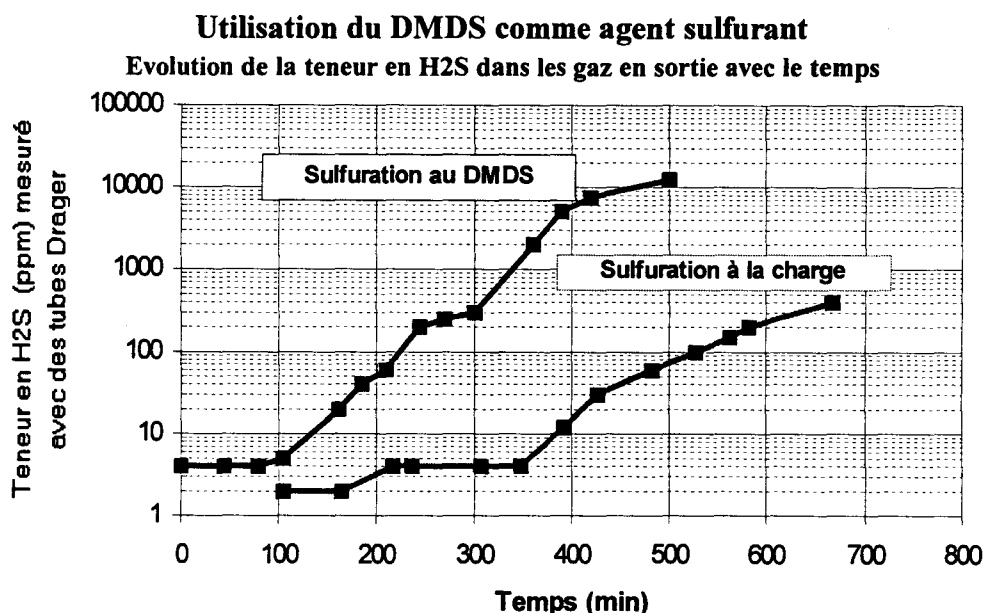


Figure 2 : Evolution de la teneur en H₂S pendant la sulfuration

3.3.2 Mesure de l'activité des catalyseurs.

L'activité d'un catalyseur est déterminée par le calcul de la constante de vitesse, comme expliqué dans les chapitres précédents.

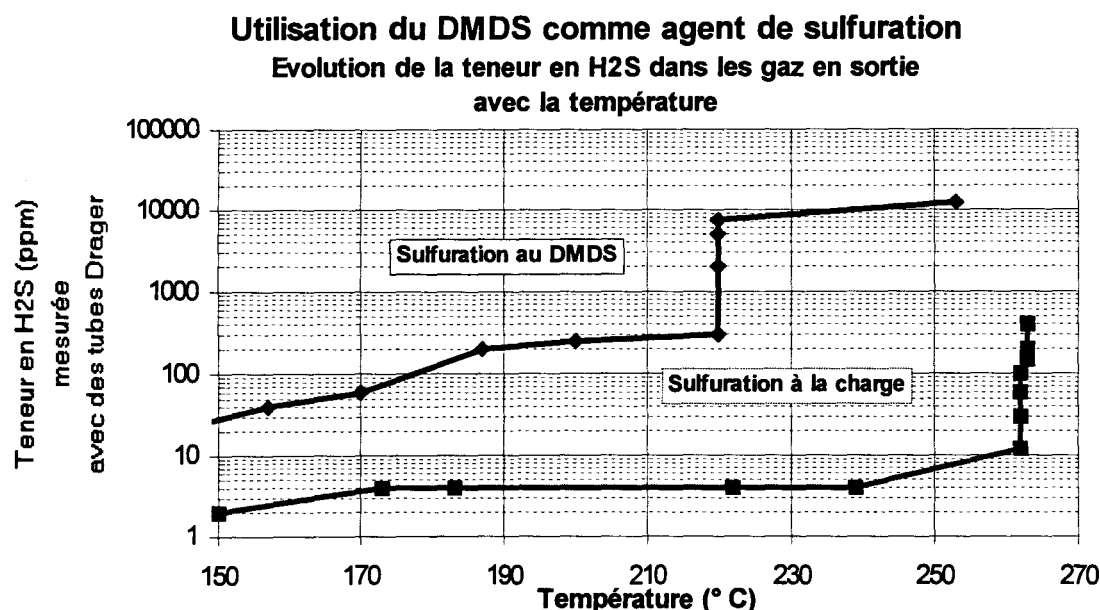


Figure 3 : Evolution de la teneur en H₂S au cours de la sulfuration

La RVA (activité volumique relative) est calculée par le ratio des constantes de vitesse. Pour une même teneur en soufre, elle s'exprime aussi comme une différence de température (en °C) ou encore comme une activité relative, en supposant la même énergie d'activation pour un ordre de réaction donné. Dans notre cas les tests sont effectués à la même température et à la même VVH, on supposera donc que l'ordre apparent est 1.65, valeur classiquement admise. L'énergie d'activation E_a classiquement obtenue est de l'ordre de 27 kcal.

Dans notre cas en prenant une base 100 pour le catalyseur sulfuré au DMDS, on obtient une RVA de 85 % pour le catalyseur sulfuré à la charge. Bien que nous ayons cherché au maximum à optimiser les conditions de la sulfuration, l'activité du catalyseur sulfuré à la charge est donc plus faible que celle obtenue avec le catalyseur sulfuré au DMDS.

3.3.3 Teneur en soufre et en carbone.

Il est possible de calculer la teneur en soufre théorique du catalyseur sélectionné à partir des données de la fiche technique du catalyseur sélectionné (15.0 % pds MoO₃, 4.2 % pds CoO). Si on suppose qu'après sulfuration les entités présentes sont MoS₂ et Co₉S₈, on en déduit que la masse totale de catalyseur passe de 100 g à l'état oxyde à 102.37 g à l'état sulfure.

Dans le cas des sulfurations industrielles ou pilotes, le catalyseur contient aussi du coke. Dans notre cas, en prenant une teneur moyenne de coke de 7.5 g pour 7.5+102.37 g=109.87 g, le pourcentage de coke est de 6.82 % pds. De même, la teneur en soufre théorique devient 7.52 % pds. Bien que les différences soient faibles, on constate que le catalyseur sulfuré à la

charge contient légèrement plus de coke (7.45 % pds contre 6.85 % pds) et très légèrement moins de soufre (7.05 % pds contre 7.15 %pds), que le catalyseur sulfuré au DMDS.

4 CONCLUSIONS.

Bien que nous ayons essayé au maximum d'optimiser la sulfuration à la charge, la sulfuration au DMDS s'est révélée supérieure en termes d'activité volumique relative. Elle est aussi supérieure à la sulfuration à la charge en termes de durée puisque pour obtenir 200 ppm d' H_2S dans les gaz, la sulfuration au DMDS permet de gagner au moins 5 heures.

Le choix de l'agent sulfurant, entre la charge, le DMDS ou un autre agent sulfurant, doit être fait :

- En tenant compte de la durée de la sulfuration
- En tenant compte de la perte de production correspondante
- En tenant compte de la perte d'activité et
- En tenant compte de la réduction de la durée du cycle.
- En calculant précisément le coût de l'agent sulfurant
- En tenant compte du prix au kg de soufre nécessaire et non du prix au kg de produit

Pour mieux mesurer les gains potentiels avec de nouveaux agents sulfurants, il faudrait sélectionner des conditions opératoires plus difficiles pour le DMDS, comme par exemple en utilisant une rampe de montée en température très rapide.

5 ANNEXE 1 : OPERATION D'UN PILOTE A CHARGE REELLE

5.1 Construction d'un pilote charge réelle

Tout d'abord, pour minimiser le temps de réponse du pilote, il est nécessaire de réduire tous les volumes morts tels que longueurs des lignes, volume de séparateur, conception du stripeur en ligne. Il faut donc rendre le test le plus compact possible.

Il est nécessaire de fiabiliser les débits gaz et liquide, pour assurer la meilleure répétabilité:

- Pour le Liquide : on peut placer les bacs de charge sur des balances et/ou corriger les débits liquides de la densité pour avoir un débit massique constant (afin de tenir compte des fluctuations de température été/hiver). Il faut récupérer les effluents pour effectuer un bilan masse complet (voir ci-dessous 5.8.1).
- Pour le Gaz : on peut utiliser un détendeur en amont du débitmètre massique d'hydrogène et un déverseur en aval immédiat, pour maintenir une perte de charge constante sur le débitmètre massique. Cette opération évite d'avoir à modifier les réglages des déverseurs entre les tests et permet une meilleure répétabilité des débits d'hydrogène. Il faut cependant vérifier systématiquement le débit d'hydrogène avant chaque test.

5.2 Optimisation de la mesure de température :

Les thermocouples (J) classiquement utilisés sur les tests sont donnés à ± 3 °C dans la gamme 300-400 °C, lorsqu'ils sont neufs. Il est donc important d'avoir une référence externe permettant de re-calibrer les thermocouples car nous serons amenés à en remplacer plusieurs au cours de la vie du réacteur. Ainsi de préférence, pour minimiser les écarts entre les différents thermocouples d'un même pilote, on commandera des thermocouples neufs coulés dans la même soudure.

Une autre solution, mais plus onéreuse, serait le déplacement motorisé d'un thermocouple unique (sonde Pt), balayant en permanence le lit de catalyseur. Elle permet d'avoir en permanence un profil de température de très bonne précision. Elle est utilisée sur un certain nombre de tests.

La mesure de température étant un paramètre important, on peut aussi concevoir un test dans lequel, plusieurs réacteurs (6 ou plus) sont placés simultanément dans le même four, et donc à la même température. L'un des réacteurs est alors systématiquement rempli avec un catalyseur de référence, et les autres sont comparés à cette référence. Les réacteurs peuvent être alimentés indépendamment ou simultanément (l'équipement devient alors un test à haut débit). Cette solution permet de s'affranchir du paramètre température, les catalyseurs étant tous testés dans les mêmes conditions.

5.3 Optimisation du chargement du réacteur :

Il s'agit d'une étape très importante dans le test d'un catalyseur. Il est important d'avoir un chargement le plus homogène et le plus reproductible possible pour éviter la formation de chemins préférentiels. Cette procédure a été largement décrite dans le chapitre précédent.

En premier lieu, il conviendra de mesurer la longueur de la zone isotherme à débit liquide minimal et maximal d'opération classique du réacteur, en remplissant le réacteur avec un matériau ayant un bon coefficient d'échange de chaleur tel que le carbure de silicium. La zone isotherme commune correspondra à la zone catalytique. Etant donné le critère de Mears, il est impératif de maximiser cette zone isotherme.

5.4 Réaliser un remplissage homogène et reproductible du réacteur

Nous l'avons vu plus haut, la dilution du catalyseur par un inerte de petite taille est un élément essentiel dans une évaluation correcte des catalyseurs. La difficulté est donc d'effectuer un mélange homogène de 2 solides de granulométries différentes. Dans un premier temps, on réduira la longueur moyenne des grains de catalyseur à 2-3 mm. La méthode manuelle a malheureusement jusqu'ici donné les meilleurs résultats. Cette réduction de longueur ne créera en général que 10 % de surface externe en plus et ne doit pas affecter l'activité du catalyseur. Par contre, les dimensions des réacteurs étant relativement faibles, elle est indispensable. On mesurera ensuite le volume tassé de catalyseur à charger, dans une éprouvette contrôlée, ainsi que la masse correspondante. Un échantillon représentatif de ce catalyseur sera prélevé, sur lequel on effectuera une mesure de perte au feu à 500 °C. La masse de catalyseur chargée sera corrigée de la perte au feu, et on calculera la densité de chargement du catalyseur sec. Cette valeur sera comparée aux données des fiches techniques des catalyseurs.

La longueur de la zone isotherme ayant déjà été mesurée, avec une dilution minimale de 50/50, le volume maximal de catalyseur est connu, de même que celui d'inerte. Catalyseur et inerte sont chargés le plus dense possible, comme décrit au chapitre précédent.

5.5 Optimisation de l'hydrodynamique du réacteur

Pour éviter tous les problèmes hydrodynamiques possibles dans des réacteurs tubulaires, il est important d'utiliser les vitesses linéaires de liquide les plus fortes possibles.

Le débit de gaz, est classiquement défini par le ratio H_2/HC . Il faut que le débit d'hydrogène en sortie soit au moins 3 fois supérieur à la consommation d'hydrogène, par contre il ne faut pas que le débit soit trop élevé, car il pourrait entraîner une vaporisation trop forte de la charge. Ainsi à 35 Bars, on limitera pour un gazole le ratio H_2/HC entre 150 et 500 NI/l, de préférence on se placera à 300 NI/l (ce qui correspond à des conditions classiques pour les raffineries)¹³.

5.6 Evaluation des catalyseurs

¹³ Conditions typiques de test des catalyseurs : Dilution 50/50 avec du SiC de 0.21 mm

P=35 Bars Plusieurs niveaux de température, T=330-350-370-310-330 °C, températures de cœur

VVH=2h⁻¹ et $H_2/HC=300$ NI/l

Voir aussi par exemple les conditions expérimentales décrites en 3.1.

Dans un premier temps, on mesurera le temps de réponse maximal du test, par exemple en changeant de charge. Ce temps de réponse correspondra au temps minimal nécessaire devant séparer 2 prélèvements.

En fait de temps, il serait plus approprié de parler de volume de réponse. En effet, l'écoulement dans le réacteur et dans la tuyauterie étant supposés de type piston, seuls les volumes morts tels que le séparateur, les bras morts des capteurs de perte de charge,... y contribuent. Il est indispensable de rincer ce volume avant de faire une acquisition de données stables.

Si ce volume de rinçage est suffisamment faible, on pourra envisager d'effectuer des tests à plus faible débit liquide. Pour réduire artificiellement le temps de réponse du pilote : on peut, après chaque changement de conditions opératoires, purger le séparateur (ce qui réduit le volume à rincer) ; on peut aussi inclure dans le circuit amont du séparateur, une boucle d'échantillonnage, sans oublier une vanne de re-compression de la boucle.

5.7 Procédure d'arrêt :

Après avoir effectué les tests, il faut refroidir le pilote sous flux gaz/liquide jusqu'au moins 150 °C, puis couper la charge liquide, laisser le balayage de gaz jusqu'à refroidissement complet. Avant de décharger le réacteur, il faut le purger à l'azote en flux descendant, afin de sécher le catalyseur complètement, le déchargement s'en trouve alors facilité.

Après test, le catalyseur peut être récupéré pour être analysé. Dans ce cas, il doit être stocké sous hydrocarbure pour éviter toute ré-oxydation. Il sera séparé du SiC par tamisage humide avec du toluène, puis lavé au soxhlet au toluène, puis au pentane, et enfin séché sous vide.

Dans chaque cas les catalyseurs usés seront récupérés, stockés sous hydrocarbures pour pouvoir effectuer d'autres analyses ultérieurement.

5.8 Analyses

5.8.1 Analyses de routine

Les analyses de routine sont :

- Le suivi de la sulfuration par la mesure de la teneur en H_2S dans le gaz, pouvant être effectuée soit par échantillonnage à l'aide de tubes Dräger, soit par chromatographie. Pendant la sulfuration un palier est effectué à 220 °C. Il est important de s'assurer de la présence d'une quantité suffisante d' H_2S dans les gaz avant de poursuivre la montée en température. Sur test de laboratoire, arbitrairement nous avons fixé cette teneur à 3000 ppm.
- L'analyse par fluorescence X de la teneur en soufre dans les prélèvements liquides. Avant d'effectuer cette mesure, il est indispensable d'effectuer un stripage à l'azote, à moins de disposer d'un stripeur en ligne. L'absence d' H_2S dans les gaz du stripeur off-line peut être

facilement confirmée à l'aide de papier à l'acétate de plomb. L'étalonnage de l'analyseur est aussi une étape importante. Il doit être effectué avec des produits les plus proches possibles de ceux qui seront ensuite analysés. Il est possible de préparer des étalons par pesée, en tenant compte des effets de matrice, c'est à dire en faisant varier le rapport C/H des étalons.

- D'autres analyses peuvent aussi être effectuées : densité, teneur en azote, teneur en aromatiques, RMN...

A partir des analyses effectuées pendant le test du catalyseur, on effectue généralement un calcul de bilan matière.

5.8.2 Bilan matière :

Les débits massiques liquide et gaz à l'entrée du pilote sont facilement calculables :

$$\text{Débit massique d'hydrogène} = D_m(\text{H}_2\text{-g/h}) = D_v(\text{H}_2\text{-Nl/h}) * 2/22.4$$

$$\text{Débit massique de charge} = D_m(\text{Charge-g/h}) = D_v(\text{Charge-ml à } 15^\circ\text{C/h}) * \text{densité}(\text{Charge-g/ml à } 15^\circ\text{C})$$

$$\text{Teneur en soufre de la charge} = S(\text{Charge-\% pds}) \text{ mesuré par Fluorescence X}$$

En sortie d'unité, on mesurera directement le débit massique des effluents liquides récupérés, et on comptabilisera les gaz (sortie séparateur). Par contre, en général, nous n'aurons pas accès au volume de gaz dissous dans le liquide en sortie du séparateur. Il serait possible de les intégrer si nous disposions d'un stripeur en ligne. Le volume de gaz entrée/sortie devrait alors être comptabilisé et il faudrait effectuer une analyse chromatographique des gaz du stripeur et de ceux du séparateur.

Dans le cas présent, nous supposons qu'il n'y a pas de craquage, l'analyse détaillée des gaz n'est donc pas nécessaire. En l'absence de craquage, les gaz en sortie d'unité ne contiendraient que H_2 et H_2S .

$$\text{Débit massique de l'effluent liquide} = D_m(\text{Effluent-g/h}) \text{ est mesuré directement}$$

$$\text{Teneur en soufre de l'effluent} = S(\text{Effluent-\%pds}) \text{ mesuré par FX}$$

$$\text{Débit volumique des gaz en sortie séparateur} = D_v(\text{Gaz-Nl/h})$$

La quantité d' H_2S produite est calculée comme suit :

$$\text{Soufre éliminé} = D_m(\text{S-g/h}) = D_v(\text{Charge-ml à } 15^\circ\text{C/h}) * \text{densité}(\text{Charge-g/ml à } 15^\circ\text{C}) * S(\text{Charge-\% pds}) -$$

$$D_m(\text{Effluent-g/h}) * S(\text{Effluent-\%pds})$$

$$D_v(\text{H}_2\text{S-Nl/h}) = D_m(\text{S-g/h}) * 22.4/32$$

d'où la pureté théorique du gaz en sortie du séparateur, en supposant que tout l' H_2S produit se trouve dans ces gaz.

$$\text{Pureté(\%)} = [1 - D_v(\text{H}_2\text{S-Nl/h}) / D_v(\text{Gaz-Nl/h})] * 100$$

et d'où le bilan masse suivant, en tenant compte du fait qu'une mole d' H_2S est équivalente à une mole d' H_2 (même masse d'hydrogène).

Bilan masse= sortie/entrée

$$= \{D_m(\text{Effluent-g/h}) + [D_v(\text{Charge-ml à } 15^\circ\text{C/h}) * \text{densité}(\text{Charge-g/ml à } 15^\circ\text{C}) * S(\text{Charge-\% pds}) - D_m(\text{Effluent-g/h}) * S(\text{Effluent-\%pds})] + D_v(\text{Gaz-Nl/h}) * 2/22.4\} / \{D_v(\text{H}_2\text{-Nl/h}) * 2/22.4 + D_v(\text{Charge-ml à } 15^\circ\text{C/h}) * \text{densité}(\text{Charge-g/ml à } 15^\circ\text{C})\}$$

Avec ce type de données, la consommation d'hydrogène peut aussi être estimée, mais est en général trop imprécise pour être utilisée sur des installations de petite taille.

5.8.3 Analyses du catalyseur.

Les analyses effectuées sur catalyseurs cokés sont en général : les teneurs en carbone et en soufre. La teneur en coke (carbone) et la teneur en soufre sont mesurées par combustion à 1450 °C sous flux d'oxygène, et dosage par infra-rouge du CO₂ et du SO₂ produits sur un appareil LECO SC 444.

On peut aussi être amené après une régénération labo, à mesurer la surface spécifique, le volume poreux, les teneurs en C et S résiduelles ...

Tableau 1 :Sulfurations à la charge et au DMDS

Chaque fabricant de catalyseur recommande une procédure de sulfuration à la charge différente. Dans le tableau ci-dessous nous avons essayé de résumer les points importants de chaque étape pour 2 fabricants de catalyseur. Les procédures sont aussi comparées à notre préconisation de procédure de sulfuration au DMDS.

Les réactions de sulfuration ($\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoS}_2$) et de réduction ($\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$) sont compétitives. Il est donc important de limiter la température de sulfuration afin d'éviter la réduction de l'oxyde de molybdène MoO_3 . En effet, la sulfuration de MoO_2 est alors très lente.

Etape	Sulfuration au DMDS	Sulfuration à la charge	
	Préconisation	Fabricant A	Fabricant B
Séchage Température	Si sous H_2 sans recycle 200 °C, 24 h maxi 250 °C, 6 h maxi 300 °C, 1 h	Augmenter la température à 175 °C. Maintenir au moins 2 h. La température en sortie réacteur doit être au moins 150 °C.	150 °C recommandé 200 °C, 24 h maxi 250 °C, 6 h maxi 300 °C, 1 h
Pression	5-15 Bars	30 Bars	5-15 Bars
Vitesse de montée	25 °C/h	25 °C/h	25-50 °C/h
Mouillage/sulfuration Charge de sulfuration	Naphta, Kéro, SRGO Point final < 340 °C	SR, LGO Point final < 380 °C	Naphtha ou LGO
Température de début de sulfuration	120 °C	175 °C	150 °C
Teneur en soufre de la charge	1-2 % pds DMDS	1-2 % pds S	1-2 % pds S
Delta T maxi sur le réact	15 °C		25 °C
Pression VVH Et Ratio H_2/HC	Pression normale VVH Normale 40 Bars-300 NI/l 60 Bars-440 NI/l 80 Bars-580 NI/l 140 Bars-1000 NI/l ou teneur maxi en H_2S à l'entrée = 1 % vol. VVH maxi, débit d' H_2 au mini pendant 2 heures (mouillage) puis : augmenter le débit H_2 au nominal et ramener la VVH à 1-2.	VVH normale Réduire le débit de gaz de recycle afin de garantir un bon mouillage du catalyseur, puis revenir au débit nominal	VVH normale
Sulfuration Programmation de température recommandée pour la sulfuration	Augmentation de température à 180 °C, 25 °C/h. Injection de DMDS. Augmentation de la température entrée à 225 °C, 25 °C/h	Augmentation à 275 °C, 50 °C/h ou 25 °C/h suivant les documents. Ou encore augmentation de température sans dépasser 270 °C en sortie	Après stabilisation des débits, température et pression, augmenter la température entrée à 275 °C, à 25 °C/h. Maintenir cette température jusqu'à la percée en H_2S . Delta T maxi=25 °C

Tableau 1 :Sulfurations à la charge et au DMDS (suite)

Etape	Sulfuration au DMDS	Sulfuration à la charge	
	Préconisation	Fabricant A	Fabricant B
Teneur en H ₂ S considérée pour la percée ¹⁴	Suivre la sulfuration avec des tubes Drager 0-7 % vol. Teneur considérée pour la percée : 0.3 % vol.	Suivre la sulfuration par échantillonnage de gaz et mesure de la teneur en H ₂ S. Maintenir 0.3-0.5 % H ₂ S mini dans le gaz en sortie. Maintenir une pureté en H ₂ de 60 % vol.	Suivre la teneur en H ₂ S dans le gaz
Quantité de soufre déposé à la percée	40-60 %	50 %	
Sulfuration (deuxième étape)	Après la percée en H ₂ S, contrôler la température par l'injection de DMDS. Maintenir 1000 ppm H ₂ S mini.	Maintenir au moins 0.3 % H ₂ S dans les gaz. Si la teneur chute, maintenir la température jusqu'à ce qu'elle soit de 0.3 % pendant au moins 30 mn.	
Température finale	350 °C, augmentation de température de 30 °C/h maxi	Augmenter la température entrée à 340 °C, 25 °C/h ou 320 °C, 15 °C/h selon les documents (mini 300 °C)	Quand la pression en H ₂ S est stabilisée, augmentation à 350 °C, 25 °C/h
Palier	Palier de 1 h	Palier de 1 h	
Fin de sulfuration	Fin de la sulfuration, arrêt de l'injection de DMDS, passer aux conditions de début de cycle	Passer aux conditions de début de cycle	Passer à la température de début de cycle
Traitement des charges craquées	Ne pas traiter de charges craquées pendant 3 jours	Ne pas traiter de charges craquées pendant 3 jours	350 °C pendant 24 h avant de traiter des charges craquées.

¹⁴ La percée désigne le moment auquel la teneur en H₂S dans les gaz sortant du réacteur commence à augmenter très rapidement.

Tableau 2 : Tableau comparatif des procédures de sulfuration recommandées par les fabricants de catalyseur.

Chaque fabricant de catalyseur recommande une procédure de sulfuration différente. Dans le tableau ci-dessous nous avons essayé de résumer les points importants de chaque étape.

A chaque étape on constate des différences entre les fabricants. Ceci nous amène par conséquent à préconiser une procédure ou plutôt à faire une synthèse des points positifs de chaque procédure. C'est pourquoi, à chaque étape la procédure préférée est indiquée en italiques.

Etape	Fabricant A Ancienne génération	Fabricant A Nouvelle génération	Fabricant B	Fabricant C	Fabricant D
Séchage : Température		Pour éviter toute réduction, en absence de soufre un catalyseur non sulfuré ne doit pas être chauffé à plus de 200 °C, sous H ₂	175 °C. Sous H ₂ , 200 °C maxi, 30 bars maxi.	150 °C, 1 h mini <i>Sous H₂ sans recycle</i>	150 °C recommandé 200 °C, 24 h maxi 250 °C, 6 h 300 °C, 1 h
Pression			30 Bars	15-35 Bars	5-15 Bars
Vitesse de montée			25 °C/h	30 °C/h	25-50 °C/h
Mouillage/Sulfuration Charge de sulfuration	SRGO ou naphta	SRGO	SR, LGO, Point final < 400 °C	<i>Naphta, Kéro, SRGO</i> <i>Point final < 340 °C</i>	Naphta ou LGO
Temp. début de sulf.	150 °C max et 40 bars	150 °C, 25 °C/h		120 °C	150 °C
Teneur en DMDS		environ 1 %, en 12 h	1 % pds S maxi	1-2 % S	1-2 % S
Δ T maxi sur réacteur pdt la sulfuration		Injection du DMDS à 160-180 °C	50 °C, ajusté par ajout de DMDS,	15 °C	25 °C
Pression VVH et Ratio H ₂ /HC	40 Bars-300 NI/l 60 Bars-440 NI/l 80 Bars-580 NI/l 140 Bars-1000 NI/l <i>ou teneur maxi en H₂S à l'entrée = 1 % vol.</i>	La pression n'a pas d'impact sur la qualité de la sulfuration Débit à 60 % de la capacité	<i>VVH normale</i>	<i>VVH maxi, débit d'H₂ au mini pendant 2 heures (mouillage). Augmenter le débit H₂ au nominal. VVH=1-2</i>	<i>Pression normale, VVH normale</i>

Le séchage doit être effectué dans la mesure du possible en absence d'Hydrogène, pour éviter toute réduction du catalyseur. Dans le cas où l'hydrogène est utilisé, il est recommandé de limiter au maximum la pression et la durée d'exposition sous hydrogène chaud.

A une teneur en soufre constante, on préférera comme charge de sulfuration celle ayant le point final le plus bas. En effet, les molécules soufrées présentes dans la fraction lourde sont très réfractaires et ne contribueront pas à la sulfuration du catalyseur. Par contre, dans le cas de charges légères, il faut aussi s'assurer qu'il n'y aura pas trop forte vaporisation de la charge pendant la sulfuration.

Un bon contrôle de la température sur le lit de catalyseur peut être obtenu en ajustant en permanence la quantité de DMDS ajouté. Il est important d'éviter une Delta T trop forte sur le lit pour assurer une sulfuration homogène du catalyseur.

Etape	Fabricant A Ancienne génération	Fabricant A Nouvelle génération	Fabricant B	Fabricant C	Fabricant D
Sulfuration (suite) Programmation de température recommandée pour la sulfuration	<i>Augmentation à 200 °C dès que le liquide apparaît au séparateur</i>	Augmentation à 225-230 °C; 25-35 °C/h. Maintenir à cette temp. 4 h mini. La pureté du gaz de recycle doit être maintenue à plus de 50 % Si l'injection de DMDS est interrompue, ramener la température du réacteur à 150 °C.	Augmentation à 225 °C, 25-50 °C/h. Injection de DMDS, pour avoir +0.25 %S ou 25-50 % du débit calculé. ΔT maxi: 10-15 °C Augmenter la température à 250 °C, 25 °C/h. Injecter le DMDS pour avoir +1 % S ou 100 % du débit calculé	Augmenter la température à 205-230 °C (WABT). Température maxi dans le lit=260 °C. Injection de DMDS limitée à 1 % pds S, pour mieux contrôler la température	<i>Augmentation de température à 180 °C, 25 °C/h. Injection de DMDS. Augmentation de la température entrée à 225 °C, 25 °C/h.</i>
teneur en H ₂ S considérée pour la percée		Le suivi de la teneur en H ₂ S peut être faite avec des tubes Drager Teneur considérée pour la percée 0.1 % vol Maintenir en permanence jusqu'à la fin de la sulfuration une teneur mini de 0.5 % vol d'H ₂ S dans le gaz de recycle.	<i>Suivre la sulfuration avec des tubes Drager 0-7 % vol</i> <i>Teneur considérée pour la percée : 0.3 % vol.</i>	<i>Au début de la sulfuration, la teneur en H₂S reste faible (30-160 ppm). Quand la percée en H₂S a lieu, la teneur augmente rapidement. Percée à 0.32 % vol. La teneur en H₂S peut être mesurée par des tubes Drager.</i>	
Quantité de DMDS utilisée à la percée			40-60 %	environ 50 %	

Etape	Fabricant A Ancienne génération	Fabricant A Nouvelle génération	Fabricant B	Fabricant C	Fabricant D
Sulfuration (deuxième étape)	Augmentation à 300 °C, après passage de l'exotherme à travers le lit catalytique, 20 °C/h	Augmentation à 340-350 °C, 30-40 °C/h	Quand percée d'H ₂ S, réduire l'injection de DMDS à 0.5 % S.	<i>Après la percée en H₂S, contrôler la température par l'injection de DMDS. Maintenir 1000 ppm H₂S mini.</i>	Quand la pression en H ₂ S est stabilisée, augmentation à 350 °C, 25 °C/h
Palier	Palier à 300 °C, 2 h mini	4-5 h		Palier de 1 h mini après percée H ₂ S	
Température finale	Augmentation de la température à l'entrée du réacteur à 350 °C, 25 °C/h		Augmenter la température entrée à 340 °C, 25 °C/h ou 320 °C, 15 °C/h (selon documents)	Augmenter à 290-315 °C, 15 °C/h, sans dépasser la température de début de cycle.	
Palier			Palier 1 h		
Fin de sulfuration	Fin de sulfuration. Réduction de la température à la température de début de cycle (30-40 °C plus bas)	Réduire la temp. jusqu'à la température de début de cycle (20-30 °C/h)	Fin de sulfuration, Arrêt injection DMDS Passer aux conditions début de cycle.	Arrêt d'injection de DMDS. Si la température de début de cycle est supérieure à 345 °C, maintenir 345 °C pendant 2 jours, puis augmenter la temp. de 15 °C/jour	Passer à la température de début de cycle.
Traitement de charges craquées		Pas de charges craquées pendant 48 heures	Ne pas traiter de charges craquées pendant 3 j	Ne pas traiter de charges craquées pendant 2 jours.	350 °C pendant 24 h avant de traiter des charges craquées.

Tableau 3 : Agents sulfurants

	Teneur en soufre (% pds)	Point d'ébullition (°C)	Point Eclair (°C)	Température d'auto-inflammation (°C)	Densité à 20 °C (g/ml)	Température de décomposition sur un catalyseur d'HDS (°C) b)	Temp. de sulfuration AKZO (°C) c)	Tension de vapeur à 20 °C (mBar)	Point d'écoulement (°C)	Viscosité à 20 °C
DMDS ¹⁵ CH ₃ SSCH ₃	68	109	16	>300	1.06	175-205	240	23	-85	0.62cps
DMS CH ₃ SCH ₃	52	37	-34	206	0.843	230-260	270	505	-98	0.28cps
DES C ₂ H ₅ SC ₂ H ₅	36	92	-10	>300	0.836			60		
DMSO	41	189			1.10	150-175		Non-volatile		
H ₂ S	94	<-30	<-30	260				19065		
CS ₂	84	46	<-30	100		150-175	260	400		
CH ₃ SH	67	8	<-50	-	0.87			1600		
CH ₃ CH ₂ SH	52	35	-54	>300	0.83		220	535		
nC ₄ H ₉ SH		98	0	>300	0.834	150-175	260	44		
Gazole GOSR	1-3	-	-	-	0.85					
TBPS 454 (Phillips) ¹⁶	54	Se décompose	117		1.12 à 15 °C	145	200-220		-60	7 cSt à 40 °C
TNPS	37	>200 °C	120		1.03-1.045 à 15 °C	150-175	220	<0.03	-24a)	140
SulfrZol 40 ¹⁷	40		110		1.045 à 15 °C			2.7	-30	126
SulfrZol 54	54		100		1.09 à 15 °C				-48	13 cSt

- a) Du soufre élémentaire peut précipiter pendant une exposition prolongée à des températures inférieures à 10 °C. des limites de solubilité à froid sont aussi à considérer.
- b) Données extraites de documents de CRITERION, corroborées par des courbes dans d'autres sources d'informations.
- c) Préconisations extraites de documents d'Akzo-Nobel.

¹⁵ <http://www.elf-atochem.fr>

¹⁶ <http://www.phillips66.com>

¹⁷ <http://www.lubrizol.com>

Chapitre 4 : Comparaison test sur molécules modèles –test sur charge réelle

1 INTRODUCTION

Il est souvent demandé aux chercheurs de répondre à la question : « Quel est le meilleur catalyseur en HDS du Gazole? ». En HDS poussée du Gazole, il y a plusieurs réponses possibles dépendant du gain espéré, comme nous l'avons exposé dans le premier chapitre. Il y a aussi plusieurs démarches possibles :

- On peut travailler essentiellement à partir de tests sur charge réelle, et répondre alors directement à la question.
- On peut travailler plutôt à partir de tests sur des mélanges de molécules modèles, et chercher à comprendre le fonctionnement des catalyseurs, et accéder alors à une réponse de manière indirecte.

Malheureusement, les réponses coïncident rarement. Plusieurs études ont donc été menées de front afin de déterminer dans quelle mesure les tests sur molécules modèles peuvent être prédictif dans la recherche de nouveaux catalyseurs pour l'HDS poussée.

Dans ses tests de routine, l'IFP utilise déjà des tests sur molécules modèles pour discriminer les catalyseurs. La figure ci-dessous illustre la corrélation qui existe entre l'hydrogénation du toluène sous pression et l'activité volumique relative de catalyseurs CoMo commerciaux en HDS du gazole (données extraites des références 1 et 2).

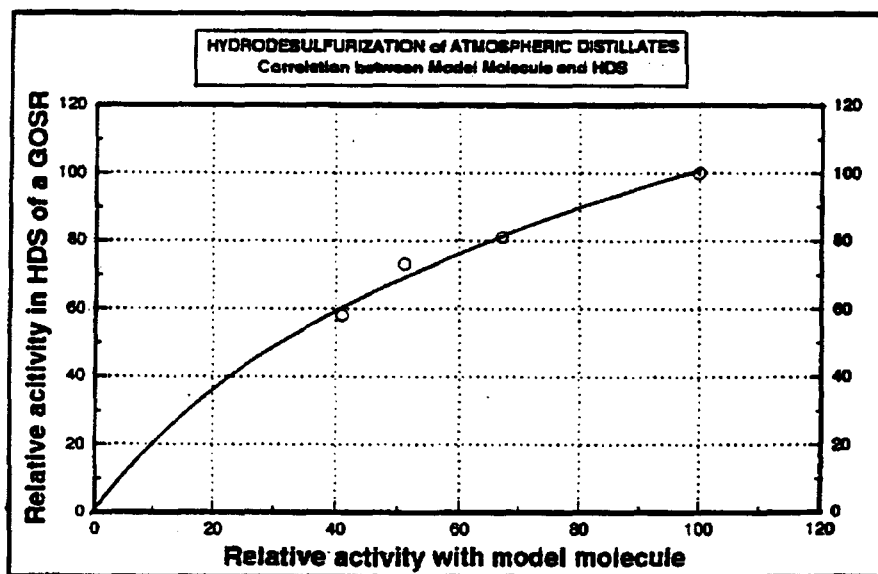


Figure 1 : Corrélation entre molécule modèle et Hydrodésulfuration de gazole, Figure extraite de la référence 1.

Conditions : (1) Hydrogénation du toluène, mesurée en lit fixe sous pressions de 6 MPa et à 350 °C (pour maintenir l'état de sulfuration du catalyseur de l' H_2S (ex DMDS) est continuellement ajouté) ; (2) HDS de gazole, mesuré en pilote sur 600 ml de catalyseur.

¹ W.J. Novak, M. Dorbon, S. Kasztelan, F. Morel, S. Mignard, JP. Boitiaux, AIChE, Spring Meeting, Atlanta Georgia, 17-24/4 1994.

² S. Mignard, S. Kastelan, M. Dorbon, A. Billon, P. Sarrazin, dans Catalysts in Petroleum Refining and Petrochemical Industries (1995), M. Absi-Halabi Ed. p209.

Même si la corrélation observée n'est pas parfaite, l'ordre de classement est conservé. On observe ainsi avec cette figure que sur catalyseurs CoMo commerciaux, la fonction hydrogénante des catalyseurs (sur toluène) se corrèle avec leur activité désulfurante (sur gazole straight run).

A priori, en HDS poussée, on ne s'attaque pas aux mêmes molécules soufrées qu'en HDS conventionnelle, par conséquent de nouveaux mécanismes réactionnels peuvent entrer en jeu pour permettre la désulfuration des molécules les plus réfractaires.

2 TRAVAUX IMPLIQUANT ELF-ANTAR-FRANCE.

Nous avons donc lancé simultanément plusieurs études visant à valider ou invalider des tests sur molécules modèles :

- Tout d'abord au sein d'un programme soutenu par le Fonds de Soutien aux Hydrocarbures (FSH) et impliquant plusieurs industriels français³ et plusieurs laboratoires français⁴. Les différents partenaires ont ainsi travaillé sur plusieurs axes de recherches où les tests sur molécules modèles étaient utilisés chez les universitaires et les tests sur charge réelle étaient utilisés chez les industriels. Une partie de ces résultats étant encore confidentiels, nous ne les présenterons pas ici.
- Une étude a été lancée avec J. Légglise de CAEN, sur deux séries de catalyseurs CoMo commerciaux, de deux fabricants différents, couvrant une gamme activités volumiques relatives de 100 à 200 % chacune. Les catalyseurs de chaque série ont été comparés entre eux, sur la base de tests sur charge réelle effectués chez elf antar France, mais aussi et surtout sur la base des valeurs de RVA communément admises pour ces catalyseurs. L'équipe menée par J. Légglise a de son côté développé plusieurs tests sur molécules modèles : Benzène, Thiophène, Dibenzothiophène... pour évaluer les propriétés de ces catalyseurs. Une corrélation a ainsi pu être établie entre l'activité hydrogénante et l'HDS du Gazole, et nous avons pu obtenir le même classement sur charge réelle et sur molécules modèles.
- Une autre étude a été mise en place avec le Pr Mochida de l'Université de Kyushu (Japon), avec l'aide d'un CSN : E. Lecrenay. Dans ce travail, il s'agissait de savoir si l'emploi du 4,6Diméthylidibenzothiophène (4,6DMDBT) comme molécule modèle était nécessaire. Au moment, où nous démarrions cette étude, le Pr Mochida avait déjà publié au Japon plusieurs résultats, et disposait déjà de cette molécule. Dans le cadre de cette étude, nous avons associé Japan Energy⁵, ainsi qu'Haldor Topsoe via sa filiale Japonaise. Orient Catalyst et Haldor Topsoe ont ainsi fourni plusieurs catalyseurs commerciaux récents et moins récents, et elf antar france et Japan Energy ont fourni respectivement un Gazole de distillation atmosphérique (SRGO) et un LCO (gazole issu du craquage catalytique d'un distillat sous vide). Les catalyseurs ont donc été comparés sur la base des tests sur les deux charges réelles, et sur la base de plusieurs tests sur molécules modèles en réacteur batch.

Ces différents travaux ont donné lieu à plusieurs publications ⁶⁻¹⁰ dont certaines sont reprises dans ce chapitre.

³ elf antar france-IFP-Total-Procatalyse

⁴ Universités de Lyon, Poitiers, Nantes et l'IRC

⁵ Japan Energy Corporation, raffineur Japonais et fabricant de catalyseurs par sa filiale Orient Catalyst

⁶ J. Légglise, J.N.M. Van Gestel, L. Finot, J.C. Duchet, J.L. Dubois, Catal. Today, 45 (1998) 347-352.

⁷ E. Lecrenay, I. Mochida, dans «Hydrotreatment and Hydrocracking of oil fraction » G.F. Froment, B. Delmon et P. Grange Editeurs, 1997 Elsevier Science, pages 333-342

2.1 Travaux effectués avec J. Léglise (CAEN)

2.1.1 Corrélation activité sur charge réelle – fonction hydrogénante

Les travaux effectués à CAEN ont permis de montrer qu'il était possible d'établir une échelle d'activité des catalyseurs CoMo sélectionnés, compatible avec les activités relatives observées sur charge réelle, en comparant les activités hydrogénantes des catalyseurs sur molécules modèles, dans des conditions bien précises, Figure 2 :

- Vitesse d'hydrogénation du biphenyle,   10 % de conversion du DiBenzoThiophène,   335  C, 4 MPa
- Et vitesse d'HDS du Thiophène   400  C, 0.1 Mpa, 8 kPa de Thiophène et 2 kPa d'H S.

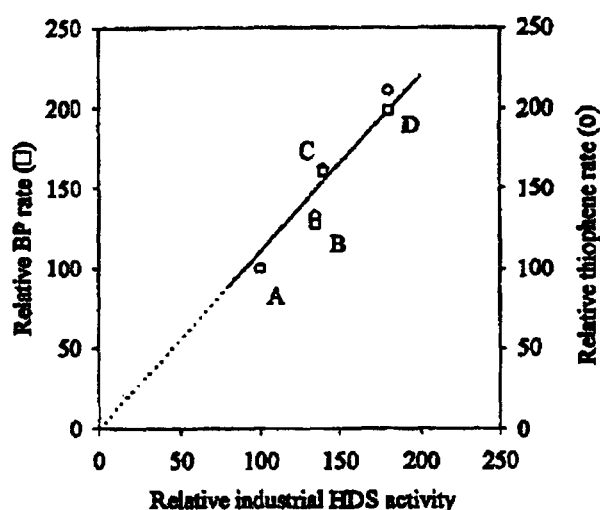


Fig. 8. Correlation between relative rate for hydrogenation and industrial RVA. Catalysts A to D; HYD of BP at 10% conversion of DBT ( ), 335 C, 4 MPa; HDS of thiophene ( ), 400 C, 0.1 MPa, $P_T=8$ kPa, $P_{H_2S}=2$ kPa.

Figure 2 : Corrélation entre la vitesse relative d'hydrogénation et l'activité volumique relative (RVA) de catalyseurs industriels, figure extraite de la référence 6.

2.1.2 Fonction hydrogénolysante en fonction de l'activité sur charge réelle

Une corrélation nettement moins bonne est obtenue lorsque l'on compare les cinétiques d'hydrogénolyse de la liaison C-S, et l'activité volumique relative des catalyseurs commerciaux, Figure 3.

8 E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, T. Suzuka, Appl. Catal., 175 (1998) 237-243.

9 E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, Catal. Today, 39 (1997) 13-20.

10 E. Lecrenay, K. Sakanishi, T. Nagamatsu, I. Mochida, T. Suzuka, Appl. Catal. B, 18 (1998) 325-330.

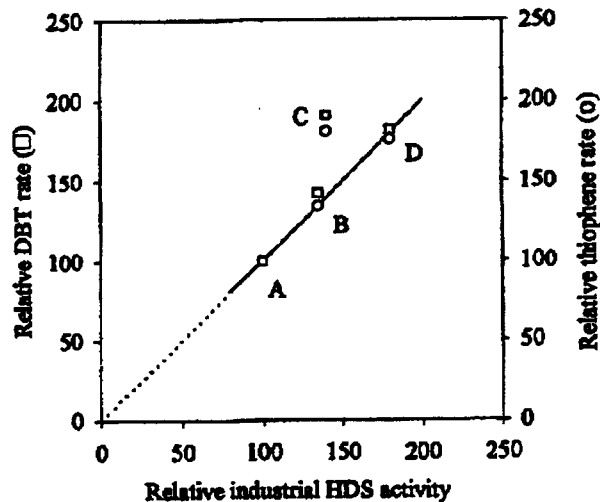


Fig. 7. Correlation between relative rate for hydrogenolysis and industrial RVA. Catalysts A to D; initial HDS of DBT (□), 335°C, 4 MPa; HDS of thiophene (○), 380°C, 3 MPa, $P_T^0=125$ kPa, $P_{H_2}^0=85$ kPa.

Figure 3 : Vitesses d'hydrogénolyse et RVA, figure extraite de la référence 6.

2.1.3 Fonction hydrogénante : Relation entre les tests

Ces résultats montrent que la fonction hydrogénante est celle qui contribue le plus à l’HDS sur charge réelle, dans nos conditions habituelles. D’autre part, nous avons aussi pu établir une autre corrélation entre l’hydrogénation du benzène à 380 °C et à 80 bars, et l’hydrogénation du thiophène à 400 °C et à pression atmosphérique, Figure 4. Cette dernière observation est à rapprocher de la corrélation utilisée par l’IFP entre l’hydrogénation du toluène et l’activité volumique relative en HDS de gazole des catalyseurs CoMo.

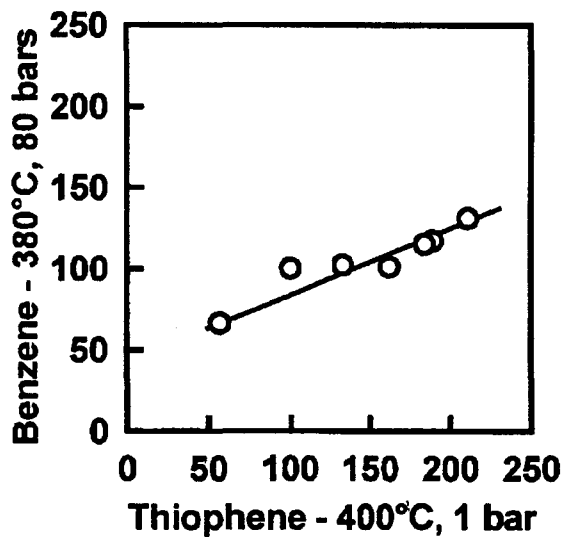


Figure 4 : Corrélation entre l'hydrogénation du benzène sous pression et du thiophène sur catalyseurs CoMo commerciaux.

2.1.4 Fonction hydrogénolysante : Relation entre les tests

La dernière corrélation qui a été montrée est celle qui existe entre les fonctions hydrogénolysantes des catalyseurs. En effet, la vitesse de rupture de la liaison C-S du dibenzothiophène, à 40 bars et 335 °C, se corrèle très bien avec celle du thiophène sous 30 bars de pression et à 380 °C, Figure 5.

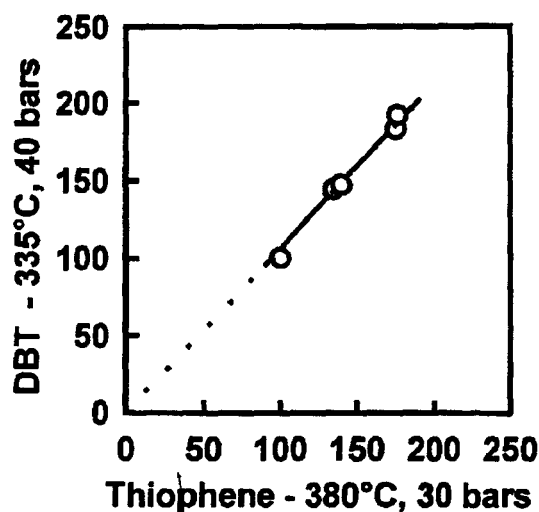


Figure 5 : Corrélation entre les vitesses de rupture de la liaison C-S pour le DBT et le Thiophène sous pression.

2.2 Travaux effectués avec le Pr Mochida (Université de Kyushu)

2.2.1 Désulfuration par une voie acide

Les travaux menés au Japon dans l'équipe du Pr Mochida, impliquaient à la fois des catalyseurs NiMo et des catalyseurs CoMo. Sur molécules modèles, nous avons montré que suivant le type de catalyseur NiMo ou CoMo, les voies principales n'étaient pas les mêmes. Dans les deux cas, les voies principales étaient aussi les plus inhibées par les aromatiques et/ou par l'H₂S. De plus, nous avons pu mettre en évidence un nouveau mécanisme réactionnel sur un catalyseur acide (dopé par des zéolithes). En effet, dans ce cas, une fonction craquante/isomérisante apparaît, et la désulfuration du 4,6DMDBT devient possible en déverrouillant l'encombrement stérique autour du soufre : le 4,6DMDBT s'isomérisant en 3,6DMDBT ou se craquant en 4MDBT. Outre cette voie acide, la désulfuration du 4,6DMDBT peut se faire par une voie hydrogénante (formation de phénylcyclohexane), ou par une voie dite de désulfuration directe (formation de biphenyle), voir le schéma dans la publication jointe.

Cependant, cette fonction acide disparaît lorsque le catalyseur vieillit, probablement par cokage du catalyseur. Ce type de mécanisme, illustre bien le fait que les molécules modèles peuvent mettre en évidence un mécanisme réactionnel qui passerait inaperçu sur charge réelle.

2.2.2 Corrélation entre activité sur charge réelle – molécule modèle

Dans cette collaboration, l'objectif n'était pas d'obtenir une corrélation directe entre les tests sur molécules modèles et les tests sur charge réelle ; c'est pourquoi les tests ont été effectués en réacteurs batch qui permettent d'avoir une réponse rapide. Les tests ont été effectués sur une masse constante de catalyseur, et non sur un volume constant comme habituellement en réacteur à lit fixe. Sur les catalyseurs testés, on obtient donc l'équivalent de l'activité initiale obtenue lors d'un test en lit fixe qui peut durer plusieurs jours. Si les activités relatives ne sont pas exactement les mêmes en réacteur Batch qu'en réacteur lit fixe, nous avons pu vérifier que l'ordre de classement n'était pas modifié.

Nous avons pu montrer (Figure 6), sur les catalyseurs CoMo commerciaux, qu'il existait une assez bonne corrélation entre la vitesse de désulfuration d'un gazole straight run, et :

- La vitesse de disparition du 4,6 DMDBT, dans le décane
- La vitesse de disparition du DBT, du 4MDBT et du 4,6DMDBT initialement présents dans le gazole (L'analyse des molécules soufrées présentes dans le gazole est faite par chromatographie, et permet d'accéder à la vitesse de disparition de ces molécules).

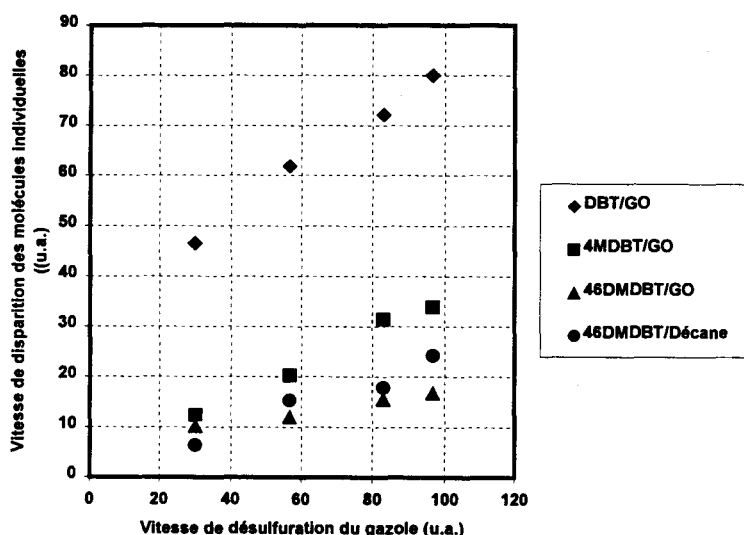


Figure 6 : Corrélation entre la vitesse de disparition des alkyl dibenzothiophènes et la vitesse de désulfuration d'un gazole sur catalyseurs CoMo commerciaux^{7,9}.

Cette figure illustre à nouveau la corrélation qui existe entre la vitesse de désulfuration d'une charge réelle et la fonction hydrogénante des catalyseurs. En effet, la désulfuration du 4,6 DMDBT dans le décane se fait essentiellement en passant tout d'abord par l'hydrogénation de l'un des cycles aromatiques.

2.2.3 Effets inhibiteurs

Les effets des inhibiteurs ont aussi été regardés sur ces catalyseurs. Là encore, on observe qu'ils sont tels que l'activité sur charge réelle se corrèle avec la fonction hydrogénante des catalyseurs CoMo. Les catalyseurs NiMo doivent être considérés indépendamment, et nous ne disposons pas d'assez de résultats sur ces catalyseurs pour

conclure. Sur charge réelle, certaines voies réactionnelles sont fortement inhibées, et l'activité des catalyseurs sur molécules modèles se corrèle alors avec les voies restantes.

2.2.4 Etude de catalyseurs expérimentaux

Le second volet du travail effectué par notre CSN chez le Pr Mochida portait sur des catalyseurs expérimentaux. A partir, des résultats exposés ci-dessus, nous avons essayé d'augmenter les fonctions hydrogénante et acide des catalyseurs en modifiant le support ou en ajoutant du phosphore dans les solutions d'imprégnation. Des catalyseurs CoMo(P) supportés sur alumine, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, ont ainsi été préparés. Les performances de ces catalyseurs sont restées en deçà de celles des catalyseurs commerciaux et les résultats peu dispersés. Sur les catalyseurs expérimentaux, la corrélation générale obtenue précédemment n'est plus valable, essentiellement pour les catalyseurs supportés sur $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ¹⁰. Une déviation au modèle peut indiquer que le catalyseur sera plus indiqué pour une autre application, telle que l'hydrogénation. L'effet des inhibiteurs doit être maîtrisé, or on observe que selon les catalyseurs, les inhibiteurs n'ont pas le même effet (ne serait-ce qu'en comparant CoMo et NiMo).

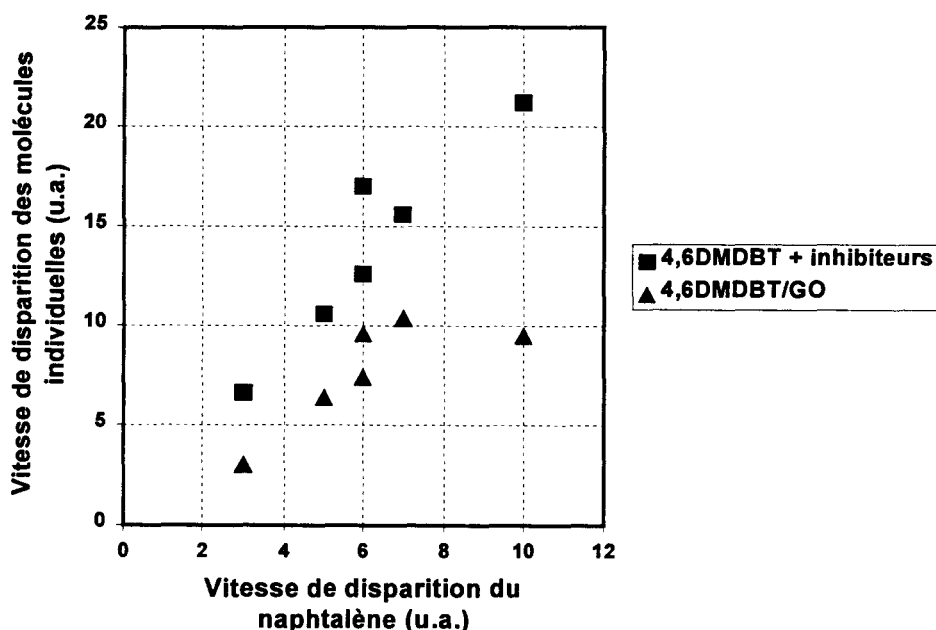


Figure 7 : Hydrogénation du Naphtalène et disparitions du 4,6DMDBT, sur catalyseurs expérimentaux, données extraites des références 8 et 10.

Avec les catalyseurs supportés sur $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, le comportement individuel des molécules soufrées DBT, 4MDBT et 4,6DMDBT ne répond pas aux schémas observés sur les catalyseurs commerciaux. En effet, alors qu'avec les catalyseurs conventionnels, la vitesse de disparition du 4,6 DMDBT est plus faible que celles de 4MDBT et du DBT pris dans le gazole, cette vitesse augmente avec la teneur en TiO_2 dans le support alors que les vitesses de disparition du 4MDBT et du DBT restent presque constantes, voir la Figure 8. Il est alors important de voir ici que l'on mesure dans le gazole la vitesse de disparition des alkyl-DBT, par analyse chromatographique et non la désulfuration de ces molécules. Les résultats peuvent

alors s'expliquer par l'hydrogénation du 4,6 DMDBT, en di-hydro ou tétra-hydro qui ne sont pas désulfurés, mais à ce moment là ces produits n'étaient pas analysés. L'activité hydrogénante étant très forte, les catalyseurs deviennent limités par leur fonction hydrogénolysante. La teneur en soufre dans le gazole suivrait alors le comportement du DBT. Il serait nécessaire de reprendre les tests pour vérifier cette hypothèse.

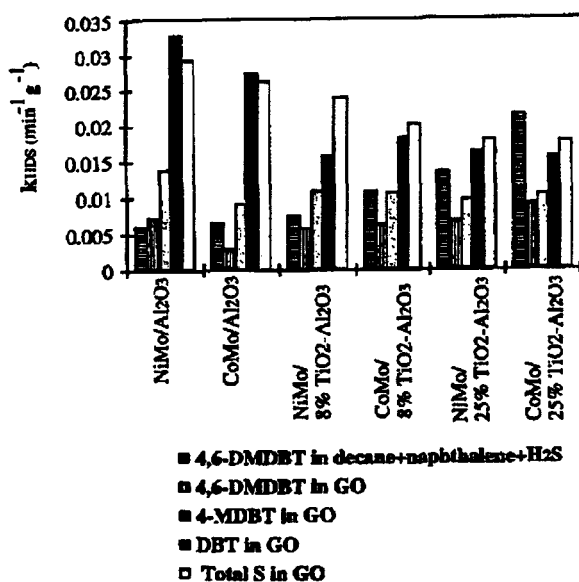


Fig. 2. Comparative HDS activities of Al₂O₃ and TiO₂-Al₂O₃ supported catalysts for GO and model feed (total S content: 1.65 order; 4,6-DMDBT, 4-MDBT; DBT: first order in GO and 4,6-DMDBT in decane. Conditions: feed (10 g)-catalyst (1 g); 340°C, 2.4 MPa initial H₂ pressure for GO; 300°C, 2.4 MPa initial H₂/H₂S for 4,6-DMDBT in solvent).

Figure 8 : Comparaison de la vitesse de disparition des molécules individuelles dans le gazole, et du 4,6 DMDBT dans le décane, figure extraite de la référence 10.

Dans les conditions de test retenues dans cette étude effectuée dans le laboratoire du Pr MOCHIDA, l'utilisation du 4,6 DMDBT, avec ou sans inhibiteurs ne permet pas de représenter l'activité relative en HDS de gazole des catalyseurs expérimentaux. Par contre, on observe une bonne corrélation sur les catalyseurs expérimentaux entre l'hydrogénation du naphthalène et/ou celle du 4,6DMDBT avec inhibiteurs, et la vitesse de disparition du 4,6 DMDBT dans le gazole. Cette dernière observation, si elle est confirmée sur un plus grand nombre de catalyseurs signifierait que l'utilisation du 4,6 DMDBT comme molécule modèle, permet de bien modéliser... la désulfuration du 4,6 DMDBT dans le gazole!

Il est possible que les catalyseurs supportés sur Al₂O₃-TiO₂ soient particulièrement indiqués pour une autre application que l'HDS du gazole, ou par exemple pour être utilisés en pied de réacteur où l'on chercherait à désulfurer les dernières molécules d'alkyldibenzothiophène. Avec les catalyseurs expérimentaux, on ne retrouve pas les effets inhibiteurs observés sur charge réelle. Cette constatation confirme la nécessité de développer des micro-tests sur charge réelle, pour pouvoir rendre un verdict définitif. Il est aussi possible que les effets observés sur les catalyseurs expérimentaux soient passés inaperçus sur les catalyseurs commerciaux à cause de la plus forte différence d'activité de ces derniers. En

effet, en HDS du gazole, l'activité des catalyseurs expérimentaux est restée du même ordre de grandeur que celle du catalyseur CoMo/Alumine.

3 CONCLUSION

En conclusion, pour améliorer les performances des catalyseurs trois stratégies différentes se dégagent, chacune liée à une voie réactionnelle :

- On peut chercher à doper la voie acide, mais en risquant de coker d'avantage le catalyseur ;
- On peut chercher à limiter l'effet des inhibiteurs et ainsi retrouver la voie de désulfuration directe, mais en sachant que cet effet inhibiteur se fait sentir même pour de faibles teneurs en aromatiques et en H_2S ;
- Et, on peut chercher à stimuler la voie qui a survécu sur charge réelle, c'est à dire la voie hydrogénante, mais en veillant à maintenir une activité hydrogénolysante suffisante.

On peut ainsi noter, que plusieurs fabricants de catalyseurs ont proposé des catalyseurs NiCoMo pour effectuer l'HDS poussée des gazoles, et que ceux-ci se sont souvent avérés très actifs.

Finalement, pour déterminer l'activité d'un catalyseur expérimental, un test sur charge réelle reste indispensable.

Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme

Emmanuel Lecrenay, Kinya Sakanishi, Isao Mochida*

Institute of Advanced Material Study, Kyushu University, Kasugakouen 6-1, Kasuga, Fukuoka 816, Japan

Abstract

Hydrodesulfurization (HDS) of gas oil (GO), light cycle oil (LCO) and a model sulfur compound 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) was compared over a series of six commercial and laboratory-made catalysts. The difference between the HDS activities of the catalysts for the model compound and the real feed stocks indicates their sensitivity to the intrinsic inhibitors (aromatics and H_2S) present under industrial conditions. A severe inhibition of H_2S on NiMo catalysts should be noted. Detailed analysis of the HDS products from the model feed provided information on the reaction pathways involved over the present catalysts and how they are modified in presence of inhibitors. Complementary standard tests with other model compounds were examined to determine the Brønsted acidity and hydrogenation activity of each catalyst. Such activities and their relationship explain the differences in performance of the catalysts and the relative importance of the respective reaction pathways in the HDS. Isomerization and dealkylation of 4,6-DMDBT took place prior to the desulfurization over the CoMo on the acidic support enhancing the desulfurization. Moreover, such a pathway was inhibited strongly by the aromatic partners and lost stationary activity by coke formation. © 1997 Elsevier Science B.V.

Keywords: Hydrodesulfurization; CoMo catalysts; NiMo catalysts

1. Introduction

Since gas oil requires deep desulfurization for the protection of the atmospheric environment, desulfurization catalysts of better performance are continuously looked for to achieve the objective sulfur level under milder conditions, including the desulfurization of refractory molecules such as 4,6-dimethyldibenzothiophene [1,2]. Since cobalt and nickel molybdenum sulfides are basically established as the active

species for the commercial catalyst, the better supports are the targets for research, although γ -alumina supports are widely used because of their structural as well as mechanical performances.

In the present study, six commercial and laboratory made alumina hydrodesulfurization (HDS) catalysts including zeolite and silica–alumina are examined for HDS of gas oil (GO), light cycle oil (LCO), and 4,6-DMDBT in decane, transalkylation of isopropylbenzene and hydrogenation of naphthalene. We want to clarify the factors of the support for the high HDS activity and HDS mechanisms through their comparisons. Since the acidic support appears to enhance the

*Corresponding author. Tel.: +1 81 092 573911; fax: +81 092 5753634.

HDS activity, their contents in the support and deactivation after the long run of GO HDS were also studied to find their influences on HDS activity and mechanism.

2. Experimental

2.1. Apparatus

The catalytic HDS tests were performed in a 100 cm³ batch autoclave equipped with a mechanically driven turbine (1000 rpm) with two inclined blades.

2.2. Materials

4,6-DMDBT of 99.7 wt% purity was synthesized according to an improved method by Gerdil and Lucken [3]. This model compound was dissolved in *n*-decane, an inert non-inhibiting solvent.

A straight run GO (1.19 wt% S, ASTM D86 5–50–95 wt%: 242–295–373°C, 31 wt% Arom. (SM)) obtained from Iranian heavy crude oil in a European refinery was used as a real feed stock for HDS tests. Also an LCO cut from a Japanese fluid catalytic cracking (FCC) unit (0.18 wt% S, ASTM D86 5–50–95 wt%: 195–258–311°C, 73 wt% Arom. (HPLC)) was used as a high aromatic content real feed stock.

Six commercial catalysts were supplied by different manufacturers. The available properties of these catalysts are summarized in Table 1. A series of laboratory-made modified C and D catalysts were prepared, changing the acidic additive content. A spent C catalyst, used for two years in a GO HDS unit, was also tested.

Some laboratory made Ni,Co–Mo catalysts were prepared according to the following procedure: Al₂O₃→Mo impregnation→130°C drying→Ni, Co impregnation→130°C drying→500°C calcination.

The catalyst was presulfided for 2 h at 360°C under an atmospheric pressure of H₂:H₂S (molar ratio 95:5). After cooling down to room temperature under the same atmosphere, the catalyst was immediately weighed and charged to the reactor for the HDS reactions.

2.3. Analysis

Sulfur species in the real feed stocks were analyzed by GC–FPD. HDS products of 4,6-DMDBT in solvent were analyzed qualitatively by GC–MS and quantitatively by GC–FID equipped with a silicone capillary column (OV101; 0.25 mm×50 m).

2.4. HDS reaction conditions

HDS of 4,6-DMDBT (0.01 g) in decane (10 g) was conducted for 0–60 min at 270–360°C under 2.4–5 MPa (initial hydrogen pressure at room temperature) over 1.0 g of presulfided catalyst. HDS with GO or LCO (10 g) was performed for 0–60 min at 340°C under 2.4 MPa (initial hydrogen pressure) over 1.0 g of presulfided catalyst. After reaction, the HDS products were separated from the catalyst by extracting for 40 min with THF in case of GO or LCO and with acetone in case of 4,6-DMDBT in decane.

2.5. Kinetics calculations

Individual sulfur compounds were assumed to be desulfurized in first order. The decrease of the total

Table 1
Properties of commercial catalysts

Catalyst name	A	B	C	D	E	F
General properties	Usual CoMo	Usual NiMo	Deep HDS CoMo	Deep HDS CoMo	Low Content NiMo	Deep HDS CoMo
Support	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ +zeolite	Amorphous SiO ₂ –Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Surface area (m ² /g)	268	273	220	215	140	220
Pore volume (ml/g)	0.53	0.52	0.44	0.45	0.60	0.45
CoO (NiO) (wt%)	4.2	3.1	4.0	3.8	2.0	4.1
MoO ₃ (wt%)	15.0	15.0	16.0	16.5	6.0	20.5

sulfur content in the GO and LCO was assumed in pseudo-1.65 order based on [4].

3. Results

3.1. Catalytic activities: Cracking and hydrogenation activities of the catalysts

3.1.1. Cracking activity of the catalysts

The cracking activity (related to the Brønsted acidity) of the catalysts A–F was estimated from their activity for transalkylation of neat isopropylbenzene as a standard test (pure, 250°C, 2.4 MPa hydrogen, 30 min). Products were mainly benzene and diisopropylbenzene. Fig. 1 shows that the zeolite in catalyst C provided a very high activity compared to the others. Catalyst D, which was supported on amorphous silica–alumina, exhibited a higher acidity than alumina supported catalysts. More acidic additive in C and D series increased the acidity as shown in Table 2. Spent C catalyst lost its acidity entirely, being less active than virgin alumina supported catalysts. The highest activity of F was noted among the alumina supported catalysts even if its higher loading of metals was taken into account.

3.1.2. Hydrogenation activity of the catalysts

The hydrogenation activity was determined with naphthalene (1 g in 20 g octane, 250°C, 3 MPa hydrogen, 30 min). Tetralin was the main product; some decalin was also obtained. Based on the yield of hydrogenated products, catalyst B of the highest Ni content showed a very high hydrogenation activity

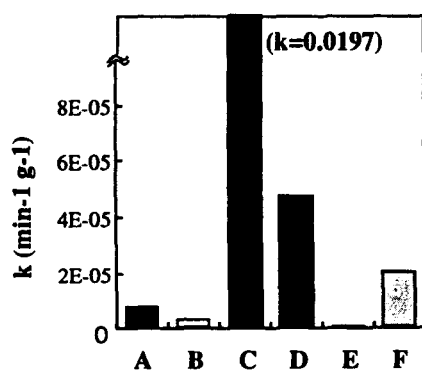


Fig. 1. Rate constant of cumene transalkylation over commercial catalysts.

Table 2

Cracking (Brønsted acidity) and hydrogenation activities for catalysts

Catalyst	<i>k</i> (cracking) (min ⁻¹ g ⁻¹)	<i>k</i> (hydrogenation) (min ⁻¹ g ⁻¹)
C	1.97E-02	4.98E-03
Acid additive added C	3.56E-02	9.10E-03
Spent C	9.12E-07	2.18E-03
D	4.80E-05	4.86E-03
Acid additive added D	1.54E-04	6.90E-03

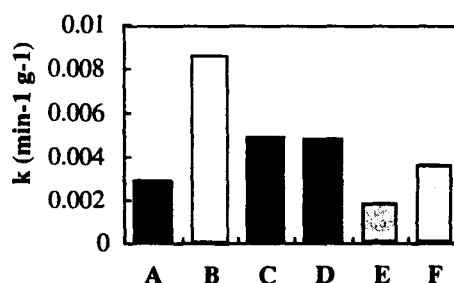


Fig. 2. Rate constant of naphthalene hydrogenation over commercial catalysts.

(Fig. 2), being higher than that of Co promoted catalysts. Low nickel–molybdenum catalyst E exhibited a very low activity. Among the cobalt catalysts, the activity ranking C≈D>F>A was observed.

Interestingly, the relative ranking of the hydrogenation activities among the Co catalysts was found in the same order as that of their acidic activities, suggesting a possible relationship between these properties. Table 2 summarizes the activities of CoMo catalysts with more amounts of acid additive in the support and a spent C catalyst. The amounts of acidic additive added in the support of catalysts C and D increased their hydrogenation activity as well as the cracking activity.

The spent C catalyst lost considerably its hydrogenation activity (1/2.3) and dramatically its cracking activity (1/22000) compared with the virgin one, suggesting a different HDS route over fresh and spent catalysts, respectively. Although acidity and hydrogenation activities are supposed to be linked, this relationship is not straightforward, suggesting an indirect participation of the acidity in the hydrogenation activity.

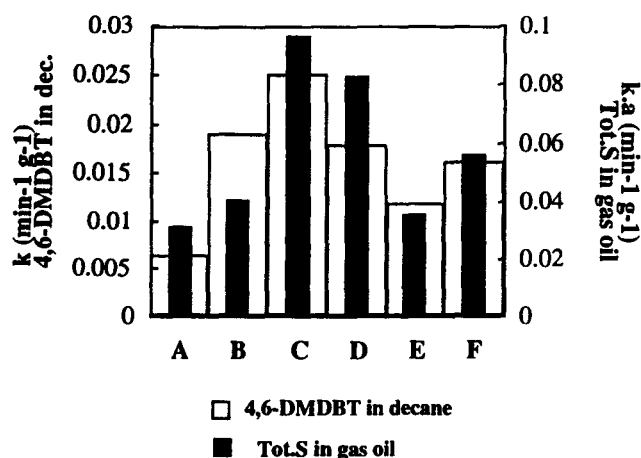


Fig. 3. HDS rate constants for GO (pseudo-1.65 order) and for 4,6-DMDBT (first order) in decane.

3.2. HDS activity for GO and 4,6-DMDBT

HDS tests of GO gave the performance ranking of A–F catalysts according to the total sulfur content (Fig. 3) $C > D > F > B > E > A$, the pseudo-first order rate constant of 4,6-DMDBT (also 4-MDBT, DBT) in GO $C > D > F > B > E = A$ (Fig. 7(b)–(d)). The similarity of these rankings shows that the best catalyst is most efficient for removal of refractory sulfur species.

The ranking obtained with 4,6-DMDBT in decane (Fig. 3) is similar to that of total sulfur content in GO; but, definitely, NiMo catalysts exhibited a much higher activity for 4,6-DMDBT in decane than for GO. The inhibitors present in GO (aromatics, nitrogen compounds, etc.) and produced by the desulfurization (H_2S) retarded the HDS reaction over NiMo catalysts more severely than over CoMo catalysts.

The most active C catalyst desulfurized 4,6-DMDBT essentially through the isomerization and cracking reactions, both acid catalyzed routes, giving a number of products. Among them, mono and polyalkylated DBTs (not desulfurized products), mono and polyalkylated biphenyls and hydrogenated derivatives (desulfurized products) [5], cracked mono-ring products (benzene, toluene, xylenes, cyclohexane, methylcyclohexanes, etc.) [6] were detected.

Although silica–alumina containing catalyst D exhibited a higher acidity than conventional A CoMo, it did not offer the acidic HDS route. Nevertheless, the catalyst showed the second highest activity.

The ratios of products obtained through the hydrogenation route divided by products obtained

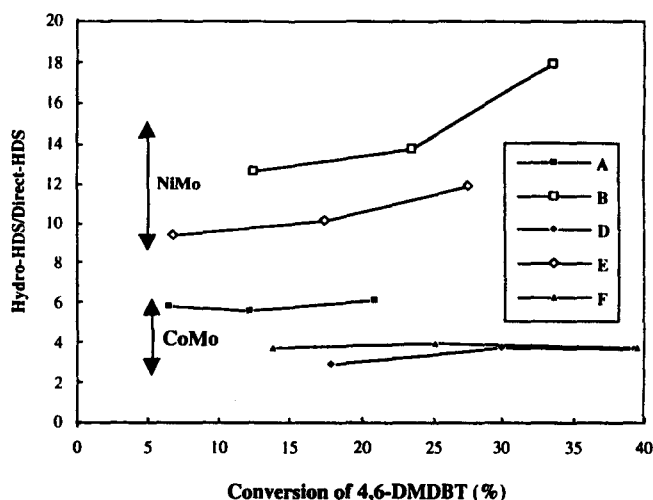


Fig. 4. Route selectivity for HDS of 4,6-DMDBT in decane over commercial catalysts.

through the direct desulfurization route are plotted in Fig. 4 for the five commercial catalysts (except for C) which promoted only two HDS routes, direct desulfurization and desulfurization through hydrogenation. NiMo B had a high activity through its high hydrogenation route, giving a higher ratio of $(H_2^{ion}/DirectDesulf.)_{route}$ products at $270^\circ C = 12$ compared to 4 for CoMo D and F catalysts. Hence, the activity difference between catalysts D and F is ascribed to the different numbers of their active sites.

At higher temperature, the direct desulfurization route is much more favored than the hydrogenation route; hence this ratio decreased to 0.3 at $360^\circ C$ over CoMo and NiMo catalysts. It means that the activation energy for direct desulfurization route is larger than that for the hydrogenation route.

A computational calculation for the reaction of 4,6-DMDBT hydrogenation showed that the thermodynamics limitation of this route becomes significant at temperatures above $350^\circ C$.

3.3. HDS activity of modified C and D catalysts

3.3.1. HDS activity of C and D catalysts with more acidic additive

The effects of acidic additive content in C and D type catalysts on HDS were examined. For HDS of 4,6-DMDBT in decane over the series of C catalysts, the higher content of acidic additive increased the HDS activity slightly. According to the product dis-

tribution, it was found that the higher performance was due to an enhancement of the cracking route, giving some products without methyl groups at 4- and/or 6- position.

For HDS of 4,6-DMDBT in decane over the series of D catalysts, the higher content of acidic additive also increased slightly the HDS activity. But, in this case, the products distribution showed that the higher activity was attributed to the higher hydrogenation activity, enhancing more the hydrogenation route than the direct desulfurization route. No product from the cracking route was detected over this series of catalysts.

3.3.2. HDS activity of spent C catalyst

4,6-DMDBT HDS over spent C catalyst was performed in decane. The activity of spent catalyst was found to be reduced by a factor of 5 compared with the fresh one. The HDS cracking route (main route for fresh C) entirely disappeared. Furthermore, the ratio ($H_2^{ion}/DirectDesulf.$) at 270°C for spent C catalyst is 1.5. This ratio suggests that the remaining hydrogenation route was more affected than the direct desulfurization route, since this ratio for a virgin CoMo catalyst is about 4.

3.4. Aromatics and H_2S inhibitors in HDS of 4,6-DMDBT in decane

3.4.1. Aromatics inhibitors in HDS of 4,6-DMDBT in decane

Naphthalene, tetralin and isobutylbenzene (0–40 wt% in decane) were used as aromatic model inhibitors present in the real feed.

Such aromatics inhibited the HDS in the order of naphthalene>tetralin>isobutylbenzene as shown in Fig. 5. The HDS products distribution showed that the hydrogenation route was more affected than the direct desulfurization route on NiMo catalyst. Nevertheless, the extent of inhibition by aromatic partners appeared similar regardless of catalysts. Other inhibitors in GO may deactivate NiMo catalyst more compared to CoMo catalysts.

According to a series of HDS tests of 4,6-DMDBT in decane with naphthalene over some Ni,Co–Mo catalysts with the metal weight ratios of 3 Ni, 1.5 Ni/1.5 Co, 0.75 Ni/2.25 Co, and 3 Co [7], it was found that the rate constant at the hydrogenolysis step (the

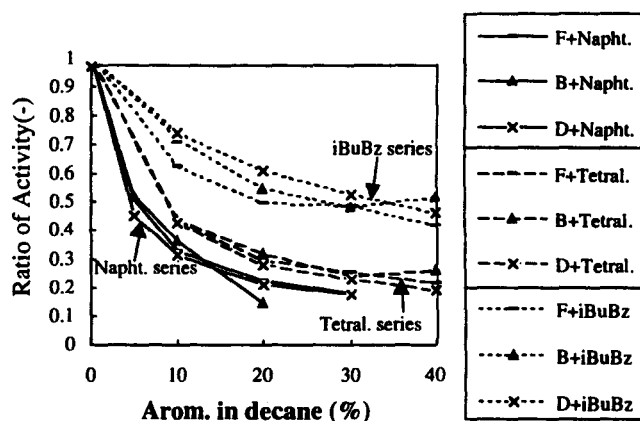


Fig. 5. Ratio of activity for HDS of 4,6-DMDBT in decane with aromatics.

C–S bond breaking of the tetra-hydrogenated 4,6-DMDBT, see Fig. 8) seems to be proportional to the %Co on the catalysts for a total metal loading of %Co+%Ni=3 wt%.

The acidic catalyst C was very strongly inhibited by naphthalene which eliminated its major route, that of the cracking, giving the conventional 4,6-DMDBT HDS products, 3,3'-dimethylbiphenyl and 1-(3-methyl)phenyl 3-methyl cyclohexane (see Fig. 8). This strong inhibition is due to the high electron density of aromatic species which leads to a strong adsorption on acidic active sites.

3.4.2. H_2S inhibitor in HDS of 4,6-DMDBT in decane

Fig. 6 shows 4,6-DMDBT HDS inhibition by H_2S which was produced by dimethyldisulfide (DMDS, 0–1.5 wt% S) in decane.

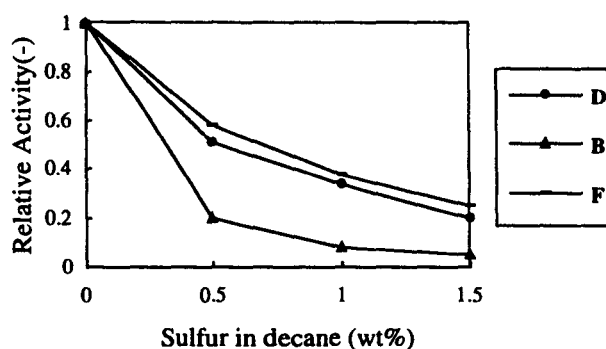


Fig. 6. Ratio of activity for HDS of 4,6-DMDBT in decane+dimethyldisulfide (H_2S generator).

At 270°C, H₂S is a strong inhibitor as aromatic hydrocarbons. Particularly, NiMo catalyst B is more inhibited by H₂S than CoMo, explaining partly the lower activity of NiMo in the GO. The HDS products distribution showed that the hydrogenation route is more affected by H₂S than the direct desulfurization route on NiMo. An opposite trend was found over CoMo.

According to a series of HDS tests of 4,6-DMDBT in decane under H₂:H₂S (95:5 vol%) atmosphere over some Ni,Co-Mo catalysts [7], it was confirmed that the hydrogenation rate constant of 4,6-DMDBT (first step in its HDS hydrogenation route) is proportional to the %Co on the catalyst, of a total metal loading %Co+%Ni=3 wt%. Ni has a low promoting efficiency in the presence of H₂S. The hydrogenolysis step rate constant (second step in its HDS hydrogenation route, see Fig. 8) is also proportional to the %Co on the catalyst, of the same total metal loading %Co+%Ni=3 wt% [7]. At least, the direct desulfurization route is more inhibited by H₂S over CoMo catalysts than over NiMo catalysts.

Except for C catalyst, H₂S behaved as an inhibitor like aromatic hydrocarbons: the direct desulfurization route on CoMo catalysts and the hydrogenation route on NiMo catalysts are the most affected. On C catalyst, where H₂S was a weak inhibitor, the aromatic hydrocarbons were relatively stronger inhibitors as reported in a previous paper [8]. In contrast, acidic catalyst D suffered similar HDS inhibition as other alumina supports.

3.5. HDS of LCO compared with that of GO

Fig. 7(a)–(d) shows the comparison between the HDS tests of LCO and GO over the six catalysts under the same conditions. Although the catalysts showed much the same activity for the desulfurization of LCO, some significant differences appeared for GO desulfurization. Acidic catalysts C and D exhibited definitely the highest activities for GO. Acidic catalyst C exhibited a comparable activity with the other catalysts, showing that isomerization and cracking routes are minor for LCO desulfurization probably because of large aromatic content and its severe inhibition.

The rate ratio $k_{\text{in LCO}}/k_{\text{in GO}}$ for particular species decreased in the order of DBT (≈ 0.5) > 4-MDBT (≈ 0.25) > 4,6-DMDBT (≈ 0.08) in case of catalyst A.

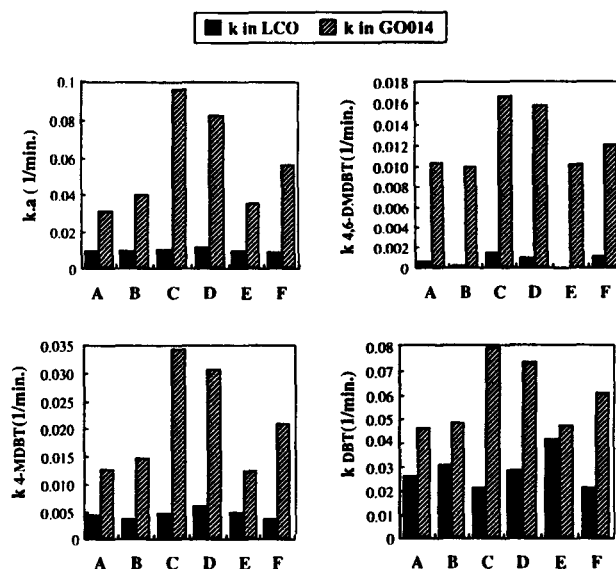


Fig. 7. (a) Total sulfur content in LCO and GO (1.65 order). (b) 4,6-DMDBT in LCO and GO (first order). (c) 4-MDBT in LCO and GO (first order). (d) DBT in LCO and GO (first order).

It means that the high aromatic content of LCO affected more the hydrogenation route (main route for 4,6-DMDBT) than the direct desulfurization route (main route for DBT).

NiMo catalysts showed a slightly higher activity than CoMo catalysts for HDS of DBT, while CoMo are superior to NiMo for 4,6-DMDBT. It was confirmed that the direct desulfurization route was more inhibited by aromatic hydrocarbons on CoMo than on NiMo, whereas the hydrogenation route is more inhibited by aromatics on NiMo than on CoMo as observed with GO.

4. Discussion

The present study compared the catalytic activities of six catalysts for HDS of a GO and aimed to clarify the high activity of CoMo on acidic supports.

One can examine the HDS reactivity of 4,6-DMDBT in decane with inhibitors such as aromatic compounds and H₂S to evaluate the performances and schemes for the available catalysts. The schemes are summarized in Fig. 8 where three major routes are included. The present comparisons of the catalysts clarified several points of discussion. The catalysts achieved the deep desulfurization by the desulfuriza-

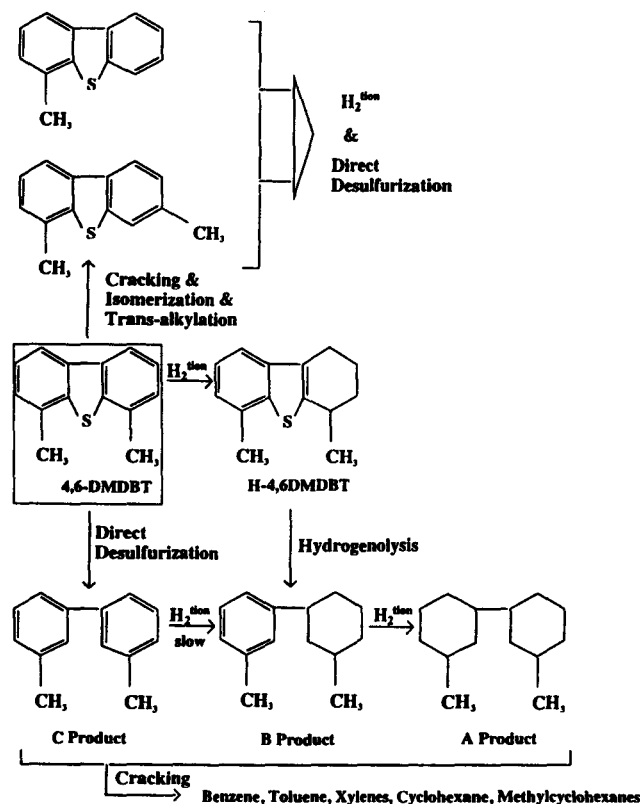


Fig. 8. HDS reaction scheme for 4,6-dimethyldibenzothiophene.

tion of 4,6-DMDBT through the hydrogenation and acidic routes, which are both inhibited severely by aromatics partners, high electron density compounds, similarly to basicity. Both routes can be evaluated by standard tests using hydrogenation of naphthalene and transalkylation of isopropylbenzene, respectively. Very acidic zeolite-containing catalyst allowed the isomerization and cracking of sterically hindering methyl groups [9], such as for 4,6-DMDBT in decane. However such catalysts suffer the decrease of these properties with the time on stream by coking and are inhibited by aromatic partners. So the importance of acidic routes decreases for HDS of real feed stocks than for that of 4,6-DMDBT in decane. Silica–alumina supported and zeolite-containing acidic catalysts exhibited a much higher HDS activity for 4,6-DMDBT in decane compared to the other catalysts, however, their activity leveled off for HDS of high aromatic content LCO or under stationary conditions where coke deposition removes the acidity.

Interestingly, it was found that acidity of the catalyst appears to enhance the hydrogenation activity of CoMo which accelerates the desulfurization. The

support exhibiting increased acidity exhibits increased 'activation' of hydrogen from H_2S which results in increased reaction rate in hydrogenation reaction involved in GO desulfurization [10]. Or, the spillover hydrogen attacks the reaction intermediate which is formed on some strong Brønsted acid site [11] for the hydrogenation reaction. Lower coking acidity obtained with silica–alumina support provides a high hydrogenation activity, which is moderately inhibited by aromatic hydrocarbons, explaining the high activity for HDS of GO and the highest activity for HDS of LCO. It should be noted that the spent catalyst C containing zeolite showed quite high hydrogenation activity even if it lost completely the acidic activity as determined by transalkylation of cumene. Addition of zeolite with well-controlled acidity provides hydrogenation activity [12] which is coke resistant.

Inhibition by H_2S is important for the studies on model molecule at 270°C , although this effect may be lower at higher temperature, under practical conditions, owing to the decrease of the H_2S adsorption constant with the temperature. The stronger adsorption of H_2S on the catalyst, the higher the inhibition of H_2S [13].

Strong adsorption of aromatics and H_2S is involved in their inhibiting behavior on catalysts. The same kind of adsorption phenomenon could explain the similarity of their qualitative inhibition effects; indeed, aromatics and H_2S affected severely the direct desulfurization route on CoMo and the hydrogenation route on NiMo. CoMo suffers much less inhibitions by aromatics partners and H_2S than NiMo, being superior in the practical desulfurization. It should be noted that the inhibition of H_2S appears less on the acidic catalysts probably due to their higher hydrocracking activity against alkylidibenzothiophenes and H_2S .

Hence, the catalyst which is more active and selective for the hydrogenation of 4,6-DMDBT in presence of inhibitors can be a target of better performance. The support for CoMo catalysts can be thus explored in terms of controlled acidity and better dispersion of CoMo.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge ELF-ANTAR FRANCE for supporting this work, and Japan Energy

and Haldor Topsøe A/S for supplying experimental and reference commercial catalysts.

References

- [1] M. Houalla, D.H. Boderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, V.H.J. de Beed, B.C. Gates, H. Kwart, *J. Catal.* 61 (1980) 523.
- [2] X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 218.
- [3] R. Gerdil, E. Lucken, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 213.
- [4] A. Kushiya, *Petrotech.* 1 (1978) 705.
- [5] T. Isoda, S. Nagao, X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, Japanese Petroleum Institute Conference, Sapporo, October 1994, p. 320.
- [6] D. Yitzhaki, M.V. Landau, D. Berger, M. Herskowitz, *Appl. Catal. A* 122 (1995) 99.
- [7] E. Lecrenay, T. Nagamatsu, K. Sakanishi, I. Mochida, *Proc. Japanese Petroleum Institute Meeting*, November, 1997.
- [8] T. Isoda, S. Nagao, X. Ma, Y. Korai, I. Mochida, *Energy and Fuels* 10 (1996) 1078.
- [9] T. Isoda, X. Ma, I. Mochida, *Sekiyu Gakkaishi* 37 (1994) 368.
- [10] J.G. Weissman, *Catal. Today* 28 (1996) 159.
- [11] M. Sugioka, Japanese–Chinese Joint Seminar on Petroleum Refining Technology, Tokyo, 1995, p. 30.
- [12] M. Yumoto, K. Idei, K. Watanabe, K. Usui, H. Yamazaki, Japanese–Chinese Joint Seminar on Petroleum Refining Technology, Tokyo, 1995, p. 31.
- [13] N. Marchal, S. Mignard, S. Kasztelan, *Catal. Today* 29 (1996) 203.

Kinetics of sulfur model molecules competing with H_2S as a tool for evaluating the HDS activities of commercial $CoMo/Al_2O_3$ catalysts

J. Leglise^{a,*}, J.N.M. van Gestel^a, L. Finot^a, J.C. Duchet^a, J.L. Dubois^{1,b}

^a*Catalyse et Spectrochimie – UMR-CNRS 6506, ISMRA, Université de Caen, 6 Bd du Maréchal Juin, 14050 Caen, France*

^b*Centre de Recherche ELF-ANTAR FRANCE, 69360 Solaize, France*

Abstract

The relative-volume activities (RVAs) for real feedstocks HDS of four commercial $CoMo/Al_2O_3$ catalysts have been compared to the rates for thiophene and dibenzothiophene conversion. The reaction of thiophene competing with H_2S was studied in flow microreactors under a wide range of conditions: 300–400°C, overall pressure 0.1 or 3 MPa, thiophene pressure 8–125 kPa, H_2S content 0–15 mol%. The reaction of dibenzothiophene (DBT, 2 wt% in decaline) was carried out in a batch reactor at 335°C and 4 MPa.

The conversion of the two model molecules proceeds through the same mechanism with a preliminary dearomatization step followed by parallel hydrogenolysis and hydrogenation. From kinetic modeling, the global rates and the contribution of the hydrogenation and hydrogenolysis routes to HDS were determined. Under pressure, hydrogenolysis was predominant. In that case, thiophene and DBT behaved similarly and their initial relative rates did not correlate the RVA. Industrial HDS is controlled by hydrogenation as evidenced by the good correlation between RVA and the rates of dearomatization of thiophene at atmospheric pressure and hydrogenation of the product biphenyl from DBT under pressure. It is concluded that the reaction of model molecules under selected conditions can appraise rapidly industrial HDS. © 1998 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Hydrosulfurization; Reactivity relationships; Model reactions; Industrial HDS; $CoMo/Al_2O_3$ catalysts

1. Introduction

The increasing need for low-sulfur fuels requires to improve drastically the efficiency of hydrotreating processes [1]. Many efforts are devoted to the development of newer active catalysts. But, there is not yet a recognized alternative to the conventional $Co(Ni)Mo/Al_2O_3$ catalysts. Although the $CoMo/Al_2O_3$ catalysts

have been largely improved for hydrodesulfurization (HDS) during the past decades [2,3], they are still not able to satisfy the stringent present regulations for a very long period of time. Consequently, their lifetime is short. It results in a growing interest in evaluating fresh and regenerated catalysts.

In industry, the catalysts are tested under real conditions in bench-scale units, which is rather expensive and time-consuming. Conversely, in academic laboratories, the catalytic properties are more rapidly appraised by using numerous spectroscopic,

*Corresponding author. Fax: +33-2-31-45-28-22.

¹Fax: +33-4-78-02-60-93.

chemisorption, or microreactor activity techniques [4–12]. Among all of them, the reaction of representative molecules seems more appropriate. However, none of the tests is universally accepted because of the choice of the model molecule and reaction conditions [10,12].

The aim of this study is to examine in detail the influence of conditions on the reaction pathways of thiophene and dibenzothiophene. The rates were determined from kinetic modeling and compared to industrial HDS of several CoMo/Al₂O₃ catalysts. We show that the HDS activity of industrial CoMo catalysts can be rapidly anticipated.

2. Experimental

Four commercial CoMo/Al₂O₃ catalysts (named A to D) have been used. Their activities for industrial HDS have been measured in bench-scale units with various feedstocks including straight-run and vacuum gas oils. The activities were calculated on a reactor-volume basis and averaged. The relative-volume activities (RVAs) reported in this study referred to catalyst A. The RVA values were 100, 135, 140 and 180 for catalysts A to D, respectively.

The thiophene (T) conversion was carried out at 300–400°C in two different microflow systems. In the first one, the rate for thiophene HDS was measured under differential conditions at 0.1 MPa with a fixed pressure of thiophene (8 kPa). The second system was operated at 3 MPa under a wider range of conditions: thiophene pressure 8–125 kPa, space time 2–12 gh/mol, H₂/T 20–350 mol/mol. Thiophene diluted in a mixture of hexane, heptane, and xylene, was metered by a HPLC pump. The liquid feed was totally vaporized in the hydrogen flow. The diluting hydrocarbons were not converted up to 380°C. Thiophene and its products, thiolane (THT), butenes and butanes (lumped as C₄), were analyzed by on-line GC. In both systems, H₂S (0–15 mol%) could be added independently of the thiophene flow.

The oxidic catalysts were crushed and sieved between 0.2 and 0.5 mm. They were sulfided in the reactor at 400°C by H₂S (15 mol%)–H₂ (85) for the atmospheric runs, or H₂S (10 mol%)–CH₄ (10)–H₂ (80) for the pressure runs. In the latter case, H₂S and CH₄ were produced quantitatively from dimethyldisulfide before entering the reactor.

The conversion of dibenzothiophene (DBT) was carried out in a batch reactor (50 cm³). A mass of 0.55 g of catalyst was ex situ sulfided at 400°C and 0.1 MPa with a H₂S (15 mol%)–H₂ mixture. The sulfided catalyst was then poured into the reactor containing 30 cm³ of a solution of DBT (2 wt%, C_{DBT}⁰=0.094 mol/l), decalin (*cis* 53.5%, *trans* 42.9%), and decane (1.6%). All transfers were realized under argon to prevent oxygen contamination. The reactor was closed and heated to 330°C. Then, hydrogen was introduced and the pressure adjusted to 4 MPa and the temperature to 335°C. The reaction began when the agitation started (500 rpm). Liquid samples were removed periodically and analyzed by GC. The liquid remaining in the sampling line was flushed back to the reactor by hydrogen so that the hydrogen concentration was constant throughout the run. From vapor–liquid equilibrium calculation [13], the initial H₂-to-sulfur molar ratio was about 34.

3. Results and discussion

3.1. Thiophene conversion

Fig. 1 shows a typical variation of the conversion of thiophene upon addition of H₂S over catalyst C at 340°C and 3 MPa. The conversion is progressively

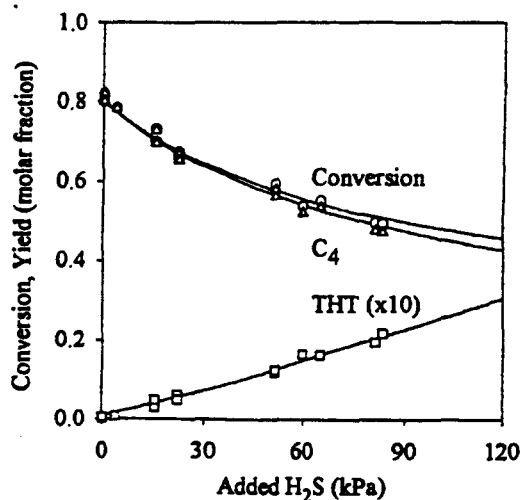
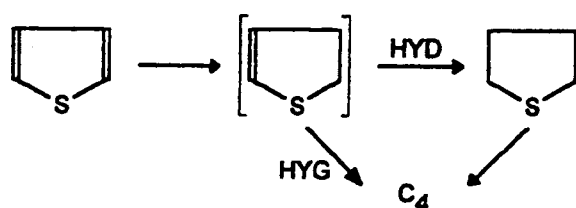


Fig. 1. Influence of added H₂S on the conversion of thiophene (○), and on the yields of THT (□) and C₄ (Δ). Catalyst C – 340°C, 3 MPa, P_T⁰=8 kPa, W/F_T⁰=5.4 gh/mol.



Scheme 1. Thiophene reaction network.

inhibited. But, a complete inhibition could never be obtained at all temperatures even with higher amounts of added H_2S . This suggests that H_2S plays a particular role in the conversion [14].

Catalysts A to D were very selective into C_4 hydrocarbons. The yield of C_4 , which measures the HDS, decreased upon addition of H_2S (Fig. 1). On the other hand, the yield of THT almost linearly increased showing that H_2S was able to favor hydrogenation. Similar behavior was already observed at 280°C [15]. With the four catalysts examined here, it holds at $300\text{--}380^\circ\text{C}$.

The product distribution agrees with the reaction network (Scheme 1) previously reported [16]: C_4 and THT are produced via hydrogenolysis (HYG) and hydrogenation (HYD) after preliminary dearomatization of thiophene. The curves in Fig. 1 were drawn after kinetic modeling with the hypothesis formerly considered [16,17]:

1. hydrogenation occurs after attack of T by electrophilic $\text{H}^{\delta+}$ surface species issued from the dissociation of H_2 and H_2S , while C–S hydrogenolysis requires nucleophilic species, essentially $\text{H}^{\delta-}$ provided by H_2 ;
2. two kinds of active sites, i.e. sulfur vacancies and sulfur-saturated vacancies were postulated. The former sites prevail at low amounts of H_2S .

Hence, pressures of H_2 and H_2S govern the amount of active species. T and its competitor H_2S control the distribution of active sites.

This model allows to determine the contribution of the hydrogenation and hydrogenolysis pathways to the global rate. Fig. 2 shows a typical variation of the initial rate upon addition of H_2S for catalyst C at 340°C and with a thiophene pressure of 8 kPa. The hydrogenation route through THT is negligible at very low H_2S ; it amounts only to 25% of the global rate at 120 kPa of H_2S .

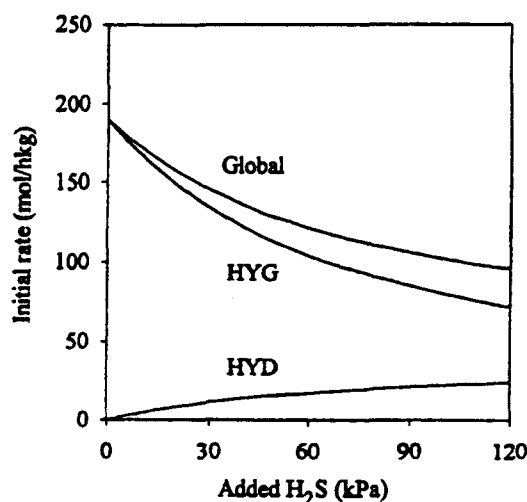


Fig. 2. Modeling of the influence of H_2S pressure on the initial rates for the conversion of thiophene, hydrogenation (HYD) and hydrogenolysis (HYG). Catalyst C – 340°C , 3 MPa, $P_{\text{T}}^0 = 8$ kPa.

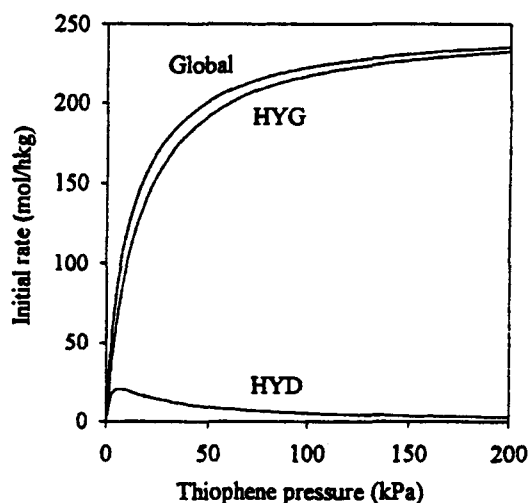


Fig. 3. Modeling of the influence of thiophene pressure on the initial rates for the conversion of thiophene, hydrogenation (HYD) and hydrogenolysis (HYG). Catalyst C – 340°C , 3 MPa, $P_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 85$ kPa.

Increasing the thiophene pressure at constant H_2S (85 kPa), the hydrogenolysis route was almost exclusive for thiophene pressures higher than ca. 50 kPa (Fig. 3). In that case, the thiophene test represents a unique function of the catalyst, i.e. its ability to break a C–S bond. At lower pressures of thiophene, hydrogenation contributes significantly to the global rate.

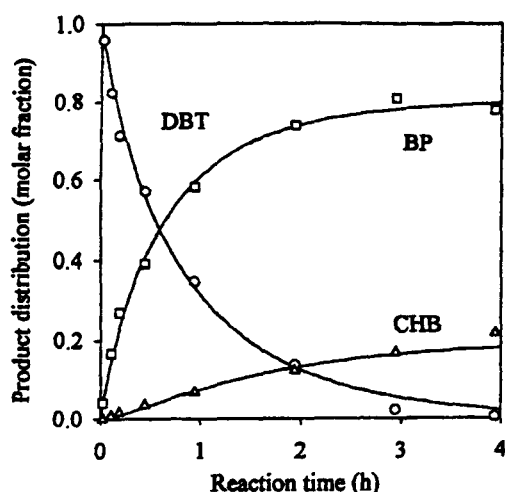


Fig. 4. Evolution of the molar fraction of DBT (○), BP (□) and CHB (Δ) with reaction time. Catalyst C – 335°C, 4 MPa.

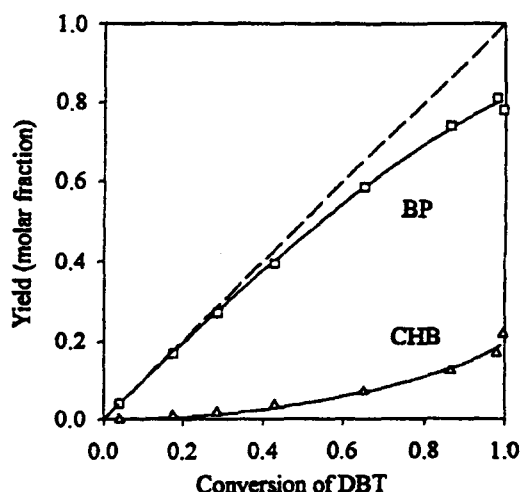


Fig. 5. Selectivity diagram. Same symbols as in Fig. 4. Catalyst C – 335°C, 4 MPa.

However, hydrogenolysis stayed predominant even at the highest applied pressures of H_2S .

These features hold at all temperatures in the range 300–380°C. A slight lowering of the contribution of the hydrogenation route was noticed by increasing the temperature as a consequence of a lower activation energy than that of the C–S breakage [17].

3.2. Dibenzothiophene conversion

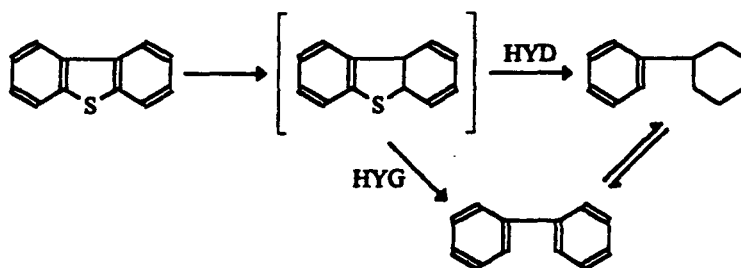
Fig. 4 displays a typical product distribution versus reaction time for catalyst C at 335°C and 4 MPa. DBT was converted into biphenyl (BP) and cyclohexylbenzene (CHB); they accounted for more than 95% of the mass balance.

From the selectivity diagram (Fig. 5), BP appears to be formed primarily and CHB secondary, suggesting a consecutive network. This however, is misleading

because the H_2S concentration continuously increases with DBT conversion. Referring to the thiophene reaction where H_2S favored hydrogenation, CHB should become also a primary product as soon as DBT was desulfurized. Indeed, primary CHB has been evidenced by many authors [18–23].

Furthermore, interconversion between BP and CHB was reported [24]. It probably occurred here since we observed a catalytic dehydrogenation of decalin up to 5% into tetralin and naphthalene.

The reaction network we considered is shown in Scheme 2. The formation of BP and CHB occurs after dearomatization of DBT into a dihydro compound, in agreement with Singhal et al. [18,19]. Removal of H_2S will then yield BP. Its rate of formation measures the hydrogenolysis route to global HDS. CHB is formed after additional hydrogenation steps of the dihydro intermediate [18,19,21–23]. The formation of CHB



Scheme 2. Dibenzothiophene reaction network.

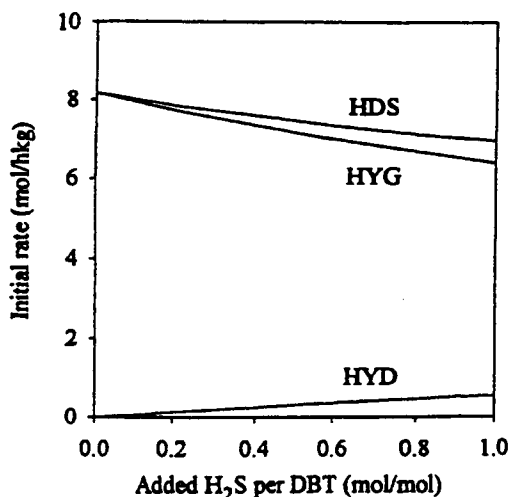


Fig. 6. Simulated effect of added H_2S on the initial rates for DBT conversion, hydrogenation (HYD) and hydrogenolysis (HYG). Catalyst C – $335^\circ C$, 4 MPa.

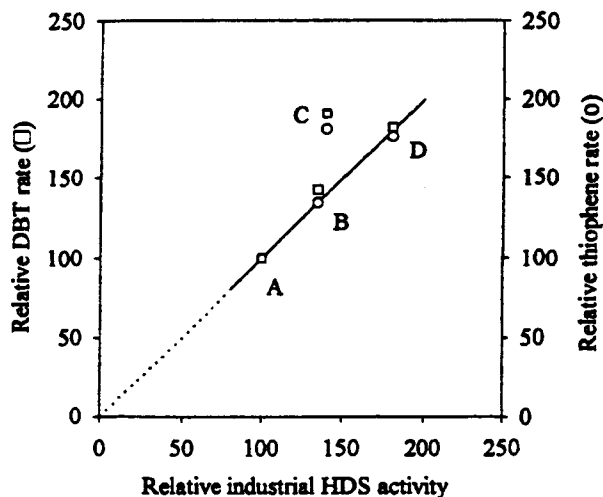


Fig. 7. Correlation between relative rate for hydrogenolysis and industrial RVA. Catalysts A to D; initial HDS of DBT (□), $335^\circ C$, 4 MPa; HDS of thiophene (○), $380^\circ C$, 3 MPa, $P_T^0=125$ kPa, $P_{H_2S}^0=85$ kPa.

measures the hydrogenation capacity of the catalyst. Similarity with the thiophene network is obvious. The rate equations used for thiophene were transposed to DBT. Kinetics modeling was satisfactory as shown by the curves in Figs. 4 and 5.

We used these equations to simulate the distinct effect of H_2S on initial rates (Fig. 6). The simulation was applied up to 1 mol of added H_2S per mole of DBT. The trends were rather similar as found with thiophene when very low amounts of H_2S were added (Fig. 2). This well illustrates the minor contribution of the hydrogenation route to global HDS of DBT.

3.3. Correlation with industrial activity

From kinetics of thiophene and dibenzothiophene, we determined both hydrogenation and hydrogenolysis rates over the CoMo catalysts. It is thus worthwhile to ascertain which function is the most relevant with respect to industrial HDS. This was sought for by comparing the relative rates for model molecules and industrial feeds (RVA).

Firstly, we focus on the reaction of DBT since it was extremely selective towards hydrogenolysis. In that case, the relative initial rates poorly correlate the industrial RVA (Fig. 7). Catalyst C was found equivalent to catalyst D, and departs from the ideal correla-

tion line with a slope unity joining catalysts A, B and D. With thiophene, hydrogenolysis was also predominant at pressures of thiophene higher than 50 kPa (Fig. 3) whatever, the pressure of H_2S . Under these conditions, the relative rates were very close to those of DBT (Fig. 7). We can therefore conclude that C–S hydrogenolysis is not the key factor limiting the HDS of real feeds.

We now turn to the relation between rates for hydrogenation and industrial activities. The major difficulty is that under pressure the contribution of the hydrogenation route to global HDS was always minor (Figs. 2 and 6). Hence, with DBT, hydrogenation was better evaluated by the conversion of biphenyl into cyclohexylbenzene. Kinetic modeling gave access to this rate. A very good correlation was then obtained with the RVA values (Fig. 8). Nevertheless, one should prefer to correlate HDS with a molecule bearing a sulfur atom.

With thiophene, the hydrogenation rate under pressure was inaccurate because of the low yield of THT. However, under the best conditions, i.e. a pressure of thiophene equal to 8 kPa (Fig. 3), catalysts C and D were now distinguished and ranked satisfactorily with the RVA. Going further, we carried out the thiophene conversion under conditions where hydrogenation is rate-limiting. This was easily realized at atmospheric

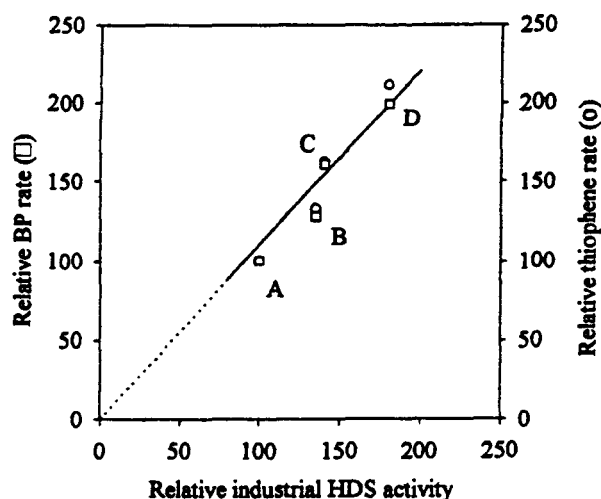


Fig. 8. Correlation between relative rate for hydrogenation and industrial RVA. Catalysts A to D; HYD of BP at 10% conversion of DBT (□), 335°C, 4 MPa; HDS of thiophene (○), 400°C, 0.1 MPa, $P_T^0=8$ kPa, $P_{H_2S}^0=2$ kPa.

pressure. In that case, HDS is fully controlled by dearomatization [15]. Measurements of initial rates affords as expected a very good correlation with RVA (Fig. 8). On that account, the thiophene test fully validates the correlation obtained with biphenyl. Conclusively, hydrogenation is the main function to develop in order to achieve industrial HDS.

4. Conclusion

This work stresses the importance of experimental conditions in the conversion of model molecules for ranking industrial catalysts. Indeed, depending on the conditions, thiophene ranks the CoMo/Al₂O₃ catalysts either as dibenzothiophene hydrogenolysis or as biphenyl hydrogenation.

As inferred with thiophene and dibenzothiophene, any model molecule which reacts following a complex scheme should be representative of industrial HDS once the conditions favor hydrogenation over hydrogenolysis. A poor correlation with industrial activities is obtained with thiophene or dibenzothiophene under pressure because the hydrogenolysis route to global

HDS is predominant. Hydrogenation of biphenyl perfectly correlates industrial HDS as does the dearomatization of thiophene at atmospheric pressure. We therefore, recommend the thiophene test at atmospheric pressure because of its rapidity and easiness.

References

- [1] G. Heinrich, S. Kasztelan, L. Kerdraon, *Rev. Inst. Fr. Petr.* 49 (1994) 475.
- [2] E.P.H. Rautiainen, Akzo Catalysts Symposium, Hydroprocessing, 1991, p. 14.
- [3] S. Mignard, S. Kasztelan, M. Dorbon, A. Billon, P. Sarrazin, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 100 (1996) 209.
- [4] L.D. Rollmann, *J. Catal.* 46 (1977) 243.
- [5] A.L. Dicks, R.L. Ensell, T.R. Phillips, A.K. Szczepura, M. Thorley, A. Williams, R.D. Wragg, *J. Catal.* 72 (1981) 266.
- [6] S. Betteridge, R. Burch, *Appl. Catal.* 23 (1986) 413.
- [7] Q. Qusro, F.E. Massoth, *Appl. Catal.* 29 (1987) 375.
- [8] P. Zeuthen, P. Stolze, U.B. Pedersen, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 96 (1987) 985.
- [9] M.J. Ledoux, C. Pham Huu, Y. Segura, F. Luck, *J. Catal.* 121 (1990) 70.
- [10] M.J. Girgis, B.C. Gates, *Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2021.
- [11] C. Sudhakar, L.T. Mishali, P.O. Fritz, M.S. Patel, in: *Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis*, 19–24 July 1992, Budapest, 1993, p. 1418.
- [12] H. Tanaka, M. Boulinguez, M. Vrinat, *Catal. Today* 29 (1996) 209.
- [13] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987.
- [14] J. Van Gestel, J. Leglise, J.C. Duchet, *Chem. Ind. Ser.* 58 (1994) 357.
- [15] J. Leglise, J. Van Gestel, J.C. Duchet, *Am. Chem. Soc. Div. Petr. Prepr.* 39 (1994) 533.
- [16] J. Van Gestel, L. Finot, J. Leglise, J.C. Duchet, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 104 (1995) 189.
- [17] J. Van Gestel, J. Leglise, J.C. Duchet, *J. Catal.* 145 (1994) 429.
- [18] M. Houalla, N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, B.C. Gates, *AIChE J.* 24 (1978) 1015.
- [19] G.H. Singhal, R.L. Espino, J.E. Sobel, *J. Catal.* 67 (1981) 446.
- [20] G.H. Singhal, R.L. Espino, J.E. Sobel, *J. Catal.* 67 (1981) 457.
- [21] C. Aubert, R. Durand, P. Geneste, C. Moreau, *J. Catal.* 97 (1986) 169.
- [22] T. Isoda, X. Ma, I. Mochida, *Am. Chem. Soc. Div. Petr. Prepr.* 39 (1994) 584.
- [23] V. Vanrysselberghe, G.F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 3311.
- [24] A.I. Sapre, B.C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 21 (1982) 86.

Chapitre 5 : Effet du Bore dans les catalyseurs d'hydrotraitement.

1 INTRODUCTION

Plusieurs catalyseurs commerciaux sont connus pour contenir du Bore dans leur formulation. Le bore apporte de l'acidité au support, et au catalyseur et en fait donc un additif intéressant pour l'hydrocraquage doux.

L'objectif de mon travail, au cours de mon séjour dans le centre de recherche de Japan Energy¹, et qui fait l'objet de ce chapitre a été d'étudier des catalyseurs CoMo dopés au bore dans l'hydrocraquage doux (Mild Hydrocracking) de distillats sous vide. Dans les catalyseurs d'hydrotraitement, le bore peut être introduit soit au moment de la préparation du support, soit par imprégnation (simultanée à celle des sels de Co/Mo ou non) sur un support déjà mis en forme. Les deux méthodes ont été étudiées dans le cadre de cette étude, mais seule la première a fait l'objet des publications qui sont intégrées à ce chapitre²⁻⁴.

Avec les résultats qui seront décrits ici, nous allons montrer qu'un bon catalyseur se doit aussi d'avoir de bonnes propriétés mécaniques, et que les dopants peuvent aussi affecter ces propriétés.

Néanmoins, en ce qui concerne, la méthode par imprégnation, il faut noter que si une grande confusion règne dans la littérature, c'est essentiellement parce que les auteurs ne prennent pas assez en compte la densité de l'oxyde de bore⁵. De plus, les sels de bore sont assez peu solubles. Par conséquent, pour les solides préparés par imprégnation les teneurs en bore doivent être faibles afin d'éviter la précipitation de l'oxyde de bore.

Dans le cadre du CSN d'E. Lecrenay effectué à l'Université de Kyushu, des études sur des catalyseurs dopés au bore ont aussi été réalisées⁶. Les résultats ont été présentés dans le chapitre précédent.

¹ Cette société commercialise par sa filiale Orient Catalyst, des catalyseurs d'hydrotraitement, aussi bien au Japon qu'à l'étranger.

² Jean-Luc Dubois, Shigeaki Fujieda, *Preprints of the 42 nd Research Presentations, 37th Japan Petroleum Institute Annual Meeting, May 18th 1994, Paper A18, 62-65.*

³ Jean-Luc Dubois, Shigeaki Fujieda, dans *'Preparation of Catalysts, Scientific Bases for the preparation of Heterogeneous Catalysts'*, Ed. G. Poncelet et al., Elsevier, (1995) p833.

⁴ Jean-Luc Dubois, Shigeaki Fujieda, Présentation Orale au JECAT 95, Lyon. *Catalysis Today*, 29 (1996) 191-195.

⁵ En effet, étant donnée cette masse volumique de 2.46 g/ml, et étant donnée la porosité habituelle d'une alumine gamma utilisée en hydrotraitement, soit 0.7 ml/g, la teneur maximale en oxyde de bore dans une alumine préformée est de l'ordre de $2.46 \times 0.7 / (2.46 \times 0.7 + 1)$ g/g soit 63 % pds (en B₂O₃). Dans ce cas le solide n'a plus de porosité. De même, pour une teneur de 25 % pds, le volume poreux devrait chuter à : 0.42 ml/g.

⁶ E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, T. Suzuka, *Appl. Catal.*, 175 (1998) 237-243.

2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES EFFETS DU BORE DANS LES CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT

La littérature collectée sur l'influence du Bore dans les catalyseurs d'hydrotraitement était assez pauvre, au moment où l'étude a été initiée. La plupart des brevets étaient antérieurs à 1980 ; par contre la littérature académique était plus récente.

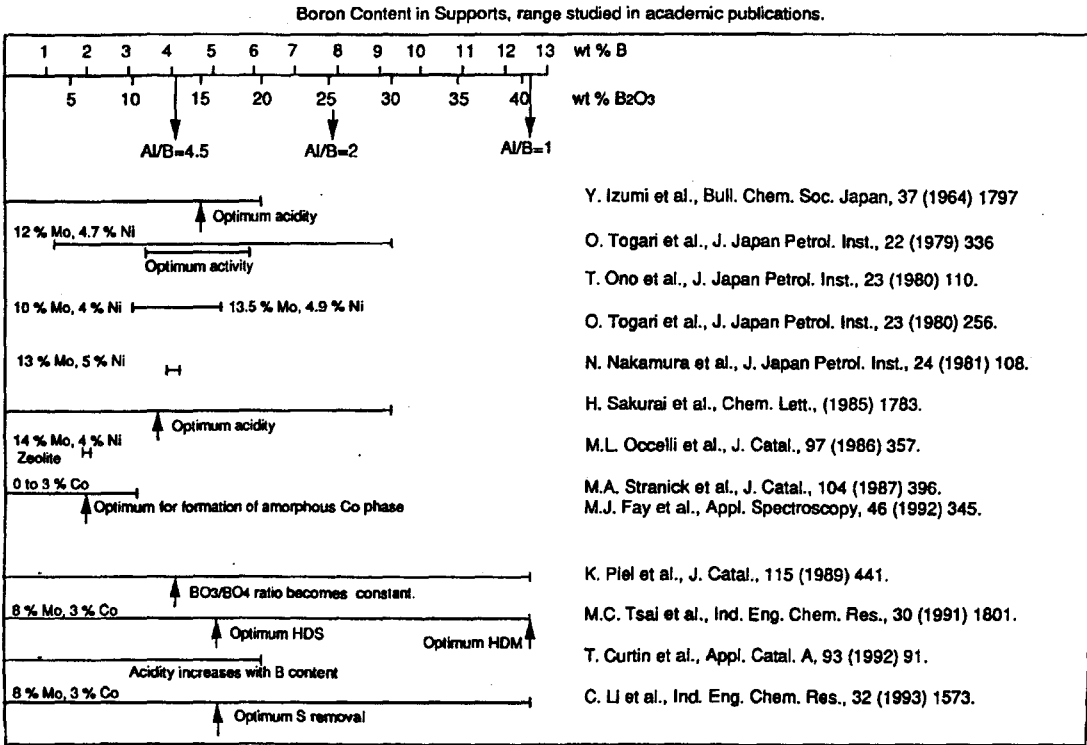


Figure 1 : Teneur en Bore dans les supports, Littérature académique, figure non publiée.

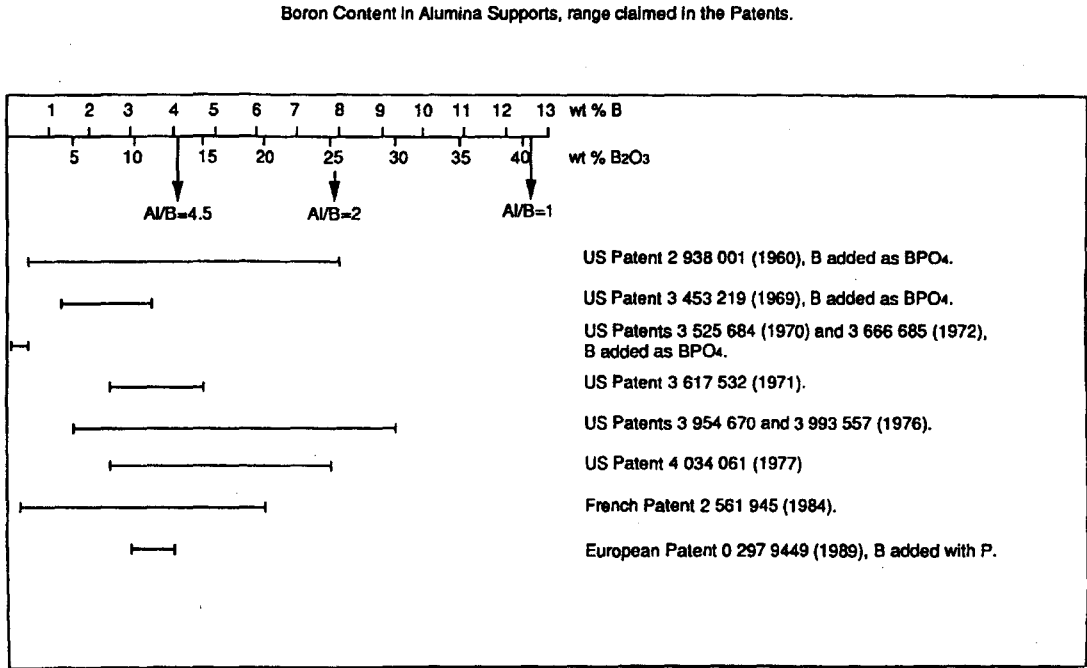


Figure 2 : Teneur en bore dans les supports, compositions revendiquées dans les brevets, figure non publiée.

Dans la littérature brevet, comme dans la littérature académique, les catalyseurs dopés au Bore sont souvent proposés pour un hydrocraquage doux⁷⁻¹¹ tout en désazotant et désulfurant⁹.

Les catalyseurs dopés au Bore peuvent aussi être utilisés pour augmenter l'indice de viscosité^{7,9,14} et diminuer le nombre d'iode⁷ pour des charges de lubrifiants. Dans ce cas, le bore remplacerait avantageusement le fluor utilisé dans d'autres catalyseurs⁷.

Les oxydes dopés au bore forment des supports stables à haute température utilisables aussi dans la fabrication des pots catalytiques. Le bore peut avoir un effet poison sur l'HDS et l'HDN alors qu'il garde un effet promoteur en hydrocraquage¹¹ quand il est ajouté sur un catalyseur CoMo/Al₂O₃ pour une teneur de 0.5 à 5 % pds de H₃BO₃, ou quand il est ajouté avant imprégnation de CoMo, pour une teneur de 5 % pds.

2.1 Intégration du Bore dans la préparation du support

2.1.1 Les différentes méthodes

On trouve dans la littérature différents types de supports pour les catalyseurs dopés au Bore :

Al₂O₃, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ et B/Al₂O₃ comme matrice pour un catalyseur zéolithique. Le bore peut être incorporé au support/catalyseur par différentes méthodes :

- Par imprégnation, des solutions de H₃BO₃ sont souvent utilisées^{7,12,13,14,15,16,17} ; HBF₄ en addition avec H₃PO₄ apparaît aussi dans un brevet¹⁸.
- Par coprécipitation^{9,19}
- Par réaction solide-solide ou en slurry^{12,19}, H₃BO₃ solide est mélangé à une solution aqueuse de H₃PO₄, la solution est ensuite évaporée pour former le phosphate de bore. Celui-ci est alors mélangé à Al₂O₃.H₂O en « slurry » puis calciné.
- Par hydrolyse d'un mélange d'alcoolates^{8,9}, cette méthode conduit à un support de haute surface spécifique, facile à extruder ou à mettre en forme.
- Par formation d'un verre borosilicate, rendu poreux par lavages à HCl puis NaOH ; cette méthode conduit à des catalyseurs prometteurs mais d'aires spécifiques faibles²⁰.

⁷ Brevet US 3.617.532, Gulf Research & Development (1971).

⁸ Brevet US 3.954.670, Exxon Research & Engineering (1976).

⁹ Brevet Français 2.561.945, IFP (1984).

¹⁰ M. Ocelli et T. Dabies, J. Catal, 97 (1986) 357.

¹¹ G. Muralidhar, F.E. Massoth et J. Shabtai, J. Catal., 85 (1984) 44.

¹² Brevet US, 2.938.001, Universal Oil Products (1960)

¹³ Brevet US, 3.666.685, UOP (1972)

¹⁴ H. Lafitau, E. Neel et J.C. Clément, Preparation of catalysts I, Editeurs B. Delmon, P.A. Jacobs et G. Poncelet, Elsevier, Amsterdam, (1976) 336.

¹⁵ O. Togari, T. Ono et M. Nakamura, J. Japan Petrol. Inst., 23 (2) (1980) 110.

¹⁶ M.A.A Stranick, M. Houalla et D.M. Hercules, J. Catal, 104 (1987) 396.

¹⁷ M.J. Fay, A. Proctor, D.P. Hoffmann, M. Houalla et D.M. Hercules, Applied Spectroscopy, 46(2) (1992) 345.

¹⁸ Brevet US 4.139.492, American Cyanamid Company (1979)

¹⁹ Brevet US 3.453.219, UOP (1969)

²⁰ Brevet US 4.358.361, Mobil Oil Corporation (1982)

2.1.2 Technique par imprégnation

Quand l'imprégnation est la procédure choisie, elle peut se faire :

- En successif, avant celle des métaux (Ni, Co, Mo)^{7-13,15-17,19}, ou après^{7,11,15,18}
- En simultané^{7,13,18,21} ; le bore jouant alors un rôle similaire à celui du phosphore dans la stabilisation des sels en solution¹⁸. Ainsi des catalyseurs préparés à partir d'une solution Ni-Mo-HBF₄ se sont montrés plus actifs en HDN que ceux préparés à partir d'une solution NiMo-H₃PO₄¹⁸.

2.2 Propriétés physico-chimiques des catalyseurs dopés au bore.

L'influence du bore se note surtout sur :

- L'acidité du support^{9,15,22}.
 - On observe généralement une augmentation de l'acidité de l'alumine avec la teneur en bore^{9,22}. Ces catalyseurs dopés au bore montrent d'ailleurs une amélioration de leur activité en HDN.. Cependant dans un autre cas, 2 catalyseurs contenant du bore et d'acidités peu différentes peuvent posséder des activités catalytiques différentes en HDN.
- La distribution macroporeuse^{10,13,20,21,23} et sur la densité apparente^{19,23}.
 - Dans le cas de silice-alumines, il n'y a pas nécessairement augmentation du volume poreux mais modification du diamètre moyen des macropores.
 - Les catalyseurs dérivés des borosilicates ont un diamètre de pores quasi-uniforme 50, 100, 200 Å... qui peut être sélectionné, mais cependant l'aire spécifique reste faible²⁰.
 - Quand l'acide borique est utilisé comme agent liant (peptizing agent), dans les supports Al₂O₃-zéolithe, le solide développe une importante macroporosité¹⁰ ; 50 % du volume poreux est dans des pores de plus de 1000 Å de diamètre.
 - L'évolution de la distribution poreuse quant à elle peut avoir une influence sur l'HDN¹⁰, sur l'HDS et l'HDM^{19,20,24,25}, car les métaux sont plus accessibles aux grandes molécules.
 - Des supports préparés par co-précipitation de nitrate d'aluminium et d'acide borique ont une distribution poreuse monomodale, et il faut que de grandes quantités de bore soient ajoutée pour voir une variation de l'aire spécifique et du diamètre poreux²⁵.
- Sur la distribution des métaux.
 - Comme déjà signalé ci-dessus, si le Bore permet de stabiliser les sels de Ni-Co-Mo en solution, l'imprégnation devrait conduire à une meilleure dispersion des métaux.
 - La présence de bore sur une alumine, avant imprégnation de cobalt permet d'éviter la formation de Co₃O₄ jusqu'à 6 % pds Co et pour 3 % de B. Le cobalt est alors mieux dispersé sur l'alumine^{16,17}.
 - Dans le cas de catalyseurs Ni/Alumine, l'addition de bore minimise les interactions entre Ni et Al₂O₃¹⁴, ceci peut être dû à une interaction particulière du bore avec l'alumine, empêchant le Ni de réagir avec l'alumine. Il se peut aussi que le bore

²¹ Brevet US 3.525.684, UOP (1970)

²² K.P. Peil, L.G. Galya et G. Marcelin, J. Catal, 115 (1986) 441.

²³ T. Ono, O. Togari et M. Nakamura, J. Japan Petrol. Inst., 23(2) (1980) 110.

²⁴ M. Nakamura, O. Togari et Y. Inaka, J. Japan Petrol. Inst. 24(2) (1981) 108.

²⁵ M.C. Tsai, Y. W. Chen, B.C. Kang, J.C. Wu et L.J. Leu, Ind. Eng. Chem. Res., 90 (1991) 1801-1810.

diminue la quantité de Nickel perdue dans l'alumine et ainsi favorise les interactions Ni-Mo..

- Dans le cas des supports d'oxydes mixtes préparés par co-précipitation, on note pour des catalyseurs CoMo une meilleure dispersion et une modification des interactions MoO₃/support²⁵.
- Cependant, il a été montré que, l'addition d'acide borique comme agent liant dans des catalyseurs Al₂O₃-zéolithe, conduit à une distribution radiale non uniforme des métaux (Ni-Mo), la surface s'enrichissant en métaux¹⁰.
- Sur la tenue mécanique^{10,20}.
 - Les borosilicates constituent un cas particulier. Ils ont un faible coefficient d'expansion, une résistance supérieure aux chocs et une excellente stabilité thermique et chimique²⁰.
 - Par comparaison avec Al(NO₃)₃, H₃BO₃ comme agent liant conduit à des solides ayant une moins bonne résistance à l'écrasement à cause de la présence d'une forte macroporosité¹⁰.
 - Quoique l'aire spécifique et le diamètre poreux, des catalyseurs CoMo/Al₂O₃-B₂O₃, ne changent que peu avec le rapport B/Al (faible), leur résistance diminue quand la teneur en bore augmente²⁵.
- Sur la réductibilité du Molybdène
 - Une corrélation a été établie avec la réductibilité maximale du précurseur oxyde et les performances en HDS.

Un cas particulier est à distinguer, celui de l'utilisation simultanée de Bore et de phosphore revendiquée par UOP^{12,13,19,21}. L'utilisation d'acide borique et d'acide phosphorique en association avec une fonction hydrogénante conduit à des catalyseurs présentant une résistance au coke améliorée. Simultanément, le diamètre moyen des pores est modifié¹². L'augmentation du diamètre moyen des pores pourrait être indirectement ou directement liée à la meilleure résistance au coke¹². L'addition de phosphate de bore à une silice-alumine en « slurry », qui est ensuite séchée puis calcinée conduit à un solide de faible densité apparente (donc de grand volume poreux)¹⁹.

Le développement d'un volume poreux supérieur à 0.4 cm³/g dans la gamme des diamètres poreux compris entre 100 et 500 Å, est favorisé par un traitement à la vapeur avant calcination. Quand la quantité de phosphate de bore incorporée augmente, le diamètre moyen des macropores augmente sans pour autant que le volume macroporeux total augmente¹³. La teneur optimale en phosphate de bore incorporée à une silice alumine est comprise entre 1 et 5 % pds selon UOP^{13,21}. L'IFP a aussi développé un catalyseur dopé au Bore et au Phosphore²⁶ pour l'HDT. Les meilleures performances sont obtenues en imprégnant le bore avec des teneurs de 5 à 6 % en oxyde de Bore, après l'imprégnation des éléments actifs.

Les figures 1 et 2, présentent les teneurs dans lesquelles ces catalyseurs ont été étudiés. On peut ainsi voir que c'est pour des teneurs autour de 3 % pds de B que les performances catalytiques sont considérées optimales.

²⁶ Brevet Européen 297.949, IFP (1989).

2.3 Conclusion sur la partie bibliographique

Cette analyse de la littérature montre que le bore a deux effets principaux : l'un sur la porosité du support, et donc sur la tenue mécanique, et l'autre sur la dispersion des métaux. Néanmoins, la méthode de préparation peut conduire à des solides ayant des propriétés extrêmes sans que les raisons soient clairement explicitées. On pouvait se demander comment agissait le bore sur la porosité, et comment il interagissait avec les métaux : son action se faisait-elle au niveau de l'imprégnation, par interaction avec l'alumine ou en créant de nouveaux sites acides d'adsorption ?

Dans le travail expérimental qui est présenté ci-après, nous avons donc étudié l'effet du bore aux différents stades de la préparation des catalyseurs :

- A la préparation du support
- A l'imprégnation des éléments actifs.

Ceci nous a permis de caractériser l'effet du bore sur les propriétés physico-chimiques des supports et catalyseurs et sur les propriétés catalytiques.

L'étude de la dispersion des métaux et l'étude du support ont nécessité des techniques physiques telles que la diffraction des rayons X, la microsonde de Castaing, la microscopie électronique, l'ESCA, l'infra-rouge, et la RMN du bore.

3 RESULTATS OBTENUS AU COURS DE NOTRE ETUDE

3.1 Effet du bore – Résumé des travaux effectués.

Le choix de ce thème de recherche a été guidé par différents facteurs. Initialement, nous avons décidé d'étudier soit l'effet du support (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Zéolithe, Charbon....) soit l'effet des additifs (B,P, F, Na, Zn...). Après avoir revu la littérature disponible sur ces différents types de catalyseurs, l'effet du bore a été sélectionné.

Bien que les catalyseurs au Bore soient déjà commercialement disponibles, la littérature les concernant est beaucoup moins abondante que celle concernant les catalyseurs dopés au Phosphore.

Excepté l'effet du bore sur l'acidité de l'alumine, pour lequel les différents auteurs s'accordent à dire que l'acidité du support augmente avec la teneur en bore ; il n'y a pas de consensus sur les autres effets du bore, tels que l'effet sur la distribution poreuse, la distribution des métaux, le volume macroporeux et la tenue mécanique, car souvent chaque publication correspond à une méthode de préparation différente.

Finalement, nous avons considéré que sur la période de deux ans prévue sur cette étude, il était possible d'en apprendre beaucoup plus sur ce type de catalyseurs en général recommandés pour l'hydrocraquage doux des distillats sous vide.

Ce travail a fait l'objet de 3 communications au cours de congrès et de 3 publications^{2,3,4}. Les deux premières concernent essentiellement la préparation du support dopé au bore (seule la seconde est reproduite ici en annexe) et la troisième concerne la préparation des catalyseurs et leurs performances catalytiques (elle est aussi reproduite ici en

annexe). Nous allons par conséquent résumer rapidement les effets du bore aux différents stades de la préparation des catalyseurs.

3.2 Préparation des supports dopés au Bore.

Les supports décrits dans cette étude ont été préparés selon des protocoles typiquement utilisés pour la préparation de catalyseurs industriels. Dans cette procédure, de la pseudo-boehmite ($\text{AlOOH}, x\text{H}_2\text{O}$) est malaxée avec de l'eau et de l'acide nitrique pendant 20 minutes, ensuite de l'acide borique en poudre (H_3BO_3) et une solution d'ammoniac (29 % pds) sont ajoutés dans le malaxeur. Le malaxage est alors poursuivi pendant 40 minutes. La pâte obtenue est alors extrudée en cylindres de 1.6 mm de diamètre, qui sont séchés à 120-130 °C pendant 1 nuit, et finalement calcinés à 600 °C, pendant 1 heure dans un four à tube tournant.

3.2.1 Effet lubrifiant de l'acide borique.

Dès ce stade de la préparation, plusieurs effets du bore peuvent être observés. Dans cette étude, l'acide borique a été sélectionné comme matière première du Bore. Cependant, à cause de sa structure lamellaire, quand il est ajouté à la pâte, il agit comme un lubrifiant, diminuant ainsi fortement le couple résistant sur le malaxeur, et piégeant ainsi 'virtuellement' la pâte au moment de l'ajout de l'acide borique. L'effet de l'ammoniaque est très limité : peu après son ajout le couple du malaxeur remonte (indiquant ainsi que le malaxage a repris) mais re-diminue très rapidement. Le malaxage n'est efficace que pendant le temps où le couple est élevé.

3.2.2 Effet du Bore sur la dispersion et sur la distribution poreuse.

Les agrégats de cristallites de pseudo-boehmite sont dispersés par le malaxage avec l'acide nitrique et l'eau. Ceci signifie qu'ils tendent à se séparer les uns des autres, et à croître simultanément pendant le malaxage. Quoique le malaxage démarre avec une poudre de pseudo-boehmite homogène, la pâte devient rapidement hétérogène, avec quelques zones d'agrégats non-dispersés et d'autres où les agrégats sont déjà dispersés. Ainsi, la distribution poreuse de la pâte démarre avec une distribution monomodale, puis devient bimodale dans les tailles des mésopores, pour finalement atteindre un nouvel équilibre et une distribution monomodale.

Le moment auquel l'acide borique est ajouté est important, étant donné qu'il va piéger la pâte et ainsi déterminer la distribution poreuse finale. Dans la procédure classique, l'acide borique a été ajouté après seulement 20 minutes de malaxage, conduisant ainsi à une distribution poreuse bimodale. Fort probablement, l'acide borique réagit préférentiellement avec les cristallites déjà dispersés, plus faciles d'accès. Selon nous, les supports dopés au bore, préparés dans cette étude, ne sont pas à proprement parler totalement homogènes : il doit exister des zones microscopiques, plus riches en bore et correspondant aux agrégats dispersés. Malheureusement, à cause des faibles teneurs en bore utilisées dans cette étude et à cause de sa faible masse molaire, cet élément n'est pas facile à détecter par les techniques courantes. Aucune évidence claire de ce côté hétérogène des supports n'a pu être obtenue, exceptée la co-existence de phase $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ et d'une phase amorphe contenant du Bore, mise en évidence par des analyses de diffraction X.

3.2.3 Pendant le séchage et la calcination

Pendant les étapes de séchage et de calcination, le bore interagit avec l'alumine. Il a été montré par Analyse Thermique Différentielle et par Thermogravimétrie, que la température de déshydratation des extrudés augmente avec la teneur en Bore. De plus, comme observé par diffraction X, le bore retarde la formation de l'alumine gamma. Les analyses suggèrent la formation d'une phase amorphe de type pseudo-boehmite substituée au bore. La RMN du bore et la diffraction X suggèrent que les atomes de bore perturbent la croissance des cristallites de pseudo-boehmite, conduisant ainsi à une phase amorphe. Simultanément, le bore ralentit le frittage pendant la calcination : le diamètre des pores augmente moins en présence de bore et la surface spécifique du support diminue moins.

3.2.4 Effet du Bore sur la texture

Les macropores présents dans les catalyseurs correspondent à l'espace libre disponible entre les agrégats et ne sont pas dus directement au bore. Nous avons montré que si des macropores étaient présents dans la pâte au moment de l'addition de l'acide borique, ils demeureraient dans les extrudés. Cependant, si aucun macropore n'est présent dans la pâte au moment de l'ajout de l'acide borique, les extrudés seront aussi sans macropores. On dispose donc là d'un moyen de contrôler la distribution poreuse du support.

Dans cette étude, 2 séries de supports ont été préparées à partir de 2 pseudo-boehmites. Dans la première série, nous avons fait varier la teneur en Bore (0, 1, 2, 3 et 5 % pds de B), et tous les supports contenaient des macropores. De plus, le volume macroporeux augmentait avec la teneur en bore. Cependant, dans la seconde série, en utilisant un autre lot de pseudo-boehmite induisant des conditions de malaxage différentes avant l'addition d'acide borique, il n'y avait pas de macropores. D'autre part, en utilisant le premier lot de pseudo-boehmite il a été possible de produire des supports sans macropores en modifiant les conditions de malaxage.

Les résultats exposés ci-dessus, clarifient les données rapportées dans la littérature sur l'effet du bore sur la distribution poreuse. Elle dépend clairement des conditions de malaxage avant l'ajout de l'acide borique, de la nature du précurseur du Bore, et du choix de la procédure de préparation.

3.3 Préparation des Catalyseurs dopés au Bore

3.3.1 Effet du bore sur la résistance à l'écrasement.

Dans cette étude, des catalyseurs dopés au bore macroporeux, mais aussi sans macropores ont été préparés. Avec les catalyseurs sans macropores il est possible de distinguer l'effet réel du bore sur la tenue mécanique des supports. Dans notre cas, seule la résistance à l'écrasement grain à grain (SCS= Side Crushing Strength) a été mesurée. Il est bien connu que la présence de macropores, affecte négativement la tenue mécanique des extrudés. En l'absence de macropores, la résistance des supports dopés au bore était aussi

élevée que pour un support non-dopé. La différence entre les deux types de support devint évidente pendant et après l'imprégnation.

Il est aussi connu que lorsque la solution d'imprégnation pénètre dans les mésopores du support, une forte pression capillaire se développe (plusieurs centaines d'atmosphères dans des pores de moins de 100 Å). De telles pressions créent habituellement des fissures dans les grains de support, diminuant ainsi la tenue mécanique. Pour éviter ce problème, les supports peuvent être imprégnés sous vide, ou après exposition à l'humidité ambiante, ou encore en utilisant des solutions contenant des tensioactifs pour réduire la tension de surface de la solution, réduisant ainsi la pression capillaire.

Dans notre cas, nous avons observé que les catalyseurs dopés au bore, préparés soit :

- Par imprégnation avec des solutions de sels de Mo et Co, de supports dopés au bore, soit
- Par imprégnation d'un support sans bore, avec une solution des sels de B et Mo, puis d'une solution de sel de Co,

avaient une meilleure résistance à l'écrasement que les catalyseurs sans bore, alors que les supports utilisés avaient des tenues mécaniques similaires.

3.3.2 Discussion sur la résistance à l'écrasement des catalyseurs dopés au Bore.

Cet effet positif du Bore peut être expliqué par 4 mécanismes supposés se produire pendant la préparation du catalyseur :

1. Il a été observé que pendant l'imprégnation du support, du bore se dissout dans la solution d'imprégnation. Si le bore est extrait du support au soxhlet avec de l'eau chaude, une forte proportion du bore est éliminée en quelques heures, et en presque totalité en 16 heures.. Simultanément, la phase amorphe contenant le bore est recristallisée en une phase boehmite ; une autre évidence, si nécessaire, de l'existence d'une phase amorphe. Le type de phase formée (boehmite) est dicté par le choix des conditions pour l'extraction, pH=7 et 100 °C. De plus cette phase forme une structure d'agrégats en surface des extrudés de type 'Bogue de châtaigne'. Cette structure se développe en surface des extrudés à cause de considérations thermodynamiques. Etant donné que les grands cristaux sont plus stables que les petits, ils devaient se développer où la place était disponible, c.à.d. sur la surface des grains. Néanmoins, nous avons observé qu'après calcination, la distribution poreuse des supports après extraction avait été profondément modifiée. D'une distribution poreuse bimodale typique (40-50 et 90-100 Å), la distribution poreuse était devenue monomodale avec un mode centré à environ 50 Å. Enfin, la résistance à l'écrasement des supports extraits reste élevée. On peut émettre l'hypothèse que pendant la calcination, la structure en bogue de châtaigne, et la phase boehmite en générale, contribuent à lier fortement ensemble les agrégats, conduisant ainsi à une résistance à l'écrasement élevée. Quoique ces effets sont attendus à une échelle plus faible pendant l'imprégnation des supports, ils jouent probablement un rôle dans la forte tenue mécanique observée sur ces catalyseurs. Une plus forte perte de surface spécifique, du support au catalyseur, a été généralement observée pour les supports dopés au bore par rapport aux supports sans bore, indiquant une importante reconstruction du support pendant l'imprégnation.
2. Comme nous l'avons vu, le bore se dissout facilement dans l'eau chaude et dans la solution d'imprégnation. Les tensions de surface de plusieurs solutions contenant du bore ont été mesurées, et nous avons observé que la tension de surface diminue avec une augmentation de la teneur en bore, réduisant ainsi la pression capillaire pendant l'imprégnation.

3. La phase amorphe présente dans le support pourrait agir comme un 'amortisseur' pendant l'imprégnation, en diffusant l'énergie créée par la pression capillaire.
4. Finalement, nous avons observé que l'acide borique/l'oxyde de bore était capable de réparer un support endommagé (après imprégnation avec de l'eau), par une fusion locale lors de la calcination. Des supports sans bore, dont la résistance à l'écrasement avait été volontairement diminuée, par des cycles imprégnation/calcination, ont vu leur résistance à l'écrasement augmenter à nouveau après une imprégnation avec une solution ammoniacale d'acide borique, séchage et calcination.

Ce dernier effet a aussi été observé pendant la préparation de catalyseurs avec différents teneurs en bore, par imprégnation d'un support sans bore avec des solutions acide borique-heptamolybdate d'ammonium, séchage, imprégnation avec une solution de nitrate de cobalt, séchage, calcination. La résistance à l'écrasement des catalyseurs préparés dans cette série augmentait avec la teneur en bore. Bien que l'activité catalytique de ces solides ait été étudiée, l'étude n'a pas été prolongée sur ces catalyseurs, parce que ce mode de préparation induisait à une forte diminution de la surface spécifique et du volume poreux, et à terme de l'activité catalytique. De plus, avec la méthode choisie, la distribution des métaux était fortement hétérogène. Cette méthode de préparation ne nous a donc pas semblée prometteuse.

3.3.3 Catalyseurs : Préparation et Caractérisation.

Comme nous l'avons dit plus haut, dans cette étude deux séries de catalyseurs ont été étudiées. Dans la première série, tous les supports contenaient des macropores, de plus le volume macroporeux augmentait avec la teneur en bore. La seconde série ne contenait pas de macropores. Cette seconde série semble donc plus appropriée pour étudier quelques uns des effets du bore, et notamment la répartition des métaux dans le grain de catalyseur.

Seul un léger enrichissement de la surface des grains en métaux a été observé sur les catalyseurs au bore. Dans la première série, cet effet est difficile à analyser à cause de la présence des macropores. Il est bien connu que pendant l'évaporation de la solution d'imprégnation, d'un support contenant à la fois des macropores et des mésopores, le liquide contenu dans les macropores s'écoule dans les mésopores où l'évaporation a lieu. Dans certains cas, où il y a adsorption sans interaction, les métaux tendent à s'accumuler dans les mésopores près de la surface du grain. Il est fort probable que la présence/l'absence de macropores, ainsi que les conditions d'imprégnation (pH, concentration, types d'ions...) expliquent la plupart des différences relevées dans la littérature.

3.4 Activité Catalytique

Les catalyseurs des deux séries ont été testés en hydrotraitement d'un distillat sous vide (VGO). Avec la première série, pour l'HDS et l'HDN nous avons observé que :

- La teneur optimale en bore dépend de la température de réaction considérée, Figure 3 et Figure 4,
- Les incréments thermiques (ou énergies d'activation) augmentent avec la teneur en Bore, Figure 6, ce qui serait le signe d'un changement dans les mécanismes réactionnels.

Pour la réaction de craquage, nous avons observé que :

- l'activité augmente presque linéairement avec la teneur en bore, Figure 5.

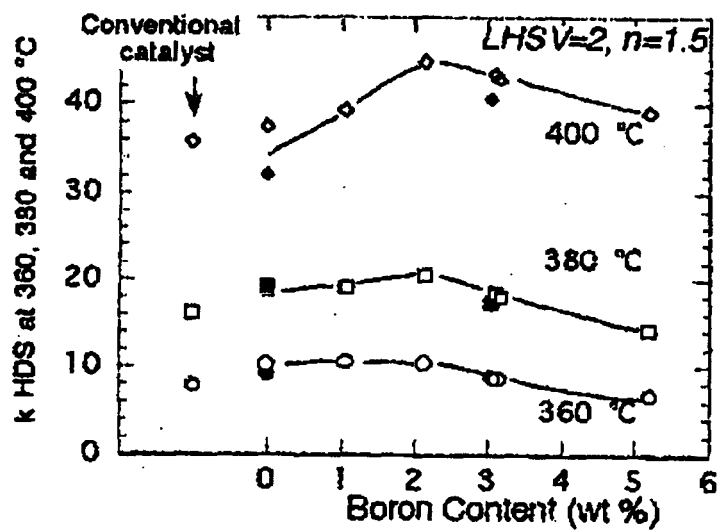


Fig. 1. HDS rate constants.

Figure 3 : Variation de la vitesse de réaction d'HDS avec la teneur en Bore, figure extraite de la référence 4. Symboles pleins : distribution poreuse monomodale, symboles ouverts distribution poreuse bimodale.

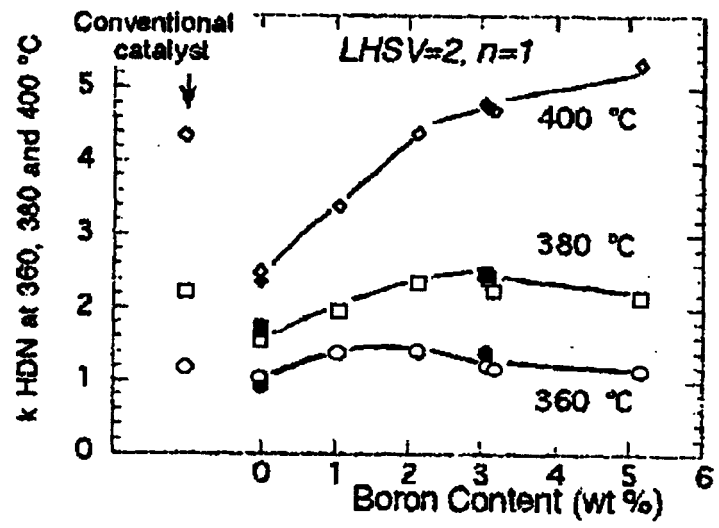


Fig. 2. HDN rate constants.

Figure 4 : Variation de la vitesse de réaction d'HDN avec la teneur en bore, figure extraite de la référence 4.

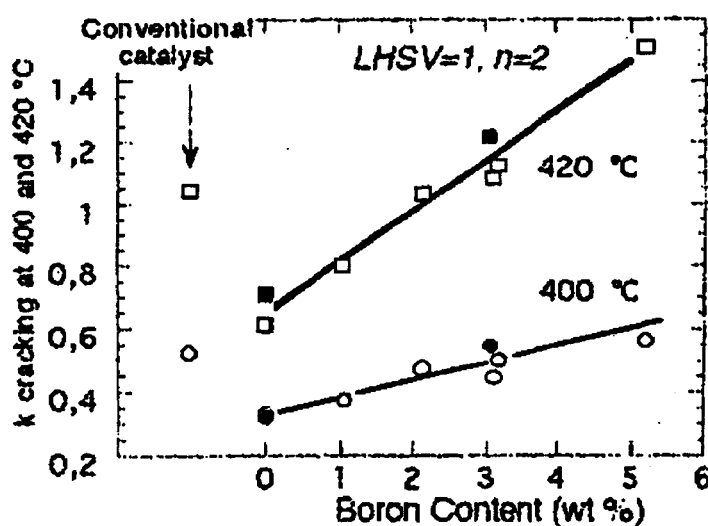


Fig. 3. Cracking rate constants.

Figure 5 : Variation de la vitesse de réaction de craquage avec la teneur en Bore, figure extraite de la référence 4.

Figure 8.13: Variation of Thermal Increments with Boron Content for HDS and HDN.

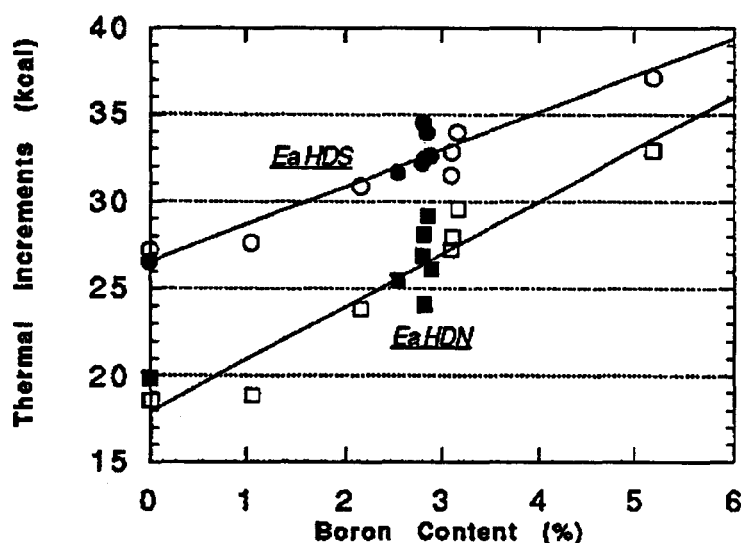


Figure 6 : Variation des incréments thermiques avec la teneur en Bore pour les réactions d'HDS et d'HDN, résultats non publiés.

3.4.1 Investigations sur les limitations diffusionnelles

Parce que la première série de catalyseurs contenait des macropores, la possibilité de la présence de limitations diffusionnelles dans les catalyseurs non dopés (donc sans macropores) a été étudiée. Des limitations diffusionnelles internes pourraient expliquer la variation des

énergies d'activations avec la teneur en bore. Cependant, aucune limitation diffusionnelle²⁷ n'a pu être mise en évidence sur les catalyseurs non-dopés (et donc sans macropores) pour les réactions d'HDS et d'HDN ; seul un léger effet a été observé pour la réaction de craquage. Ces résultats furent confirmés avec la seconde série de catalyseurs pour laquelle les activations d'énergie des réactions d'HDS et d'HDN étaient similaires à la première série, bien que ne contenant pas de macropores.

Dans la seconde série de catalyseurs, la taille moyenne des pores est différente, mais la teneur en Bore était soit 0 soit 3 % pds. Avec ces catalyseurs, seule l'activité de craquage a augmenté avec le diamètre moyen des pores. Ce résultat n'est pas surprenant, car les molécules impliquées sont habituellement assez grandes et on peut s'attendre à ce que le craquage profite d'une augmentation de la taille des pores, Figure 7.

Figure 8.12: Variation of cracking activity at 420 C with the average pore diameter

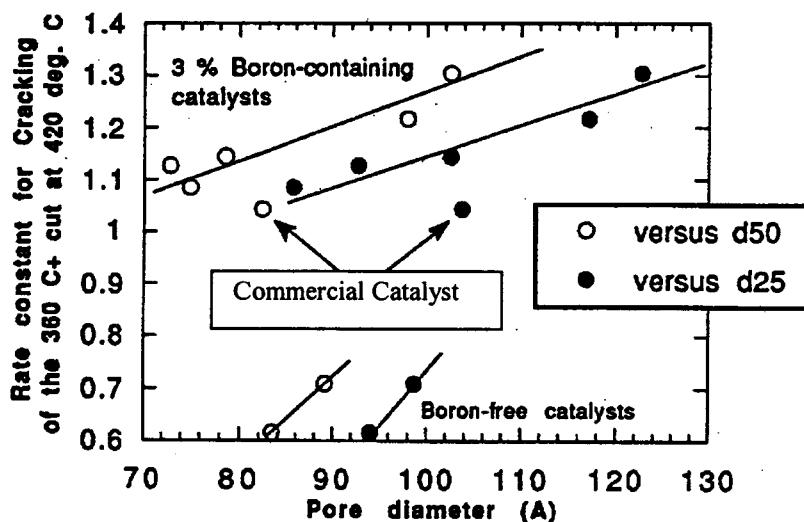


Figure 7 : Variation de la vitesse de réaction de craquage avec la distribution poreuse ; en fonction du diamètre poreux moyen (d50) en fonction du diamètre correspondant à 25 % du volume poreux (d25) mesuré par intrusion de mercure, résultats non publiés.

4 CONCLUSION

4.1 Teneur en Bore optimale.

L'activité en HDS des catalyseurs augmente légèrement avec une augmentation de la teneur en bore, l'effet a été particulièrement significatif pour l'HDN. Cependant, la teneur optimale en bore semble dépendre des conditions opératoires et notamment de la température. La teneur optimale en bore, pour une température de 380 °C, est de l'ordre de 3 % pds B.

²⁷ Pour la mise en évidence de l'absence de limitations diffusionnelles intra-granulaires, plusieurs tests ont été effectués en faisant varier la taille des particules de catalyseur et en maintenant le volume catalytique. En absence de limitations diffusionnelles, les vitesses des réactions considérées sont alors indépendantes de la taille des particules.

L'effet du bore sur la distribution poreuse a pu être reliée à la méthode de préparation, et notamment à l'effet lubrifiant de l'acide borique utilisé dans nos préparations. L'effet sur la tenue mécanique peut être relié à une propriété auto-réparatrice des supports dopés au bore, qui permet de conserver une très bonne résistance à l'écrasement dans les catalyseurs.

Cependant, cette propriété est due à une certaine labilité du bore dans les supports ce qui induit aussi une re-dispersion du bore pendant l'imprégnation du support avec les métaux actifs.

Les catalyseurs dopés au Bore, souffrent cependant d'un handicap important : le Bore qui a été introduit dans le support, n'est pas fortement lié à celui ci. Si une partie du Bore est déjà déplacé au cours des étapes d'imprégnation, il est probable qu'une autre partie est éliminée au cours de la sulfuration, voire de la vie du catalyseur. Ce point n'est pas à négliger, mais malheureusement nous n'avons pas pu disposer de catalyseur usé pour vérifier cette hypothèse. En effet, souvent au Japon ces catalyseurs ne sont pas régénérés, car trop cokés, et directement recyclés.

Preparation of boron-containing alumina supports by kneading.

Jean-Luc DUBOIS* and Shigeaki FUJIEDA.

Japan Energy Corporation, Central Research Laboratory, Research & Development Division, Petroleum Laboratory, 3-17-35 Niizo-Minami, Toda, Saitama 335, Japan.

1. INTRODUCTION

Boron-containing hydrotreating catalysts have been far less studied than phosphorous-containing catalysts, although they are commercially available and claimed in several patents [1]. The literature on B-containing supports gives conflicting results, as for example for the effect of boron on the Side Crushing Strength (SCS) [2]. B-containing supports or catalysts can be prepared by various methods: impregnation [1a,1d,1e,3], coprecipitation [1b,1k,2,4], hydrolysis of alkoxides [1f,1k] or by kneading [5].

In this study, B-containing supports were prepared by kneading of a pseudoboehmite with boric acid and ammonia. We have attempted to determine the effect of boric acid on the formation of mesopores and macropores, on the surface area and on the crystal structure.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Support preparation method

Alumina pastes (dough) were prepared by kneading of a commercial pseudoboehmite (2 kg) with a peptizing agent (nitric acid, 3 %, 1 l) for a given time before addition of H_3BO_3 and ammonia, with a 2.3 mole ratio: e.g 363 g of H_3BO_3 for 160 ml of a 29 wt % NH_3 solution. The torque is monitored during kneading, and the temperature of the dough is kept below 60 °C, by flowing cooling water in the double casing of the kneader. In a typical experiment, boric acid and ammonia are added after 20 minutes of kneading and the total kneading time is 60 minutes. The dough was extruded as 1.6 mm cylinders, then dried at 120 °C overnight and finally calcined at 600 °C for 1 hr in a rotary kiln, under a flow of dry air.

2.2. Analysis

Supports were analyzed using X-ray Diffraction (XRD) and X-Ray line broadening of the (020) and (120) planes of the pseudoboehmite (Rigaku Geigerflex, $\text{CuK}\alpha$); Thermo-Gravimetry and Differential Thermo-Analysis (Seiko TG-DTA300); Differential Scanning Calorimetry (Seiko DSC200); Hg porosimetry (Micromeritics Autopore 9200); BET surface area, pore volume and pore size distribution measurements (Micromeritics Digisorb 2600, using N_2); and Transmission Electron Microscopy (TEM, Hitachi H-9000 UHR). H_3BO_3 (99.5 %)

* Visiting Research Scientist, Delegated from Elf Antar France, CRES, BP 22, F-69360.

Figure 1: Variation of pore size distribution during kneading on a B-free support.

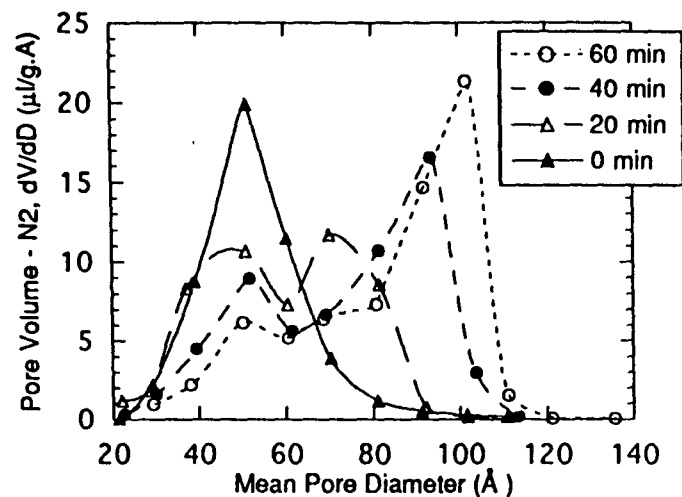


Figure 2: Variation of pore size distribution during kneading on a 3.7 % B-containing support. Boric acid and ammonia added at 20 min.

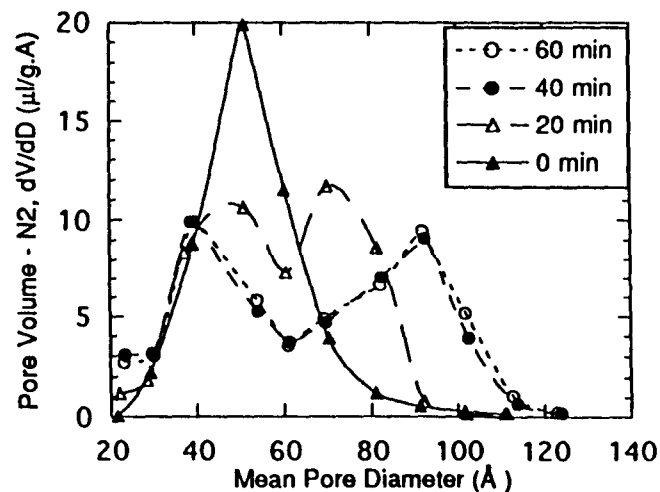


Figure 3: Variation of pore size distribution during kneading on a 3.7 % B-containing support. Boric acid added at 20 min, ammonia at 40 min.

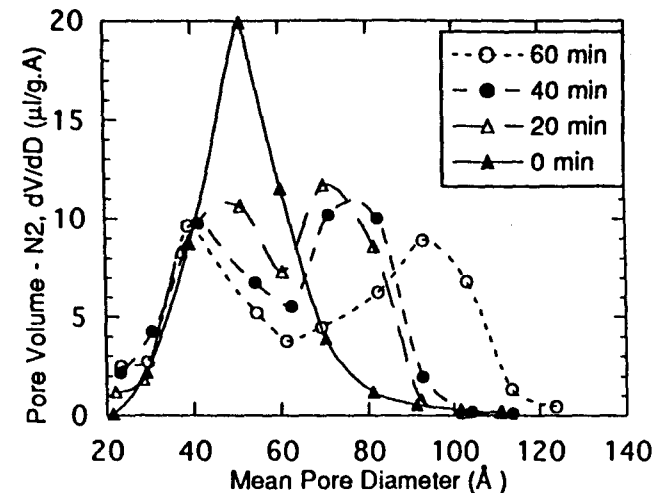
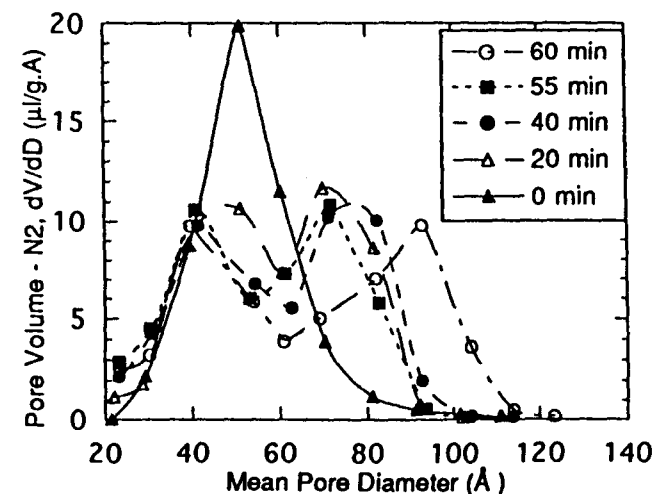


Figure 4: Variation of pore size distribution during kneading on a 3.7 % B-containing support. Boric acid added at 20 min, ammonia at 55 min.



and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (98 %) from Kanto Chemical Co, BPO_4 (99.995 %) from Aldrich were used, as received, as references for FTIR (Jeol JIR-100) and ^{11}B NMR (^{11}B NMR, Jeol GSX-270 Widebore) analysis. The B_2O_3 reference was prepared by dehydration at 350 °C of H_3BO_3 .

3. RESULTS and DISCUSSION

3.1. Effect of Boron content.

The pore size distribution of a B-containing support prepared by kneading as described above is bimodal in the mesopore range, for boron contents between 1.2 and 6.2 wt % studied here, Figures 1-4.

The surface area of B-containing supports (up to 3.7 % B: about 300 m^2/g) is larger than for B-free supports (250 m^2/g). Simultaneously TG and DTA analyses, on dried extrudates, revealed that boron shifts the formation of γ alumina to higher temperatures, Table 1. The latter observation was confirmed by XRD, as the γ alumina peak intensities decreased with an increase of boron content, Figure 5. DSC analysis carried out on the supports revealed an exothermal peak at high temperature. This exotherm is assigned to the formation of the aluminum borate $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ in all cases, but also to the formation of the borate $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ for the 6.2 % B-containing support [6]. This was confirmed by XRD, after calcination at 900 °C, for 1 hr in a muffle furnace, of the 3.7 and 6.2 % B-containing supports.

Table 1
Effect of boron content

Boron content (wt %)	Surface Area (m^2/g)	Pore Volume (ml/g)	DTG weight loss (°C)	DTA endotherm (°C)	DSC exotherm (°C)	Amorphous Content (wt %)
0	249	0.653	383	415	-	10-20
1.2	295	0.621	409	452	1116	20-30
2.5	293	0.576	420	470	986	50
3.7	297	0.552	425	488	920	60
6.2	236	0.480	450	520	887	60 ^{+a)}

a) Lower estimate due to overlapping with an other peak.

The interesting feature in these B-containing supports is their partial amorphous character after calcination at 600 °C, Figure 5. Based on an other study reported elsewhere [7], in which the amorphous phase is turned into a boehmite phase, we found that our B-free support also contains 10 to 20 % of amorphous phase, in agreement with similar values obtained by other researchers [8]. The amount of amorphous phase reported in Table 1 is estimated assuming a linear relationship between the (440) peak area of γ alumina and the crystallized phase content. The value obtained for the 3.7 % B-containing support is similar to what was obtained in our previous study [7]. In addition, TEM photographs obtained on a dried only and on a calcined 3.7 % B-containing support, clearly show the presence of amorphous aggregates in addition of crystallized aggregates, Figure 6.

3.2. Effect of H_3BO_3 and Ammonia addition.

The kneading of the alumina paste (dough) is monitored by the torque required. When boric acid is added the torque decreases drastically but increases again

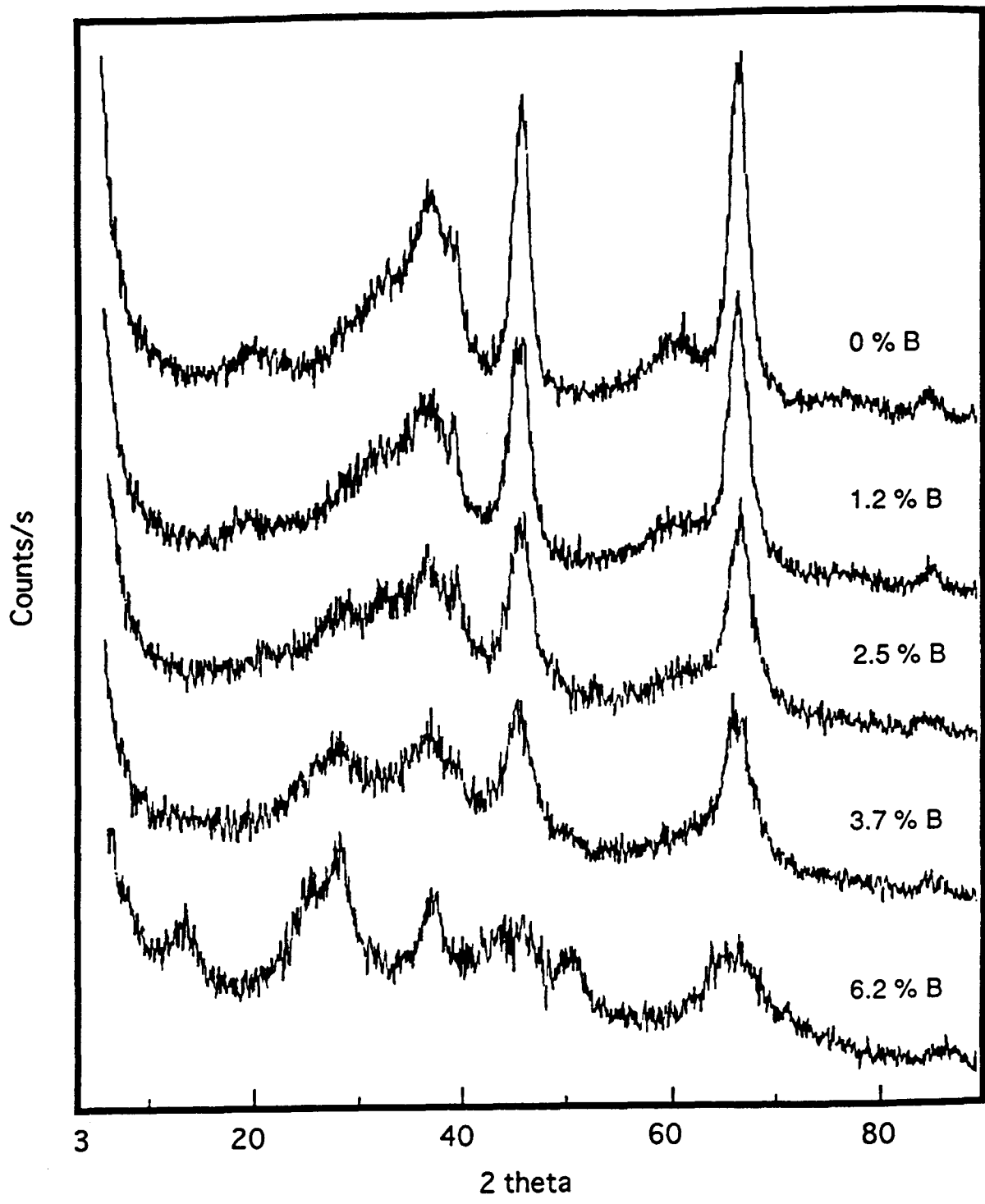
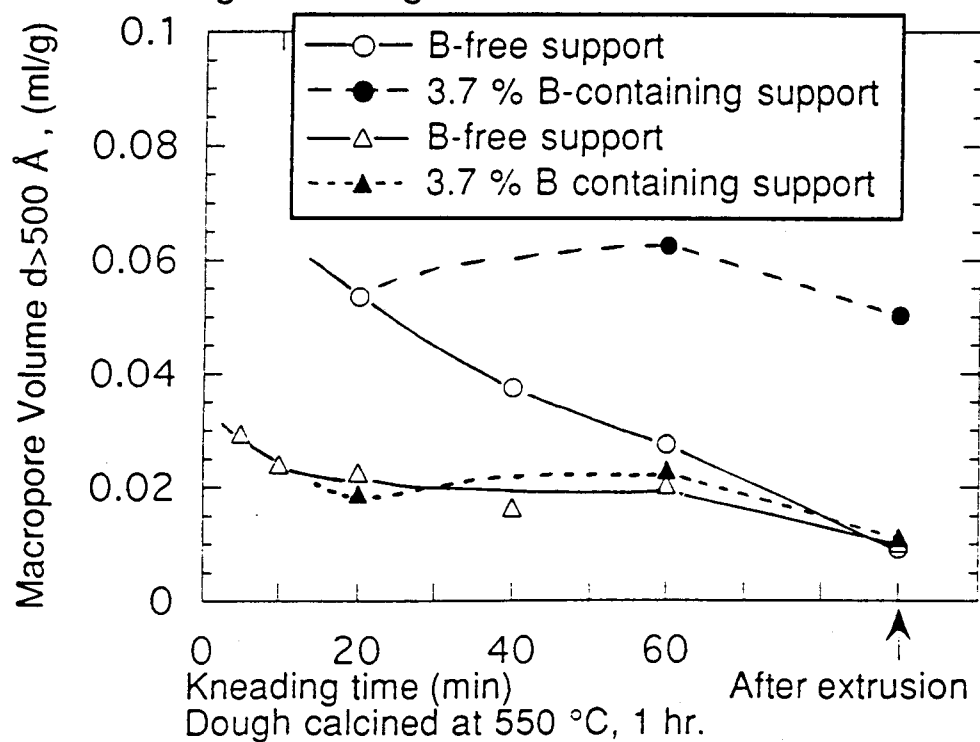


Figure 5: X-Ray Diffraction spectra of B-containing supports calcined at 600 °C, for 1 hr.



Figure 6: TEM picture of a 3.7 wt % B-containing support dried only. Microdiffraction patterns indicate the coexistence of amorphous and crystallized phases. Magnification: X 80000.

Figure 7: Variation of the macropore volume during kneading and after extrusion.



when ammonia is added, however only for a short time. Ammonia is added to improve the quality of the dough (to reduce its viscosity) and allow extrusion. Due to its layered structure, it is believed that boric acid acts as a lubricant then producing a thick paste, and ammonia breaks this paste.

It was observed, in 3.7 wt % B-containing supports, that the dough is 'trapped' at the time of addition of boric acid and that ammonia has only a limited effect. In order to distinguish the separate effect of boric acid and ammonia, 4 different supports were prepared. In all cases, the total kneading time was 60 min. Except for the B-free support (A), boric acid was always added after 20 min, but ammonia was added at different times: 20 (B), 40 (C) or 55 min (D). Some samples were taken during the kneading, dried and calcined in a muffle furnace at 550 °C (this temperature is used to reproduce a 600 °C calcination in a rotary kiln). Surface area, pore size distribution and pore volume were measured on each sample, Table 2 and Figures 1-4.

Table 2

Effect of boric acid and ammonia addition on Surface Area (SA), Pore Volume (PV) and average pore diameter (d_{50}).

Sampling time ^{a)} (min)	A			B			C			D		
	SA m ² /g	PV ml/g	d_{50} Å	SA m ² /g	PV ml/g	d_{50} Å	SA m ² /g	PV ml/g	d_{50} Å	SA m ² /g	PV ml/g	d_{50} Å
0	246	0.47	54									
20	287	0.54	62									
40	270	0.62	80	326	0.54	67	316	0.52	63			
55										330	0.50	59
60	253	0.67	90	316	0.55	68	321	0.56	71	319	0.55	69

^{a)} Sampling before H₃BO₃ and/or ammonia addition.

From those data, it can be seen that from a monomodal pore size distribution of the pseudoboehmite, the B-free dough evolves through a bimodal pore size distribution at 20 min, but finally reaches a monomodal distribution after extrusion, Figure 1. Throughout the kneading the average pore size distribution increases. As boric acid is added after 20 min, and because it decreases drastically the torque of the kneader, the dough remains the same as long as ammonia is not added. Ammonia addition, through the increase of the torque, provides a further kneading of the dough, leading to an increase of the average pore diameter. A further increase of the average pore diameter is usually observed after extrusion, as it also provides an additional kneading. The time at which ammonia is added has nearly no effect on the final support, as can be seen by comparison of the final properties of the three B-containing supports.

In an other set of experiments, to show that the dough is trapped by the addition of boric acid, the macropore volume was carefully monitored. During the kneading of a B-free support, it was observed that the macropore volume decreases, Figure 7. The size of those macropores corresponds to the free space between pseudoboehmite aggregates. Depending on the kneading conditions, the macropore volume may be varied. Two sets of supports were prepared, with in each case a B-free and a 3.7 % B-containing supports. The macropore volume, after calcination, was plotted versus the kneading time for all supports, Figure 7. It was observed that if macropores were present in the dough when boric acid was

added, they were likely to survive in the final support, suggesting once again that the dough was trapped at the time of boric acid addition. For methods of preparation of macropore-free and macropore containing supports see for example reference [9].

The bimodal pore size distribution which is observed in B-containing supports is due to the heterogeneity of the dough at the time of boric acid addition. It was observed by TEM that after only 20 minutes of kneading, the dough, dried at 130 °C, contained at least two types of aggregates distinguished by their state of dispersion. In addition, if boric acid is added after 40 or 60 minutes, the mode at 50 Å decreases and the mode at higher pore diameter increases while shifted to larger pores. However, as one of the effect of boron is to stabilize the alumina, even if boric acid is added at 60 minutes, it is not possible to obtain the same pore size distribution than for a B-free support. During calcination, the B-containing support sinters less and the pore size distribution remains bimodal.

3.3. Short range structure of B-containing supports.

In the preparation of a B-free support, it was observed that the crystallite size of the pseudoboehmite, measured on dried extrudates, increases by kneading, see Table 3. However, when boric acid is added, the average size of the crystallites decreases. In B-containing supports, the crystallite size of the boehmite increased with the kneading time before addition of boric acid, see Table 3, as did the average pore diameter.

Table 3

Crystallite size measured by X-ray line broadening, after drying overnight.

Support B (wt %)	Kneading time (min)	Crystallite size based on the	
		120 peak	020 peak
PSB ^{a)}	0 (Raw material)	50-52 Å	33-37 Å
3.7 % B	20 ^{b)}	56 Å ^{d)}	28-35 Å ^{d)}
3.7 % B	40 ^{b)}	62 Å ^{d)}	43 Å ^{d)}
3.7 % B	60 ^{b)}	69 Å ^{d)}	46 Å ^{d)}
0 % B	Sampled at 20 min	70 Å	52 Å
0 % B	Sampled at 40 min	76 Å	57 Å
0 % B	Total: 60 min ^{c)}	73-76 Å ^{d)}	58-61 Å ^{d)}

^{a)} PSB: Pseudoboehmite; ^{b)} boric acid and ammonia addition time, kneading is then maintained for 40 min; ^{c)} total kneading time: 60 min, ^{d)} measured after extrusion.

¹¹B NMR and FTIR were used to characterize B-containing supports, Figures 8-9. The only B species present in B₂O₃ (glass) and H₃BO₃ is a triangular-planar BO₃ [10] giving rise to a broad signal doublet-like in NMR and to a band in the 1500-1200 cm⁻¹ in FTIR [4,11]. Tetrahedral borate species BO₄ are characterized by a sharp peak in NMR and by a band in the 1200-900 cm⁻¹ region in FTIR. BPO₄ is known to contain only the tetrahedral type and Li₂B₄O₇ contains both type in a 1:1 ratio, and were used as references here [10].

The IR spectrum of a 3.7 % B-containing support shows a broad band corresponding to the BO₃ species and a very small shoulder peak in the 1200-900 cm⁻¹ region corresponding to the BO₄ species. It is much clearer from the NMR spectra that both species coexist in the support. In fact, it seems that the coexistence of both species does not depend much on the preparation method as it

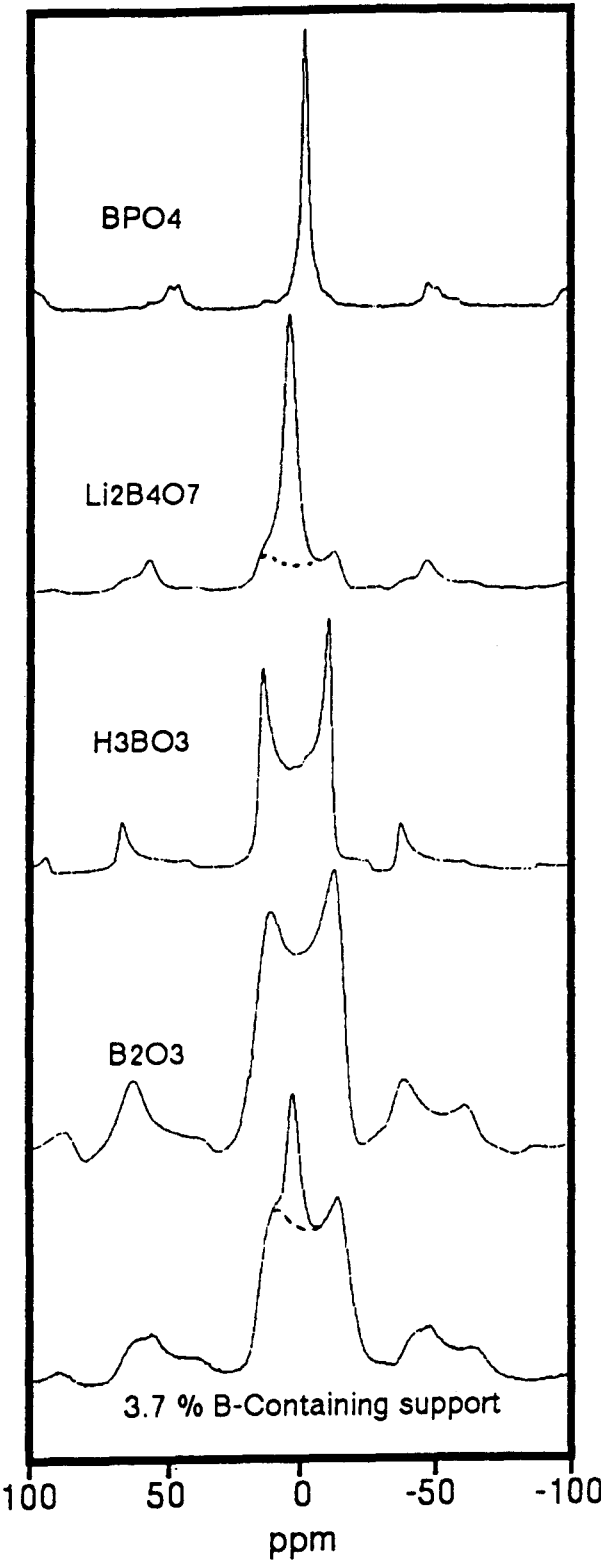


Figure 8: ^{11}B NMR spectra of reference compounds and of a support calcined at 600 °C.

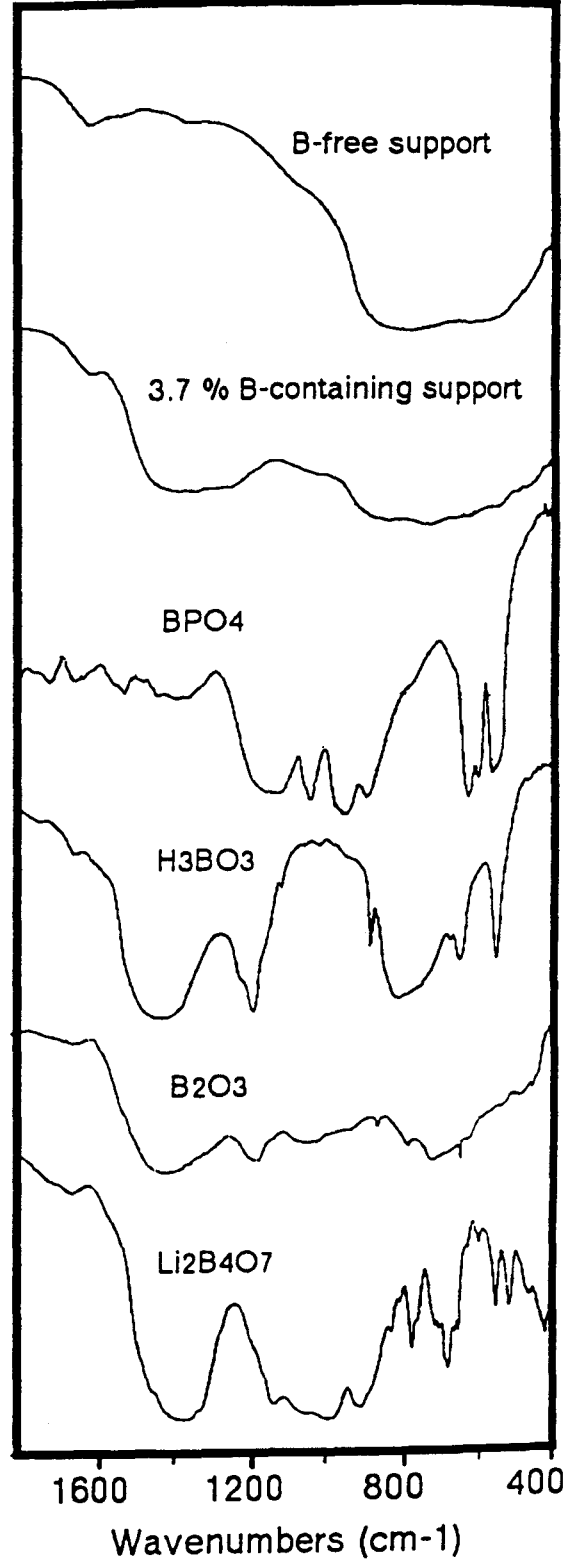


Figure 9: FTIR spectra of reference compounds and of supports calcined at 600 °C (KBr pressed disks).

has also been reported for supports prepared by coprecipitation and by decomposition of mixtures [4,11]. It is likely that the BO_4 species formed in our supports was due to dissolution of boron in alumina.

3.4 Effect of boron on the Side Crushing Strength.

Using the B-containing supports described above, 3 wt % Co-10 wt % Mo catalysts were prepared. It was observed that 3 wt % B-containing catalysts maintained a high SCS after impregnation and calcination, although it sharply decreased for a B-free catalyst. The decrease of the SCS in B-free catalysts is explained by the formation of cracks in the support during the impregnation step, due to capillary forces [12]. Three different explanations are given for the beneficial effect of boron: (1) due to the presence of amorphous aggregates in the supports, cracks remain small; (2) because boron can be easily extracted with water [7], surface tensions were measured and found to decrease with an increase of boron content in impregnation solutions, thereby reducing the capillary forces; (3) boric acid in ammonia solution was shown to have a repairing effect. In the latter case, two B-free supports were impregnated with water only, dried and calcined. In order to reduce significantly their SCS, this cycle was repeated twice. Then they were impregnated with an ammoniacal boric acid solution, dried and once more calcined. The final SCS was found to increase again after the boron impregnation. The same results were observed when a B-free support was impregnated with a mixture of boric acid-molybdate solution, dried then impregnated with a Co solution, dried and calcined. The same mechanism is believed to occur during the impregnation of B-containing supports, as we have already shown that boron is easily extracted by hot water [7]. However, in case of an impregnation boron is simply moved to an other location inside of the pellet.

These results suggest that boron containing supports might be able to repair themselves, making them intelligent materials. The effect can be explained by the melting effect of boron oxide, allowing it to repair the damaged pellets.

Table 4

Repairing effect of boron on a B-free support. SCS values are given in kg.

Final B content (wt %)	3 wt % Co-10 wt % Mo catalysts				Water impregnated	
	0	1	2	3	3	3
SCS of the B-free support	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
After 1st impregnation					4.1	4.0
After 2nd impregnation					3.3	3.1
Final SCS	2.9	3.4	3.6	4.3	4.4	4.8

3.5 Catalytic properties

Using the B-containing supports described above, 3 % Co-10 % Mo catalysts were prepared and tested for the hydrotreatment of a VGO feedstock at 80 bars, 360-420 °C, LHSV=1-2, and were found to be more active than B-free catalysts. 3 % B-containing Co-Mo catalysts were confirmed to be more active in HDS, HDN and cracking, of a VGO feedstock, than B-free catalysts, in agreement with many previously published results [1,2]. This latter observation confirms the interest of the present preparation procedure to produce B-containing catalysts.

4. CONCLUSION

Several effects due to boron addition in supports were observed in this study:
 Boron raises the temperature of formation of γ alumina;
 Boron addition, up to 3.7 % increases the surface area of the support;
 The bimodal pore size distribution, observed on the supports, reflects the pore size distribution, in the dough, at the time of boric acid addition;
 Boron containing supports (macropore-free) retain a high SCS after impregnation.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Misses Abe and Ono as well as Messrs Araki, Ikuta, Fujiwara, Ishidoya, Makishima and Saito, for their technical assistance.

REFERENCES

1. (a) A.J. de Rosset, US Patent 2938001, (b) M.J. O'Hara, US Patent 3453219, (c) M.J. O'Hara, US Patent 3525684, (d) M.J. O'Hara, US Patent 3666685, (e) R.A. Plundo, US Patent 3617532, (f) L.A. Pine, US Patent 3954670, (g) L.A. Pine, US Patent 3993557, (h) R.J. Bolard and J.D. Voorhies, US Patent 4139492; (k) P. Dufresne and C. Marcilly, French Patent 2561945; (l) H. Toulhoat, European Patent 0297949.
2. a) M.-C. Tsai, Y.-W. Chen, B.-C. Kang, J.-C. Wu and L.J. Leu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 1801; b) C. Li, Y.-W. Chen, S.-J. Yang and J.-C. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 1573.
3. H.Lafitau, E. Neel and J.C. Clement, in B. Delmon, P.A. Jacobs and G. Poncelet. (Eds), 'Preparation of Catalysts', Elsevier, Amsterdam, (1976) 393.
4. K. P. Peil, L.G. Galya and G. Marcelin, *J. Catal.*, 115 (1989) 441.
5. M. L. Occelli and T.P. Debies, *J. Catal.*, 97 (1986) 357.
6. a) O. Yamaguchi, S. Nakamura and K. Shimizu, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1 (1979) 5; b) O. Yamaguchi, M. Tada, K. Takeoka and K. Shimizu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 52 (1979) 2153; c) P.J.M. Gielisse and W.R. Foster, *Nature*, 195 (1962) 69.
7. J.-L. Dubois and S. Fujieda, Preprints of the 37th Congress of the Japan Petroleum Institute, Spring meeting, 18th may 1994, Tokyo.
8. J.P. Franck, E. Freund and E. Quéméré, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 10 (1984) 629.
9. W. Stoepler and K.K. Unger, in B. Delmon, P. Grange and P.A. Jacobs, 'Preparation of Catalysts: Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts', volume III, Elsevier, Amsterdam, (1983), 643.
10. V.F. Ross and J.O. Edwards, in E.L. Muetterties, 'The Chemistry of Boron and its Compounds', John Willey & Sons, New York, (1967), 155.
11. A. Delmastro, G. Gozzelino, D. Mazza, M. Vallino, G. Busca and V. Lorenzelli, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88 (1992) 2065.
12. a) C. Marcilly and J.-P. Franck, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 39 (3) (1984) 337; b) R. Poisson, J.-P. Brunelle and P. Nortier, in A.B. Stiles (Ed.), *Catalyst Supports and Supported Catalysts*, Butterworth Publishers, 1987, 11; c) J.-F. Le Page et al., 'Catalyse de Contact, Conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels', Editions Technip, Paris, 1978.

Effects of boron in Co–Mo/B–Al₂O₃ hydrotreatment catalysts

Jean-Luc Dubois ^{*,1}, Shigeaki Fujieda

Petroleum Laboratory, Research and Development Division, Japan Energy Corporation, 3-17-35 Niizo-Minami, Toda, Saitama 335, Japan

Abstract

Several mild hydrocracking 3 wt.-% Co–10 wt.-% Mo/B–Al₂O₃ catalysts have been prepared by adding H₃BO₃ into a boehmite dough during kneading + extrusion, drying and calcination prior to impregnation. HDS, HDN and cracking were monitored in the hydrotreatment of a VGO feedstock and the optimum B content was estimated around 3 wt.-%. The effects of boron on these catalysts will be discussed here with a particular focus on the effect of boron during impregnation. Using a simple hydrothermal treatment method by soxhlet, B can be extracted, with hot water, from catalysts and from supports. Simultaneously, on supports calcined at 600°C, the formation of a boehmite phase was detected after extraction.

Keywords: Co–Mo/B–Al₂O₃ catalysts; Boron, effect of

1. Experimental

0, 1, 2, 3 and 5 wt.-% B, 10 wt.-% Mo and 3 wt.-% Co catalysts were prepared by impregnation of the B-containing alumina supports described previously [1,2], with ammonium heptamolybdate (AHM), dried at 130°C, then impregnated with Co(NO₃)₂ · 6H₂O, dried again, and finally calcined at 500°C, in a rotary kiln, under dry air (8 l/min).

Soxhlet extraction with ion-exchanged water was typically done with a 3 g sample. The temperature of water during an extraction cycle slightly decreased, but remained between 100 and 93°C. After extraction, samples were dried at 130°C.

Catalytic activity tests were carried out in a downflow microreactor (10 ml) using a vacuum

gas oil (VGO) of Middle-East origin (properties in Table 1). HDS and HDN activities at 360, 380 and 400°C, LHSV = 2, 80 kg/cm², and cracking (of the 360°C⁺ fraction) at 400 and 420°C, LHSV = 1, were measured. Catalytic activities are expressed by the rate constant assuming reaction orders of 1.5, 1 and 2 for HDS, HDN and cracking, respectively. These reaction orders had been determined by previous kinetic studies carried out in this laboratory [3].

2. Results and discussion

2.1. Effect of boron on HDS, HDN and cracking, Figs. 1–3

2 sets of catalysts were prepared in this study: in the first series — open symbols — B-containing catalysts were macroporous (average macropore diameter: 1.5 μm) and the macro-

^{*} Corresponding author.

¹ Visiting Researcher, Centre de Recherche Elf Solaize, Elf Antar France, B.P. 22, F-69360 Solaize, France.

Table 1
Properties of the vacuum gas oil

Density	0.9263 g/cm ³	UOP (K)	11.9
Sulfur content	2.451 wt.-%	Nitrogen content	1110 ppm
ASTM distillation: D-86 and D-1160		GC Simulated distillation	
IBP-360°C	7.1 vol.-%	IBP-360°C	8.9 wt.-%
360–500°C	56.6 vol.-%	360–500°C	71.6 wt.-%
500-FBP = 535°C	36.3 vol.-%	500°C-FBP	19.5 wt.-%

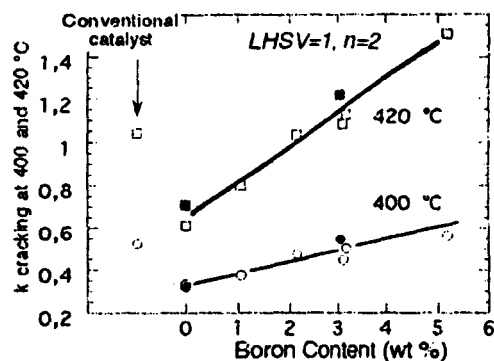


Fig. 3. Cracking rate constants.

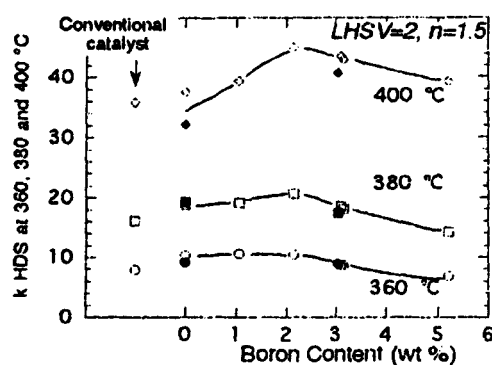


Fig. 1. HDS rate constants.

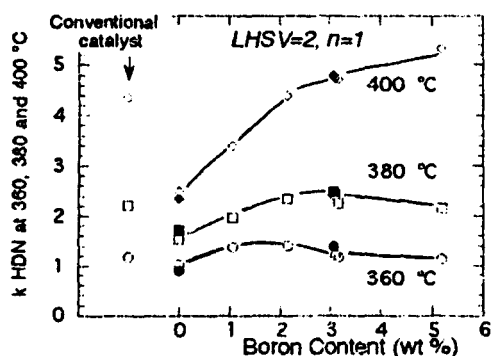


Fig. 2. HDN rate constants.

pore volume increased with the boron content; however, the second series — closed symbols — was made macropore-free. Macropores are well known to decrease the mechanical properties of the extrudates, however they improve the diffusion. Both types should be considered in the development of mild hydrocracking catalysts. Several catalysts have been tested and characterized, results on only a few of them are reported here, Table 2. A conventional 'mild hydrocracking' catalyst was also used for comparison. B-containing catalysts have already been studied [4–6], however, little is known on them, especially when the support is prepared by kneading.

The cracking activity increased with the boron content, as expected from the well known effect of boron on the acidity of alumina [7–9]. Optimum boron content for HDS and HDN reactions depends on the reaction temperature; it shifts from between 1% and 2% B at 360°C to between 2 and 3 wt.-% B at 380–400°C. The

Table 2
Data on B-containing catalysts. 2 Series with and without macropores

	Series with macropores						Macropore-free	
B content (wt.-%)	0.0	1.1	2.2	3.1	3.2	5.2	0.0	3.1
Surface area ^a (m ² /g)	221	254	216	230	229	208	218	229
Pore Volume ^a (ml/g)	0.50	0.47	0.41	0.40	0.39	0.34	0.52	0.41
<i>d</i> ₅₀ ^{a,b} (Å)	84	76	71	75	73	84	89	80
Macropore vol. ^c (μl/g)	9	24	25	49	40	54	10	10

^a BET method with N₂ ± 10 m²/g.

^b Average pore diameter.

^c Pores larger than 500 Å.

Table 3
XPS analysis on a macropore-free 3 wt.-% B-containing catalyst

Relative Al/B atomic ratio	Support	Catalyst
Crushed	94	106
Pellet surface	96	218

Base = 100; average for crushed samples, precision: $\pm 20\%$.

optimum fall in the claimed range of most patents where B is used as an additive [6].

2.2. Effect of boron during impregnation

In macropore-free B-catalysts metal distribution was uniform in the pellets except for a slight metal enrichment of the surface. However, the surface area of B-containing supports decreased more after impregnation than for B-free catalysts, probably due to pore plugging. An other positive effect of boron addition is the improvement of the Side Crushing Strength in macropore-free catalysts [1].

On both, 3.7% B-containing support (macropore-free) and on the derived 3 wt.-% Co–10 wt.-% Mo catalyst, the Al/B atomic ratio was measured on the surface of the pellets and on the crushed pellets by XPS analysis. The boron content on the pellet surface decreased after impregnation, Table 3. Occelli and Debies reported, for a B + zeolite-based catalyst prepared similarly, that the extrudates surface was richer in boron than the interior [4]. They assigned this effect to migration of B_2O_3 during calcination of the support, although no data are reported.

Nevertheless, McArthur, in a US patent [9] and Izumi et al. [7], reported that in alumina–boria catalysts, boron can be easily extracted with hot water. This is confirmed in this study. Boria is also easily dissolved in hot water, but the compounds $9 Al_2O_3-2 B_2O_3$ and $2 Al_2O_3-B_2O_3$ appear to be hydrothermally stable up to at least 1950 and 1035°C, respectively [9].

An other explanation to the results obtained by Occelli and Debies, that would account also for our observations, is that the surface was washed out during impregnation and that boron

was removed from the pellet surface [2]. The B-containing catalyst prepared by Occelli and Debies was macroporous (with 50% of the pore volume in pores bigger than 1000 Å) and it is well known that if the evaporation takes place in the mesopores which are constantly replenished by the solution contained in the macropores, in case of an impregnation without interactions, it may lead to a surface enrichment, as in Occelli and Debies' case [10]. This is especially the case when there is occluded macroporosity. However, in our case, in absence of macropores or with our very large macropores, the pellet surface was depleted. Boron migration during calcination, due to hydrothermal conditions, seems unlikely, as it would also appear during the support calcination.

Soxhlet extraction was carried out on supports before and after calcination. After 16 h of extraction, nearly all the boron has been removed from a 3.7% B support calcined at 600°C. The extraction is even easier for uncalcined supports, indicating that a strong bond with alumina has not been formed yet. By increasing the calcination temperature up to 900°C, the amount of boron retained after 2 h of extraction is increased, due to the formation of the aluminum borate phase $9 Al_2O_3-2 B_2O_3$. After extraction, the dried supports were analyzed by XRD and SEM. The XRD analysis have shown the formation of a boehmite phase, the amount of which increases with the extraction time, Fig. 4. SEM pictures taken on the extrudates after extraction show the formation of a 'chestnut' type structure [11,12]. This structure is preserved after calcination at 550°C, Fig. 5. A similar type of 'chestnut structure' was also observed after extraction of a B-free support for 16 h. Such a structure was only visible at the periphery of the extrudates. As large crystallites are thermodynamically more stable, they tend to form where space is available.

The formation of a boehmite phase by hydrothermal treatment of an alumina sample has already been reported [2,11–13] and, as in the present case, represented about 20 wt.-% of the

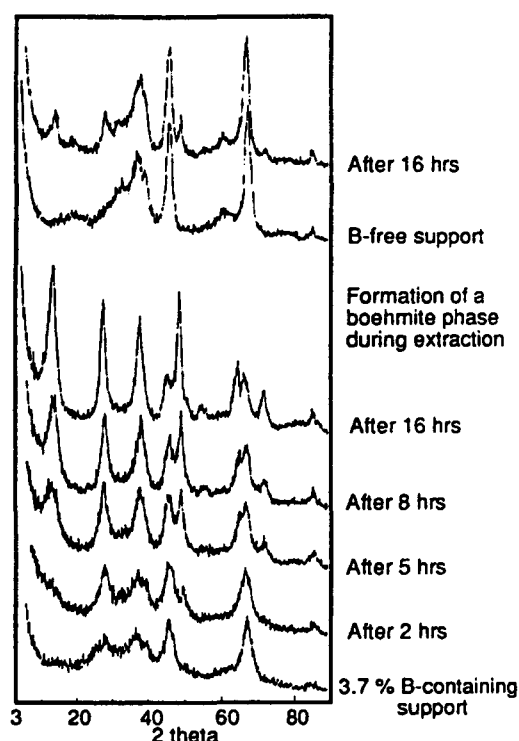


Fig. 4. XRD spectra of supports before and after soxlet extraction in hot water.

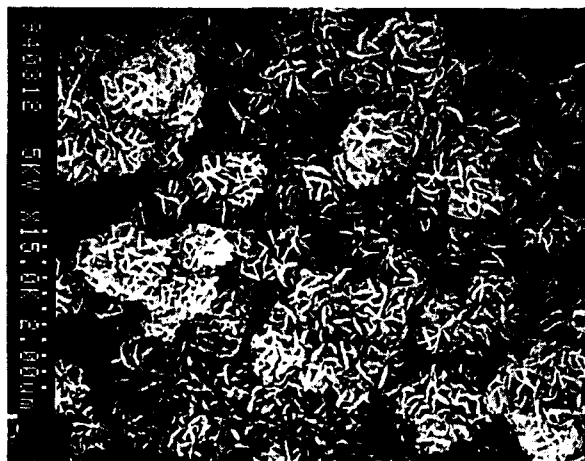


Fig. 5. SEM micrograph of a B-containing support after 8 h of extraction, calcined 1 h at 550°C.

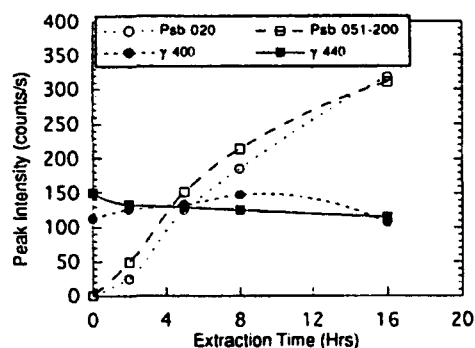


Fig. 6. XRD peak intensity after extracting pseudoboehmite (Psb) and gamma Alumina (hkl).

alumina [2,13]. In addition, the amount of boehmite phase formed from a 3.7 wt.-% B-containing support is much higher, about 70 wt.-%, than from a B-free support. As the XRD peak intensities of the γ - Al_2O_3 phase did not change with the extraction time (Fig. 6), it is believed that the boehmite phase was formed from the amorphous phase, the latter being probably a B-substituted pseudoboehmite-like phase. In B-free supports an amorphous phase is probably also present, which leads to the boehmite phase in smaller quantities.

After calcination at 550°C, for 1 h, in a muffle furnace, the surface area, pore volume and SCS were once again measured. The data reported in Table 4 indicate that the SCS remained high after extraction and is probably due to the chestnut structure. These data also indicate a deep reconstruction of the support: the surface area and the pore volume also remained high, however the average pore diameter, d_{50} , decreased and the pore size distribution became monomodal, see Ref. [1] for details on the support.

Table 4
Effect of the B extraction on supports after calcination

Extraction time (h)	B-content (wt.-%)	Boehmite content (wt.-%) ^a	SCS (kg) ± 0.5 kg	Surface area (m^2/g) ± 10 m^2/g	Pore volume (ml/g)	d_{50} ($\text{\AA}$)
0	3.7	0	4.9	291	0.60	82
2	1.66	10	3.9	322	0.55	53
8	0.47	50	5.1	307	0.56	59

^a Determined before calcination.

It was also observed that the amount of boron that can be extracted, in 2 h, from catalysts is slightly higher than for supports. This indicates that during the impregnation-drying-calcination steps, some boron was already removed from the alumina surface and made easier to extract.

3. Conclusion

Addition of 3 wt.-% B in alumina supported Co–Mo catalysts had little effect on HDS, however HDN and cracking activities were sharply improved.

The results presented here indicate that boron is likely to be extracted during the impregnation of a B-containing support, although it will remain in the pellets. A B-containing support impregnated with water only, did not form a boehmite phase detectable by XRD or SEM, however TG/DTA analysis indicated the presence of strongly adsorbed water.

The supports that can be made by B-extraction might prove interesting for the treatment of low boiling point cuts, or for exhaust gas treatment for example, due to their high surface area, pore volume and SCS for a low average pore diameter. Chestnut-like supports have already been proposed for deNO_x [11], as well as for HDM catalysts [11,12].

As reported here, the main drawback of B-containing catalysts is the weakness for water. The amount of water formed during hydrotreat-

ment is rather small, so life tests of these catalysts would be especially interesting.

References

- [1] J.-L. Dubois and S. Fujieda, *Proc. 6th Int. Symp. 'Scientific Bases for the Preparation of Heterogenous Catalysts'*, (1994).
- [2] J.-L. Dubois and S. Fujieda, *JPI Spring Meet.*, (1994) 62.
- [3] T. Hisamitsu and H. Ozaki, *Sekiyu Gakkaishi*, 29 (1986) 295.
- [4] M.L. Occelli and T.P. Debies, *J. Catal.*, 97 (1986) 357.
- [5] M.-C. Tsai, Y.-W. Chen, B.-C. Kang, J.-C. Wu and L.J. Leu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 1801; C. Li, Y.-W. Chen, S.-J. Yang and J.-C. Wu, *ibid*, 32 (1993) 1573; O. Togari, T. Ono and M. Nakamura, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 22 (1979) 336; T. Ono, O. Togari and M. Nakamura, *ibid*, 23 (1980) 110.
- [6] R.A. Plundo, US Patent 3617532; L.A. Pine, US Patents 954670 and 3993557; P. Dufresne and C. Marcilly, F. Patent 2561945.
- [7] Y. Izumi and T. Shiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 37 (1964) 1797.
- [8] T. Curtin, J.B. McMonagale and B.K. Hodnett, *Appl. Catal. A*, 93 (1992) 91; S. Sato, S. Hasebe, H. Sakurai, K. Urabe and U. Izumi, *Appl. Catal.*, 29 (1987) 107; K.P. Piel, L.G. Galya and G. Marcelin, *J. Catal.*, 115 (1989) 441.
- [9] D.P. McArthur, US Patent 4034061, 1977.
- [10] C. Marcilly and J.-P. Franck, *Rev. Inst. F. Pétrole*, 39(3) (1984) 337.
- [11] R. Poisson, J.P. Brunelle and P. Nortier, in A.B. Stiles (Editor), *Catalyst Supports and Supported Catalysts*, Butterworth, 1987, p. 11.
- [12] M. Absi-Halabi, A. Stanislaus and H. Al-Zaid, *Appl. Catal. A*, 101 (1993) 117; H. Toulhoat, Y. Jacquin and T. Dupin, US Patent 4499203; I. Tanoubi, P. Martinerie, P. Bourseau, G. Muratet and H. Toulhoat, *Rev. Inst. F. Pétrole*, 46(3) (1991) 389; H. Toulhoat, J.C. Plumail, G. Martino and Y. Jacquin, *Preprints ACS Meet., Div. Petrol. Chem.*, 3 (1985) 85.
- [13] K. Yamada, S. Hamano and K. Horinouchi, *Nippon Kagaku Kaishi*, 9 (1981) 1486; J.P. Franck, E. Freund and E. Quéméré, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 10 (1984) 629.

Chapitre 6 : Préparation de catalyseurs d’HDS à partir d’Hétéropolyanions

Pour ce dernier chapitre, plutôt que de reprendre les résultats qui sont déjà décrits dans les publications jointes, j’ai préféré essayer d’expliquer le cheminement qui nous a conduit à étudier la préparation de catalyseurs à partir d’HPA. J’ai commencé à m’intéresser à ce sujet lors de mon second séjour au Japon. En recherchant des sources de matière première possibles pour le Bore, j’avais constaté qu’il existait un acide borotungstique : $H_5BW_{12}O_{40}$, moins connu que ses homologues phosphomolybdiques $H_3PMo_{12}O_{40}$ et silicomolybdiques $H_4SiMo_{12}O_{40}$. Par la suite, je me suis intéressé à ces espèces et au rôle qu’elles pourraient jouer dans la préparation de catalyseurs.

1 INTRODUCTION

La nécessité de produire des carburants de plus en plus propres a poussé au développement de nouveaux catalyseurs. L’apparition du phosphore dans la formulation des catalyseurs d’Hydrotraitement a commencé avec le développement des catalyseurs NiMo utilisés pour l’hydrodezotation et l’hydrogénation. Plus récemment plusieurs catalyseurs CoMo commerciaux sont apparus avec des teneurs en Phosphore pouvant aller jusqu’à plusieurs % pds.

Les publications concernant l’effet du phosphore dans les catalyseurs d’hydrotraitement sont très nombreuses, voir Tableau 1. Un petit nombre d’entre elles concernent l’utilisation et/ou la formation d’hétéropolyanions contenant du phosphore dans la préparation de catalyseurs d’HDS.

Tableau 1 : Occurrence relative des brevets et publications concernant l’utilisation du phosphore dans les catalyseurs d’hydrotraitement, pour un total de 256 références identifiées.

(%)	Brevets	Publications
1990-1995	14	28
1985-1989	21	14
1980-1984	7	5
1975-1979	3	3
1970-1974	4	-
1965-1969	2	-
1960-1964	-	

Les hétéropolyanions peuvent être vus simplement comme des vecteurs du molybdène pour l’imprégnation. En utilisant des sels de Cobalt (ou de Nickel) d’hétéropolyanions bien identifiés, on peut espérer maintenir un contact intime entre le molybdène et le cobalt tout au long de la préparation, et de la sulfuration, par opposition aux méthodes classiques d’imprégnations consécutives. On peut ainsi s’attendre à une meilleure utilisation du cobalt, conduisant à une plus grande activité catalytique pour un même ratio Co/Mo.

Notre objectif a donc été de développer des méthodes de préparation permettant de maintenir dans la même entité le Co et le Mo nécessaires à la formation du site actif. De plus, une meilleure dispersion du molybdène et une réduction de l’interaction cobalt-support devrait conduire à un gain d’activité. Le champ des HPA étant extrêmement large, nous avons volontairement restreint celui de notre étude aux HPA à structure de Keggin.

2 BIBLIOGRAPHIE

2.1 Description des protocoles de préparation décrits dans les brevets d'Exxon¹.

Une série de Brevets d'Exxon^{2,3,4,5}, revendiquait l'utilisation d'hétéropolyacides pour la préparation de catalyseurs d'HDS. Un auteur de ces brevets apparaît aussi comme co-auteur d'une publication décrivant le catalyseur RT-601 d'Exxon⁶, qui est ensuite devenu plus connu comme le catalyseur KF756 d'AKZO-NOBEL⁷, et qui reste l'un des meilleurs du marché, Figure 1. La concordance des dates des derniers brevets et de la mise sur le marché du RT-601 nous fait penser, que ces brevets correspondent bien à ce catalyseur, Figure 2. Le

Tableau 2 ci-après résume les principales caractéristiques décrites dans ces brevets.

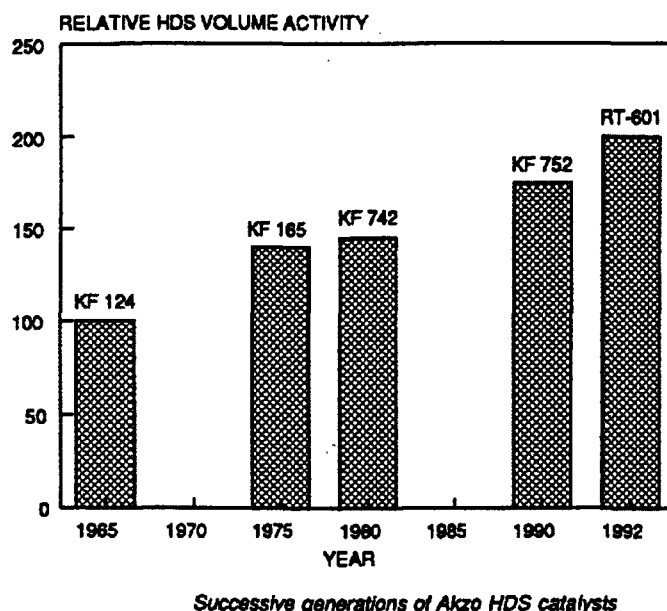


Figure 1 : Evolution de l'activité relative des catalyseurs d'Akzo-Nobel, figure extraite de la référence 6.

Selon les protocoles décrits dans les différents brevets d'Exxon, les catalyseurs sont préparés par imprégnations successives ou simultanées d'un HPA et d'un sel acide de cobalt (ou de Nickel). Il faut cependant que l'acidité du sel du métal du groupe VIII reste plus faible que celle de l'HPA.

¹ <http://www.exxon.com/exxoncorp/index2.html>

² C.L. Aldridge, K. L. Riley, Brevet US 5,164,534 (1992).

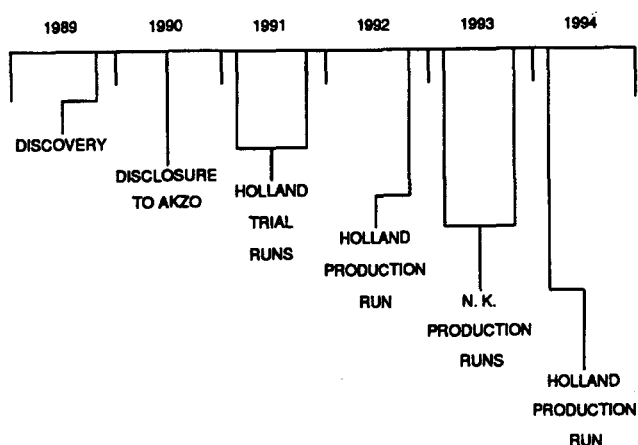
³ C.L. Aldridge, K. L. Riley, Brevet US 5,198,100 (1993).

⁴ C.L. Aldridge, K. L. Riley, Brevet US 5,336,654 (1994).

⁵ C.L. Aldridge, K. L. Riley, Brevet US 5,338,717 (1994).

⁶ K. L. Riley, G.H. Anderson, K.D. Chormyn, J.W.M. Sonnemans, Akzo Nobel Catalysts Symposium 1994, Hydroprocessing.

⁷ <http://www.akzonobel-catalysts.com/>



RT-601 development milestones

Figure 2 : Principales étapes du développement du catalyseur RT-601, devenu par la suite le KF756, figure extraite de la référence 6.

Dans un dernier Brevet, Exxon revendique la préparation de catalyseurs préparés par :

- imprégnation d'un HPA sur un support
- traitement avec une solution d'un agent réducteur
- séchage et finalement
- imprégnation avec une solution du métal du groupe VIII

ou par :

- imprégnation simultanée de l'HPA et du métal du groupe VIII
- séchage
- traitement avec une solution d'un agent réducteur, suivi d'un séchage

Différents agents réducteurs possibles sont donnés dans le brevet : SO_2 , H_2S , hydrazine, sucrose, dextrose, chlorure stanneux, zinc, fer et hydroquinone.

Tableau 2 : Résumé des brevets d'Exxon concernant la préparation de catalyseurs d'HDS à partir d'HPA. Texte extrait à partir du site internet de l'INPI : <http://www.inpi.fr>

Titre	No. Publication	Date de public.	Inventeur :	No. de priorité :	Abrégé
Supported hydrogenation and hydrotreating catalysts	US5164354	17/11/92	ALDRIDGE CLYDE L (US); RILEY KENNETH L (US)	US19900632722 19901224	A catalyst composition having superior hydrotreating activity which catalyst is comprised of salts and/or complexes of Group VIII metals with Group VI metal heteropolyacids on an inorganic oxide support material, wherein the concentration of Group VIII metal ranges from about 2 to 20 wt. %, and the concentration of Group VI metal ranges from 5 to 50 wt. %, which percents are on support and which catalyst composition is substantially free of free water.
Hydrotreating using novel hydrotreating catalyst	US5198100	30/03/93	ALDRIDGE CLYDE L (US); RILEY KENNETH L (US)	US19900632723 19901224	A hydrotreating process using a sulfided catalyst composition comprised of at least one Group VIII metal and at least one Group VI metal on an inorganic oxide support, which sulfided catalyst is derived from a catalyst precursor comprised of salts and/or complexes of a Group VIII metal(s) with a Group VI metal heteropolyacid on an inorganic oxide support material, wherein the concentration of Group VIII metal ranges from about 2 to 20 wt. %, and the concentration of Group VI metal ranges from 5 to 50 wt. %, which percents are on support and which catalyst composition is substantially free of free water.
Method for the preparation of supported hydrogenation and hydrotreating catalysts	US5336654	09/08/94	ALDRIDGE CLYDE L (US); RILEY KENNETH L (US)	US19930030751 19930311; US19900632723 19901224	A method for the preparation of catalysts for heteroatom removal, particularly sulfur, from petroleum and synthetic fuel feedstocks. The catalyst is comprised of at least one Group VIII metal, and at least one Group VI metal, on a refractory support. The present method for preparing said catalysts comprises impregnating the Group VIII metal onto the refractory support by use of a Group VIII metal salt of an acid, and impregnating the Group VI metal onto the support by way of a Group VI heteropolyacid, wherein the acid comprising the salt of the Group VIII metal is less acidic than the heteropolyacid. The catalysts are then subjected to a heat treatment which includes a first phase wherein the catalyst is dried of free water and a second phase wherein the catalyst is heated to a temperature up to about 300 DEG C. at a heating rate from about 0.15 DEG C./min to about 15 DEG C./min.
Method for the preparation of supported hydrogenation and hydrotreating catalysts	US5338717	16/08/94	ALDRIDGE CLYDE L (US); RILEY KENNETH L (US)	US19930141839 19931022; US19930030751 19930311; US19900632723 19901224	The present invention relates to the preparation of catalysts for heteroatom removal, particularly sulfur, from petroleum and synthetic fuel feedstocks. The catalyst is comprised of at least one Group VIII metal, and at least one Group VI metal, on a refractory support. The catalyst is prepared by: impregnating an inorganic oxide support material with a Group VI heteropolyacid; treating said impregnated support with an aqueous solution of a reducing agent which is capable of at least partially reducing the Group VI metal of the heteropolyacid; drying said treated support at a temperature from about 20 DEG C. to about 200 DEG C. at about atmospheric pressure; impregnating the treated support with a Group VIII metal salt of an acid having an acidity less than that of the Group VI heteropolyacid; drying said impregnated treated support at a temperature from about 20 DEG C. to about 200 DEG C. at about atmospheric pressure; and sulfiding said impregnated support, thereby forming the catalysts.

3 RECHERCHE DE SOLUTIONS POUR AMELIORER LES CATALYSEURS PREPARES A PARTIR D'HPA.

Les premières publications, concernant l'utilisation d'HPA, signalaient que l'utilisation de sels de nickel ou de cobalt de l'acide phosphomolybdique conduisait à des catalyseurs de faible performance car le rapport atomique Co(Ni)/Mo reste faible (1.5/12)⁸.

Notre objectif étant de préparer des catalyseurs à partir d'HPA, il était clair dès le départ qu'il fallait chercher à synthétiser des HPA ayant un rapport Co(Ni)/Mo le plus élevé possible et de préférence proche de ½ pour se rapprocher des formulations habituelles des catalyseurs d'HDS. Notre choix s'est porté sur des HPA à structure de Keggin, et plus particulièrement sur les acides H₃PMo₁₂O₄₀ et H₄SiMo₁₂O₄₀.

Pour atteindre cet objectif, nous avons défini deux stratégies :

1. Favoriser la réduction des HPA (acides silicomolybdique ou phosphomolybdique) afin d'augmenter le nombre d'acidités liées à l'HPA ; ces acidités pouvant ensuite être échangées par du Ni ou du Co⁹⁻¹⁰⁻¹¹⁻¹²⁻¹³⁻¹⁴⁻¹⁵⁻¹⁶
2. Synthétiser de nouveaux HPA, dans lesquels un atome de Mo est remplacé par un atome de Co ou Ni. Cette dernière méthode fera appel à des procédures de synthèse nouvelles, puisque l'on doit aussi éviter d'ajouter des éléments qui peuvent être des poisons des catalyseurs d'HDS.¹⁷

3.1 Préparation de catalyseurs à partir d'HPA réduits.

Afin de limiter le nombre d'étapes de préparation, nous avons volontairement choisi d'effectuer la réduction de l'HPA dans la solution d'imprégnation, en présence ou juste avant l'ajout du sel de Co(Ni). La préparation du catalyseur est alors faite en une seule étape.

Les agents réducteurs étudiés ont été :

- Le cobalt métallique, ce qui permet d'éviter la formation de sous produits indésirables ;
- L'hydrazine, qui en se dégradant conduit seulement à de l'azote ;

⁸ A.M. Maitra, N.W. Cant, D.L. Trimm, Appl. Catal., 48 (1989) 187

⁹ A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.-L. Dubois, Présentation orale au 1st Int. Symp., 6th Europ. Workshop, Hydrotreatment and Hydrocracking of oil Fractions, Ostende, 17-19/2/1997 et ; 'Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil fractions', Ed. G.F. Froment et al., Elsevier, (1997) page 181.

¹⁰ A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.-L. Dubois, Présentation Orale à EUROPACAT 3, Krakow, 31/8-6/9/1997, Vol 2, page 545.

¹¹ A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.-L. Dubois, Présentation Orale au GECAT 97, 17-20/6/1997, Colleville sur Mer

¹² A. Griboval, P. Blanchard, A. Savy, E. Payen, M. Fournier, J.-L. Dubois, présentation orale au JECAT 97, Tokyo, Proceedings, page 163 et ; Catalysis Today 45 (1998) 277-283.

¹³ A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.-L. Dubois, Chem. Lett., (1997), 1259

¹⁴ L. Le Bihan, A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. Grimblot, J.-L. Dubois, Présentation Orale au GECAT 98, Obernai.

¹⁵ Griboval, P. Blanchard, L. Gengembre, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard, J. Catal., 188 (1999) 102.

¹⁶ Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard, Phosphorus Research Bulletin, Vol. 10 (1999) 436.

¹⁷ Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard, Poster au 2nd Int. Symp Hydrotreatment and Hydrocracking of oil Fractions, Antwerpen, 15-17/11/1999 et ; 'Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil fractions', Ed. B. Delmont et al., Elsevier, (1999) page 361.

- Et l'acide thioglycolique, qui après réduction de l'HPA conduit à la formation d'acide dithiodiglycolique. Ce dernier est donc imprégné avec l'HPA réduit et le sel de métal du groupe VIII (souvent nous avons pris le carbonate).

Il est important de noter ici le caractère écologique de la réduction. En effet, dans les 3 cas, aucun sous produit indésirable n'est formé. Si c'est évident avec le cobalt métallique, avec l'hydrazine le sous produit est de l'azote, et avec l'ATG le sous produit est de l'acide dithiodiglycolique, qui est un produit connu comme agent de sulfuration. Dans ces deux derniers cas, et dans le but de garder des solutions d'imprégnation « propres », nous avons choisi d'utiliser le carbonate de cobalt comme source de Co. Le sous produit de la réaction d'échange étant alors le CO_2 qui est facilement éliminé.

Les acides silicomolybdique et phosphomolybdique peuvent être facilement réduits à 4 électrons, ce qui donne donc la possibilité d'avoir des ratios Co(Ni)/Mo compris entre 0 et 4/12. Ils peuvent être davantage réduits mais dans ce cas la stabilité des HPA est compromise. Ces HPA réduits présentent l'avantage d'être stables à des pH plus élevés que les composés non réduits correspondants. En effet, leur charge négative plus grande augmente leur basicité.

Les stratégies retenues sont proches de celles développées dans les brevets d'Exxon, mais diffèrent cependant par le choix des agents réducteurs d'une part, mais aussi par le fait que dans notre cas la réduction est effectuée dans la solution, et que l'imprégnation est effectuée en une seule étape.

Notre travail permet maintenant de mieux comprendre certaines descriptions des brevets d'Exxon. En effet, l'utilisation d'acide citrique ou de citrate de cobalt, permet de tamponner le milieu, et d'éviter une remontée du pH pendant l'imprégnation ce qui aurait pour effet de détruire l'HPA. Il en est de même pour l'utilisation d'un sel de Cobalt(Nickel) ayant une acidité plus faible que l'HPA imprégné. Les conditions de séchage particulières indiquées dans les brevets d'Exxon ont aussi pour but de sécher le solide sans dégrader l'HPA qui a été imprégné.

L'absence de contre-ions (NH_4^+ , NO_3^-) dans le milieu permet d'avoir une plus forte interaction entre l'ion Co^{2+} et l'HPA au sein de la solution. Cette interaction doit permettre de conserver une proximité entre les ions au cours de l'imprégnation, et donc une meilleure synergie.

3.2 Préparation d'HPA substitués¹⁷.

La méthode de préparation, avec des HPA réduits, a permis d'obtenir des ratios Co(Ni)/Mo de 3.5/12 dans le cas des phosphomolybriques et de 4/12 dans le cas des silicomolybdiques. Il est possible, bien sûr d'ajouter plus de Cobalt ou de Nickel que l'équivalent du nombre d'acidité de l'hétéropolyacide, mais nous voulions maintenir un contact intime entre le Molybdène et le Cobalt (nickel).

Par conséquent, nous avons cherché à développer de nouveaux HPA, plus riches en Cobalt (Nickel). Une série d'HPA du type $(\text{NH}_4)_{6-x}\text{H}_x\text{P}(\text{Si})\text{CoMo}_{11}\text{O}_{40}$ a été synthétisée. Avec cette nouvelle série il a été possible d'augmenter encore le ratio Co(Ni)/Mo en échangeant les ions ammonium par du Co(Ni).

La méthode de préparation développée, fait appel à un double échange, afin de remplacer les ions ammonium obtenus par la synthèse directe par des ions alkyl-ammonium eux-mêmes échangés par le promoteur Co ou Ni. Ce double échange permet alors d'augmenter à nouveau le rapport Co(Ni)/Mo et d'atteindre des valeurs de l'ordre de 4/11. L'hétéropolyanion est obtenu directement en solution après le double échange, et est alors imprégné dans le support.

4 PREPARATION DES CATALYSEURS.

L'objectif premier de ce travail a été de synthétiser des HPA adaptés, et de s'assurer qu'ils restaient bien sous cette forme pendant l'imprégnation. Une alumine classique a donc été sélectionnée, mais le choix du support n'a pas été optimisé. De même, la teneur en matière active (Co, Mo) n'a pas été optimisée. Il faut souligner ici que bien que ces paramètres n'aient pas été optimisés, les catalyseurs préparés au laboratoire se sont avérés au moins équivalents à certains des meilleurs catalyseurs commerciaux du moment.

Les méthodes de synthèse développées ici ont permis de préparer des catalyseurs fortement chargés en Cobalt (Co/Mo=0.36).

4.1 Evaluation des catalyseurs préparés à partir des HPA préparés dans cette étude.

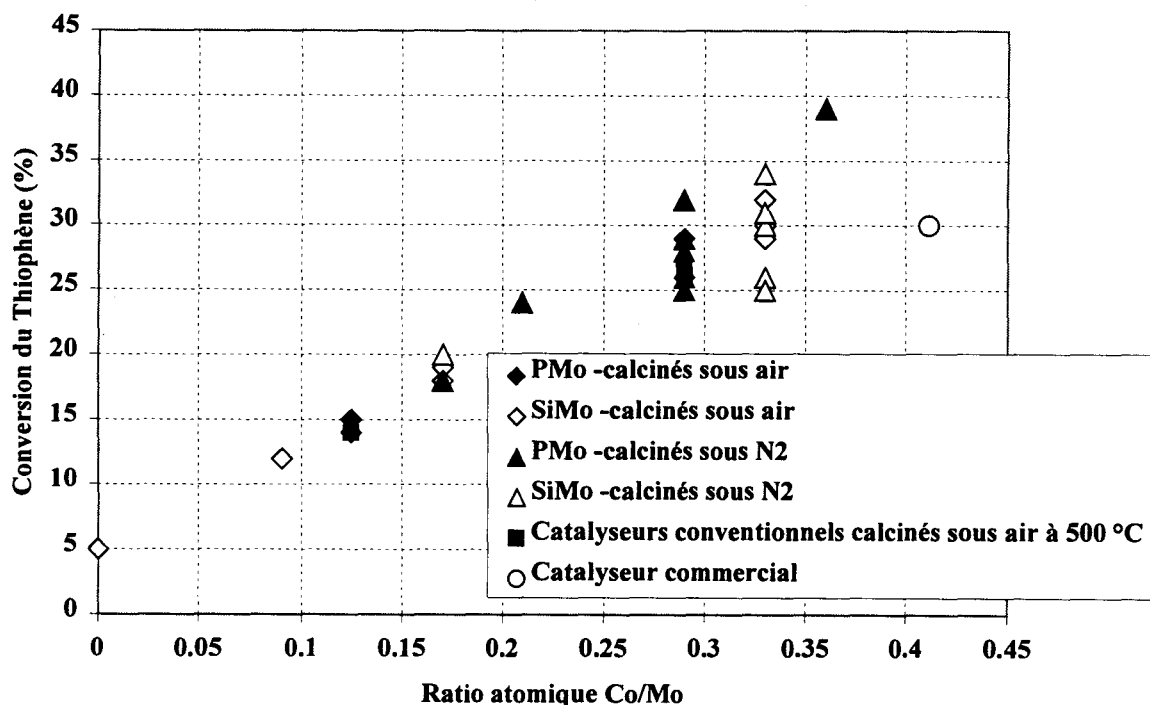


Figure 3 : Effet du ratio Co/Mo sur l'activité en HDS du thiophène – Préparations à 14 % pds de MoO₃, Catalyseurs calcinés sous air ou sous azote.

Remarque : certains catalyseurs présentés dans les tableaux en annexe ne sont pas repris dans cette figure, car ils correspondent à des conditions de préparation particulière.

Pour la mise au point des méthodes de préparation, les catalyseurs ont été testés en HDS du thiophène. Le but du test n'était pas ici de déterminer quels étaient les meilleurs catalyseurs, mais plus simplement de vérifier les tendances attendues : augmentation de

l'activité avec le rapport Co(Ni)/Mo, Figure 3, et de vérifier que les catalyseurs préparés pouvaient se sulfurer comme une préparation conventionnelle. Dans ce cadre, les catalyseurs expérimentaux ont été comparés au catalyseur HR306C de Procatalyse. Les tableaux regroupant l'ensemble des résultats sont repris en annexe.

Les meilleurs résultats présentés sur la Figure 3 sont obtenus avec une réduction au cobalt métallique. Certains catalyseurs préparés à base d'HPA aux ratios Co/Mo de 0.3 à 0.35 ont des performances un peu faibles, liées à l'agent réducteur et qui peuvent s'expliquer par une réduction incomplète. Tous les catalyseurs préparés exclusivement avec la méthode sont au cobalt métallique sont repris dans la Figure 4 ci-dessous.

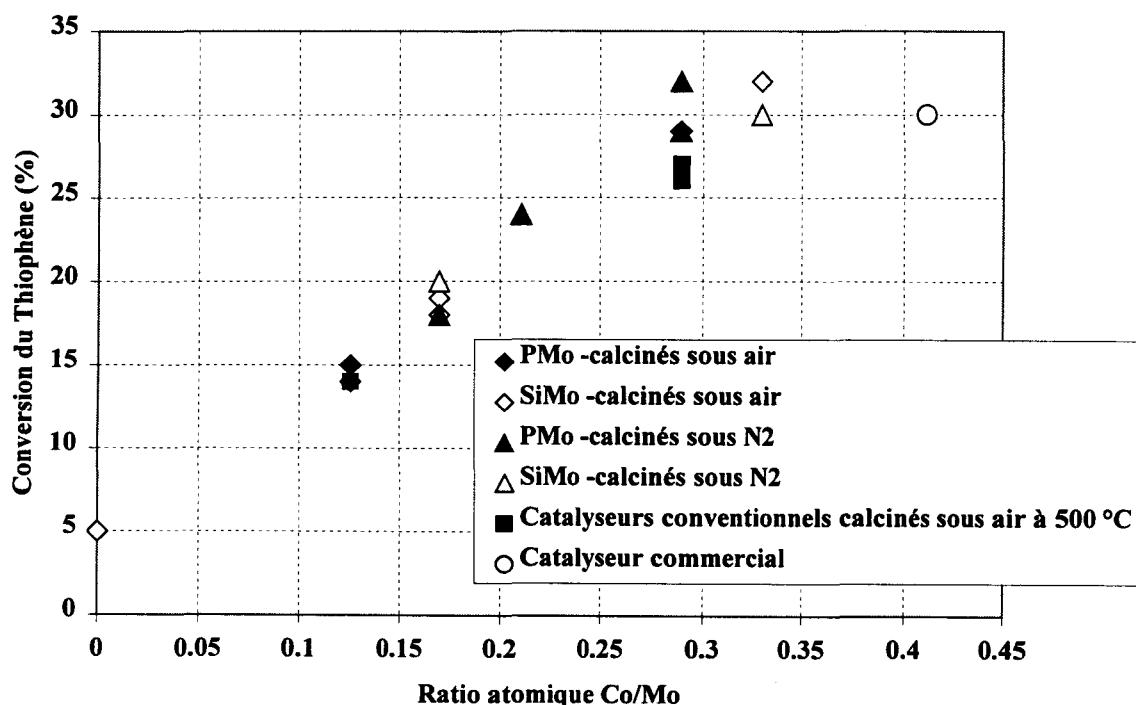


Figure 4 : Effet du ratio Co/Mo sur l'activité en HDS du thiophène - HPA préparés par réduction avec Co métal, à 14 % pds MoO₃.

Remarque : cette figure illustre pour une même méthode de préparation de l'HPA que le silicium et le phosphore jouent exactement le même rôle, car les données s'alignent parfaitement.

Les résultats exposés dans les tableaux ci-dessous et sur la Figure 3 et la Figure 4, nous permettent de tirer plusieurs conclusions :

- Les solides séchés sous air ou sous azote sont sensiblement moins bons que les solides calcinés ;
- Un gain d'activité a été observé pour une teneur en MoO₃ de 20 % pds, cependant la plupart des catalyseurs préparés dans cette étude l'ont été pour des teneurs de 14 % pds - l'activité par atome de Mo reste cependant la même aux deux teneurs suggérant un optimum à plus forte teneur en Molybdène.
- L'activité en HDS du thiophène augmente avec le ratio Co/Mo, le meilleur résultat étant obtenu pour l'HPA Co₃PCoMo₁₁O₄₀ ; une variation linéaire peut être observée avec les meilleurs résultats ;
- Le Phosphore et le Silicium ont ici exactement le même effet, les performances des catalyseurs obtenus se confondant pour un même ratio Co/Mo.

- Les catalyseurs préparés à partir d’HPA à structure de Keggin, décrits dans cette étude, ont des performances catalytiques supérieures aux catalyseurs conventionnels pour un même ratio Co/Mo,
- voire au catalyseur commercial pris ici en référence, et pour un ratio Co/Mo inférieur, indiquant une meilleure interaction Co-Mo dans le catalyseur final.

Les performances moins bonnes des autres HPA peuvent s’expliquer

- par une réduction incomplète (car les résultats dépendent du choix de l’agent réducteur),
- par un excès d’acide thioglycolique, la solution devenant alors très visqueuse, ce qui limite la diffusion de la solution dans les pores lors de l’imprégnation.

Pour obtenir des performances encore meilleures, tout en maintenant un contact intime entre le cobalt et le molybdène tout au long de la chaîne de préparation, comme dans cette étude, il faut envisager de préparer d’autres HPA avec des ratios Co/Mo encore plus élevés.

4.2 Performances en micro-test gazole

Les préparations optimisées ont aussi été testées sur le micro-test gazole décrit dans les chapitres précédents¹⁸. Les résultats obtenus ont montré que les catalyseurs préparés dans cette étude, bien que non optimisés, pouvaient se comparer au HR316C de Procatalyse.

Les catalyseurs testés ont été $\text{PCo}_4\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$ calciné sous azote et $\text{PCo}_{3.5}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$ préparé avec le cobalt métallique et calciné sous azote. Les deux catalyseurs testés sont donc ceux qui sont les plus riches en cobalt, et préparés selon les deux axes de recherche décrits plus haut. Les catalyseurs ont été comparés au catalyseur commercial HR316C de Procatalyse.

4.2.1 Test thiophène de confirmation

Avant de tester les catalyseurs en test gazole, le test thiophène a été réalisé pour vérifier la bonne préparation des échantillons.

Tableau 3 : Caractéristiques des catalyseurs préparés

Catalyseur	M oO ₃ (%) pds)	C oO (%pds)	Perte au feu (%) pds)	Den sité sèche (g/ml)	Test thiophène (%) conversion)
PCo ₄ Mo ₁₁ O ₄₀	1 6	3 .0	0.15	0.77	36
PCo _{3.5} Mo ₁₂ O ₄₀	1 7	2 .6	5	0.75	36
HR316C	1 8	4	5.2	0.85	33

¹⁸ Les conditions expérimentales suivantes ont été utilisées :
Séchage sous flux d’azote à 300 °C, pendant 3 heures. Mouillage à 70 °C avec la charge de sulfuration contenant 2 % pds de DMDS. Sulfuration avec un palier de 2 heures à 220 °C, puis un palier d’une nuit à 350 °C.
Conditions de test 35 Bars, VVH=2, H₂/HC=250 NI/l. Les tests ont été effectués à une seule VVH

A 16 % pds en MoO_3 , le catalyseur $\text{PCo}_4\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$ s'avère légèrement moins actif en HDS du thiophène qu'à 14 % pds (36 % de conversion au lieu de 39 %). Ceci est vraisemblablement dû à une moins bonne dispersion des éléments actifs sur le support. Néanmoins là encore, les catalyseurs préparés à partir des HPA présentent un gain d'activité par rapport au catalyseur commercial, et ceci pour une teneur en oxyde de molybdène inférieure et pour un rapport Co/Mo plus faible.

4.2.2 Tests sur charge réelle

A partir du soufre résiduel dans les produits issus du micro-pilote, on calcule les constantes de vitesse, et les énergies d'activation (incrémentes thermiques).

Tableau 4 : Résultats en test gazole

Catalyseur	S résiduel (% pds) à 330 °C	S résiduel (% pds) à 340 °C	k (à 330 °C)	k (à 340 °C)	Ea (kcal/mol)	RVA moyenne (%)
$\text{PCo}_4\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$	0.0985	0.0526	11.4	18.4	35	107
$\text{PCo}_{3.5}\text{Mo}_1\text{O}_{40}$	0.0926	0.0500	12.0	19.1	34	113
HR316C	0.1094	0.0575	10.5	17.2	36	100

Les catalyseurs préparés à partir des HPA s'avèrent légèrement plus actifs que le catalyseur commercial en HDS du gazole. Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux obtenus en HDS du thiophène.

5 CONCLUSIONS

L'étude réalisée sur les catalyseurs préparés par imprégnation des HPA a montré que ces solides sont plus actifs en HDS du thiophène que les catalyseurs préparés de façon conventionnelle, ceci pour un rapport Co/Mo inférieur. Ce gain d'activité, attribué à l'interaction directe des ions cobalt et de l'hétéropolyanion (absence d'ions étrangers compétitifs) sur le précurseur oxyde, est également observé en HDS du gazole.

Les résultats de cette étude nous permettent de repenser la question de l'effet du Phosphore dans les catalyseurs d'HDS. La teneur en phosphore dans nos catalyseurs, quand un acide phosphomolybdique est utilisé est de l'ordre de 0.2 % pds, soit bien moins que les teneurs observables dans les catalyseurs commerciaux. De plus, quand l'acide silicomolybdique est utilisé, d'aussi bons résultats, voire meilleurs, sont obtenus.

On peut donc attribuer au phosphore, comme au silicium, un rôle de complexant, permettant de maintenir en contact intime Cobalt et Molybdène dans la solution d'imprégnation. D'autre part, l'utilisation d'acide phospho(silico)molybdique permet d'éviter la présence de contre-ions, ce qui conduit à une meilleure interaction promoteur-anion et permet éviter de perdre du cobalt dans l'alumine. Si d'autres effets ont pu être attribués au Phosphore dans la littérature, c'est bien souvent parce que la méthode de préparation retenue conduisait à ces effets, avec et surtout sans Cobalt et Molybdène.

6 PERSPECTIVES

L'étude menée dans le cadre de cette thèse et dans le cadre des DEA qui l'ont accompagné, a montré que les structures de Keggin étudiées ne se formaient pas dans les conditions habituelles de préparation des solutions d'imprégnation. Par contre d'autres HPA peuvent se former dans ces conditions¹².

Avec les méthodes de préparation décrites ici, le rapport maximal Co(Ni)/Mo a été atteint. Cependant, rien n'empêche d'augmenter ce ratio artificiellement, en ajoutant plus de Co(Ni) dans la solution d'imprégnation à partir de carbonate.

D'autre part, la teneur en Mo des catalyseurs avait été fixée arbitrairement, et là encore, il est possible d'envisager une double imprégnation afin d'augmenter la teneur en Mo du catalyseur. Finalement, le support n'a pas été optimisé en fonction de la méthode de préparation : une alumine industrielle commune avait été sélectionnée. Une meilleure adéquation du support avec la phase active devrait encore permettre un gain d'activité.

On le voit, par ces remarques, le travail effectué dans le cadre de la thèse d'Anne Griboval, avait atteint la maturité nécessaire pour un développement industriel.

7 ANNEXE : EVALUATION EN HDS DU THIOPHENE DES PERFORMANCES DES CATALYSEURS PREPARES DANS CETTE ETUDE.

Tableau 5 :HPA non réduits

	Ratio atomique Co/Mo	Taux de conversion du thiophène (%)			
		Séché sous Air	Séché sous N ₂	Calciné sous Air	Calciné sous N ₂
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	0			5	
H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀	0			5	
Co _{1.5} PMo ₁₂ O ₄₀	0.125	11		15	
Co _{1.5} SiMo ₁₂ O ₄₀	0.125			14	
Co ₂ SiMo ₁₂ O ₄₀	0.17			19	

Catalyseurs préparés à partir des acides et/ou des sels de Cobalt.

Tableau 6 :HPA Réduits en fonction de l'agent réducteur

				Taux de conversion du thiophène (%)			
	Réduction de l'acide ou du sel	Degré de réduction (électrons)	Ratio atomique Co/Mo	Séché sous Air	Séché sous N ₂	Calciné sous Air	Calciné sous N ₂
Cobalt Métal							
PCo _{2,5} Mo ₁₂ O ₄₀	s	2	0.21		20		24
H ₃ PCo ₂ Mo ₁₂ O ₄₀	a	4	0.17		18		18
PCo _{3,5} Mo ₁₂ O ₄₀	s	4	0.29		18	29	32
PCo _{3,5} Mo ₁₂ O ₄₀	a	4	0.29				29
H ₄ SiCo ₂ Mo ₁₂ O ₄₀	a	4	0.17			18	20
SiCo ₄ Mo ₁₂ O ₄₀	s	4	0.33			32	30
Hydrazine							
PCo _{3,5} Mo ₁₂ O ₄₀	a	4	0.29				28
PCo _{3,5} Mo ₁₂ O ₄₀	s	4	0.29			26	25
SiCo ₄ Mo ₁₂ O ₄₀	a	4	0.33			30	34
SiCo ₄ Mo ₁₂ O ₄₀	s	4	0.33			29	31
Acide thioglycolique							
PCo _{3,5} Mo ₁₂ O ₄₀	a	4	0.29				26
PCo _{5,2} Mo ₁₂ O ₄₀	a	4*	0.43			30	32
PCo _{3,7} Mo ₁₂ O ₄₀	s	4*	0.31				25
PCo _{5,6} Mo ₁₂ O ₄₀	s	4*	0.46			27	29
SiCo ₄ Mo ₁₂ O ₄₀	a	4	0.33				26
SiCo ₆ Mo ₁₂ O ₄₀	a	4*	0.50			30	29
SiCo ₄ Mo ₁₂ O ₄₀	s	4	0.33				25
SiCo ₆ Mo ₁₂ O ₄₀	s	4*	0.50			28	31

* L'HPA est réduit à 4 électrons, mais on échange toutes les acidités y compris celles apportées par l'acide thioglycolique.
D'une manière générale, les catalyseurs simplement séchés sont sensiblement moins bons que les catalyseurs calcinés.

Tableau 7 : Influence teneur en Mo

Pour un même HPA $\text{PCo}_{3.5}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$ (réduction par Co métal sur le sel), $\text{Co/Mo}=0.29$

Teneur en MoO_3 (% pds)	Taux de conversion du thiophène (%)			
	Séché sous Air	Séché sous N_2	Calciné sous Air	Calciné sous N_2
14				32
20				37
30				30
20+10				32

En augmentant la teneur en MoO_3 , il est possible d'augmenter l'activité du catalyseur.

Tableau 8 :Catalyseurs de type $\text{XYMo}_{11}\text{O}_{40}$

	Ratio atomique Co/Mo	Taux de conversion du thiophène (%)			
		Séché sous Air	Séché sous N_2	Calciné sous Air	Calciné sous N_2
$(\text{NH}_4)_6\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}$	0.09			12	
$(\text{NH}_4)_6\text{SiCoMo}_{11}\text{O}_{40}$	0.09			12	
$\text{PCo}_4\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$	0.36	22	20	29	39
$\text{Ni}_3\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}$	0.36				33
$\text{Ni}_3\text{PNiMo}_{11}\text{O}_{40}$	0.36				39
$\text{Co}_3\text{PNiMo}_{11}\text{O}_{40}$	0.36				26

Tableau 9 :Catalyseurs classiques

Méthode de préparation	Température de calcination (°C)	Ratio atomique Co/Mo	Taux de conversion du thiophène (%)			
			Séché sous Air	Séché sous N_2	Calciné sous Air	Calciné sous N_2
Catalyseur commercial (14 % pds MoO_3)		0.41			30	
Méthode 1	500	0.125			14	
Méthode 1	400	0.29			24	
Méthode 1	500	0.29			26	
Méthode 2	500	0.125			14	
Méthode 2	400	0.29			25	
Méthode 2 avec du nitrate de cobalt	400	0.29			22	
Méthode 2	500	0.29			27	

Méthode 1 : Ajout d'acide phosphorique dans une solution d'heptamolybdate d'ammonium (HMA), suivi par une addition de nitrate de cobalt, à température ambiante.

Méthode 2 : dissolution dans l'eau d'un mélange constitué d'oxyde de molybdène, d'acide phosphorique et de carbonate de cobalt, sous reflux à 80 °C.

Seuls les catalyseurs calcinés à 500 °C, sont repris dans les figures 1 et 2.

Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds. Comparison with catalysts prepared by conventional Co–Mo–P coimpregnation

A. Griboval^a, P. Blanchard^a, E. Payen^{a,*}, M. Fournier^a, J.L. Dubois^b

^aLaboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, URA CNRS 402, Université des Sciences et Technologies de Lille, Bât. C3, 59655 Villeneuve d'Ascq, Cédex, France

^bCentre de Recherches ELF-Antar France, Solaize, France

Abstract

Hydrodesulfurization (HDS) catalysts prepared by the incipient wetness impregnation method with Co–Mo–P based solutions were characterized with various physical techniques and their efficiencies in HDS of thiophene were evaluated. Depending on the Co–Mo–P precursors used to prepare the impregnating solution, different heteropolyanions (HPAs) were characterized. In conventional solutions, $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ or $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ type entities were evidenced. Preparations with Keggin type HPAs were also studied ($PMo_{12}O_{40}^{3-}$) and an original method of preparation which allows the deposition of alumina on reduced Keggin type HPAs ($PMo_{12}O_{40}^{7-}$) is described. If the non-reduced HPAs (whatever their structure) are decomposed on alumina, the reduced ones could be partially preserved even after calcination, leading to the synthesis of more efficient catalysts. © 1998 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Hydrodesulphurization; Heteropolycompounds; Co–Mo–P catalysts

1. Introduction

Innovation in the development of Co–Mo–Al₂O₃ and Ni–Mo–Al₂O₃ catalysts has been driven by the need to produce clean fuels, based on the pressing requirement for environmental protection. Most of these commercial hydrodesulfurization (HDS) catalysts contain phosphorus as additive. They are obtained by sulfidation of an oxidic precursor which is prepared by impregnation of an alumina support with solutions containing the components to be deposited. A few number of procedures were reported in the literature for the preparation of Mo–P-based solutions.

The most commonly used is based on the dissolution of ammonium heptamolybdate (AHM) in the presence of phosphoric acid [1]. The presence of the diphosphopentamolybdate anion ($P_2Mo_5O_{23}^{6-}$) in these conventional impregnating solutions has been proposed [2]. The use of Keggin ($Co_{3/2}PMo_{12}O_{40}$ or $Ni_{3/2}PMo_{12}O_{40}$) [3] and Anderson salts ($H_6XY_6O_{24}^{x-}$ with $X=Co$ or Ni and $Y=Mo$ or W) [4,5] as starting material was also reported. Recently, we reported the synthesis of new reduced heteropolyanions having the Keggin type structure for the preparation of HDS catalysts [6]. The direct preparation by dissolution of the MoO₃ oxide in the presence of phosphoric acid was also reported in some patents [7]. Depending on the preparation method used, the nature of the species

*Corresponding author.

present in the impregnating solution should be different. It appears, therefore, very interesting to compare these different preparations. In the present paper, such comparisons were carried out through physical characterizations of the impregnating solutions as well as through the characterizations of the oxidic precursors at each step of their preparations, i.e. in their wet, dried and calcined states. These oxidic precursors were then sulfided and the activities of these catalysts were evaluated in HDS of thiophene. The efficiencies of the so-obtained catalysts were compared and discussed with reference to the nature of the oxomolybdate species present on the alumina surface of the oxidic precursor.

2. Experimental

All the products used in the preparations were certified pure reagent grade from Fluka and were used without further purification.

2.1. Preparation of the impregnating solutions

Impregnating solutions were prepared according to three different routes, i.e.:

1. Addition of phosphoric acid in an aqueous solution of ammonium heptamolybdate (AHM) followed by the addition of cobalt nitrate at room temperature.
2. Dissolution in water under reflux at 80°C of a mixture containing MoO_3 , H_3PO_4 and CoCO_3 .
3. Keggin-based solutions were prepared by dissolution in water with their corresponding cobalt salts, i.e. the unreduced $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ and the reduced $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ones as previously described [6].

The molybdenum concentration of the solutions (1.5 mol/l) corresponds to the one required for the preparation of catalysts containing a Mo loading of 14 wt% as MoO_3 . To allow us the comparison between the different methods of preparation, two Co concentrations were used in each case, corresponding to Co/Mo atomic ratios of 1.5/12 and 3.5/12. Due to the method of preparation, different P/Mo atomic ratios were used. For preparations 1 and 2 these ratios were both 2/5 which correspond to the optimum value for a catalyst prepared by the simultaneous impregnation

whereas this ratio is imposed by the stoichiometry of the starting material (i.e. 1/12) in preparation 3 method.

2.2. Preparation of the oxide precursor

The P–Co–Mo–based oxidic precursors were prepared by incipient wetness impregnation of extrudates of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (specific area of 250 m²/g and porous volume of 0.8 cm³/g) with the different impregnating solutions. The impregnated extrudates were dried at 383 K overnight and then calcined either in air or in nitrogen for 4 h at 673 K otherwise specified. The Mo, Co and P contents were determined by X-Ray fluorescence by the “Service Central d’Analyses du CNRS” (Vernaison, France). The following nomenclature will be used hereafter: the nomenclature of the solutions is Co_xYS , where x is the number of Co atoms for 12 Mo atoms, i.e. 3/2 or 7/2, Y is the method used, i.e. 1 (precursor=AHM), 2 (MoO_3) or 3 (Keggin). By extension the catalysts will be designed Co_xYC .

2.3. Physical characterizations

Laser Raman spectroscopy (LRS) was performed using a Raman microprobe (XY from Dilor), equipped with a photodiode array. The exciting light source was an Ar^+ laser emitting the 514.5 nm line with a power at the sample of 1 mW.

The ^{31}P NMR measurements of the impregnating solutions were carried out on a Bruker AC300 spectrometer. Chemical shifts are negative towards higher field and are referenced to external 85% H_3PO_4 as a standard. The solvent used is H_2O and all the solutions were prepared at 1.5 mol Mo per litre, i.e. the concentration of the impregnating solutions. The ^{31}P NMR measurements of the supported catalysts were carried out on a Bruker ASX100, operating at 40.53 MHz in MAS experiments. The pulse length and the relaxation time were, respectively, equal to 1.8 μs and 20 s.

Catalytic activities for thiophene HDS were measured at atmospheric pressure in a flow-type reactor packed with 0.2 g of catalyst. The solids were first sulfided at 673 K for 2 h under a flow (100 ml/min) of a $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10/90) mixture and then cooled down to 573 K. After purification by vacuum distillation, thiophene was introduced in the reactor at constant pres-

sure (50 Torr) in a flow of purified hydrogen (20 ml/min). The reaction products were analyzed by gas chromatography.

3. Results and discussion

3.1. Impregnating solutions

Molybdenum and phosphorus in aqueous solution may create, depending on the preparation conditions, many heteropolyanions (HPAs). The most known are the Keggin, Dawson and diphosphopentamolybdate ones, the structures of which are presented in Fig. 1.

It has been previously shown by ^{31}P NMR, that upon solubilization in water of the unreduced $\text{Co}_{3/2}\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ and the reduced $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, the Keggin structure is maintained. This is also confirmed by LRS. The Raman spectra of this solution (Fig. 2(e)) exhibit the features of the Keggin unit with reference to the literature data [8]. Moreover, ^{31}P NMR studies evidenced a stronger interaction of the Co ions with the HPA entities than the one observed with solutions prepared with molybdophosphoric acid and Co nitrate [6].

The ^{31}P NMR spectrum (not presented here) of the $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-AHM}$ -based solution (without cobalt) shows two lines at about 2 and 0.6 ppm which characterize, respectively, the protonated $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ and phosphate entities [10,9]. Such a formation has already been proposed by van Veen et al. [2] and by Kraus and Prins [10]. Although the final pH of these unbuffered solutions is about 3, no more condensed HPAs are present due to the very high P/Mo ratio. This result is

observed with Co containing solutions. Indeed, the Raman spectra of the $\text{Co}_x\text{1S}$ (Fig. 2(a) and (b)) present two main lines at 892 and 940 cm^{-1} which characterize $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ anion in agreement with literature data [8,11]. The line at 1046 cm^{-1} is due to the presence of nitrate anions in the solutions.

The ^{31}P NMR spectrum of the $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-MoO}_3$ -based solution (without cobalt) presents two main lines at -2.45 and 0.5 ppm which characterize, respectively, the heteropolymolybdate of Dawson structure $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ [9,11], and free phosphates as the atomic ratio P/Mo is higher than the corresponding stoichiometric one. A small line is observed at -0.9 ppm and is ascribed to the presence of a small amount of $\text{PMo}_9\text{O}_{34}^{3-}$ type entities [11]. Such a formation of a Dawson type structure is in agreement with the procedure of preparation of well-defined Dawson salts as defined in the literature [12]. A Raman study of the $\text{Co}_{3/2}\text{2S}$ solution confirms, with reference to literature data [8], the presence of Dawson entities (Fig. 2(d) – main line at 974 and 713 cm^{-1}). Nevertheless, upon increasing the Co content, if the Co is introduced as a carbonate salt, the Raman spectra also show two lines at 892 and 944 cm^{-1} characteristic of the presence of a $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ type entity. This shows that a partial decomposition of the Dawson structure occurs due to an increase of the pH upon introduction of cobalt carbonate in the solution (Fig. 2(e)).

So it clearly appears that each type of preparation reported here induces mainly the formation of only one type of HPA whereas van Veen et al. [11] showed that a mixture of HPA was obtained by acidification with HCl of an aqueous solution containing sodium molybdate and sodium phosphate.

3.2. Dried oxide solids

Fig. 3 shows the Raman spectra of some dried catalysts. A careful monitoring of the power of the laser beam is necessary in order to avoid a degradation as evidenced in Fig. 3(b) and (c).

As the Raman microprobe allows the analysis of selected particles, some heterogeneities were evidenced for the dried $\text{Co}_x\text{1C}$ solid. The Raman spectra of some particles exhibit well-defined lines at 946, 873, 370 and 219 cm^{-1} which characterize as a main component the ammonium diphosphopentamolybdate salt which should have precipitated (Fig. 3(b)) in the

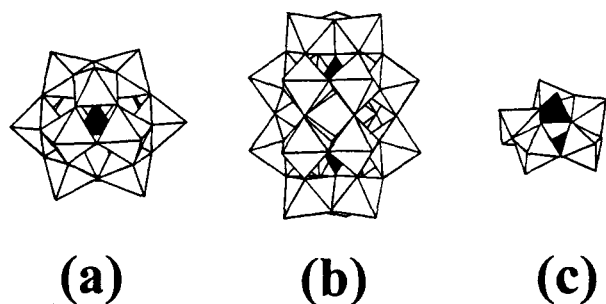


Fig. 1. Structure of: (a) $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, (b) $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$, and (c) $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ (clear octahedra and dashed tetrahedra represent, respectively, MoO_6 and PO_4 groups).

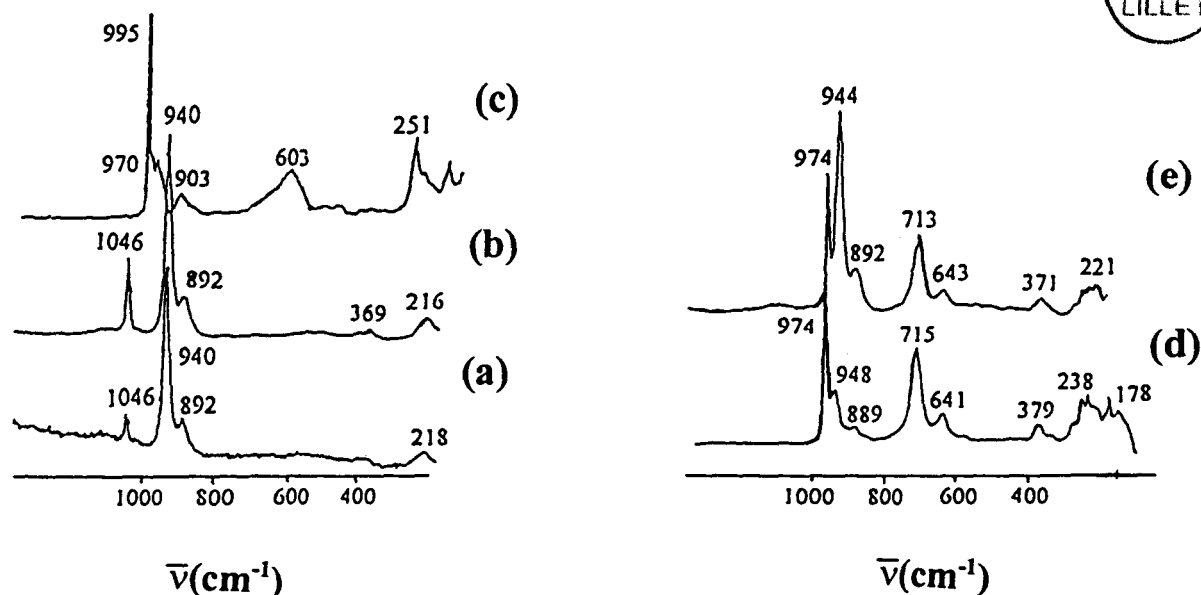


Fig. 2. Raman spectra of impregnating solutions: (a) $\text{Co}_{3/2}\text{1S}$, (b) $\text{Co}_{7/2}\text{1S}$, (c) $\text{Co}_{3/2}\text{3S}$, (d) $\text{Co}_{3/2}\text{2S}$, and (e) $\text{Co}_{7/2}\text{2S}$.

pore of the alumina. Most of the analyzed particles show a spectrum with an intense line at 880 cm^{-1} (Fig. 3(a)) but further investigations are necessary for a better identification of the species present which should correspond to a partial degradation of the $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ entity as the main line at 943 cm^{-1} characteristic of this HPA is still observed. Such a partial preservation is possible as the pH at the zero point charge (ZPC) of a Mo based solid [13] is inside the pH range of stability (i.e. 4–6) of this HPA. Moreover the temperature of drying is below the temperature of thermal decomposition of this HPA (determined by TGA analysis not reported here). The dried $\text{Co}_{3/2}\text{-2-C}$ presents also some heterogeneities. The classical reported oxomolybdate phase is evidenced (line at 950 cm^{-1} – Fig. 3(d)) on some particles. However, the Raman spectrum of other ones exhibits a sharp line at 974 cm^{-1} which could be assigned to the decomposition of the Dawson anion into a $\text{PMo}_9\text{O}_{34}^{9-}$ type species as the line at 715 cm^{-1} is not observed (Fig. 3(e) and (f)) [8]. Finally, the Raman spectrum of the dried $\text{Co}_{3/2}\text{-3C}$ shows only the features of the classical oxomolybdate phase (Fig. 3(g)). These results are not in agreement with other studies [2,10,14]. In particular Cheng and Luthra [14] studied the impregnation of $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ and $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ on alumina and considered that these two entities adsorb intact.

No Raman spectrum has been observed for the $\text{Co}_{7/2}\text{3C}$. After drying in air or in nitrogen, the ^{31}P NMR spectrum of the $\text{Co}_{7/2}\text{3C}$ sample (Fig. 4) exhibits a broad line at -8.2 ppm which corresponds to the one observed for the corresponding bulk reduced HPA. This indicates the preservation of the heteropolyanionic structure and that the Co ions remain in close contact with the Mo entities [6]. This observation is in agreement with the stability of reduced Keggin anions at high pH [15]. These results are in agreement with the different pH ranges of stability of these HPA. If non-reduced Keggin and Dawson anions are stable only in acidic medium, the reduced Keggin as well as the diphosphorepentamolybdate anions are stable at higher pH values. These results also show that the decomposition of these different HPA leads to the formation of different isopolymolybdate species some of them being not yet identified.

3.3. Calcined oxidic catalysts

Fig. 5 shows the Raman spectra of the calcined catalysts transferred in air. Whatever the solid neither bulk MoO_3 nor CoMoO_4 formation is evidenced with reference to the literature data [16]. A good dispersion is thus obtained which is confirmed by XPS measurements (not reported here). The Raman features of all

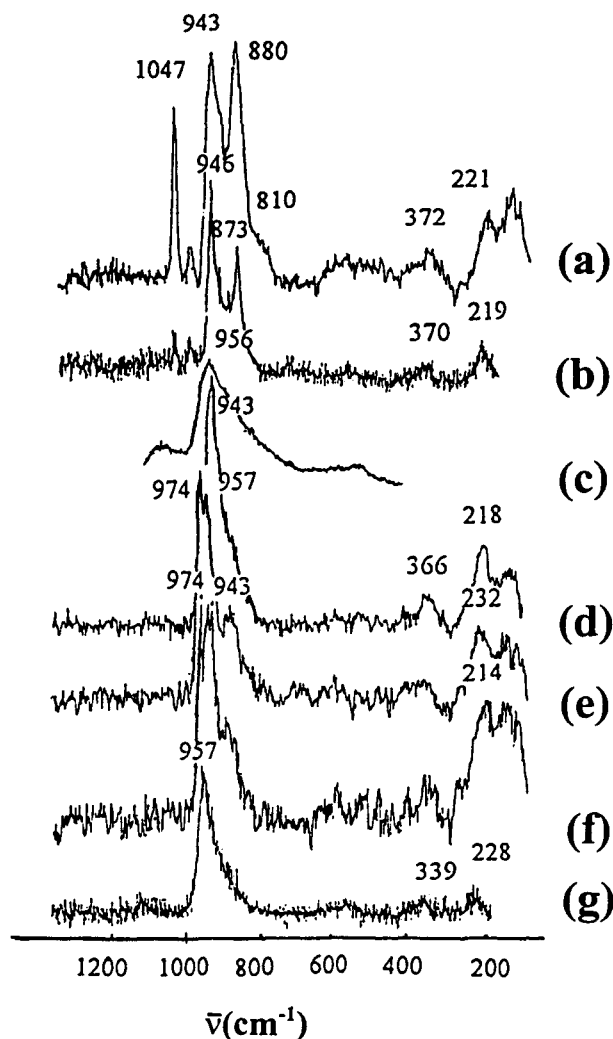


Fig. 3. Raman spectra of dried catalysts ($P_{\text{laser}}=1$ mW otherwise specified): (a, b) $\text{Co}_{7/2}\text{1C}$, (c) $\text{Co}_{7/2}\text{1C}$, $P_{\text{laser}}=10$ mW, (d–f) $\text{Co}_{3/2}\text{2C}$, and (g) $\text{Co}_{3/2}\text{3C}$.

the non-reduced samples characterize the surface polymolybdate phase with the main line at 952 cm^{-1} , the exact nature of which is not clearly established. Some authors [17,18] recently reported that it consists of 6-molybdoaluminate anions well-dispersed at the surface of the support, the formation of which is due to the solubilization of some surface aluminium atoms. So after calcination at 400°C , the non-reduced HPAs are not preserved.

As for the dried solid, no Raman spectrum is observed for the calcined $\text{Co}_{7/2}\text{-3C}$ sample (under air or nitrogen) and the ^{31}P NMR spectrum remains similar to the one of the bulk HPA salt (Fig. 4(e)). A

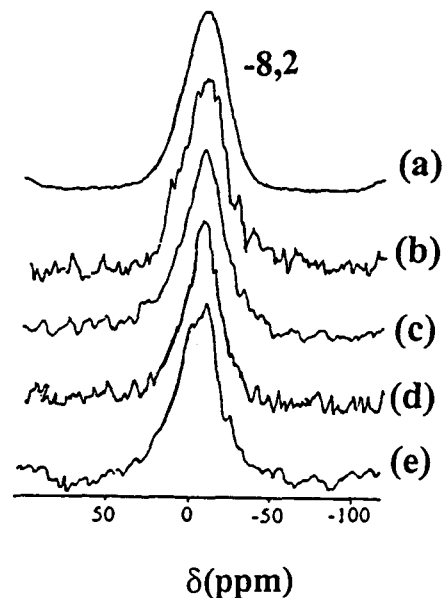


Fig. 4. ^{31}P MAS-NMR spectra of: (a) bulk $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, (b) $\text{Co}_{7/2}\text{3C}$ dried in air, (c) $\text{Co}_{7/2}\text{3C}$ dried and calcined in air, (d) $\text{Co}_{7/2}\text{3C}$ dried in N_2 , and (e) $\text{Co}_{7/2}\text{3C}$ dried and calcined in N_2 .

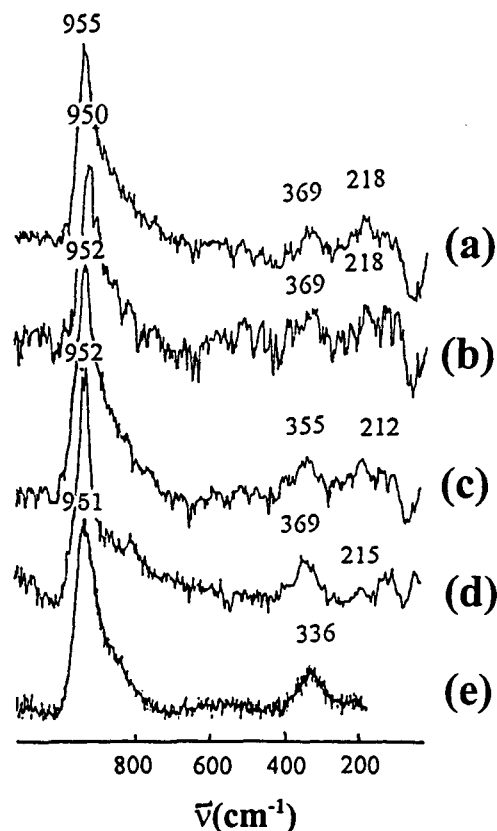


Fig. 5. Raman spectra of calcined catalysts: (a) $\text{Co}_{3/2}\text{1C}$, (b) $\text{Co}_{7/2}\text{1C}$, (c) $\text{Co}_{3/2}\text{2C}$, (d) $\text{Co}_{7/2}\text{2C}$, and (e) $\text{Co}_{3/2}\text{3C}$.

Table 1
Thiophene HDS activity of the catalysts for different calcination procedures of the oxidic precursors

Catalysts	Calcination procedure	Thiophene HDS (% conversion)
Co _{3/2} 1C	500°C/air	14
Co _{7/2} 1C	400°C/air	24
Co _{7/2} 1C	500°C/air	26
Co _{3/2} 2C	500°C/air	14
Co _{7/2} 2C	400°C/air	25
Co _{7/2} 2C	500°C/air	27
Co _{3/2} 3C	400°C/air	15
Co _{7/2} 3C	400°C/N ₂	32
Co _{7/2} 3C	500°C/N ₂	27
Co _{7/2} 3C	550°C/N ₂	25.5

recent study of classical hydrotreating catalysts reports a strong decrease of the intensity of the ³¹P NMR lines due to the paramagnetic effect of the Co in direct interaction with the phosphate groups [19]. So, in our samples, the observation of a NMR signal could be an evidence of the partial preservation of some Keggin units in interaction with Co ions, preventing a direct interaction of Co ions with the P atoms. Indeed, the temperature of degradation is higher than the temperature of calcination of the solids [20]. Further experiments are now under progress to check this hypothesis.

3.4. Activity

Table 1 shows the catalytic performances of the so-obtained solids expressed as a conversion percentage of thiophene. Whatever the method of preparation of the oxidic precursor, the activities of the low Co loading catalysts are similar. At higher Co loadings, the highest promoting effect is observed with the Co_{7/2}3C calcined at 400°C. This result could be correlated to the aforementioned preservation of the HPA in the pore and to the strong interaction between the promoter and the HPA as well as to the different nature of the surface oxomolybdate species present on the oxidic precursor. This should induce a decrease of the fraction of Co atoms involved in the formation of the well-known surface "CoAl₂O₄" species [21]. Thus more Co atoms would participate in the formation of the CoMoS active phase obtained by sulfidation, the existence of which was evidenced by XPS measure-

ments (not presented here). The decrease of the activity of this catalyst upon calcination at 500°C is in agreement with this hypothesis. Indeed upon calcination at 500°C, its activity decreases and becomes similar to those obtained for the Co_{7/2}1C and Co_{7/2}2C calcined at 500°C. This means that the reduced HPA is completely decomposed when the oxidic precursor is calcined at 500°C, a temperature higher than the temperature of decomposition of the bulk HPA.

4. Conclusion

A comparison between three methods of preparation of Co–Mo–P-based HDS catalysts has been undertaken through impregnation with solutions containing well-defined heteropolyanions, i.e. PMo₁₂O₄₀³⁻, P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻, P₂Mo₅O₂₃⁶⁻ and PMo₁₂O₄₀⁷⁻. The main findings of this work can be summarized as follows:

1. The nature of the supported oxomolybdate phase of the oxidic precursor prepared with non-reduced HPA is similar to the one obtained for solids prepared without phosphorus in the impregnating solution and could be described as consisting of well-dispersed 6-molybdoaluminate entities.
2. The structure of the reduced Keggin anion is preserved upon impregnation and a strong interaction of the promoter atoms with the HPA entities is evidenced. The nature of the oxomolybdate phase after calcination is different from those obtained by impregnation with non-reduced entities.
3. The catalysts prepared with reduced Keggin are the most active. This could be attributed to the stabilization of this Co-HPA structure which induces after sulfidation a better decoration of the MoS₂ platelets by the promoter atoms. Such a preparation could also affect the size of these crystallites. A study by high resolution electron microscopy is therefore underway to characterize their morphology.

References

- [1] C. Wivel, B.S. Clausen, R. Candia, S. Morup, H. Tøpsøe, J. Catal. 87 (1984) 497.
- [2] J.A.R. van Veen, P.A.J.M. Hendriks, R.R. Andrea, E.J.G.M. Romers, A.E. Wilson, J. Phys. Chem. 94 (1990) 5282.

- [3] A. Spozhakina, S. Damyanova, V. Sharkova, D. Shopov, T. Yrieva, *Proceedings of the Sixth International Symposium on Heterogeneous Catalysis*, part 1, Sofia, 1987, p. 503.
- [4] S. Damyanova, A. Spozhakina, D. Shopov, *Appl. Catal.* 48 (1989) 177.
- [5] A.M. Maitra, N.W. Cant, D.L. Trimm, *Appl. Catal.* 48 (1989) 187.
- [6] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 106 (1997) 181.
- [7] J.J. Heinerman, A.J. van-Hengstum, M. de-Wind, EP Patent 0469675 A1, 1992.
- [8] L. Lyhamn, L. Pettersson, *Chem. Script.* 12 (1977) 142.
- [9] L. Pettersson, I. Andersson, L-O. Öhman, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4726.
- [10] H. Kraus, R. Prins, *J. Catal.* 164 (1996) 251.
- [11] J.A.R. van Veen, O. Sudmeijer, C.A. Emeis, H. De Wit, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 1825.
- [12] M.T. Pope, in: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, 1983, and references therein.
- [13] D.S. Kim, K. Segawa, T. Soeya, I.E. Wachs, *J. Catal.* 136 (1992) 539.
- [14] W.-C. Cheng, N.P. Luthra, *J. Catal.* 109 (1988) 163.
- [15] R. Massart, G. Hervé, *Revue de Chimie Minérale* 5 (1968) 501.
- [16] E. Payen, J. Barbillat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Spect. Lett.* 11(12) (1978) 997.
- [17] X. Carrier, J.F. Lambert, M. Che, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 10137.
- [18] L. Le Bihan, P. Blanchard, M. Fournier, J. Grimblot, E. Payen, *J. Chem. Soc. Far. Trans.* in press.
- [19] H. Kraus, R. Prins, *J. Catal.* 170 (1997) 20.
- [20] P. Rabette, D. Olivier, in: P.C.H. Mitchell (Ed.), *First International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*, Climax Molybdenum Company, Reading, MA, 1973, p. 159.
- [21] H. Tøpsøe, B.S. Clausen, *Appl. Catal.* 25 (1986) 273.

Hydrotreatment Catalysts Prepared with Heteropolycompound: Characterisation of the Oxidic Precursors

A. Griboval,* P. Blanchard,* L. Gengembre,* E. Payen,* M. Fournier,*
J. L. Dubois,† and J. R. Bernard‡

*Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, URA CNRS 402, Université des Sciences et Technologies de Lille, Bât. C3, 59655 Villeneuve d'Ascq, Cédex, France; †Centre de Recherches ELF-ATOCHEM, Saint Avold, France; and ‡Centre de Recherches ELF-ANTAR, Solaize, France
E-mail: Edmond.Payen@univ-lille1.fr

Received March 11, 1999; revised June 22, 1999; accepted July 12, 1999

Molybdenum-based catalysts were prepared by impregnation of γ -alumina with heteropolycompound (HPC) solutions: two salts were used, a nonreduced compound ($\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) and a reduced one ($\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$). The dried and calcined solids were characterised with laser raman and diffuse reflectance spectroscopies. Extraction of the surface entities of the oxidic precursors was performed by washing them with various electrolytic solutions and the filtrates analysed by polarography. On the basis of these characterisations, a detailed description of the evolution of the entities during the preparation as well as the nature of the surface oxomolybdate species of the oxidic precursor have been deduced. It has been shown that the nonreduced HPCs were decomposed upon impregnation, whereas the reduced HPCs were preserved on the support after impregnation and drying. After calcination for 4 h at 673 K (in air for the nonreduced and in air or N_2 for the reduced compounds), the HPCs were decomposed. However, it appears that the nature of the surface oxomolybdenum phase of the calcined solids strongly depends on the nature of the starting material. This difference should explain the variation in the thiophene conversion. © 1999 Academic Press

1. INTRODUCTION

Innovation in the development of $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo-Al}_2\text{O}_3$ catalysts has been driven by the need to produce clean fuels, based on the pressing requirement for environmental protection. Most of the commercially available hydrodesulfurization (HDS) catalysts contain phosphorus as an additive. These catalysts are obtained by sulfidation of an oxidic precursor which is conventionally prepared by impregnation of a γ -alumina support with impregnating solutions containing the elements to be deposited. Ammonium heptamolybdate (AHM), cobalt or nickel nitrate, and phosphoric acid are used as the starting material for the preparation of these impregnating solutions.

Results about the effect of the support on the heteropolycompounds (HPCs) formation and changes during these

conventional preparations has been previously reported in the literature (1–6), whereas interesting HDS activities were previously obtained with alumina-supported HPC (5–7). These HPCs have the advantage of associating all the elements to be deposited in the same entity which can then be used for the preparation of the impregnating solution. Recently, we reported the preparation of new HPC salts having the Keggin-type structure and their use for the preparation of HDS catalysts (8, 9). We showed that due to the absence of counterions (NH_4^+ , NO_3^-), a strong interaction between the promoter atom and the HPC exists in the impregnating solution. It has also been shown that an increase of the thiophene conversion was obtained with solids prepared with reduced HPC. However, the exact nature of the supported oxomolybdate phase of these latter solids has never been clearly defined. The usual methods of characterisation have not allowed us to identify the species present on the support, particularly after calcination. The results obtained by ^{31}P MAS-NMR were complex and inconclusive because of the possible existence of NMR silent species (10, 11).

In the present work we have been interested in the genesis of the surface oxomolybdate phase obtained with these reduced HPCs. The solids were analysed by laser raman (LRS) and diffuse reflectance spectroscopies (DRS). Extractions of the species present on the support were performed by washing with electrolytic solution and the solutions were analysed by polarography.

2. EXPERIMENTAL

(a) Preparation

Impregnating aqueous solutions were prepared by dissolution of HPC cobalt salts, the preparation of which were described previously (8). Two salts were used, i.e., a nonreduced ($\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) and a reduced ($\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) one. The HPC concentrations of the solutions as well as



those of the solutions for the preparation of the reference solids were chosen to prepare solids containing 14 wt% Mo as MoO_3 . The Co/Mo (0.12 or 0.29) and the P/Mo (1/12) atomic ratio are imposed by the stoichiometry of the starting material. The oxidic precursors were prepared by incipient wetness impregnation of alumina extrudates with these solutions. The textural properties of the support, deduced from BET and BJH analysis, were $250 \text{ m}^2/\text{g}$ for the specific surface area, $0.68 \text{ cm}^3/\text{g}$ for the porous volume, and 12.1 nm for the mean pore diameter. The impregnated extrudates were dried at 383 K overnight and then calcined for 4 h at 673 K in air for the nonreduced compound and in air or nitrogen for the reduced compound. The following nomenclature will be used hereafter: for the solution stoichiometries, the term will be Cox , where x is the number of Co atoms for 12 Mo atoms, i.e., 3/2 or 7/2. By extension, the dried and calcined solids will be respectively denoted CoxDy and CoxCy , where y is the nature of the gas used for the treatment (i.e., $a = \text{air}$ or $n = \text{N}_2$).

For comparison purposes two reference catalysts with a Co/Mo atomic ratio of 3/2 or 7/2 and the same P/Mo ratio (1/12) as the HPC-based solids were prepared by impregnation of the same alumina with the solution obtained by the addition of phosphoric acid in an aqueous solution of ammonium heptamolybdate followed by the addition of cobalt nitrate. The impregnated extrudates were dried at 383 K overnight and then calcined for 4 h at 673 K in air. The notation used for these reference catalysts is $\text{CoxCy}(\text{AHM})$.

To study the influence of the presence of nitrate ions on the thiophene conversion, an oxidic precursor was prepared by impregnation of the same alumina with an impregnating solution obtained by the addition of cobalt nitrate in a reduced $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ solution, the preparation of which is described in Ref. (12). For comparison purposes an oxidic precursor was prepared by impregnation of alumina with the $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ solution. The impregnated extrudates were dried at 383 K overnight and then calcined for 4 h at 673 K in nitrogen. These solids are respectively designated hereafter as $\text{Co7/2Cn}(\text{H7})$ and H7Cn .

The Mo, Co, and P loadings were determined by X-ray fluorescence by the Service Central d'Analyses du C.N.R.S. (Vernaison, France).

(b) Physical Characterisations

The Raman spectra, with a resolution of 2 cm^{-1} , were recorded using a Raman microprobe (XY from Dilor), equipped with a photodiode array. The exciting light source was an Ar^+ laser emitting the 514.5-nm line with a power of less than 10 mW at the sample.

UV-visible diffuse reflectance spectra (DRS) of the finely grounded powders were recorded in the 200- to 1600-nm range on a Perkin-Elmer Lambda 19 spectrometer with a diffuse reflectance accessory. Samples were scanned against a barium sulphate background.

For the extraction the solids were placed in the electrolytic solution under stirring for 30 min. After filtration the solutions were studied by polarography. Two aqueous electrolytic solutions were used, i.e., $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(1 \text{ M})/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}(1 \text{ M})/\text{NaCl}(1 \text{ M})$ and $\text{HClO}_4(1 \text{ M})/\text{CH}_3\text{CN}(1 \text{ M})$. The polarographic measurements were performed on a Tacussel (Pol 150) electrochemical analyser monitored by a Tracemaster 5 programmer. A conventional single-compartment cell with a standard three-electrode configuration was used. Pt was used as an auxiliary electrode, while Ag/AgCl was used as a reference electrode. The working electrode was a glassy carbon disk and the rate of stirring of this electrode was equal to 2700 rpm. Deoxygenating of the solutions was carried out using N_2 as the inert gas. The concentration of the solutions in molybdenum atoms was equal to $12 \times 10^{-3} \text{ M}$.

The X-ray photoelectron spectra (XPS) were recorded with a VG ESCALAB 220XL spectrometer equipped with a monochromatised Al source ($\text{Al K}\alpha = 1486.6 \text{ eV}$). Charge compensation with an electron flood gun was needed. The analyser was operated in a constant pass energy mode ($E_{\text{pass}} = 30 \text{ eV}$) using the electromagnetic mode for the lens. The resolution measured on the $\text{Ag } 3d_{5/2}$ peak was 0.75 eV. Energy correction was performed by using the C 1s peak at 285 eV as a reference. The integrated intensity ratio of typical core levels ($I(\text{Mo } 3d_{3/2-5/2})/I(\text{Al } 2p)$) provides information on the surface repartition by comparison with the theoretical ratio calculated with the Kerkhof and Moulijn equation (13).

The high-resolution electron microscopy studies (HREM) were performed on a Philips EM 300 microscope. The sample was dispersed in heptane using an ultrasonic device and then deposited on carbon films supported on copper grids.

The oxidic precursor was also studied by analytical electron probe microanalysis (EPMA) using a LEICA Cambridge S360 scanning electron microscope equipped with a Tracor northern EDAX.

Catalytic activities for thiophene HDS were measured at atmospheric pressure in a flow-type reactor packed with 0.2 g of catalyst. The solids were first sulfided at 673 K for 2 h under a flow (100 ml/min) of a $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10/90) mixture and then cooled down to 573 K. After purification by vacuum distillation, thiophene was introduced in the reactor at constant pressure (50 Torr) in a flow of purified hydrogen (20 ml/min). The reaction products were analysed by gas chromatography.

3. RESULTS

It has been shown previously that whether or not the salt is reduced, the structure of the HPC is preserved upon dissolution (8). It is well known that these Keggin structures possess several isomers (14). For the nonreduced

compound the isomer form which is stable in solution is the α form, referred to here as 0α . Upon four-electron reduction the α form isomerises to give the β form. The two- or four-electron-reduced compound will be hereafter referred to as II or IV, respectively, followed by the nature of the isomer form, i.e., $II\beta$, $II\alpha$, $IV\alpha$, or $IV\beta$.

3.1. Study of Catalysts Prepared with Nonreduced HPC

(a) *Dried solid.* Figure 1b shows the Raman spectrum of the Co3/2Da solid. A careful monitoring of the power of the laser beam was used to avoid any degradation of the surface compound. The Raman features of the starting material (Fig. 1a) are no longer observed and the Raman spectrum exhibits a broad line at 952 cm^{-1} which characterises a polymolybdate phase on an alumina surface (15, 16). Thus, a decomposition of the HPC occurred during the impregnation. This has been ascribed to a buffer effect of the support (17, 18) and is in agreement with the pH range of stability

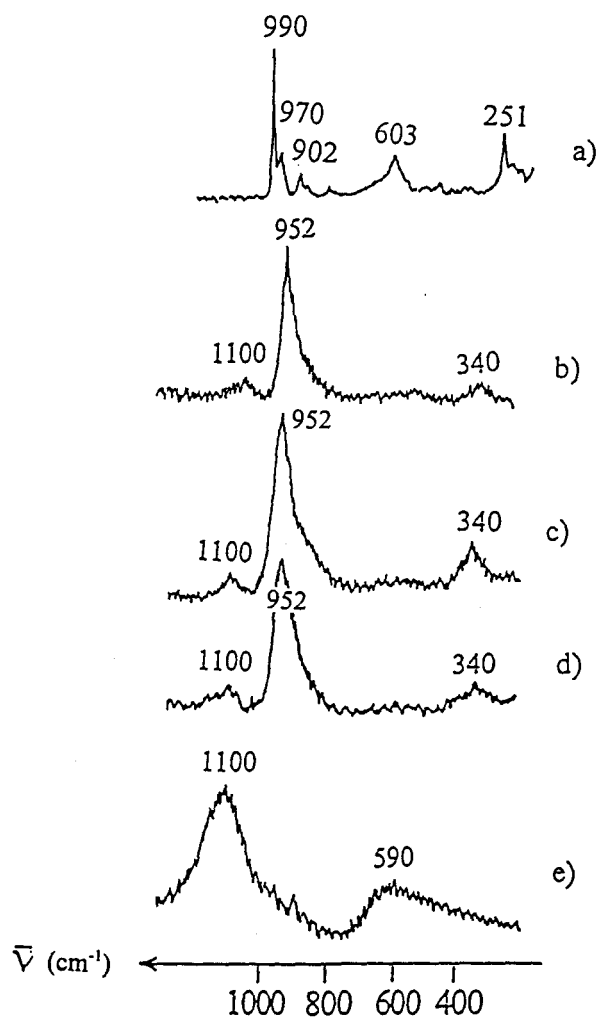


FIG. 1. Raman spectra of (a) $\text{Co}_3/2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, (b) $\text{Co}_3/2\text{Da}$, (c) $\text{Co}_3/2\text{Ca}$, (d) $\text{Co}_7/2\text{Ca}$, and (e) $\text{AlPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (checked by XRD).

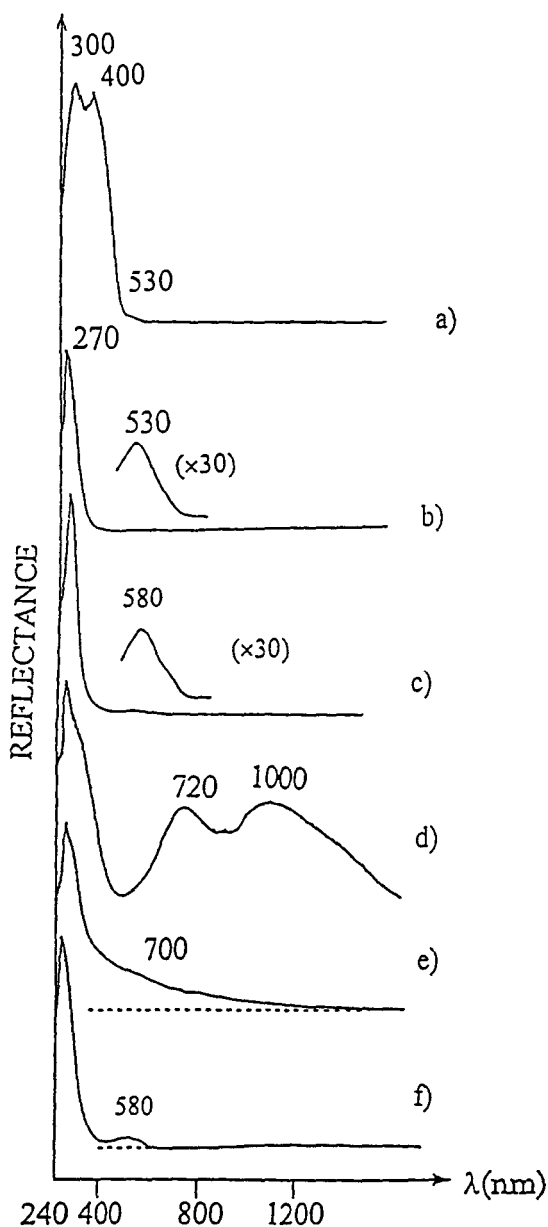


FIG. 2. DRS spectra of (a) $\text{Co}_3/2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, (b) $\text{Co}_3/2\text{Da}$, (c) $\text{Co}_3/2\text{Ca}$, (d) $\text{Co}_7/2\text{Dn}$, (e) $\text{Co}_7/2\text{Cn}$, and (f) $\text{Co}_7/2\text{Ca}$.

of nonreduced Keggin anions which is lower than the pH at the zero point charge (ZPC) of alumina (≈ 8). A broad line at 1100 cm^{-1} is also observed and could be assigned by comparison with the spectrum of the $\text{AlPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 1e) to phosphate entities in interaction with alumina, confirming the degradation of the HPC. The low intensity of the line is due to the very low P loading (0.1 wt %).

Figure 2b shows the DRS spectrum of the $\text{Co}_3/2\text{Da}$ solid that confirms the decomposition. Indeed, the features of the starting phosphomolybdic anion are no longer observed and the spectrum exhibits a main band at 270 nm, characteristic of a polymolybdate structure on alumina (19, 20). A broad band at 530 nm is also present which characterises the

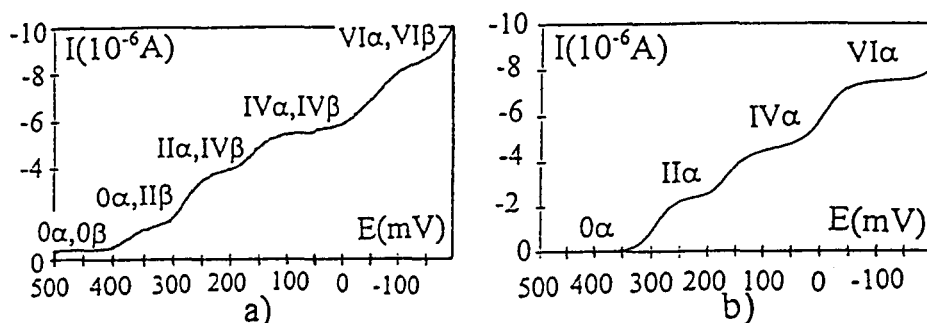


FIG. 3. Polarograms in a $\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ medium of (a) a washing solution of a $\text{Co}_3/2\text{Da}$ solid and (b) a $\text{Co}_3/2$ impregnating solution ($[\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] = 10^{-3} \text{ M}$).

presence of a cobalt aquocomplex (21, 22), i.e., $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ in agreement with the pink colour of the sample.

Extraction of the species present on the support was performed with a mixed aqueous solution of $\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ in which the formation of the nonreduced HPC from polymolybdate entities did not occur (23). Figure 3a shows the polarogram of the solution obtained after the washing of 10 g of the $\text{Co}_3/2\text{Da}$ solid with 20 ml of electrolytic solution. For comparison purposes the polarogram of the HPC impregnating solution is reported on the same figure (Fig. 3b). By comparing the wave height of the traces and taking into account the elementary analysis of the washed extrudates showing that about 15 wt% of the initial loading remains on the support after the extraction, one can deduce that 97% of the HPC is decomposed into isopolymolybdate entities upon impregnation on the support. On the basis of the half-wave potential, it can be deduced that the polarogram of the washing solution that is representative of only 3 wt% of the nondegraded Keggin unit characterises a mixture of the two 0α and 0β isomer forms of the nonreduced $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ (12, 24) in almost equal proportions. This implies that a partial degradation into the lacunary $\text{PMo}_9\text{O}_{34}^{9-}$ entity occurred during the impregnation, from which the $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ anion (0β and 0α) could be restored in the electrolytic solution according to the literature data (23, 25, 12).

(b) *Calcined solid.* As for the dried solid, the calcined catalyst was washed with the same electrolytic solution [$\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$] and the filtrate was analysed by polarography. No polarogram was observed that indicates a total decomposition of the HPC upon calcination.

Figures 1c and 2c show respectively the Raman and the DRS spectra of the $\text{Co}_3/2\text{Ca}$ solid. The features of the aforementioned polymolybdate phase (main Raman line at 952 cm^{-1} and DRS band at 270 nm) observed on the spectra of the dried solid are still observed on the spectrum of the calcined solid. However, upon calcination a broad band at about 580 nm appears in the DRS spectrum which can be assigned to the presence of cobalt atoms in the tetrahedral sites of the alumina by reference to literature data (26–28). These LRS and DRS features are similar to those observed

for catalysts conventionally prepared with AHM and cobalt nitrate as starting materials (28). Indeed, the $\text{Co}_3/2\text{Da}$ sample is blue as the conventional oxidic precursor.

3.2. Study of Catalysts Prepared with Reduced HPC

(a) *Dried solid.* The DRS spectrum of the dried $\text{Co}_7/2\text{Dn}$ solid shown in Fig. 2d exhibits a broad band at 720 nm which is characteristic of the four-electron-reduced β form of the HPC (14). A broad band is also observed at about 1000 nm that characterises the charge transfer Mo^{V} to Mo^{VI} due to the mobility of the electrons in the reduced polyanion (intervalence band). This shows that the reduced HPC is at least partly preserved on the dried catalyst. Indeed, the dark blue colour of the starting salt is maintained after impregnation and drying. However, the band at 270 nm , characteristic of a polymolybdate structure on alumina, indicates that a partial degradation of the reduced HPC occurred upon impregnation on the alumina.

The $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}/\text{NaCl}$ electrolytic solution in which the formation of the reduced HPC from polymolybdate entities cannot occur (23) was used for the extraction of the $\text{Co}_7/2\text{Dn}$ solid. Figure 4 shows the polarogram of this filtrate (trace b) and of the impregnating solution (trace a). The two polarograms are quite similar and are characteristic of the β form of the four-electron-reduced HPC (12). This is consistent with the preservation of the starting reduced

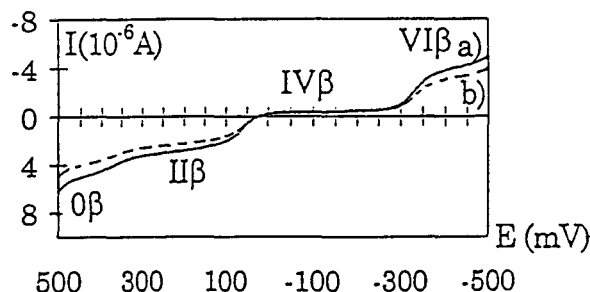


FIG. 4. Polarograms in a $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}/\text{NaCl}$ medium of (a) a reference solution, $\text{Co}_7/2$ ($[\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] = 10^{-3} \text{ M}$), and (b) a washing solution of $\text{Co}_7/2\text{Dn}$.

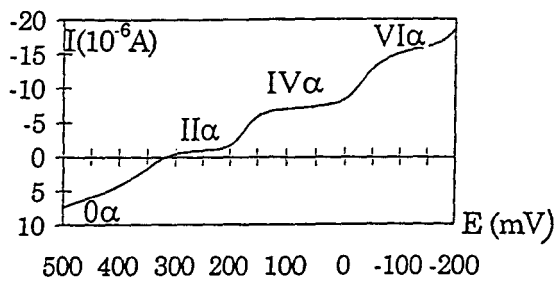


FIG. 5. Polarogram in a $\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ medium of the washing solution of Co7/2Cn .

Keggin unit. The polarogram (Fig. 4b) was obtained from 0.25 g of dried solid in 20 ml of electrolytic solution. By comparison of the wave height of the traces a and b, it can be deduced that 85 wt% of the four-electron-reduced HPC was preserved on the support after impregnation and drying and was released after washing. Quantitative analysis shows that the HPC was mainly preserved after impregnation on alumina and drying in N_2 . This result is consistent with the stability of the four-electron-reduced compound at high pH up to 7–8 (14). However, elemental analysis shows that about 15 wt% remained on the support after the washing. This could correspond to a partial transformation into isopolymolybdate entities as shown by the DRS spectrum (band at 270 nm) of the dried solid (Fig. 2d).

(b) *Calcined solids: Co7/2Ca and Co7/2Cn .* The same $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}/\text{NaCl}]$ electrolytic solution was used for the extraction after calcination. Whether air or N_2 was used as the calcination gas, no polarogram was observed. This result indicates a transformation of the reduced HPC upon calcination at 673 K, but the exact nature of the decomposition products is still not known. The extraction experiments were also performed with an $\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ aqueous solution, an electrolytic medium from which the

Keggin unit can only be recovered if reduced polymolybdate entities are present (23). The polarographic study of the filtrate shows the presence of a two-electron-reduced heteropolyanion (α form), referred to here as $\text{II}\alpha$, when the solid was calcined under nitrogen but no polarogram is observed when the solid was calcined in air (Fig. 5). The presence of these $\text{II}\alpha$ entities observed in the Co7/2Cn washing solution can be interpreted as evidence of the existence of reduced and nonreduced polymolybdate species, whilst a total re-oxidation occurred upon calcination in air.

This re-oxidation is confirmed by LRS as well as by DRS. Indeed, the Raman spectra of the solid calcined in air or N_2 exhibit the same main features characteristic of the supported polymolybdate phase (Fig. 1d). The DRS features of the four-electron-reduced β form of the HPC are no longer observed on the spectra of the calcined solids shown in Figs. 2e and 2f that exhibit a band at 270 nm, characteristic of a polymolybdate phase. After calcination in the air the DRS spectrum (Fig. 2f) exhibits also the broad band at 580 nm, characteristic of the cobalt atoms in the tetrahedral sites of the alumina (29). Only a large shoulder on the main peak is observed on the DRS spectrum of the Co7/2Cn in that spectral range. Whatever the nature of the gas, a decomposition of the HPC is observed that induces a more or less pronounced migration of the cobalt atoms in the tetrahedral sites of the alumina in agreement with the colour of the samples that is grey and blue for respectively Co7/2Cn and Co7/2Ca .

3.3. Dispersion of the Active Phase

The dispersion of the elements inside the extrudates was evaluated by EPMA. A typical X-ray micrograph is shown in Fig. 6. Regardless of whether the calcined catalysts were prepared with nonreduced or reduced HPA, the results are in general agreement and show that the elements Co, Mo, and P are well dispersed inside the extrudates after

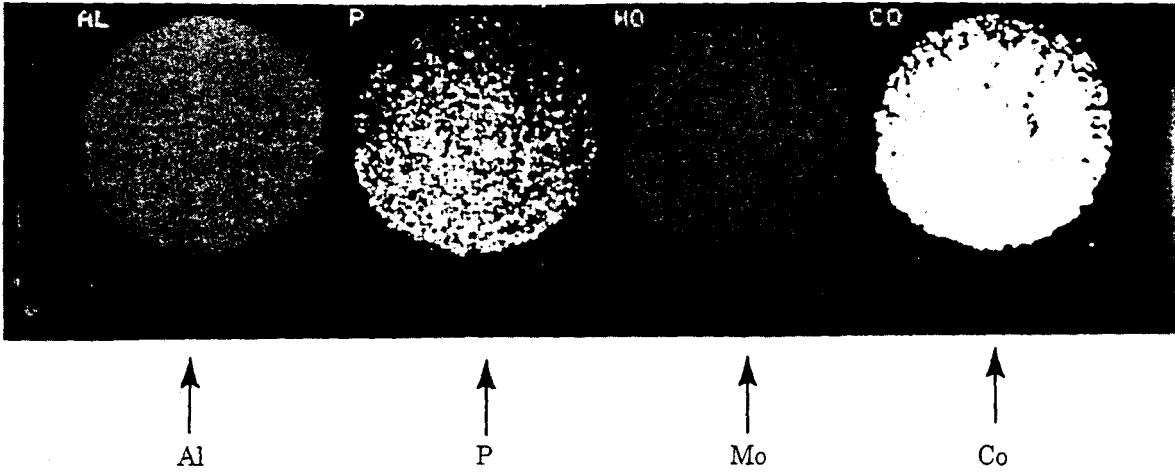


FIG. 6. X-ray micrograph of Co7/2Cn .

calcination. This result is in agreement with the size of the Keggin unit (12 Å) which is far smaller than the pore size diameter of the support.

Figure 7a shows the Mo 3d XPS spectrum of the starting salt Co7/2 that exhibits the lines characteristic of the Mo^V and Mo^{VI} species. But the broadening of the Mo 3d peak that is always observed with alumina-supported solids induces a collapse of the Mo^V and Mo^{VI} peaks of the dried solid (Fig. 7c). This broadening can be ascribed either to the interaction of the Keggin entities with the support or to a charge effect as discussed previously by authors (30). Indeed, upon calcination in air the valley between the two peaks is more pronounced. Whatever the solids, the Co 2p peaks are characteristic of the Co²⁺ entities. However, no information can be deduced on the localisation of the promotor atom.

Whether reduced or nonreduced HPC was used as the starting material, the XPS intensity ratio $I(\text{Mo})/I(\text{Al})$ is always about 0.9, a value corresponding to the theoretical value deduced from the Kerkhof and Moulijn model (13). This shows that there is a good repartition of the elements as a monolayer at the alumina surface.

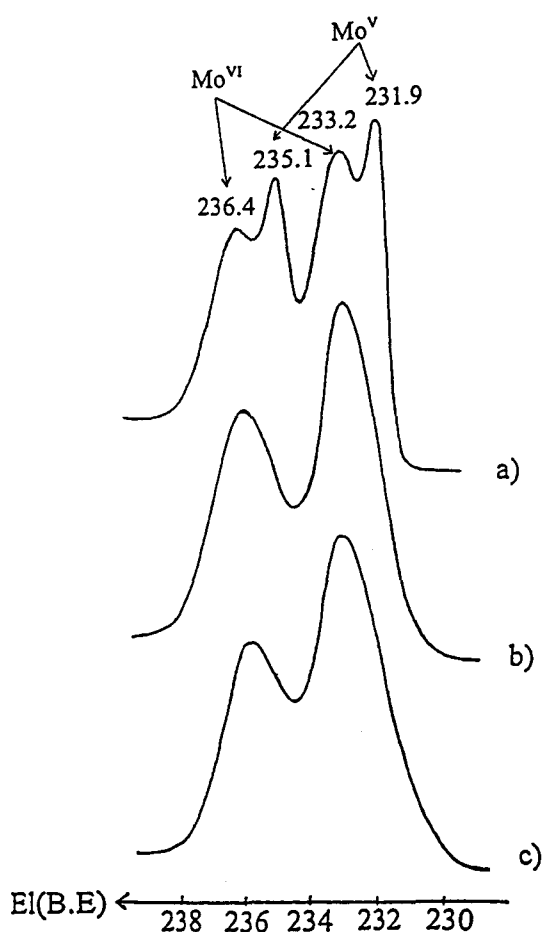


FIG. 7. XPS spectra of the Mo 3d level of (a) Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀, (b) Co_{7/2}Ca, and (c) Co_{7/2}Dn.

TABLE 1

Conversion (%) of Thiophene	
Catalyst	Conversion (%)
H3Ca	4
H7Cn	5
Co3/2Ca(AHM)	14
Co3/2Ca	15
Co7/2Ca(AHM)	22
Co7/2Ca(H7)	27
Co5/2Cn ^a	24
Co7/2Ca	30
Co7/2Cn	32

^a See Ref. (8).

High-resolution electron microscopy (HREM) was used to evaluate the morphology of the disulfide crystallites obtained after sulfidation. Typical HREM micrographs are shown in Fig. 8. Regardless of the nature of the starting material, the mean length, similar for both samples, is about 30 Å. A similar value is generally observed for conventional catalysts prepared by impregnation with AHM as the starting material (31, 32). An increase of the stacking is however observed ($\bar{N} = 2.7$) in comparison with conventional catalysts. Such a variation has never been observed with different alumina supports. Hence, this stacking can be considered to arise as a consequence of the starting material used. XPS analysis of the sulfided catalyst showed that the monolayer coverage is preserved upon sulfidation and that the binding energy difference $E(\text{Co}_{2p}) - E(\text{Mo}_{3d})$ (550.2 eV) characterises cobalt atoms in a decoration position according to the model of Topsoe (33).

3.4. Activity Measurements

The thiophene conversions of the HPC-based catalysts are reported in Table 1. They are compared with the activities of reference samples having the same metal loadings. The catalytic behaviour of these new solids is similar to that of the reference solids. A linear relationship is obtained between the thiophene conversion and the Co/Mo atomic ratio as evidenced in Fig. 9. The synergy effect between cobalt and molybdenum, usually observed on conventional catalysts (34), is also observed for heteropolycompound-based catalysts. It appears that the activity is dependent on the nature of the starting material used for the preparation of the oxidic precursor. If the activity of the catalysts prepared with nonreduced HPC is similar to those of the reference ones, an improvement is observed with the catalysts obtained with reduced HPC as starting materials.

4. DISCUSSION

It clearly appears that the use of nonreduced HPC has no beneficial effect at the metal loading studied in this



FIG. 8. HREM pictures of a Co7/2Cn sulfided catalyst.

work. The activity of the Co3/2Ca catalyst is similar to the one of the reference catalyst (Co3/2Ca(AHM)). This is in agreement with the similar nature of the supported oxomolybdate phase of these two oxidic precursors prepared with nonreduced HPC or with AHM. Indeed, it has been clearly shown that the nonreduced HPC is decomposed upon impregnation on the alumina. This has been ascribed to the buffer effect of the alumina that induces a decomposition into isopolymolybdates giving the classi-

cal surface polymolybdate, the formation of which should occur in the solution in the pore of alumina. The phosphorus atoms of the decomposed HPC then give an amorphous aluminophosphate as shown by LRS and suggested by other authors for conventionally prepared oxidic precursors (35, 36). The absence of counterions (NH_4^+ , NO_3^-) that allows a better interaction of the promotor atoms with the oxomolybdate entities in the impregnating solution does not affect the thiophene conversion. But this can have a beneficial effect at higher Co loading at which the formation of microcrystalline CoMoO_4 or Co_3O_4 has been evidenced with a conventional method of preparation (37).

For unreduced heteropolycompounds the cobalt content is limited by the stoichiometry of the well-defined entities. After partial reduction, it is possible to increase the amount of cobalt and therefore to increase the HDS conversion as evidenced in Fig. 9. A linear relationship is observed that shows that all the Co atoms added are used to promote the disulfide crystallites. The activity of the reduced HPC-based catalyst is higher than that of the reference one. This improvement cannot be ascribed to the morphology of the disulfide crystallites because no variation of their size is observed by comparison with the reference catalysts and because the stacking has no effect on the thiophene conversion (38). It should therefore be correlated to the stability of the reduced Keggin unit at a high pH value near the isoelectric point of the alumina support. This allows its

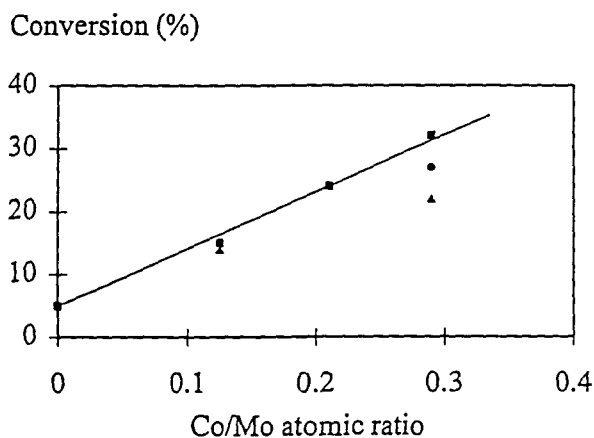


FIG. 9. Conversion (%) of thiophene as a function of the atomic ratio Co/Mo: ■, HPC-based catalysts; ▲, AHM reference catalysts; ●, Co7/2Cn(H7).

preservation upon impregnation and drying and avoids the formation of the classical polymolybdate phase that generally occurs during the maturation step. Thus, the good interaction between Co and Mo atoms existing in the impregnating solution should therefore be maintained on the dried catalyst.

But a decomposition occurs upon calcination, regardless of the nature of the gas. When the calcination is performed under nitrogen, the transformation leads to the formation of reduced and of nonreduced polymolybdate entities. The better activity of the catalysts prepared with reduced HPC should also be correlated to the different natures of the surface oxomolybdate phase that originates from the decomposition of the starting reduced HPC upon calcination under nitrogen. Indeed, if the oxidic precursor has been calcined under air, a decrease of the activity is seen. However, its activity remains higher than the one of the reference Co7/2(AHM) catalyst. This improvement should be ascribed to the absence of foreign counterions in the impregnating solution that allows a direct interaction of the promoter atom with the HPC structure, as previously observed by ^{31}P NMR spectroscopy. Indeed, a decrease of the activity is observed (cf. Table 1) when cobalt nitrate [Co7/2Ca(H7)] instead of cobalt carbonate is used in the synthesis of reduced HPC cobalt salt.

Due to the higher stability of the reduced HPC, the good interaction between the Co and the Mo existing in the impregnating solution is maintained on the dried solids. These results also suggest that the metals should remain in close contact during all the steps of preparation of the oxidic precursor, as have previously been stated by van Veen *et al.* (37). This interaction which can be achieved by the use of reduced HPC cobalt salts allows one to limit the fraction of cobalt atoms involved in the formation of the well-known surface "CoAl₂O₄" species that is not available for the formation of the CoMoS active phase.

5. CONCLUSION

This study has shown that HPCs are convenient starting materials for the preparation of HDS oxidic precursors. It appears that the use of nonreduced HPC cobalt salt always gives the well-dispersed surface polymolybdate phase observed with conventional preparation with AHM. This is due to the buffer effect of the support that induces a decomposition of the Keggin unit. Conversely, the nature of the surface species obtained with reduced HPC as starting material is quite different. The salient beneficial effects of the use of reduced HPC salts as the starting materials for the preparation of HDS oxidic precursors are as follows:

(i) They allow one to avoid the presence of foreign counterions in the impregnating solution and therefore to have a strong interaction between the promoter atom and the oxomolybdate in the impregnating solution.

(ii) Their stability allows their preservation upon impregnation and drying.

(iii) Upon calcination in nitrogen these entities are transformed, but the use of reduced HPCs allows one to avoid the formation of the classical surface polymolybdate phase.

All these features are at the origin of the improvement in thiophene conversion that should be assigned to a better decoration of the disulfide crystallites formed upon sulfidation.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the FEDER, the CNRS, the "Région Nord Pas de Calais," and the "Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique" for their financial support for acquisition of the XPS spectrometer.

REFERENCES

1. Goncharova, O. I., Yurieva, T. M., and Davydov, A. A., *Kinet. Katal.* **27**, 942 (1986).
2. Davydov, A. A., and Goncharova, O. I., *Russ. Chem. Rev.* **62**(2), 105 (1993).
3. Carrier, X., Lambert, J. F., and Che, M., *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10137 (1997).
4. Le Bihan, L., Blanchard, P., Fournier, M., Grimblot, J., and Payen, E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**(7), 937 (1998).
5. Spozhakina, A., Damyanova, S., Sharkova, V., Shopov, D., and Yrrieva, T., in "Proceedings of Sixth International Symposium on Heterogeneous Catalysis, Part 1," p. 503, Sofia, 1987.
6. Damyanova, S., Spozhakina, A., and Shopov, D., *Appl. Catal.* **48**, 177 (1989).
7. Maitra, A. M., Cant, N. W., and Trimm, D. L., *Appl. Catal.* **48**, 187 (1989).
8. Griboval, A., Blanchard, P., Payen, E., Fournier, M., and Dubois, J. L., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **106**, 181 (1997).
9. Griboval, A., Blanchard, P., Payen, E., Fournier, M., and Dubois, J. L., *Catal. Today* **45**, 277 (1998).
10. Kraus, H., and Prins, R., *J. Catal.* **164**, 251 (1996).
11. Canesson, L., and Tuel, A., *Chem. Commun.* 241 (1997).
12. Rocchiccioli-Deltcheff, C., Fournier, M., Franck, R., and Thouvenot, R., *Inorg. Chem.* **22**(2), 207 (1983).
13. Kerkhof, F. P. F., and Moulijn, J. A., *J. Phys. Chem.* **82**, 1612 (1979).
14. Massart, R., *Ann. Chim.* 285 (1969). Massart, R., *Ann. Chim.* 365 (1969). Massart, R., *Ann. Chim.* 441 (1969).
15. Stencel, J. M., in "Raman Spectroscopy for Catalysis," p. 71. Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
16. Payen, E., *Rev. Inst. Fr. Pét.* **48**(3), 207 (1993).
17. Rao, K. M., Gobetto, R., Iannibello, A., and Zecchina, A., *J. Catal.* **119**, 512 (1989).
18. van Veen, J. A. R., Hendriks, P. A. J. M., Andrea, R. R., Romers, E. J. G. M., and Wilson, A. E., *J. Phys. Chem.* **94**, 1831 (1990).
19. Weber, R. S., *J. Catal.* **151**, 470 (1995).
20. Fournier, M., Louis, C., Che, M., Chaquin, P., and Masure, D., *J. Catal.* **119**, 400 (1989).
21. Roberts, L. G., and Field, F. H., *J. Am. Soc.* **72**, 4232 (1950).
22. Jorgensen, C. K., *Adv. Chem. Phys.* **5**, 33 (1963).
23. Fournier, M., unpublished results.
24. Souchay, P., Massart, R., and Hervé, G., *Rev. Polar.* **14**, 270 (1967).

25. Fournier, M., Thèse d'état, Paris VI, 1975.
26. Lo Jacono, M., Cimino, A., and Schuit, G. C. A., *Gaz. Chim. Ita.* **103**, 1281 (1973).
27. Topsoe, N. Y., and Topsoe, H., *J. Catal.* **75**, 354 (1982).
28. Topsoe, N. Y., and Topsoe, H., *Bull. Soc. Chim. Belg.* **90**(12), 1311 (1981).
29. Topsoe, H., and Clausen, B. S., *Appl. Catal.* **25**, 273 (1986).
30. Vereecke, G., and Rouxhet, P. G., *Surf. Interface Anal.* **26**, 490 (1998).
31. Payen, E., Hubaut, R., Kasztelan, S., Poulet, O., and Grimblot, J., *J. Catal.* **147**, 123 (1994).
32. Calais, C., Matsubayashi, N., Geantet, C., Yoshimura, H., Nishijima, A., Lacroix, M., and Breyse, M., *J. Catal.* **174**, 130 (1998).
33. Alstrup, I., Chorkendorff, I., Candia, R., Clausen, B. S., and Topsoe, H., *J. Catal.* **77**, 397 (1982).
34. Wivel, C., Candia, R., Clausen, B. S., and Topsoe, H., *J. Catal.* **68**, 453 (1981).
35. Hee Han, Oc., Lin, C. Y., and Haller, G. L., *Catal. Lett.* **14**, 1 (1992).
36. Van Veen, J. A. R., Hendriks, P. A. J. M., Andrea, R. R., Romers, E. J. M., and Wilson, A. E., *J. Phys. Chem.* **94**, 5282 (1990).
37. Van Veen, J. A. R., Gerkema, E., Van der Kraan, A. M., Hendricks, P. A. J. M., and Beens, H., *J. Catal.* **133**, 112 (1992).
38. Kasztelan, S., Toulhoat, H., Grimblot, J., and Bonnelle, J. P., *Appl. Catal.* **13**, 127 (1984).

On the use of PCo(Ni)Mo_{11} heteropolyanions for the preparation of Alumina supported HDS catalysts

A Griboval^a, P. Blanchard^a, E. Payen^{a*}, M. Fournier^a, J.L. Dubois^b, J. R. Bernard^b

^aLaboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, URA CNRS 402, Université des Sciences et Technologies de Lille, Bât. C3, 59655 Villeneuve d'Ascq, Cédex, France

^bCentre de Recherches ELF-Antar France, Solaize, France

Abstract

Alumina supported hydrodesulfurization (HDS) catalysts were prepared by impregnation with Co or Ni substituted phosphomolybdate solutions. Their efficiencies in HDS of thiophene were evaluated and compared with catalysts obtained by impregnation with classical ammonium heptamolybdate solutions.

1. Introduction

HDS catalysts are obtained by sulfidation of an oxidic precursor prepared by impregnation of a γ alumina with impregnating solutions containing the elements to be deposited. The most common ones are obtained by dissolving ammonium heptamolybdate (AHM) in presence of phosphoric acid and Co or Ni nitrate. The presence of $\text{P}_2\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{6-}$ anions in these solutions has been proposed [1]. The use of Keggin ($\text{Co}_{32}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ or $\text{Ni}_{32}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) [2] and Anderson salts [3, 4] as starting material was also reported. We recently proposed [5] to use Co or Ni salts of reduced heteropolymolybdate (HPC) that allows to increase the Co/Mo atomic ratio up to .29 and .33 for respectively phospho and silico HPC. This value is however still below the optimum ratio determined in the classical preparations. In this work we report on the preparation of catalysts by impregnation of an alumina with non reduced Keggin HPC having a higher Co/Mo ratio. Indeed it is possible to prepare PYMo_{11} HPC where Y is a Co or a Ni atom. The synthesis of the starting material is presented and the characterisations of the impregnating solutions and of the oxidic precursors are discussed. Thiophene HDS is used to evaluate the catalysts and the results are discussed by reference to the nature of the surface oxomolybdate phase of the oxidic precursor.

2. Experimental

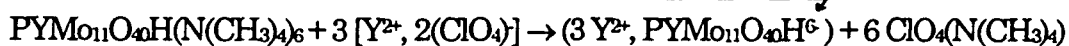
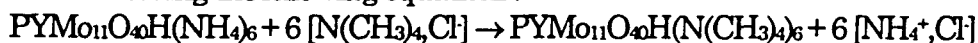
The P-Co-Mo based oxidic precursors were prepared by the incipient wetness impregnation method of γ - Al_2O_3 extrudates (SSA: 250 m^2/g and V_p : 0.68 cm^3/g) with the different impregnating solutions. These latter ones were prepared in order to obtain a Mo loading of 14 wt % as MoO_3 . The impregnated extrudates were dried at 383K overnight and then calcined either in air or nitrogen for 4h at 773 K. The nomenclature of bulk compounds and catalysts is directly derived from the HPC used. The substituted Keggin anion, i.e. $\text{PCo}(\text{Ni})\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}^6$ will be referred hereafter as PYMo_{11} where Y is Co or Ni. For comparison purposes a CoMoP catalyst was prepared with the conventional impregnating solution with AHM, H_3PO_4 and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ at P and Co loading (2 wt% P_2O_5 and 3 wt% CoO) corresponding to the optimum for this type of preparation.

Starting materials and oxidic precursors were characterised with various physical techniques namely Laser Raman (LRS) and ^{31}P liquid state NMR spectroscopies. The experimental conditions have been reported elsewhere [5]. After activation under a $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10/90) mixture at 673 K for 2h, catalytic activities for thiophene HDS were measured at atmospheric pressure in a flow-type reactor at 300°C.

3. Results

3.1. The bulk PYMo_{11} salts

The ammonium salt of the PYMo_{11} anion were prepared according to literature data [6]. The IR spectra of these solids showed that the keggin structure is maintained upon the substitution. These substituted HPC have also been characterised by ^{31}P liquid state NMR spectroscopy. The peak of the Keggin $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ is observed at -3.1ppm. The shift of this line observed at 668 ppm and 538 ppm for respectively the Co and the Ni substituted HPC confirms that the Co and the Ni are included in the structure (Paramagnetic effect of Co or Ni). The Co or Ni salts of this PCoMo_{11} anion were obtained through a two successive substitutions according the following equations :



This method allows to obtain directly the impregnating solutions containing the ions to be deposited without foreign counterions (NO_3^- and NH_4^+ present in classical solutions). We checked by IR that the exchange was complete by analysis of the solutions that can therefore be used directly for the impregnation of the alumina.

These aqueous solutions all exhibit the same Raman features characteristic of the PCoMo_{11} anion. A typical Raman spectrum is shown in figure 1a. The introduction of Co or Ni induces a down shift of the ν_s and ν_{as} vibrational modes of the Mo-Ot and MoOMo bonds of the Keggin unit. This is in agreement with the data of C. Rocchiccioli-deltcheff et al [7] who showed that the extraction of a Mo atom of a $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ion, giving the lacunary

$\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ anion, induces a down shift of the IR bands characteristic of these modes.

3.2. Characterisation of the catalysts

The Raman spectra of the dried and calcined under N_2 supported $\text{Co}_3\text{PCoMo}_{11}$ salt (fig 1b,c) exhibit a main line at 930 cm^{-1} . This line characterises a not yet well identified species. If the calcination is performed under air the spectrum characterises the well described surface polymolybdate (fig 1d) with the main line at 952 cm^{-1} [8]. Upon drying under air an overlapping of these two lines is observed (fig.1e). So a decomposition of the starting anion, confirmed by the line at 1100 cm^{-1} characteristic of a surface aluminophosphate entities, has occurred on the alumina. This decomposition depends on the atmosphere of calcination. The Raman spectra of the $\text{Co}_3\text{PNiMo}_{11}$ or $\text{Ni}_3\text{PNiMo}_{11}$ based solids exhibit the same line at 930 cm^{-1} on the underlying line at 952 cm^{-1} of the classical surface polymolybdate (fig1f). XPS analysis of the calcined solids shows a good dispersion of the oxomolybdate phase. This dispersion is preserved upon sulfidation and the Mo3d and Co2p or Ni2p XPS binding energy differences (550.2 and 625 eV) characterise respectively the well-known CoMoS or NiMoS phase [9].

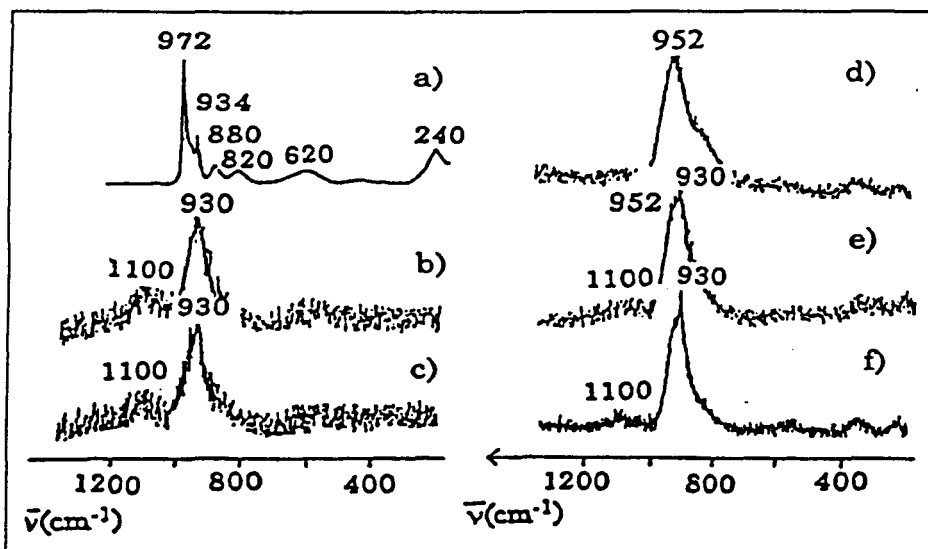


Figure 1: Raman spectra of PYMo₁₁ based catalysts: a) PCoMo₁₁ solution, $\text{Co}_3\text{PCoMo}_{11}$ supported: b) dried under N_2 , c) calcined under N_2 , d) calcined under Air, e) dried under air, f) $\text{Co}_3\text{PNiMo}_{11}$ or $\text{Ni}_3\text{PNiMo}_{11}$ supported calcined under N_2

3.3. Catalytic activity

Table 1 shows the efficiencies of the prepared catalysts. The synergy effect between cobalt or nickel and molybdenum is also observed with the substituted heteropolymolybdate based catalysts. Upon calcination under air the activity of the $\text{Co}_3\text{PCoMo}_{11}$ solid is similar to the one of the reference CoMoP solid in spite of the lower Co/Mo atomic ratio. But upon calcination under N_2 an increase is observed that can be

correlated to the presence on the N₂ calcined oxidic precursor of a new surface oxomolybdate phase characterised in Raman spectroscopy by the line at 930 cm⁻¹. The lack of foreign counterions that allows a better interaction between the promotor and the oxomolybdate entities, should also participate to the activity improvement. Similar improvement was also observed with supported silicium based HPC (Co₃SiCoMo₁₁), the oxidic precursor of which presents the same surface oxomolybdate phase.

Catalyst	Co/Mo at. ratio	% Conversion	Catalyst	Promotor/Mo at. ratio	% Conversion
H ₃ PMo ₁₂ (A)	0	6	Ni ₃ PCoMo ₁₁ (N)	0.36	33
(NH ₄)PCoMo ₁₁	0.083	12	Co ₃ PNiMo ₁₁ (N)	0.36	26
Co ₃ PCoMo ₁₁ (D)	0.36	20	Ni ₃ PNiMo ₁₁ (N)	0.36	39
Co ₃ PCoMo ₁₁ (N)	0.36	39	CoMoP	0.4	30
Co ₃ PCoMo ₁₁ (A)	0.36	29			

Table 1: Thiophene conversion

(D) = Dried; (A) = calcination under air; (N) = calcination under nitrogen

4 Conclusion

This study presents an original way of synthesis of HDS catalysts by using Co (Ni) substituted Keggin HPC. Mixed Ni and Co promoted catalysts can thus be obtained. The activity of these catalysts could be correlated to the nature of the surface oxomolybdate phase of the oxidic precursor and /or to the lack of foreign counterions in the impregnating solutions. Works are now in progress to clearly identify the new surface oxomolybdate phase.

References

1. J.A.R. Van Veen., P.A.J.M. Hendriks, R.R. Andrea, E.J.G.M. Romers, A.E. Wilson, J.Phys. Chem. **94** (1990) 5282.
2. A. Spozhakina, S. Damyanova, V. Sharkova, D. Shopov, T. Yrieva, Proc. VIth Int. Symp. Heterogeneous Catalysis, Sofia, part 1, (1987) 503.
3. S. Damyanova, A. Spozhakina, D. Shopov, Appl. Catal. **48** (1989) 177.
4. A.M. Maitra, N.W. Cant, D.L. Trimm, Appl. Catal. **48** (1989) 187.
5. A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, Stud. Surf. Sci. Catal. **106** (1997) 181.
6. M. Leyrie, M. Fournier, R. Massart, C.R. Acad. Sc., Paris, t **273** (1971) 1569.
7. C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, J. Chem. Research, (1977), 46.
8. L. Le Bihan, P. Blanchard, E. Payen, J. Grimblot, M. Fournier, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **94** (1998), 937.
9. R. Candia, B.S. Clausen, H. Topsøe, J. Catal, **77** (1982),564.

CONCLUSION GENERALE

Les nouveaux objectifs de désulfuration poussée des gazoles ont nécessité de revoir la conception des tests de laboratoire. En effet, les objectifs de teneur en soufre dans les produits (ou ceux de taux de désulfuration) ayant changé, il était nécessaire de vérifier que la conception des tests qui datait des années 70 restait appropriée. Les améliorations qui ont été apportées aux protocoles d'évaluation des catalyseurs, ont aussi permis de concevoir un microtest sur gazole, mais d'une taille suffisante pour permettre une extrapolation directe à l'unité industrielle.

Les conditions d'activation (sulfuration) des catalyseurs d'hydrodésulfuration ont aussi été revues. En effet, cette première étape est indispensable et, si les fabricants de catalyseurs proposent des protocoles adaptés à chaque formulation, le choix de la méthode d'activation reste de la responsabilité du raffineur. Le choix de la méthode de sulfuration peut permettre des gains substantiels d'activité. Ainsi, le passage d'une sulfuration à la charge (sulfuration avec les molécules soufrées présentes dans le gazole), à une sulfuration au DMDS (Diméthylédisulfure) permet un gain d'activité de l'ordre de 15 % (soit de l'ordre de 4 à 5 °C).

La mise en œuvre des tests sur charge réelle (Gazole par exemple), et qui plus est avec des tailles extrapolables directement aux unités industrielles, reste assez lourde et ne permet pas une grande productivité. C'est pourquoi, les catalyseurs expérimentaux sont bien souvent caractérisés avant tout avec des tests sur molécules modèles. Dans le cadre du nouvel objectif de teneur en soufre, la représentativité de ces tests vis à vis des tests sur charge réelle a été étudiée. Nous avons alors pu montrer que des familles homogènes de catalyseurs CoMo/Alumine pouvaient être correctement caractérisées par des réactions d'hydrogénation. Les réactions sur molécules modèles sont indispensables pour mettre en évidence des mécanismes réactionnels nouveaux. Cependant, les effets inhibiteurs des nombreuses molécules présentes dans les charges réelles restent difficilement modélisables.

L'effet du bore dans les catalyseurs d'HDS a été étudié tant au niveau de la préparation du support, qu'au niveau de celle du catalyseur. Les meilleurs catalyseurs obtenus avaient des performances comparables à celles des catalyseurs commerciaux. L'effet du bore sur les propriétés mécaniques de cette famille de catalyseur a pu être expliqué par le rôle que joue cet élément au cours de l'imprégnation en permettant l'auto-réparation du support fragilisé par les fortes pressions capillaires. L'effet du bore sur les performances catalytiques porte essentiellement sur l'acidité, permettant ainsi le développement de la fonction de craquage. Les catalyseurs dopés au bore sont ainsi souvent proposés pour un hydrocraquage doux des coupes pétrolières.

L'utilisation des hétéropolyanions pour la préparation de catalyseurs d'HDS, nous a permis d'ouvrir une nouvelle voie de préparation de catalyseurs au moins aussi actifs que les meilleurs catalyseurs commerciaux du moment. De nouveaux hétéropolyanions, ont été préparés spécifiquement pour cette étude. La meilleure interaction entre le molybdène et le cobalt(nickel) qui est obtenue au cours de la synthèse des catalyseurs, permet d'obtenir des activités catalytiques plus fortes que les catalyseurs préparés par des méthodes conventionnelles et ce même pour des rapports atomiques Co/Mo plus faibles.

TABLE DES MATIERES

PREAMBULE

1	Introduction	1
2	Activités de recherche dans le domaine des catalyseurs d'hydrodésulfuration	1
	2.1 <i>Evaluation des performances des catalyseurs</i>	
	2	
	2.2 <i>Comparaison entre les tests sur charge réelle et les tests sur molécule modèle</i>	3
	2.3 <i>Nouveaux Supports</i>	4
	2.4 <i>Phase Active</i>	5
3	Conclusion	7

CHAPITRE 1 : SITUATION DE L'INDUSTRIE PETROLIERE FACE AUX NOUVEAUX DEFIS

1	Historique de l'Evolution du prix du pétrole	8
2	Evolution de la teneur en soufre dans le Gazole et dans le Fuel Domestique	9
3	Evolution des activités volumiques relatives des catalyseurs d'HDS	10
4	Nouvelles directives Européennes pour l'essence et le gazole	11
5	Evolution de la consommation de carburants en France et en Europe	13
6	Emissions polluantes	14
7	Conclusion : Options pour le Raffineur	16
8	Pour en savoir plus	18

CHAPITRE 2 : RECHERCHE D'UN TEST FIABLE POUR L'EVALUATION DES CATALYSEURS EN HDS POUSSEE

1	Introduction	20
2	Passage de la désulfuration conventionnelle à la désulfuration poussée.	20
	2.1 <i>Historique</i>	20
	2.2 <i>Comparaison des catalyseurs</i>	20
	2.3 <i>Comparaison des différents types de réacteurs</i>	21
	2.4 <i>Critères de dimensionnement</i>	23
	2.4.1 <i>Effets de parois (effet du diamètre du réacteur).</i>	23
	2.4.2 <i>Effet de la longueur du réacteur</i>	24
	2.4.3 <i>Mouillage du catalyseur.</i>	27
	2.5 <i>Dilution du lit de catalyseur</i>	28
	2.5.1 <i>Sélection du matériau inerte.</i>	29
3	Application pratique	29
	3.1 <i>Reproductibilité du chargement du catalyseur.</i>	29
	3.1.1 <i>Chargement mécanisé des réacteurs</i>	29
	3.2 <i>Répétabilité des tests de catalyseurs.</i>	31
	3.2.1 <i>Bibliographie</i>	31
	3.2.2 <i>Utilisation de la méthode de la variance chez elf antar france</i>	32
	3.2.3 <i>Détermination des variances élémentaires</i>	33
	3.2.4 <i>Impact de la mesure de la température</i>	34
	3.3 <i>Comparaison du flux montant et du flux descendant.</i>	35
	3.3.1 <i>Bibliographie</i>	35

3.4	<i>Travaux effectués chez elf antar France sur l'impact du sens de l'écoulement</i>	36
3.4.1	<i>Conditions expérimentales</i>	36
3.4.2	<i>Résultats</i>	36
3.4.3	<i>Conclusion</i>	37
4	<i>Conception d'un micro-réacteur expérimental.</i>	37
4.1	<i>Détermination du volume minimal du lit catalytique.</i>	37
4.2	<i>Dimensionnement d'un micro-réacteur</i>	38
4.3	<i>Construction d'un micro-réacteur.</i>	39
4.4	<i>Performances du micro-réacteur</i>	39
5	<i>Conclusions</i>	41
6	<i>ANNEXE 1 : Représentation schématique typique des bancs d'essais utilisés chez elf antar france.</i>	42
7	<i>ANNEXE 2 : Catalyseurs commerciaux : Propriétés physico-chimiques et activités relatives</i>	43
8	<i>ANNEXE 3 : Erreur d'échantillonnage d'un mélange de catalyseurs ou détermination du volume minimal du lit catalytique.</i>	45
9	<i>ANNEXE 4 : Conditions expérimentales utilisées pour la comparaison entre le banc d'essai et le micro-test gazole</i>	47
9.1	<i>Séchage</i>	47
9.2	<i>Mouillage</i>	47
9.3	<i>Sulfuration au DMDS</i>	47
9.4	<i>Evaluation des performances du catalyseur</i>	47

CHAPITRE 3 : REALISATION D'UN TEST SUR CHARGE REELLE, IMPACT DES CONDITIONS DE SULFURATION

1	<i>Sulfuration : Les 4 étapes importantes</i>	48
1.1	<i>Comparaison des protocoles de sulfuration</i>	48
1.1.1	<i>Séchage du catalyseur</i>	49
1.1.2	<i>Mouillage</i>	49
1.1.3	<i>Conversion – Sulfuration</i>	49
1.1.4	<i>Saturation</i>	51
2	<i>Test</i>	51
3	<i>APPLICATION PRATIQUE : Comparaison d'une sulfuration au DMDS et d'une sulfuration à la charge sur catalyseur commercial.</i>	52
3.1	<i>Conditions expérimentales</i>	52
3.1.1	<i>Conditions de chargement des catalyseurs</i>	52
3.1.2	<i>Séchage</i>	52
3.1.3	<i>Mouillage</i>	52
3.1.4	<i>Sulfuration au DMDS</i>	53
3.1.5	<i>Sulfuration à la charge.</i>	53
3.1.6	<i>Passage sous charge de test</i>	54
3.2	<i>Tests effectués :</i>	54
3.2.1	<i>Programmation de température</i>	54
3.3	<i>Résultats et discussion</i>	55
3.3.1	<i>Evolution de l'H₂S en fonction du temps et de la température</i>	55
3.3.2	<i>Mesure de l'activité des catalyseurs.</i>	55
3.3.3	<i>Teneur en soufre et en carbone.</i>	56
4	<i>Conclusions.</i>	57

5	Annexe 1 : Opération d'un pilote à charge réelle	58
5.1	<i>Construction d'un pilote charge réelle</i>	58
5.2	<i>Optimisation de la mesure de température :</i>	58
5.3	<i>Optimisation du chargement du réacteur :</i>	58
5.4	<i>Réaliser un remplissage homogène et reproductible du réacteur</i>	59
5.5	<i>Optimisation de l'hydrodynamique du réacteur</i>	59
5.6	<i>Evaluation des catalyseurs</i>	59
5.7	<i>Procédure d'arrêt :</i>	60
5.8	<i>Analyses</i>	60
5.8.1	<i>Analyses de routine</i>	60
5.8.2	<i>Bilan matière :</i>	61
5.8.3	<i>Analyses du catalyseur.</i>	62

CHAPITRE 4 : COMPARAISON TEST SUR MOLECULES MODELES - TEST SUR CHARGE REELLE

1	Introduction	69
2	Travaux impliquant elf-antar-France.	70
2.1	<i>Travaux effectués avec J. Léglise (CAEN)</i>	71
2.1.1	<i>Corrélation activité sur charge réelle – fonction hydrogénante</i>	71
2.1.2	<i>Fonction hydrogénéolysante en fonction de l'activité sur charge réelle</i>	71
2.1.3	<i>Fonction hydrogénante : Relation entre les tests</i>	72
2.1.4	<i>Fonction hydrogénéolysante : Relation entre les tests</i>	73
2.2	<i>Travaux effectués avec le Pr Mochida (Université de Kyushu)</i>	73
2.2.1	<i>Désulfuration par une voie acide</i>	73
2.2.2	<i>Corrélation entre activité sur charge réelle – molécule modèle</i>	74
2.2.3	<i>Effets inhibiteurs</i>	74
2.2.4	<i>Etude de catalyseurs expérimentaux</i>	75
3	Conclusion	77

CHAPITRE 5 : EFFET DU BORE DANS LES CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT

1	Introduction	78
2	Etude bibliographique des effets du Bore dans les catalyseurs d'hydrotraitement	79
2.1	<i>Intégration du Bore dans la préparation du support</i>	80
2.1.1	<i>Les différentes méthodes</i>	80
2.1.2	<i>Technique par imprégnation</i>	81
2.2	<i>Propriétés physico-chimiques des catalyseurs dopés au bore.</i>	81
2.3	<i>Conclusion sur la partie bibliographique</i>	83
3	Résultats obtenus au cours de notre étude	83
3.1	<i>Effet du bore – Résumé des travaux effectués.</i>	83
3.2	<i>Préparation des supports dopés au Bore.</i>	84
3.2.1	<i>Effet lubrifiant de l'acide borique.</i>	84
3.2.2	<i>Effet du Bore sur la dispersion et sur la distribution poreuse.</i>	84
3.2.3	<i>Pendant le séchage et la calcination</i>	85
3.2.4	<i>Effet du Bore sur la texture</i>	85
3.3	<i>Préparation des Catalyseurs dopés au Bore</i>	85
3.3.1	<i>Effet du bore sur la résistance à l'écrasement.</i>	85
3.3.2	<i>Discussion sur la résistance à l'écrasement des catalyseurs dopés au Bore</i>	86
3.3.3	<i>Catalyseurs : Préparation et Caractérisation.</i>	87

3.4	<i>Activité Catalytique</i>	87
3.4.1	<i>Investigations sur les limitations diffusionnelles</i>	89
4	<i>Conclusion</i>	90
4.1	<i>Teneur en Bore optimale.</i>	90
 Chapitre 6 : Préparation de catalyseurs d'HDS à partir d'hétéropolyanions		
1	<i>Introduction</i>	93
2	<i>Bibliographie</i>	94
2.1	<i>Description des protocoles de préparation décrits dans les brevets d'Exxon.</i>	94
3	<i>Recherche de solutions pour améliorer les catalyseurs préparés à partir d'HPA.</i>	97
3.1	<i>Préparation de catalyseurs à partir d'HPA réduits.</i>	97
3.2	<i>Préparation d'HPA substitués¹⁷.</i>	98
4	<i>Préparation des catalyseurs.</i>	99
4.1	<i>Evaluation des catalyseurs préparés à partir des HPA préparés dans cette étude.</i>	99
4.2	<i>Performances en micro-test gazole</i>	101
4.2.1	<i>Test thiophène de confirmation</i>	101
4.2.2	<i>Tests sur charge réelle</i>	102
5	<i>Conclusions</i>	102
6	<i>Perspectives</i>	103
7	<i>Annexe : Evaluation en HDS du thiophène des performances des catalyseurs préparés dans cette étude.</i>	104
 Conclusion générale		 106

CURRICULUM VITAE ET PUBLICATIONS

DE

Jean-Luc DUBOIS

Ingénieur de Recherche
ATOFINA
Centre de Recherche et Développement de l'Est
BP 61005
57501 Saint Avold Cedex

Octobre 2000

Jean-Luc DUBOIS

Né le 13 Octobre 1963 à Lille (Nord)

Marié, 4 enfants.

Langues étrangères: Anglais (4/5), Japonais (2/5).

Adresse personnelle :

3 Rue de Ham

57890 Porcelette, France.

Tel : (33) 03 87 04 20 19

Adresse professionnelle :

ATOFINA, Centre de Recherche et de Développement de l'Est (CRDE)

B.P. 61005

57501 Saint Avoild, FRANCE

Tel : (33) 03 87 91 74 79

Fax : (33) 03 87 91 78 47

Situation Actuelle :

Ingénieur de Recherche, pour elf-Atochem, Chef de Projet en charge de l'étude et du développement de catalyseurs d'oxydation sélective.

FORMATION et TITRES

Ingénieur HEI (Ecole des Hautes Etudes Industrielles) spécialisation en Génie Chimique. *Major de Promotion*. 1986

STAGE INGENIEUR

De septembre à novembre 1985 : Stage Ingénieur à la raffinerie BP de Dunkerque.

Projet : *Etude de catalyseurs d'hydrogénation d'aromatiques : Evaluation sur pilote.*

Diplôme d'Etudes Approfondies (DEA), en Spectrochimie; spécialisation en Etude de Surface et catalyse à l'Université Lille Flandres Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq, France. 1986

Projet : *Synthèse de Catalyseurs Réservoirs d'Hydrogène.*

Diplôme d'Etudes Approfondies (DEA), en Sciences Pétrolières (option Raffinage, Pétrochimie et Application des Produits) organisé conjointement par l'ENSPM (Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs), 1 & 4 Av. de Bois Préau, 92500 Rueil-Malmaison, France et l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI). 1989.

Thème : *Caractérisation des Catalyseurs du Couplage Oxydant du Méthane.*

Doctorat de l'Université Paris VI, préparé à l'Institut Français du Pétrole, 1 & 4 Av. de Bois Préau, 92500 Rueil-Malmaison, France. Février 1991.

Thème : *Caractérisation des Catalyseurs du Couplage Oxydant du Méthane.* (Publications [2 - 10]) Mention très honorable.

Composition du Jury :

Président :	Monsieur le Professeur M. CHE
Rapporteurs :	Monsieur le Professeur J. AMOUROUX
	Monsieur le Professeur M. BEARNS
Examineurs :	Monsieur P. BOUTRY
	Monsieur C. CAMERON
	Monsieur G.A. MARTIN
	Monsieur C. MARCILLY

Résumé : La conversion catalytique du méthane en éthane et éthylène, ou Couplage oxydant du méthane, peut être effectuée sur de nombreux oxydes, parmi lesquels on peut citer l'oxyde de plomb, de nombreuses combinaisons des oxydes des groupes IA et IIA ainsi que des oxydes des terres rares.

Mon travail de thèse a concerné la caractérisation des catalyseurs du couplage oxydant du méthane dans leur ensemble et avait pour but de déterminer les caractéristiques communes des catalyseurs actifs, sélectifs et stables. Les critères suivants ont été retenus : (1) basicité des oxydes; (2) absence de cations réductibles en surface et (3) résistance à l'hydratation ; (4) semi-conductivité de type p des oxydes, à haute température en présence d'oxygène et (5) carbonates stables à haute température.

L'influence de la morphologie de la surface a été mise en évidence en testant trois oxydes de lanthane différents. Des écarts sur la sélectivité en produits de couplage ont été observés et attribués à la différence de morphologie. La stabilisation des carbonates de surface sur les oxydes de lanthane, yttrium et thorium, par dopage avec des composés du groupe IIA, a conduit à une diminution importante de la sélectivité en CO et à une augmentation de la sélectivité en produits de couplage.

CARRIERE DANS L'ENSEIGNEMENT

Septembre à Novembre 1986, Enseignant de Chimie en classe de Mathématiques Spéciales, Lycée Saint-Pierre à Lille.

EXPERIENCE PROFESSIONNELLE

Décembre 1986 à Juin 1988: **Volontaire du Service National (VSN) à l'Institut de Recherche de l'Université 'King Fahd University of Petroleum and Minerals'**, Arabie Saoudite. Dans ce cadre j'ai pris en charge, comme 'Research Scientist', le laboratoire d'étude de surface dans le groupe de caractérisation des matériaux. J'ai ainsi dû démarrer l'activité en proposant différentes applications à des clients potentiels. Ce poste m'a permis d'utiliser plusieurs techniques d'analyse de surface : XPS, Auger, SIMS, ISS, UPS, ainsi que la microscopie électronique, la diffraction et la fluorescence X. La connaissance de ces techniques s'est avérée particulièrement utile dans mes travaux ultérieurs.

Projets : *Analyse de produits de corrosion, de catalyseurs, de films d'oxyde et de nitrures de titane..., dans le cadre de projets internes. (Publication [1])*

Avril 1991 à Mars 1992: **Stage Post-Doctoral au National Chemical Laboratory for Industry (Laboratoire du MITI)**, Tsukuba, Japon. Obtention d'une bourse STA (gouvernement Japonais).

Projet : *Hydrogénation catalytique du CO₂ en méthanol et/ou en diméthyléther (Publications [11 - 16])*

Résumé : Dans l'hydrogénation du CO en méthanol, qui est une réaction industrielle connue, le CO₂ est souvent ajouté afin d'augmenter les rendements. Son rôle dans la réaction est encore bien discuté. Au cours de ce stage post-doctoral, j'ai pu préparer et étudier plusieurs types de catalyseurs dans la réaction d'hydrogénation du CO₂, dans le cadre d'un projet visant à valoriser ce gaz à effet de serre. Nous avons pu montrer que très rapidement les catalyseurs sont limités par l'équilibre thermodynamique. La solution mise en œuvre pour déplacer cet équilibre a été de travailler avec des catalyseurs hybrides afin de stimuler une réaction consécutive : la formation de diméthyléther. En effet, l'eau produite par la réaction de déshydratation, réagit avec le CO (coproduit de la réaction) pour reformer le CO₂. Certes les mélanges testés conduisent à un nouvel équilibre thermodynamique, mais il est plus favorable. Nous avons donc montré qu'en déplaçant l'équilibre on pouvait soit avoir un gain en rendement, soit travailler à pression plus basse (gain sur l'investissement).

Avril 1992- Avril 1997 : **Ingénieur de Recherche**, Centre de Recherche Elf Solaize, **elf-antar france**, BP 22, 69360 Solaize.

Incluant un détachement de 2 ans (Sept 1992-Août 1994), au centre de Recherche de **Japan Energy Corporation** (Toda, Japon) dans le cadre d'un échange de Chercheurs.

Projet : *Etude de catalyseurs d'hydrotraitement dopés au Bore. (Publications [17 - 19])*

De août 1994 à Avril 1997 : Chef de projet en recherche moyen-long terme sur les catalyseurs d'hydrotraitement.

Projets : *Développement de catalyseurs d'hydrodésulfuration. (Publications [20 - 35])*

Ces travaux font l'objet de la description détaillée des activités de recherche qui suit.

Depuis Mai 1997, **Ingénieur de Recherche**, au CRDE, **ATOFINA**, BP 61005, 57501 Saint-Avold Cedex.

Projets : *Développement de catalyseurs d'oxydation sélective. (Publication [36])*

Remarque : Pour une fonction spécifique au CRDE d'animation de groupes de travail transversaux, j'ai suivi une formation à la facilitation.

JURYS DE THESES

Anne GRIBOVAL, Septembre 1998, Lille

Anne THIOLLIER, Octobre 1999, Lyon.

Membre du bureau du GECAT de 1996 à 2001 (Groupement d'Etude des CATalyseurs), qui organise un séminaire annuel pour permettre aux jeunes chercheurs de la communauté française (voire francophone) de présenter leurs travaux.

SUIVIS DE CSN, DE DEA, DE THESE, ET ENCADREMENT DE STAGIAIRES

CSN (Coopérant du service national)

Emmanuel LECRENAY

CSN (Coopérant du Service National) pour elf-antar-france, dans le laboratoire du Professeur MOCHIDA, Université de Kyushu, JAPON. *Comparaison sur Gazole et molécules modèles de l'activité de catalyseurs de formulations différentes.*

E. Lecrenay et I. Mochida, *Catalytic Hydrodesulfurization of Petroleum Middle Distillate and Model Sulfur Compounds over a series of Catalysts Activity and Scheme.*

Présentation orale au 1st Int. Symp., 6th Europ. Workshop, Hydrotreatment and Hydrocracking of oil Fractions, Ostende, 17-19/2/1997 ; et dans 'Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil fractions', Ed. G.F. Froment et al., Elsevier, (1997) page 333.

E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, *Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts : Activity and reaction scheme*, Catal. Today, 39 (1997) 13-20

E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, T. Suzuka, *Hydrodesulfurization activity of CoMo and NiMo catalysts supported on some acidic binary oxides*, Applied Catalysis A, 175 (1998) 237-243.

E. Lecrenay, K. Sakanishi, T. Nagamatsu, I. Mochida, T. Suzuka, *Hydrodesulfurization activity of CoMo and NiMo catalysts supported on Al₂O₃-TiO₂ for some model compounds and gas oils*, Applied Catalysis B, 18 (1998) 325-330.

DEA et THESE

Mohamed ABDELLAOUI

DEA, Université des Sciences et Technologies de Lille, Juillet 1996

Utilisation de molécules soufrées dans la préparation de catalyseurs d'HDS

Sophie SOIRON

DEA, Université des Sciences et Technologies de Lille, Juillet 1997

Synthèse et structure de nouveaux hétéropolyanions.

Alexandra SAVY

DEA, Université des Sciences et Technologies de Lille, Juillet 1997

Optimisation de la procédure de pré-sulfuration des catalyseurs (imprégnation par des molécules soufrées).

Anne GRIBOVAL

Thèse de Docteur Ingénieur (BDI CNRS-elf antar france) Septembre 1998.

Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

Synthèse d'hétéropolyanions à base de Co, Mo, P (Si). Application à la préparation de catalyseurs d'hydrotraitement supportés sur alumine.

Laurent FINOT

Thèse de Doctorat de l'Université de CAEN, Mars 1999

Modélisation cinétique de réactions test d'hydrotraitement sur catalyseurs cobalt-molybdène supportés sur alumine.

Olivier MOUGIN

Thèse de Docteur Ingénieur (elf-Atochem) Décembre 2000.

Université Paul Sabatier, Toulouse.

Préparation de phases oxydes métastables dans le système Molybdène-Vanadium.

Leila ZAÏR

Thèse en cours pour ATOFINA, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France.

Damien VITRY

Thèse en cours pour ATOFINA, Tokyo Institute of Technology, JAPON

Participation à des partenariats :

Contrat FSH (Fonds de Soutien aux Hydrocarbures) entre Elf antar france - Total - IFP - Procatalyse -CNRS (de 1994 à 1997)

Contrat Joule entre Repsol - ENI - elf antar france et 3 laboratoires universitaires (Lille, Bologne, Madrid) (de 1996 à 1997)

Dans le cadre de ces partenariats, j'ai été amené à collaborer sur le travail de quelques thèses.

ENCADREMENT DE STAGIAIRES

1995

Ludovic SAVARY (Chimie Poitiers, 6 mois) : Détermination de la répétabilité de tests de catalyseurs d'hydrotraitement. Modification et optimisation des conditions opératoires dans le cadre du changement de spécification de la teneur en soufre dans le gazole.

Said KARMAL (Thèse à Poitiers, Post-doc à Gand, en contrat de réinsertion, 2 mois) : préparation d'oxydes mixtes $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Uwe SCHNEIDER (Stagiaire Allemand, 2 mois) Préparation d'oxydes mixtes par méthodes sol-gel.

Emmanuel LECRENAY (ENSPM, Rueil Malmaison, 3 mois) : Méthodes de préparation de Diméthylbenzothiophène (DMDBT).

1996

Agathe GUILMIN (ESIP, 2 mois) : Mise en place de solutions pour améliorer l'homogénéité de température de fours de calcination.

Pedro RIPOLL (Stagiaire Espagnol, 2 mois) : Etude du marché des métaux nobles. Recherche des quantités de Ruthénium théoriquement disponibles par extraction et par recyclage.

Jean-Michel SECHER (HEI, Lille, 3 mois) : Traitement de Réjuvénation de Catalyseurs d'Hydrodésulfuration.

1998

Amélia SYLVESTRI (ENSCL, Lille, 6 mois) : Détermination des phases présentes dans des catalyseurs d'oxydation sélective et évaluation de leur performance catalytique.

Martin DEBOSQUE (HEI, Lille, 5 mois) Préparation et évaluation de catalyseurs d'oxydation

Mikaël NICOLAS (EECPMS, 3 mois) : Synthèse et test de catalyseurs d'oxydation

1999

Valérie BAUER (Maîtrise de Chimie, Metz, 5 mois) : Détermination des phases présentes dans des catalyseurs d'oxydation sélective.

Estelle THIEL (IUT St Avold, 2 mois) : Détermination Statistique de la dispersion de résultats de tests de catalyseurs d'oxydation sélective.

Nadia SOUHAMI (ENSPICAM, 4 mois) : Traitements d'activation de catalyseurs d'oxydation.

Olivier PUPIER (CPE Lyon, 12 mois) : Préparation et évaluation de catalyseurs d'oxydation sélective.

2000

Estelle THIEL (ENSIC Nancy, 5 mois) : Préparation et évaluation de catalyseurs d'oxydation sélective.

BREVETS PUBLIES

FR 2749778 19/12/97

Procédé de préparation de catalyseurs d'hydrotraitement

J.-L. Dubois, E. Payen, M. Fournier, P. Blanchard, A. Griboval

WO9747385 18/12/97

Procédé de préparation de catalyseurs d'hydrotraitement

J.-L. Dubois, E. Payen, M. Fournier, P. Blanchard, A. Griboval

EP0904150 18/12/97

Procédé de préparation de catalyseurs d'hydrotraitement

J.-L. Dubois, E. Payen, M. Fournier, P. Blanchard, A. Griboval

FR 2764211 11/12/98

Procédé de préparation de catalyseurs d'hydrotraitement

J.-L. Dubois, E. Payen, M. Fournier, P. Blanchard, A. Griboval

WO9856501 17/12/97

Procédé de préparation de catalyseurs d'hydrotraitement

J.-L. Dubois, E. Payen, M. Fournier, P. Blanchard, A. Griboval

PUBLICATIONS (14 avec comité de lecture) et PROCEEDINGS, PRESENTATIONS ORALES (15 - §) ET AFFICHES (9 - #) - Auteur présentant les travaux (*).

1. R.P. Singh, R.P. Khatri, J.-L. Dubois, S.S. Gaur and M. Abe,
Synthesis of Dodecamolybdoantimonate (V) Salts containing the Keggin Structure
J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1990), 947.

2a. § A Kooh, J.-L. Dubois, H. Mimoun and C.J. Cameron*,
Oxidative Coupling of Methane: Maximizing the Yield of Coupling Products under CoFeed Operating Conditions
Proceedings of the 2nd European Workshop on Catalytic Methane Activation, Paper 11, University of Twente, The Netherlands, May 1989.

2b. A Kooh, J.-L. Dubois, H. Mimoun and C.J. Cameron*,
Oxidative Coupling of Methane: Maximizing the Yield of Coupling Products under CoFeed Operating Conditions
Catal. Today, 6 (1990), 453.

3. # A. Kooh, J.-L. Dubois*, H. Mimoun and C.J. Cameron,
Maximizing the Yield of Coupling Products with p-Type Semiconducting Solids.
Proceedings of the 1989 Int. Chem. Cong. of Pacific Basin Soc., Honolulu, USA, 17-22 December, paper 86, 1989.
- 4a. # J.-L. Dubois*, M. Bisiaux, H. Mimoun and C.J. Cameron,
Surface Studies of La₂O₃ based OCM Catalysts by XPS: Does Surface Peroxycarbonate Play an Important Role in Catalyst Selectivity?
Proceedings of the Natural Gas Conversion Symposium Oslo 1990, 9th Int. Symp. on C1 reactions, p 40.
- 4b. J.-L. Dubois*, M. Bisiaux, H. Mimoun and C.J. Cameron,
Surface Studies of La₂O₃ based OCM Catalysts by XPS: Does Surface Peroxycarbonate Play an Important Role in Catalyst Selectivity?
Studies in Surface Science and Catalysis, (1991) A. Holmen et al. (Editors), Natural Gas Conversion, p 107
5. J.-L. Dubois, M. Bisiaux, H. Mimoun and C.J. Cameron,
X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Lanthanum Oxide Based Oxidative Coupling of Methane Catalysts
Chem. Lett., (1990), 967.
6. J.-L. Dubois and C.J. Cameron,
Common Features of Oxidative Coupling of Methane Cofeeds Catalysts
Appl. Catal., 67 (1990), 49.
7. J.-L. Dubois and C.J. Cameron,
Oxidative Coupling of Methane over Thoria based Catalysts
Appl. Catal., 67 (1990), 73.
8. J.-L. Dubois and C.J. Cameron,
Synergy Between Stable Carbonates and Ytria in Selective Catalytic Oxidation of Methane
Chem. Lett., (1991) 1089.
9. § J.-L. Dubois and C.J. Cameron*,
Surface Carbonate on Methane Coupling Catalysts: A Poison or a Catalyst Itself?
Proceedings Natural Gas Upgrading Symposium, Division of Petroleum Chemistry, A.C.S. meeting, San Francisco, April 5-10, 1992.
10. § J.-L. Dubois and C.J. Cameron*,
Synergy between high Temperature Stable Carbonates and Irreducible Oxides: Destruction of Non-selective Surface Oxygen on Oxidative Coupling of Methane Catalysts.
Proceedings of the 10th Int. Congress on Catalysis, 19-24 July, 1992, Budapest.
11. J.-L. Dubois, K. Sayama and H. Arakawa,
CO₂ Hydrogenation over Carbide Catalysts
Chem. Lett., (1992) 5.
12. J.-L. Dubois, K. Sayama and H. Arakawa,
Conversion of CO₂ to Dimethylether and Methanol over Hybrid Catalysts
Chem. Lett., (1992) 1115-1118.

13. # J.-L. Dubois*, K. Sayama, H. Arakawa,
Selective Synthesis of Methanol from CO₂ by Catalytic Hydrogenation
Proceedings of The International Symposium on Chemical Fixation of CO₂, ISCF-CO₂-Nagoya, (Japon), 2-4 Dec. 1991, Paper P25.
- 14a. § H. Arakawa*, J.L. Dubois, K. Sayama,
Selective Conversion of CO₂ to Methanol by Catalytic Hydrogenation over Promoted Copper Catalyst
Proceedings of the first International Conference on Carbon Dioxide Removal, Amsterdam, March 4-6, 1992.
- 14b. H. Arakawa*, J.L. Dubois, K. Sayama,
Selective Conversion of CO₂ to Methanol by Catalytic Hydrogenation over Promoted Copper Catalyst
Energy Conversion and Management, Vol 33, N 5-8, 521-528 (1991).
15. § J.-L. Dubois*, K. Sayama and H. Arakawa,
Conversion of CO₂ to Dimethylether and Methanol over Hybrid Catalysts
Présentation orale à la Réunion annuelle de la Société Japonaise de Chimie, Mars 1992.
- 16a. § H. Arakawa*, J.L. Dubois, K. Sayama,
Selective Synthesis of Methanol by Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide over Cu-Zn-Al₂O₃ Catalyst
Présentation à la réunion annuelle de la société Japonaise de Catalyse (Avril 1992)
- 16b. H. Arakawa*, J.L. Dubois, K. Sayama,
Selective Synthesis of Methanol by Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide over Cu-Zn-Al₂O₃ Catalyst
Shokubai, 34 (1992) 79
17. § J.-L. Dubois*, S. Fujieda,
Stability of Mild Hydrocracking Boron Containing Catalysts
Preprints of the 42 nd Research Presentations, 37th Japan Petroleum Institute Annual Meeting, May 18th 1994, Paper A18, 62-65.
- 18a. # J.-L. Dubois*, S. Fujieda,
Preparation of Boron-containing Alumina Supports by Kneading
Poster au Congrès 'Preparation of Catalysts, Scientific Bases for the preparation of Heterogeneous Catalysts', Louvain la Neuve, 5-8 Septembre 1994.
- 18b. J.-L. Dubois*, S. Fujieda,
Preparation of Boron-containing Alumina Supports by Kneading
'Preparation of Catalysts, Scientific Bases for the preparation of Heterogeneous Catalysts', Ed. G. Poncelet et al., Elsevier, (1995) p833.
- 19a. § J.-L. Dubois*, S. Fujieda,
Effects of Boron in Co-Mo/B-Al₂O₃ hydrotreatment Catalysts
Présentation Orale au JECAT 95, Lyon
- 19b. J.-L. Dubois*, S. Fujieda,
Effects of Boron in Co-Mo/B-Al₂O₃ hydrotreatment Catalysts
Catalysis Today, 29 (1996) 191-195.

20. § A. Griboval*, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.-L. Dubois,
Alumina Supported HDS Catalysts Prepared by Impregnation with New Heteropolycompounds
Présentation orale au 1st Int. Symp., 6th Europ. Workshop, Hydrotreatment and Hydrocracking of oil Fractions, Ostende, 17-19/2/1997

20. A. Griboval*, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.-L. Dubois,
Alumina Supported HDS Catalysts Prepared by Impregnation with New Heteropolycompounds
'Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil fractions', Ed. G.F. Froment et al., Elsevier, (1997) page 181.

21. § A. Griboval, P. Blanchard*, E. Payen, M. Fournier, J.-L. Dubois,
Novel Heteropolymolybdates as Precursors of Alumina Supported Hydrotreatment Catalysts
Présentation Orale à EUROPACT 3, Krakow, 31/8-6/9/1997, Vol 2, page 545.

22. # J. L  glise*, L. Finot, J.N.M. van Gestel, J.C. Duchet, J.L. Dubois, T. des Courri  res,
Characterization of Hydrotreating CoMo/Al₂O₃ Catalysts by Reaction of Model Molecules
Proceedings of the 15th N.A.M. Chicago, May 18-22, 1997, page 59.

23. # J. L  glise*, L. Finot, J.N.M. van Gestel, J.C. Duchet, J.L. Dubois,
Characterization of Hydrotreating CoMo/Al₂O₃ Catalysts by Reaction of Model Molecules
Proceedings of EUROPACAT 3, Krakow, 31/8-6/9/1997, Vol 2, page 573.

24a. # J. L  glise*, L. Finot, J.N.M. van Gestel, J.C. Duchet, J.L. Dubois,
Kinetics of Sulfur Model Molecules Competing with H₂S as a Tool for Evaluating the HDS Activities of Commercial CoMo/Al₂O₃ Catalysts
poster au JECAT 97, Tokyo, Proceedings page 451

24b. J. L  glise*, L. Finot, J.N.M. van Gestel, J.C. Duchet, J.L. Dubois,
Kinetics of Sulfur Model Molecules Competing with H₂S as a Tool for Evaluating the HDS Activities of Commercial CoMo/Al₂O₃ Catalysts
Catalysis Today 45 (1998) 347-352.

25. § A. Griboval*, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.-L. Dubois,
Synth  se de Nouveaux H  t  roplanions    structure de Keggin Pr  curseurs de Catalyseurs d'Hydrotraitement
Pr  sentation Orale au GECAT 97, 17-20/6/1997, Colleville sur Mer

26a. § A. Griboval*, P. Blanchard, A. Savy, E. Payen, M. Fournier, J.-L. Dubois,
Alumina Supported HDS Catalysts Prepared by Impregnation with New Heteropolycompounds. Comparison with Catalysts Prepared by Conventional Co-Mo-P co-impregnation Solutions.
pr  sentation orale au JECAT 97, Tokyo, Proceedings, page 163.

26b. A. Griboval*, P. Blanchard, A. Savy, E. Payen, M. Fournier, J.-L. Dubois,
Alumina Supported HDS Catalysts Prepared by Impregnation with New Heteropolycompounds. Comparison with Catalysts Prepared by Conventional Co-Mo-P co-impregnation Solutions.
Catalysis Today 45 (1998) 277-283.

27. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.-L. Dubois,
Preparation of Hydrosulfurization Catalysts by Impregnation of Alumina with New Heteropolycompounds.
Chem. Lett., (1997), 1259

28. § L. Finot, J. Léglise*, J.N.M. van Gestel, J.C. Duchet, J.L. Dubois,
Prédiction de l'activité en désulfuration de Gazoles de catalyseurs commerciaux CoMo/Al₂O₃ par la réaction du thiophène et du dibenzothiophène : Importance des Conditions Expérimentales.
Présentation Orale au GECAT 1998, Obernai.

29. # M. Cattenot*, C. Glasson, C. Geantet, J.Y. Carriat, F. Fitoussi, J.L. Dubois, M. Breysse et M. Vrinat,
De la molécule modèle à la charge réelle :  tude de catalyseurs conventionnels d'hydrotraitement dopés au ruthénium.
Poster au GECAT 1998, Obernai.

30. § L. Le Bihan*, A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. Grimblot, J.-L. Dubois,
Préparation de Catalyseurs d'hydrotraitement à partir d'hétéropolyanions,
Présentation Orale au GECAT 98, Obernai

31. § J.-L. Dubois
FCC Gasoline desulfurization. Processes: State of the Art.
Présentation Orale sur invitation au Network Meeting on Fuel Up-grading : Catalytic Hydroprocessing, 7 & 8 Janvier 1997. Paris.

32. P. Afanassiev, A. Thioll r, M. Breysse, J.L. Dubois,
Control of the Textural Properties of Zirconium Oxide
Topics in Catalysis, 8 (1999) 147-160

33. Griboval, P. Blanchard, L. Gengembre, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard,
Hydrotreatment catalysts Prepared with Heteropolycompound: Characterisation of the Oxidic Precursor
J. Catal., 188 (1999) 102

34. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard,
Direct Preparation of Co-Mo-P Impregnating Solutions for the Preparation of Hydrodesulfurization Catalysts
Phosphorus Research Bulletin, Vol. 10 (1999) 436.

35a. # Griboval*, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard,
On the use of PCo(Ni)Mo₁₁ heteropolyanions for the preparation of Alumina supported HDS catalysts
Poster au 2nd Int. SympHydrotreatment and Hydrocracking of oil Fractions, Antwerpen, 15-17/11/1999

35b. # Griboval*, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard,
On the use of PCo(Ni)Mo₁₁ heteropolyanions for the preparation of Alumina supported HDS catalysts
'Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil fractions', Ed. B. Delmon, G.F. Froment et P. Grange., Elsevier, (1999) page 361.

36. O. Mougin, J.-L. Dubois, F. Mathieu, A. Rousset,
Metastable Hexagonal Vanadium Molybdate Study
Journal of Solid State Chemistry, 152, 353-360 (2000).

