

N° ordre :

Université des Sciences et Technologies de Lille

# **Habilitation à Diriger des Recherches**

## *Spécialité Chimie*

*présentée par*

**Franck Dumeignil**

*Post-doctorant CNRS*

*Université des Sciences et Technologies de Lille*

### **CATALYSE ET ENVIRONNEMENT : DÉVELOPPEMENT ET AMÉLIORATION DE PROCÉDÉS D'HDN & HDS / ETUDE DU COMPORTEMENT DES PHASES ACTIVES *IN SITU***

Soutenue le 12 décembre 2005 devant la commission d'examen :

*Président du Jury :*

M. **Jean-Claude Boivin**, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, France.

*Rapporteurs :*

M. **Michel Lacroix**, Directeur de Recherche CNRS, IRC, France.

M. **Hironmichi Shimada**, Professeur, Université d'Utsunomiya, Japon.

M. **Jacques C. Védrine**, Directeur de Recherche CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, France.

*Examineur :*

M. **Jean-Francois Paul**, Professeur, Université des Sciences et Technologies de Lille, France.

*Directeur :*

M. **Edmond Payen**, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, France.

*Co-directeur :*

M. **Jean Grimblot**, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, France.

*Merci à ma famille, mes amis,  
mes collègues, mes étudiants, sans  
l'aide desquels ce manuscrit  
n'aurait jamais pu prendre forme.*

...

## *-Remerciements-*

Le travail exposé dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, UMR CNRS 8010, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (France), à l'Institut National de Chimie des Matériaux, AIST, Tsukuba (Japon), ainsi qu'à l'Institut de Science Symbiotique et de Technologie, Université d'Agriculture et de Technologie de Tokyo (Japon).

J'exprime ma plus profonde gratitude envers Monsieur Edmond PAYEN, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (France) & Directeur du Laboratoire de Catalyse de Lille pour avoir accepté de diriger cette étude, ainsi qu'à Monsieur Jean GRIMBLOT, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (France), pour avoir accepté d'en prendre la codirection. Leur grande rigueur scientifique doublée de grandes qualités humaines ont largement contribué au bon déroulement de ce travail de recherche.

Monsieur Michel LACROIX, Directeur de Recherche CNRS à l'Institut de Recherches sur la Catalyse (Villeurbanne, France), Monsieur Hiromichi SHIMADA, Professeur à l'Université d'Utsunomiya (Japon) & Directeur de l'Institut de Recherche sur l'Innovation dans la Chimie du Développement Durable, AIST (Tsukuba, Japon), ainsi que Monsieur Jacques C. VEDRINE, Directeur de Recherche CNRS à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (France) m'ont fait l'honneur d'accepter d'examiner de façon approfondie ce travail. Je les en remercie sincèrement.

Je remercie chaleureusement Monsieur Jean-Claude BOIVIN, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (France) dont il est Directeur, pour m'avoir fait l'honneur de participer à la commission d'examen de cette habilitation à diriger des recherches.

Que Monsieur Jean-Francois PAUL, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, qui m'a fait également l'honneur de participer à la commission d'examen de cette habilitation à diriger des recherches, trouve ici l'expression de toute ma gratitude pour ses précieux conseils quant au contenu de ce manuscrit.

Je ne saurais oublier d'associer à ces remerciements tous les membres des divers laboratoires dans lesquels j'ai eu le plaisir de travailler durant ces quelques années. Il serait malheureusement bien trop long de citer tout le personnel enseignant, le personnel de recherche, le personnel technique et bien entendu les étudiants japonais, français, chinois, indonésiens, coréens, kazakhes, vietnamiens et afghans, avec lesquels j'ai partagé ma soif de Science autour d'un bureau, d'un dispositif expérimental voire de quelques verres ! Nombre d'entre eux sont cités au fil de ces pages.

Je tiens aussi à remercier Madame Mireille CHEVALIER pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée dans le tirage de ce manuscrit.

\*\*\*

Enfin, je voudrais aussi remercier tout spécialement 'le Japon' qui m'a tant apporté et qui possède à jamais une place à part dans mon cœur comme seconde patrie.

**-Sommaire-**

<b>CURRICULUM VITAE.....</b>	<b>1</b>
<b>LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS.....</b>	<b>13</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>37</b>
<b>.II LE CONTEXTE ÉNERGÉTIQUE, LÉGAL ET ÉCOLOGIQUE.....</b>	<b>37</b>
<b>.III LA CONTRIBUTION APPORTÉE PAR LES PRÉSENTS TRAVAUX.....</b>	<b>39</b>
<b>MÉTHODES ORIGINALES DE CARACTÉRISATION IN SITU : PRÉSENTATION ET EXEMPLES D'APPLICATIONS.....</b>	<b>41</b>
<b>.I MÉTHODES BASÉES SUR L'UTILISATION DU <sup>35</sup>S POUR LA CARACTÉRISATION DE CATALYSEURS D'HDS.....</b>	<b>42</b>
<b>.I.1. Etude de la sulfuration de catalyseurs d'hydrotraitement.....</b>	<b>42</b>
.I.1.1. Principe et description d'une expérience typique.....	42
.I.1.1.a) Synthèse de [ <sup>35</sup> S]H <sub>2</sub> S.....	42
.I.1.1.b) Principe de la méthode : cas concret de la caractérisation du processus de sulfuration de catalyseurs d'HDS à base de chrome [*].....	43
<b>.I.2. Etude de la réaction d'HDS du DBT in situ.....</b>	<b>45</b>
.I.2.1. Principe et description d'une expérience typique [*].....	45
.I.2.1.a) Synthèse de [ <sup>35</sup> S]DBT.....	45
.I.2.1.b) Expériences d'HDS du [ <sup>35</sup> S]DBT.....	45
.I.2.2. Exemple d'application : détermination du mécanisme de création de lacunes en soufre sur les catalyseurs d'HDS [*,*].....	49
.I.2.3. Autres applications pour la caractérisation de nouveaux catalyseurs d'HDS.....	54
<b>.II DÉVELOPPEMENT D'UNE CELLULE D'ANALYSES EXAFS EN TEMPS RÉEL POUR L'OBSERVATION DE PHASES ACTIVES IN SITU.....</b>	<b>55</b>
<b>.II.1. Hydrogénation du CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>55</b>
.II.1.1. Effet du précurseur de Rh sur la sélectivité de catalyseurs Rh/SiO <sub>2</sub> [*].....	56
.II.1.2. Effet de l'introduction du Li sur la sélectivité de catalyseurs à base de Rh supporté sur zéolite [*,*].....	56
<b>.II.2. Etude comparative de la réduction de nanoparticules bimétalliques de Pd-Pt supportées sur alumine et silice [*].....</b>	<b>59</b>
<b>.II.3. Application à l'étude de catalyseurs d'HDS.....</b>	<b>59</b>

<b>NOUVEAUX SUPPORTS POUR LES CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT.....</b>	<b>61</b>
<b>.I.ALUMINES SOL-GEL.....</b>	<b>63</b>
<b>.I.1.Optimisation des alumines sol-gel.....</b>	<b>63</b>
I.1.1.Choix de l'agent complexant [*].....	64
<i>.I.1.1.a)Description du mode opératoire utilisé pour la synthèse des solides.....</i>	<i>64</i>
<i>.I.1.1.b)Principaux Résultats.....</i>	<i>65</i>
I.1.2.Effet du rapport d'hydrolyse [*].....	66
<i>.I.1.2.a)Description du mode opératoire utilisé pour la synthèse des solides.....</i>	<i>66</i>
<i>.I.1.2.b)Principaux résultats.....</i>	<i>66</i>
<b>.I.2.Utilisation des alumines sol-gel comme supports de catalyseurs d'hydrotraitement.....</b>	<b>69</b>
I.2.1.Choix de la méthode de synthèse et des précurseurs [*].....	69
I.2.2.Influence du rapport d'hydrolyse R sur l'activité catalytique [*].....	70
<b>.II.ALUMINES SOL-GEL MODIFIÉES AU BORE.....</b>	<b>74</b>
<b>.II.1.Structure des alumines sol-gel dopées au bore.....</b>	<b>75</b>
II.1.1.Solides séchés [*,*].....	75
II.1.2.Solides calcinés [*,*].....	76
<b>.II.2.Applications catalytiques.....</b>	<b>79</b>
II.2.1.Réarrangement de Beckmann de la cyclohexanone [*].....	79
II.2.2.Catalyseurs d'hydrotraitement [36*].....	79
<b>.III.ZIRCONE-ALUMINE [*].....</b>	<b>80</b>
<b>.IV.NOUVEL OXYDE DE TITANE DE GRANDE AIRE SPÉCIFIQUE.....</b>	<b>81</b>
<b>.IV.1.Catalyseurs à base de MoS<sub>2</sub> supporté sur TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>82</b>
IV.1.1.Résultats catalytiques [*].....	82
IV.1.2.Considérations géométriques [*].....	84
<b>.IV.2.Catalyseurs à base de CoMoS supporté sur TiO<sub>2</sub> [*].....</b>	<b>85</b>
IV.2.1.Performances et propriétés catalytiques.....	85
IV.2.2.De l'existence probable de deux types de sites actifs sur les catalyseurs CoMo/TiO <sub>2</sub> .....	87
<b>NOUVELLES PHASES ACTIVES À BASE DE MÉTAUX NOBLES.....</b>	<b>89</b>
<b>.I.CATALYSEURS À BASE DE RUTHÉNIUM.....</b>	<b>90</b>
<b>.I.1.Quelques repères bibliographiques.....</b>	<b>90</b>
<b>.I.2.Caractérisation des catalyseurs Ru/alumine.....</b>	<b>91</b>
I.2.1.Un comportement atypique révélé par les expériences au 35S [*].....	91
I.2.2.Elucidation de l'effet du césium sur la phase active RuS <sub>2</sub> [*,*].....	91

<b>.II</b>	<b>CATALYSEURS À BASE DE RHODIUM.....</b>	<b>93</b>
<b>.II.1.</b>	<b>Quelques repères bibliographiques.....</b>	<b>93</b>
<b>.II.2.</b>	<b>Comportement catalytique des catalyseurs d'HDS à base de rhodium [*]..</b>	<b>93</b>
<b>.II.3.</b>	<b>Effet du support sur l'activité des catalyseurs d'HDS à base de rhodium [*].</b>	<b>95</b>
<b>.III</b>	<b>UTILISATION DE CATALYSEURS À BASE DE MÉTAUX NOBLES POUR L'HDS DE CHARGES RÉELLES [*].....</b>	<b>97</b>
<b>D</b>	<b>DÉVELOPPEMENT DE NOUVELLES MÉTHODES POUR LA DÉSULFURATION ET LA DÉAZOTATION ULTRA-PROFONDES.....</b>	<b>101</b>
<b>.I</b>	<b>BIO-DÉAZOTATION [*,*].....</b>	<b>102</b>
<b>.I.1.</b>	<b>Méthode d'isolation de bactéries capables de dégrader le carbazole.....</b>	<b>102</b>
<b>.I.2.</b>	<b>Caractéristiques de l'isolat NIY3.....</b>	<b>103</b>
<b>.I.2.1.</b>	<b>Caractéristiques taxonomiques.....</b>	<b>103</b>
<b>.I.2.2.</b>	<b>Utilisation du carbazole par <i>Novosphingobium</i> sp. strain NIY3.....</b>	<b>104</b>
<b>.II</b>	<b>OXY-DÉSULFURATION ET OXY-DÉAZOTATION [*,*].....</b>	<b>105</b>
<b>.II.1.</b>	<b>Principe.....</b>	<b>105</b>
<b>.II.2.</b>	<b>Performances du système d'oxydation/adsorption.....</b>	<b>106</b>
<b>N</b>	<b>NOUVEAUX HORIZONS : PRODUCTION ET STOCKAGE D'HYDROGÈNE.....</b>	<b>109</b>
<b>.I</b>	<b>PRODUCTION D'HYDROGÈNE À PARTIR DE PVC.....</b>	<b>110</b>
<b>.I.1.</b>	<b>Situation du problème [*,*].....</b>	<b>110</b>
<b>.I.2.</b>	<b>Développement de nouvelles méthodes de recyclage.....</b>	<b>111</b>
<b>.I.2.1.</b>	<b>Méthode de déchloration.....</b>	<b>111</b>
<b>.I.2.2.</b>	<b>Nouvelles méthodes de retraitement du PVC pour la production d'hydrogène actuellement en développement.....</b>	<b>112</b>
<b>.I.2.2.a)</b>	<b><i>Procédé de gazéification.....</i></b>	<b><i>112</i></b>
<b>.I.2.2.b)</b>	<b><i>Procédé de décomposition dans de l'eau supercritique.....</i></b>	<b><i>114</i></b>
<b>.II</b>	<b>STOCKAGE D'HYDROGÈNE DANS DES OXYDES DE MÉTAUX.....</b>	<b>114</b>
<b>C</b>	<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>115</b>
<b>A</b>	<b>ANNEXE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES CATALYSEURS D'HYDRODÉSULFURATION.</b>	<b>117</b>
<b>.I</b>	<b>LES CATALYSEURS CoMo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>117</b>
<b>.I.1.</b>	<b>Rappels bibliographiques.....</b>	<b>117</b>

.I.1.1.Description des précurseurs oxydes calcinés.....	117
<i>.I.1.1.a)Le précurseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	117
<i>.I.1.1.b)Le précurseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</i> .....	118
.I.1.2.Description de la phase active sulfurée.....	119
<i>.I.1.2.a)Le catalyseur promu</i> .....	123
i) Modèle de synergie de contact et de contrôle à distance.....	123
ii) Modèle de Topsøe (phase CoMoS).....	124
<b>ANNEXE II : DESCRIPTION DES TESTS CATALYTIQUES.....</b>	<b>129</b>
<b>.IBRÈVE DESCRIPTION DES MOLÉCULES MODÈLES.....</b>	<b>129</b>
<b>.IIHDS DU THIOPHÈNE.....</b>	<b>129</b>
<b>.IIIHDS DU DBT ET DU 4,6-DMDBT.....</b>	<b>131</b>
<b>.III.1.Tests en réacteur continu.....</b>	<b>131</b>
<b>.III.2.Tests en réacteur fermé.....</b>	<b>131</b>
<b>.IVHDS D'UN GAZOLE DE DISTILLATION LÉGER.....</b>	<b>132</b>
<b>RÉFÉRENCES.....</b>	<b>135</b>

# *Curriculum Vitae*

# **Curriculum Vitae**

**FRANCK DUMEIGNIL**

*Bilingue français-japonais*

**EXPÉRIENCE DE RECHERCHE AU JAPON DE JUIN 1999 A SEPTEMBRE 2005**

**POST DOCTORANT CNRS A L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET  
TECHNOLOGIES DE LILLE**

---

**PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES :**

- 26 ARTICLES DANS DES REVUES INTERNATIONALES AVEC COMITE DE LECTURE
- 4 ACTES DE CONGRÈS

**COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES :**

- 31 COMMUNICATIONS ORALES (12 EN ANGLAIS & 19 EN JAPONAIS)
- 19 AFFICHES (10 EN ANGLAIS & 9 EN JAPONAIS)

**DUMEIGNIL Franck**

33 ans

Nationalité française

Célibataire

Dégagé des obligations militaires

**Adresse personnelle :**

26, rue Alfred Dupont

62420 Billy-Montigny, France

Tel : +33-(0)3-21-49-13-06

E-mail : franckfrance2004@yahoo.co.jp

**Adresse professionnelle :**

USTL, Laboratoire de Catalyse de Lille

UMR CNRS 8010, Bâtiment C3

59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Tél : +33 (0)3 20 43 49 49

Fax : +33 (0)3 20 43 65 61

E-mail : Franck.Dumeignil@univ-lille1.fr

**DOCTEUR ES SPECTROCHIMIE, MOLECULES,  
SOLIDES ET REACTIVITE**

**TITRES UNIVERSITAIRES**

**Thèse de Doctorat (Soutenue le 25/11/1998, USTL)**

« *Spectrochimie, molécules, solides et réactivité* »

Mention très honorable avec félicitations

**DEA de Chimie (1994-1995, USTL)**

« *Spectrochimie, molécules, solides et réactivité* »

Major de promotion, mention très bien

**Maîtrise de Chimie (1993-1994, USTL)**

Major de promotion, mention très bien

## EXPERIENCE DE RECHERCHE

<p><b>10/2005-9/2006</b>  <u>Post-doctorat</u>  <u>CNRS</u>  <b>FRANCE</b>  <i>(Poste actuel)</i></p>	<p>- Chercheur à l' "Université des Sciences et Technologies de Lille".            Activité de recherche portant sur l'application des spectroscopies 'operando' à l'observation et au contrôle de la synthèse hydrothermale de catalyseurs pour la conversion du méthanol.</p>
<p><b>06/2003-9/2005</b>  <u>Poste de Maître de conférences contractuel</u>  <b>JAPON</b></p>	<p>- Chercheur à l' "Université d'Agriculture et de Technologie de Tokyo" : <u>Responsable du groupe production d'hydrogène à partir de déchets de PVC et du groupe hydrotraitement.</u>            Activité de recherche portant sur les catalyseurs à base de métaux nobles, l'oxydésulfuration, l'oxydéazotation, la biodésulfuration, la biodéazotation, ...). <b>Elargissement de la collaboration avec l'USTL à de nouveaux domaines (production et stockage d'hydrogène).</b>            Membre du projet "Development of New Energy-Conscious Metabolic Systems and the Concept of Science for Evolution and Survival of the Technology based Civilization".</p>
<p><b>06/2001-5/2003</b>  <u>Post-doctorat</u>  <u>JSPS</u>  <b>JAPON</b></p>	<p>- Chercheur à l' "Université d'Agriculture et de Technologie de Tokyo" : <u>Responsable du groupe hydrotraitement du laboratoire.</u>            Activité de recherche portant sur la caractérisation <i>in situ</i> de catalyseurs d'hydrotraitement ; détermination de mécanismes de réaction <b>en commun avec l'USTL.</b></p>
<p><b>06/1999-05/2001</b>  <u>Post-doctorat</u>  <u>STA</u>  <b>JAPON</b></p>	<p>- Chercheur à l' "Institut National de Chimie des Matériaux" de Tsukuba (Japon).            Activité de recherche portant sur la synthèse de catalyseurs d'hydrotraitement par voie sol-gel <b>en commun avec l'USTL.</b></p>
<p><b>9/1998-05/1999</b>  <u>Poste d'ATER</u>  <b>FRANCE</b></p>	<p>- Attaché Temporaire à l'Enseignement et la Recherche (ATER) à l' "Université des Sciences et Technologies de Lille".            Activité de recherche portant sur la préparation de silices utilisées pour la synthèse du formol.</p>
<p><b>09/1995-8/1998</b>  <u>Doctorat</u>  <b>FRANCE</b></p>	<p>- Doctorant à l' "Université des Sciences et Technologies de Lille".            Thème du doctorat : "Amélioration de catalyseurs d'hydrodésulfuration Co-Mo/Alumine et modification du support par ajout de bore".            Réf. : Franck Dumeignil, PhD thesis, Lille, n°2391 (1998).</p>
<p><b>09/1994-8/1995</b>  <u>DEA</u>  <b>FRANCE</b></p>	<p>- Etudiant en DEA à l' "Université des Sciences et Technologies de Lille".            Thème du DEA : "Synthèse et caractérisation de zircone-alumines".</p>
<p><b>09/1994-12/1994</b>  <u>Stage de maîtrise</u>  <b>FRANCE</b></p>	<p>- Stagiaire dans une entreprise spécialisée dans les déshydratants pour l'industrie automobile, "MSG Europe" (Moreuil, France).            Conception et programmation d'un logiciel de traitement et d'édition des résultats d'analyses physico-chimiques Ecriture de procédures du manuel Qualité (ISO 9002). Formulation de nouveaux agents déshydratants.</p>

## ENSEIGNEMENT

► **1<sup>er</sup> cycle universitaire :**

◆ Moniteur à l' "Université des Sciences et Technologies de Lille" de septembre 1995 à août 1998 :

- Travaux pratiques et travaux dirigés de chimie générale et de physico-chimie. (48 h de TP + 32 h de TD par an)

◆ ATER à l' "Université des Sciences et Technologies de Lille" de septembre 1998 à mai 1999 :

- Travaux pratiques et travaux dirigés de chimie générale et de physico-chimie. (48 h de TP + 32 h de TD)

◆ Enseignant contractuel à l' "Université d'Agriculture et de Technologie de Tokyo" de juin 2001 à septembre 2005 :

- Cours/TD : Traduction de publications scientifiques de langue anglaise vers le japonais (*enseignement effectué en japonais*). (de 60 à 70 h par an)

- Travaux pratiques portant sur la caractérisation et le traitement de carburants (*enseignement effectué en japonais*). (32 h par an)

► **2<sup>ème</sup> cycle universitaire :**

◆ Enseignant contractuel à l' "Université d'Agriculture et de Technologie de Tokyo" de juin 2001 à septembre 2005 :

- Cours/TD : Etude approfondie de diverses méthodes de caractérisations physico-chimiques en s'appuyant sur des exemples concrets tirés de publications scientifiques récentes (*enseignement effectué en japonais*). (de 60 à 70 h par an)

► **Formation continue :**

◆ ATER à l' "Université des Sciences et Technologies de Lille" de septembre 1998 à mai 1999 :

- Travaux pratiques de chimie générale. (48 h de TP)

**ACTIVITES D'ENCADREMENT**

► **Encadrement d'étudiants en 1<sup>er</sup> cycle<sup>1</sup> universitaire :**

**2001<sup>2</sup> Hiroshi Amano (Japonais)**

Etudiant en 4<sup>ème</sup> année<sup>3</sup>, Chemical System Engineering, TUAT<sup>4</sup> :

- 'Développement de catalyseurs d'oxydation pour la désulfuration ultra-profonde'.

**Yongfong Chui (Chinois)**

Etudiant en 4<sup>ème</sup> année, Chemical System Engineering, TUAT :

- 'Développement de nouveaux catalyseurs pour l'hydrodésulfuration de dibenzothiophènes'.

**2002 Takako Aoyagi (Japonaise)**

Etudiante en 4<sup>ème</sup> année, Chemical System Engineering, TUAT :

- 'Oxy-désulfuration d'huiles légères issues de coupes naphta en réacteur continu'.

**Hisashi Arakawa (Japonais)**

Etudiant en 4<sup>ème</sup> année, Chemical System Engineering, TUAT :

- 'Elucidation du mécanisme d'hydrodésulfuration du dibenzothiophène sur des catalyseurs supportés sur TiO<sub>2</sub> à l'aide d'une méthode à base de radio-traceur <sup>35</sup>S'.

**2003 Tsubasa Yamanoi (Japonais)**

Etudiant en 4<sup>ème</sup> année, Chemical System Engineering, TUAT :

- 'Elucidation de la mobilité des atomes d'hydrogène dans le PVC en utilisant une méthode à base de radio-traceur <sup>3</sup>H'.

**2004 Yusaku Kagawa (Japonais)**

Etudiant en 4<sup>ème</sup> année, Chemical System Engineering, TUAT :

- 'Développement de catalyseurs pour le réformage à la vapeur du PVC'.

**Shotaro Nakagawa (Japonais)**

Etudiant en 4<sup>ème</sup> année, Chemical System Engineering, TUAT :

- 'Dégradation de ressources hydrocarbonées lourdes à l'aide de microorganismes'.

---

<sup>1</sup> Liste non-exhaustive ne recensant pas les encadrements d'étudiants au Japon dans lesquels j'étais impliqué dans une moindre mesure.

<sup>2</sup> L'année scolaire japonaise commence début avril et se termine fin mars de l'année suivante.

<sup>3</sup> Les étudiants en 4<sup>ème</sup> année universitaire dans une université japonaise sont attachés à un laboratoire dans lequel ils sont tenus d'effectuer un travail de recherche sur un thème donné tout le long de l'année.

<sup>4</sup> Tokyo University of Agriculture and Technology

**2005 Shingo Yamamoto (Japonais)**

Etudiant en 4<sup>ème</sup> année, Chemical System Engineering, TUAT :

- *'Développement de catalyseurs pour le réformage à la vapeur du PVC'*.

**Yukiko Kawano (Japonaise)**

Etudiante en 4<sup>ème</sup> année, Chemical System Engineering, TUAT :

- *'Isolation et caractérisation de microorganismes capables de dégrader la lignine, l'acide humique et le charbon'*.

**► Encadrement d'étudiants en 2<sup>ème</sup> cycle universitaire (master<sup>1</sup> et DEA) et élèves ingénieurs :**

**1998 Emmanuelle Juskowiak (Française)**

DEA, Spectrochimie, Molécules, Solides et Réactivité, USTL :

- *'Caractérisation texturale de catalyseurs d'hydrotraitement CoMo/alumines préparés par voie sol-gel et CoMoB/alumines obtenus par imprégnation'*.

**2002 Yasumasa Hachiya (Japonais)**

Master 2<sup>ème</sup> année<sup>2</sup>, Chemical System Engineering, TUAT :

- *'Elucidation du mécanisme de désulfuration ultra-profonde sur des catalyseurs à base de Mo à l'aide d'une méthode à base de radio-traceur <sup>35</sup>S'*.

**Xiangguo Li (Chinois)**

Master 1<sup>ère</sup> année, Chemical System Engineering, TUAT :

- *'Elucidation du comportement du soufre sur des catalyseurs à base de Mo supporté sur TiO<sub>2</sub> lors de l'hydrodésulfuration ultra-profonde du 4,6-diméthylthiophène en utilisant une méthode à base de radio-traceur <sup>35</sup>S'*.

**Hiroshi Amano (Japonais)**

Master 1<sup>ère</sup> année, Chemical System Engineering, TUAT :

- *'Développement de catalyseurs d'oxydation pour la désulfuration ultra-profonde d'huiles légères'*.

**2003 Hiroshi Amano (Japonais)**

Master 2<sup>ème</sup> année, Chemical System Engineering, TUAT :

- *'Développement de catalyseurs d'oxydation pour la désulfuration ultra-profonde d'huiles légères'*.

---

<sup>1</sup> Liste non-exhaustive ne recensant pas les encadrements d'étudiants au Japon dans lesquels j'étais impliqué dans une moindre mesure.

<sup>2</sup> Tout comme les étudiants en 4<sup>ème</sup> année, les étudiants en master 1<sup>ère</sup> année et 2<sup>ème</sup> année sont affectés à un laboratoire où ils effectuent leurs travaux de recherche tout au long de l'année scolaire.

**2004 Takako Aoyagi (Japonaise)**

Master 2<sup>ème</sup> année, Chemical System Engineering, TUAT :

- *'Utilisation de microorganismes pour le raffinage ultra-profond de ressources hydrocarbonées lourdes'*.

**Stella Evreux (Française)**

Stagiaire durant 3 mois, élève ingénieur en 2<sup>ème</sup> année de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand, TUAT :

- *'Etude des propriétés de catalyseurs d'hydrodézazotation'*.

**Cédric Callens (Français)**

Stagiaire durant 2 mois, élève ingénieur en 1<sup>ère</sup> année de l'Ecole Nationale supérieure de Chimie de Montpellier, TUAT :

- *'Détermination de l'activité de microorganismes en désulfuration et déazotation'*.

**2005 Yang Zhenshan (Chinois)**

Master 2<sup>ème</sup> année, Chemical System Engineering, TUAT :

- *'Etude de l'effet de l'introduction de phosphore sur l'activité catalytique de catalyseurs NiMo supportés sur TiO<sub>2</sub> pour la réaction d'hydrodésulfuration du DBT et du 4,6-DMDBT'*.

**Yusaku Kagawa (Japonais)**

Master 1<sup>ère</sup> année, Chemical System Engineering, TUAT :

- *'Développement d'un procédé catalytique pour le réformage à la vapeur du PVC'*.

**Nguyen Kim Ngoc (Vietnamien)**

Master 1<sup>ère</sup> année, Chemical System Engineering, TUAT :

- *'Raffinage ultra-profond de ressources hydrocarbonées lourdes à l'aide de microorganismes'*.

**Matsuda Kousuke (Japonais)**

Master 1<sup>ère</sup> année, Chemical System Engineering, TUAT :

- *'Désulfuration de carburants à l'aide de procédés d'adsorption'*.

**Miras Issakhov (Kazakh)**

Stagiaire durant 6 mois, étudiant en 1<sup>ère</sup> année de Master à l'Université Nationale Kazakhe, TUAT :

- *'Effet de dopants sur l'activité de catalyseurs Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisés pour le réformage à la vapeur du PVC'*.

**Claire Guérin (Française)**

Stagiaire durant 1 mois, élève ingénieur en 1<sup>ère</sup> année de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris, TUAT :

- *'Mise au point de protocoles analytiques pour déterminer le bilan-matière de manière précise lors d'expériences de craquage catalytique du PVC'*.

► **Encadrement de personnel et chercheurs contractuels :**

**2003 Shinsaku Sakurai (Japonais)**

Assistant chercheur, Chemical System Engineering, TUAT :  
- 'Production d'hydrogène à partir de PVC'.

**2004 Shinsaku Sakurai (Japonais)**

Assistant chercheur, Chemical System Engineering, TUAT :  
- 'Elucidation de la mobilité des atomes d'hydrogène dans le PVC en utilisant une méthode à base de radio-traceur  $^3\text{H}$ '.

**Kazuya Morimoto (Japonais)**

Technicien contractuel, TUAT :  
- 'Etude de l'effet de l'introduction de phosphore sur les propriétés de catalyseurs d'hydrodésulfuration CoMo et NiMo supportés sur  $\text{TiO}_2$  à l'aide d'une méthode à base de radio-traceur  $^{35}\text{S}$ '.

► **Encadrement d'étudiants en thèse (Co-encadrement) :**

**2001-2002 Danhong Wang (Chinoise)**

Chemical System Engineering, TUAT :  
- 'Elucidation du mécanisme d'hydrodésulfuration sur des catalyseurs supportés sur oxyde de titane en utilisant des méthodes à base de radio-traceur  $^{35}\text{S}$ '.

Thèse soutenue le 1<sup>er</sup> février 2002  
(co-encadrants : Pr. T. Kabe, Pr. A. Ishihara, Dr. E.W. Qian)

**2002-2004 Jeayoung Lee (Coréen)**

Chemical System Engineering, TUAT :  
- 'Etude du mécanisme de réactions d'hydrotraitement sur des catalyseurs à base de métaux nobles'.

Thèse soutenue le 31 janvier 2004  
(co-encadrants : Pr. T. Kabe, Pr. A. Ishihara, Dr. E.W. Qian)

**2003-2005 Ho-Jin Sung (Coréen)**

Bio-Applications and Systems Engineering, TUAT :  
- 'Recyclage de matériaux et d'énergie à partir de déchets dangereux ; traitements de stabilisation'.

Thèse soutenue le 29 août 2005  
(co-encadrants : Pr. M. Horio, Dr. R. Noda)

**2005-2006 Sylvanie Debeusscher (Française)**

Structures et Dynamiques des systèmes réactifs, USTL ; année de thèse effectuée au Japon dans le cadre du Collège Doctoral Franco-Japonais, Chemical System Engineering, TUAT :

- *'Stockage et caractérisation de l'hydrogène dans les oxydes métalliques'*.

Soutenance de thèse prévue pour 2007  
(co-encadrante : Dr. L. Duhamel-Jalowiecki)

► **Encadrement de post-doctorants :**

**2002 Danhong Wang (Chinoise), boursière VBL**

Chemical System Engineering, TUAT :

- *'Oxy-désulfuration d'essences : Utilisation du tert-butyl hydroperoxyde pour l'oxydation de dibenzothiophènes'*.

**2005 Thierry Giornelli (Français), boursier JSPS**

Chemical System Engineering, TUAT :

- *'Développement d'énergies propres : Production d'hydrogène à partir de PVC'*.

**COLLABORATIONS INTERNATIONALES**

**1995-1998 :** Thèse effectuée dans le cadre du programme européen Joule III n° JOF3-CT95-0002, comprenant le Laboratoire de Catalyse de Lille (France), Repsol Petroleo (**Espagne**), Euron S. P. A. (**Italie**), Eniricerche (**Italie**), Elf Antar France, le Laboratoire de Catalyse de Bologne (**Italie**), Le "Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, Instituto de Catálisis Y Petroleoquímica" (CSIC) de Madrid (**Espagne**).

**1999-2001 :** Chercheur au NIMC à Tsukuba (**Japon**).

**2001-2005 :** Chercheur à l'Université d'Agriculture et de Technologie de Tokyo (**Japon**).

**A partir de 1999 :** Membre du PICS France-**Japon** "Catalyst Design Concept for Environmental Issues".

## BOURSES DE RECHERCHE

- 1995** Obtention d'une bourse de thèse du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche [3 ans].
- 1999** Obtention d'une bourse post-doctorale STA (Science and Technology Agency) proposée par le JISTEC (Japan International Science and Technology Exchange Center) [2 ans].
- 2001** Obtention d'une bourse post-doctorale JSPS (Japan Society for Promotion of Science) [2 ans].
- 2003** Obtention d'une bourse COE (Center Of Excellence) proposée par la JSPS (Japan Society for Promotion of Science) et attribuée sur un poste de maître de conférence [2,5 ans, renouvelée chaque année sur concours].
- 2005** Obtention d'une bourse d'aide au retour des post-doctorants français en poste à l'étranger dans le cadre du programme 'Initiative Post-Doc' du Ministère délégué à la Recherche.
- 2005** Obtention d'une bourse post-doctorale CNRS [1 an].

## ACTIVITES DIVERSES

- Referee d'une vingtaine d'articles scientifiques proposés dans des revues internationales, principalement dans le domaine des hydrotraitements.

- Evaluation d'une cinquantaine de projets de recherche (en japonais) proposés par divers groupes au Japon en vue de l'obtention de fonds de recherche du gouvernement japonais.

## ADMINISTRATION ET GESTION DE LA RECHERCHE

- Ecriture d'une dizaine de projets scientifiques (en japonais) pour l'obtention de budgets de recherche dont 4 acceptés. (co-responsables : Pr. T. Kabe et Pr. A. Ishihara).

- Gestion de budgets de recherche alloués annuellement au laboratoire.

**REFERENCES**

Laboratoire de Catalyse de Lille, UMR CNRS 8010  
Bâtiment C3, Cité scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex  
France

Pr. E. PAYEN, +33-(0)3-20-43-49-47

Pr. J. GRIMBLOT, +33-(0)3-20-43-45-38

\*\*\*

National Institute of Chemical Research  
Higashi 1-1  
Ibaraki Prefecture  
305-0061 Tsukuba-city  
Japan

Pr. H. SHIMADA, +81-(0)298-61-45-33

\*\*\*

Tokyo University of Agriculture and Technology  
Department of Chemical Engineering  
Nakacho, Koganei, Tokyo 184-8588  
Japan

Pr. émérite T. KABE, +81-(0)42-388-7497

Pr. A. ISHIHARA, +81-(0)42-388-7228

Pr. M. HORIO, +81-(0)42-388-7067



*Liste des publications et  
Communications*

# Liste des publications et communications

## PUBLICATIONS

### ► Articles scientifiques dans des revues internationales avec comité de lecture :

1) **Franck Dumeignil**, Pascal Blanchard, Edmond Payen, Jean Grimblot, O. Poulet.  
“*Synthesis and Characterization of Zirconia-Alumina Mixed Oxides*”.  
Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 106, p547-560 (1997).  
[I.F.<sup>1</sup> 1997 : 0,883]

2) **Franck Dumeignil**, Michel Guelton, Monique Rigole, Jean-Paul Amoureux, Christian Fernandez, Jean Grimblot.  
“*Synthesis of High Surface Area Boria-Alumina Mixed Oxides; Characterization by <sup>11</sup>B- and <sup>27</sup>Al-NMR*”.  
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 158(1-2), p75-81 (1999).  
[I.F. 1999 : 0,861]

3) **Franck Dumeignil**, Jean Grimblot.  
“*Synthesis, Characterization and HDS Activity of CoMo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared by Two Ways -Impregnation of a Sol-Gel Alumina and Complete Sol-Gel Synthesis-*”.  
Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 127, p357-360 (1999).  
[I.F. 1999 : 0,655]

4) Kyoko Bando, Takeru Saito, Koichi Sato, Tomoaki Tanaka, **Franck Dumeignil**, Motoyasu Imamura, Nobuyuki Matsubayashi, Hiromichi Shimada.  
“*In-situ XAFS Analysis System for High-Pressure Catalytic Reactions and its Application to CO<sub>2</sub> Hydrogenation over a Rh/Y-Zeolite Catalyst*”.  
Journal of Synchrotron Radiation, Vol.8, p581-583 (2001).  
[I.F. 2001 : 1,519]

---

<sup>1</sup> ‘Impact Factor’.

5) Kyoko Bando, Hiroshi Kusama, Takeru Saito, Koichi Sato, Tomoaki Tanaka, **Franck Dumeignil**, Motoyasu Imamura, Nobuyuki Matsubayashi, Hiromichi Shimada.

*“Effect of Precursors on Structure of Rh Nanoparticles on SiO<sub>2</sub> Support: In-situ EXAFS Observation During CO<sub>2</sub> Hydrogenation”*.

Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 132, p737-740 (2001).

[I.F. 2001 : 1,265]

6) Kyoko K. Bando, Lionel Le Bihan, Hiroyuki Yasuda, Koichi Sato, Tomoaki Tanaka, **Franck Dumeignil**, Motoyasu Imamura, Nobuyuki Matsubayashi, Yuji Yoshimura.

*“In-situ XAFS Analysis of Pd-Pt Bimetallic Nano-particles on Silica and Alumina Supports”*.

Analytical Sciences, Vol. 17, i127-i130 (2001).

[I.F. 2001 : 0,916]

7) Lionel Le Bihan, **Franck Dumeignil**, Edmond Payen, Jean Grimblot.

*“Chemistry of Preparation of Alumina Aerogels in Presence of a Complexing Agent”*.

Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 24(2), p113-120 (2002).

[I.F. 2002 : 0,897]

8) Kyoko K. Bando, Takeru Saito, Koichi Sato, Tomoaki Tanaka, **Franck Dumeignil**, Motoyasu Imamura, Nobuyuki Matsubayashi, Hiromichi Shimada.

*“In-situ XAFS Analysis of Y Zeolite-Supported Rh Catalysts during High-Pressure Hydrogenation of CO<sub>2</sub>”*.

Topics in Catalysis, Vol. 18(1-2), p59-65 (2002).

[I.F. 2002 : 1,648]

9) **Franck Dumeignil**, Koichi Sato, Motoyasu Imamura, Nobuyuki Matsubayashi, Edmond Payen, Hiromichi Shimada.

*“Modification of Structural and Acidic Properties of Sol-Gel-Prepared Alumina Powders by Changing the Hydrolysis Ratio”*.

Applied Catalysis A: General, Vol. 241(1-2), p319-329 (2003).

[I.F. 2003 : 2,825]

10) Atsushi Ishihara, Jeayoung Lee, **Franck Dumeignil**, Ryuichirou Higashi, Anjie Wang, Eika W. Qian, Toshiaki Kabe.

*“Elucidation of Sulfidation State and Hydrodesulfurization Mechanism on Ruthenium-Cesium Sulfide Catalysts using  $^{35}\text{S}$  Radioisotope Tracer Methods”.*

Journal of Catalysis, Vol. 217, p59–68 (2003).

[I.F. 2003 : 3,276]

11) **Franck Dumeignil**, Hiroshi Amano, Danhong Wang, Weihua Qian, Atsushi Ishihara, Toshiaki Kabe.

*“Study of the Sulfidation Process of  $\text{CrO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  Hydrodesulfurization Catalysts by a  $^{35}\text{S}$  Labeled  $\text{H}_2\text{S}$  Pulse Tracer Method”.*

Applied Catalysis A: General, Vol. 249(2), p255-263 (2003).

[I.F. 2003 : 2,825]

12) Laura Forni, Giuseppe Fornasari, C. Tosi, Ferruccio Trifirò, Angelo Vaccari, **Franck Dumeignil**, Jean Grimblot.

*“Non-Conventional Sol–Gel Synthesis for the Production of Boron-Alumina Catalyst Applied to the Vapour Phase Beckmann Rearrangement”.*

Applied Catalysis A: General, Vol. 248(1-2), p47-57 (2003).

[I.F. 2003 : 2,825]

13) Atsushi Ishihara, Jeayoung Lee, **Franck Dumeignil**, Masuda Takashi, Eika W. Qian, Toshiaki Kabe.

*“Elucidation of Retarding Effects of Sulfur and Nitrogen Compounds on Aromatic Compounds Hydrogenation”.*

Energy & Fuels, Vol. 17(5), p1338-1345 (2003).

[I.F. 2003 : 1,303]

14) **Franck Dumeignil**, Jean-Francois Paul, Eika W. Qian, Atsushi Ishihara, Edmond Payen, Toshiaki Kabe.

*“Elucidation by Computer Simulations of the CUS Regeneration Mechanism During HDS over  $\text{MoS}_2$  by Combination with  $^{35}\text{S}$  Experiments”.*

Research on Chemical Intermediates, Vol. 29(6), p589-607 (2003).

[I.F. 2003 : 0,645]

15) Jeayoung Lee, Atsushi Ishihara, **Franck Dumeignil**, Kou Miyazaki, Yuji Oomori, Weihua Qian, Toshiaki Kabe.

*“Novel Hydrodesulfurization Catalysts Derived from a Rhodium Carbonyl Complex”.*

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 209(1-2), p155-162 (2004).

[I.F. 2004 : 2,316]

16) Jeayoung Lee, Atsushi Ishihara, **Franck Dumeignil**, Eika W. Qian, Toshiaki Kabe.

*“Novel Hydrodesulfurization Catalysts Derived from a Supported Rhodium Carbonyl Complex -Effect of the Support on Catalytic Activity and Sulfur Behavior-”.*

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 213(2), p207-215 (2004).

[I.F. 2004 : 2,316]

17) Atsushi Ishihara, Jeayoung Lee, **Franck Dumeignil**, Eika W. Qian, Toshiaki Kabe.

*“Inhibiting Effect of H<sub>2</sub>S on the DBT HDS Activity of Ru-Based Catalysts –Effect of the Cs Addition–”.*

Journal of Catalysis, Vol. 224(2), p243-251 (2004).

[I.F. 2004 : 4,063]

18) Atsushi Ishihara, **Franck Dumeignil**, Danhong Wang, Xiangguo Li, Hisashi Arakawa, Eika W. Qian, Shinichi Inoue, Akinori Muto, Toshiaki Kabe.

*“Investigation of the Sulfur Behavior on Mo-Based HDS Catalysts Supported on a High Surface Area TiO<sub>2</sub> by <sup>35</sup>S Radioisotope Tracer Method”.*

Journal of the Japan Petroleum Institute, Vol. 48(1), p37-44 (2005).

[I.F. 2004<sup>1</sup> : 0,685]

19) Atsushi Ishihara, Danhong Wang, **Franck Dumeignil**, Hiroshi Amano, Eika W. Qian, Toshiaki Kabe.

*“Oxidative Desulfurization of a Light Gas Oil using an Oxydation/Adsorption Continuous Flow Process”.*

Applied Catalysis A: General, Vol. 279(1-2) p279-287 (2005).

[I.F. 2004 : 2,378]

---

<sup>1</sup> Pour les publications sorties en 2005, c'est l' 'Impact Factor' de 2004 qui est reporté par défaut.

20) **Franck Dumeignil**, Michel Guelton, Monique Rigole, Jean Grimblot.

*“Characterization of Boria-Alumina Mixed Oxydes Prepared by a Sol-gel Method. Part 1: NMR Characterization of the Xerogels”.*

Chemistry of Materials, Vol. 17(9), p2361-2368 (2005).

[I.F. 2004 : 4,103]

21) **Franck Dumeignil**, Michel Guelton, Monique Rigole, Jean Grimblot.

*“Characterization of Boria-Alumina Mixed Oxydes Prepared by a Sol-Gel Method. Part 2: Characterization of the Calcined Xerogels”.*

Chemistry of Materials, Vol. 17(9), p2369-2377 (2005).

[I.F. 2004 : 4,103]

22) **Franck Dumeignil**, Koichi Sato, Motoyasu Imamura, Nobuyuki Matsubayashi, Edmond Payen, Hiromichi Shimada.

*“Characterization and Hydrodesulfurization Activity of CoMo Catalysts Supported on Sol-Gel Alumina”.*

Applied Catalysis A: General, Vol. 287(1), p135-145 (2005).

[I.F. 2004 : 2,378]

23) **Franck Dumeignil**, Jean-Francois Paul, Edouard Veilly, Eika W. Qian, Atsushi Ishihara, Edmond Payen, Toshiaki Kabe.

*“Description of the CUS Regeneration over MoS<sub>2</sub>-Based HDS Catalysts using <sup>35</sup>S Experiments Combined with Computer Simulations”.*

Applied Catalysis A: General, Vol. 289(1), p51-58 (2005).

[I.F. 2004 : 2,378]

24) Atsushi Ishihara, **Franck Dumeignil**, Jeayoung Lee, Kouhei Mitsuhashi, Eika W. Qian, Toshiaki Kabe.

*“Hydrodesulfurization of Sulfur-Containing Polyaromatic Compounds in Light Gas Oil using Noble Metal Catalysts”.*

Applied Catalysis A: General, Vol. 289(2), p163-173 (2005).

[I.F. 2004 : 2,378]

25) Atsushi Ishihara, **Franck Dumeignil**, Danhong Wang, Xiangguo Li, Hisashi Arakawa, Eika W. Qian, Shinichi Inoue, Akinori Muto, Toshiaki Kabe.

*“Investigation of the Sulfur Behavior on CoMo-Based HDS Catalysts Supported on a High Specific Surface Area TiO<sub>2</sub> by a <sup>35</sup>S Radioisotope Tracer Method”.*

Applied Catalysis A: General, Vol. 292, p50-60 (2005).

[I.F. 2004 : 2,378]

26) **Franck Dumeignil**, Danhong Wang, Xiangguo Li, Hisashi Arakawa, Eika W. Qian, Shinichi Inoue, Akinori Muto, Toshiaki Kabe, Atsushi Ishihara.

*“Interpretation of the Difference of Optimal Mo Density in MoS<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MoS<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> HDS Catalysts”*

Research on Chemical Intermediates, sous presse (2005).

[I.F. 2004 : 0,446]

► **Actes de congrès :**

1) Atsushi Ishihara, Jeayoung Lee, **Franck Dumeignil**, Eika W. Qian, Toshiaki Kabe.

*“Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Alumina-Supported Noble Metal Catalysts”*

Proceedings of the 10<sup>th</sup> Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APChE) Congress, On-line Number 135, 1G-08 (10 pages) (2004).

2) **Franck Dumeignil**, Ho-Jin Sung, Shinsaku Sakurai, Reiji Noda, Atsushi Ishihara, Masayuki Horio.

*“On the Possibility to Produce Hydrogen from PVC Wastes: PVC- and Alkali-Related Data in Japan”*

Proceedings of the 10<sup>th</sup> Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APChE) Congress, On-line Number 399, 2D-06 (10 pages) (2004).

3) Eika W. Qian, **Franck Dumeignil**, Hiroshi Amano, Atsushi Ishihara.

*“Selective Removal of Sulfur Compounds in Fuel Oil by Combination of Oxydation and Adsorption”.*

Preprints of papers - American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Vol. 50(4), p451-453 (2005).

4) Atsushi Ishihara, Takako Aoyagi, **Franck Dumeignil**, Megumi Nishikawa, Eika W. Qian, Yaeko Kabe.

*“Bio-Denitrogenation of Fossil Fuel using Microorganisms”*

Proceedings of the 2005 International Conference on Coal Science, October 9-14, Okinawa (Japan) (2005).

► **Article non-scientifique invité :**

1) **Franck Dumeignil** Petrotech (2004)  
*[en japonais]*

---

[Traduction]

- **Franck Dumeignil**.

*“Interpénétration de Différentes Cultures”*

Petrotech (2004).

---

**COMMUNICATIONS  
ORALES\***

► **Communications orales dans des congrès scientifiques internationaux :**

1) Kyoko Bando\*, Takeru Saito, Koichi Sato, Tomoaki Tanaka, **Franck Dumeignil**, Motoyasu Imamura, Nobuyuki Matsubayashi, Hiromichi Shimada.

*“In-situ XAFS Analysis System for High-Pressure Catalytic Reactions and its Application to CO<sub>2</sub> Hydrogenation over a Rh/Y-Zeolite Catalyst”*

The 11<sup>th</sup> International Conference on X-ray Adsorption Fine Structure, July, 26-31, Hyogo (Japan) (2000).

2) Kyoko Bando\*, Hiroshi Kusama, Takeru Saito, Koichi Sato, Tomoaki Tanaka, **Franck Dumeignil**, Motoyasu Imamura, Nobuyuki Matsubayashi, Hiromichi Shimada.

*“Effect of Precursors on Structure of Rh Nanoparticles on SiO<sub>2</sub> Support: In-situ EXAFS Observation During CO<sub>2</sub> Hydrogenation”*

International Conference on Colloid and Surface Science, November 5-8, Tokyo (Japan) (2000).

3) **F. Dumeignil\***, J.F. Paul, E.W. Sen, A. Ishihara, E. Payen, T. Kabe.

*“Elucidation by Computer Simulations of the CUS Regeneration Mechanism During HDS over MoS<sub>2</sub> by Combination with <sup>35</sup>S Experiments”*

ISOTOPCAT, July 7-9, Poitiers (France) (2004).

4) **Dumeignil F.\***, Sung. H.J., Sakurai S., Noda R., Ishihara A., Horio M.

*“On the Possibility to Produce Hydrogen from PVC Wastes : PVC- and Alkali-Related Data in Japan”*

The 10<sup>th</sup> APPChE (Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering) Congress, October 17-21, Kitakyushu (Japan) (2004).

---

\* Le nom de l'auteur ayant présenté la communication est suivi d'une astérisque.

5) Atsushi Ishihara\*, Jeayoung Lee, **Franck Dumeignil**, Eika W. Qian, Toshiaki Kabe.  
*“Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Alumina-Supported Noble Metal Catalysts”*

The 10<sup>th</sup> APChE (Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering) Congress, October 17-21, Kitakyushu (Japan) (2004).

6) Eika W. Qian\*, **Franck Dumeignil**, Hiroshi Amano, Atsushi Ishihara.  
*“Selective Removal of Sulfur Compounds in Fuel Oil by Combination of Oxydation and Adsorption”*

230<sup>th</sup> National Meeting & Exposition of the American Chemical Society, August 28 - September 1, Washington, DC (USA) (2005)

7) Atsushi Ishihara\*, Takako Aoyagi, **Franck Dumeignil**, Megumi Nishikawa, Eika W. Qian, Yaeko Kabe.

*“Bio-Denitrogenation of Fossil Fuel using Microorganisms”*

2005 International Conference on Coal Science, October 9-14, Okinawa (Japan) (2005).

8) Atsushi Ishihara\*, **Franck Dumeignil**, Yusaku Kagawa, Eika W. Qian.

*“Catalytic Steam Reforming of PVC Wastes”*

PACIFICHEM 2005, December 15-20, Honolulu, Hawaii (USA) (2005).

► **Communications orales dans des congrès scientifiques nationaux :**

1) **Franck Dumeignil\***, Sato Koichi, Imamura Motoyasu, Matsubayashi Nobuyuki, Shimada Hiromichi.

*“Preparation, Characterisation and Activity Test of Sol-Gel Prepared HDS CoMo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts”*

86<sup>th</sup> Catalysis Society of Japan Meeting, September 19-22, Tottori (Japan) (2000).

2) **Franck Dumeignil\***, Sato Koichi, Imamura Motoyasu, Matsubayashi Nobuyuki, Shimada Hiromichi.

*“Characterisation and Activity Test of CoMo/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared by a Sol-Gel Method”*

87<sup>th</sup> Catalysis Society of Japan Meeting, March 27-28, Osaka (Japan) (2001).

3) **Dumeignil Franck\***

26 3 29 CrO<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, <sup>35</sup>S H<sub>2</sub>S 81 3  
(2002)

*[en japonais]*

---

[Traduction]

- **Dumeignil Franck\***, Hiroshi Amano, Danhong Wang, Eika W. Qian, Atsushi Ishihara, Toshiaki Kabe.

*“Study of Sulfidation Process of CrO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrodesulfurization Catalyst by a <sup>35</sup>S Labeled H<sub>2</sub>S Pulse Tracer Method”*

81<sup>th</sup> Spring Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, March 26-29, Tokyo (Japan) (2002).

---

- 4) **Dumeignil Franck\***  $^{35}\text{S}$   $\text{H}_2\text{S}$   
 $\text{CrO}_3$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  , 45 51  
 5 24 (2002)

[en japonais]

[Traduction]

- **Dumeignil Franck\***, Amano Hiroshi, Wang Danhong, Qian Eika W., Ishihara Atsushi, Kabe Toshiaki.

*“Study of Sulfidation Process of  $\text{CrO}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Hydrodesulfurization Catalyst by a  $^{35}\text{S}$  Labeled  $\text{H}_2\text{S}$  Pulse Tracer Method”*

45<sup>th</sup> Annual Congress of the Japan Petroleum Institute (51<sup>th</sup> Research Presentation Seminar), May 24, Tokyo (Japan) (2002).

- 5) **Dumeignil Franck\*** (JPIJS) 12 2 -12 3  
 (2002)

[en japonais]

[Traduction]

- **Dumeignil Franck\***, Qian Eika W., Ishihara Atsushi, Kabe Toshiaki

*“Interpretation of the Gas Chromatography Data of DBTs Hydrodesulfurization Activity Experiments”*

Japan Petroleum Institute Junior Society (JPIJS) Symposium, December 2-3, Yokohama (Japan) (2002).

- 6) **Dumeignil Franck\*** 83 3 18 -3 21  
 4,6- (2003)

[en japonais]

[Traduction]

- **Dumeignil Franck\***, Qian Eika W., Ishihara Atsushi, Kabe Toshiaki.

*“Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and 4,6-Dimethyl-Dibenzothiophene over Cr-Based Alumina Supported Catalysts”*

83<sup>rd</sup> Spring Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Mars 18-21. Tokyo (Japan) (2003).

7) **Dumeignil Franck\***4,6-  
(2003)

52

5 21

*[en japonais]*

[Traduction]

- **Dumeignil Franck\***, Qian Eika W., Ishihara Atsushi, Kabe Toshiaki.*“Hydrodesulphurization of Dibenzothiophene and 4,6-Dimethyl-Dibenzothiophene over Cr-Based Alumina Supported Catalysts”*52<sup>nd</sup> Research Presentation Seminar of the Japan Petroleum Institute, May 21, Tokyo (Japan) (2003).

## 8)

\*

<sup>35</sup>S**Dumeignil Franck**

84 3 26-29

-

(2004)

*[en japonais]*

[Traduction]

- A. Ishihara\*, S. Li, H. Arakawa, K. Morimoto, **F. Dumeignil**, W. Danhong, E.W. Qian, T. Kabe, S. Inoue, H. Kudou*“Elucidation of Sulfur Behavior and Activity of CoMoS Catalysts Supported on a High Specific Surface Area TiO<sub>2</sub> using <sup>35</sup>S Tracer Methods”*84<sup>th</sup> Spring Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, March 26-29, Hyogo prefecture, Nishimiya-city (Japan)(2004).9) **Dumeignil F.\***, Sakurai S., Noda R., Ishihara A., Horio M. PVC  
13 7 29 30 (2004)*[en japonais]*

[Traduction]

- **Dumeignil F.\***, Sakurai S., Ishihara A., Noda R., Horio M.*“Production of Hydrogen from PVC Wastes”*The 13<sup>th</sup> Meeting of the Japan Society of Energy, July 29-30, Tokyo (Japan) (2004).

10) \_\_\_\_\_\* 34 PVC  
 17 18 (2004) 11  
 [en japonais]

[Traduction]

- **Dumeignil Franck\***, Sung Hojin, Sakurai Shinsaku, Qian Eika W., Ishihara Atsushi, Noda Reiji, Horio Masayuki.

*“Production of Hydrogen from PVC wastes: Feasibility of a Neutralization Process using Alkali Wastes”*

34<sup>th</sup> Symposium on Petroleum & Petroleum Chemistry of the Japan Petroleum Institute, November 18-19, Matsuyama, Ehime prefecture (Japan) (2004).

11) \* **Dumeignil Franck** 34 11 18 19  
 (2004)  
 [en japonais]

[Traduction]

- Aoyagi Takako\*, **Dumeignil Franck**, Nishikawa Megumi, Qian Eika W., Ishihara Atsushi, Kabe Yaeko.

*“Ultra-Deep Refining of Heavy Carbon Resources by using Microorganisms”*

34<sup>th</sup> Symposium on Petroleum & Petroleum Chemistry of the Japan Petroleum Institute, November 18-19, Matsuyama, Ehime prefecture (Japan) (2004).

12) \* **Dumeignil Franck** 41 11 25 11  
 26 (2004)  
 [en japonais]

[Traduction]

- Ishihara Atsushi\*, Aoyagi Takako, **Dumeignil Franck**, Nishikawa Megumi, Qian Eika W., Kabe Yaeko.

*“Biodenitrogenation of Heavy Carbon Resources using Microorganisms”*

41<sup>st</sup> Conference on Coal Science, The Japan Institute of Energy, Kiryu, Gunma Prefecture (Japan) (2004).

13) \_\_\_\_\_\* PVC  
 85 3 26-29 (2005)

[en japonais]

[Traduction]

- **F. Dumeignil\***, Y. Kagawa, E.W. Qian, A. Ishihara.

“Catalytic Steam Reforming of PVC Wastes”

85<sup>th</sup> Spring Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, March 26-29, Kanagawa prefecture, Yokohama (Japan) (2005).

14) \* \_\_\_\_\_  
 85 3 26-29

(2005)

[en japonais]

[Traduction]

- A. Ishihara\*, T. Aoyagi, **F. Dumeignil**, M. Nishikawa, E.W. Qian, Y. Kabe.

“Bio-Denitrogenation of Fossil Fuel using Microorganisms”

85<sup>th</sup> Spring Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, March 26-29, Kanagawa prefecture, Yokohama (Japan) (2005).

15) \_\_\_\_\_\* PVC  
 54 5 16-17 (2005)

[en japonais]

[Traduction]

- **F. Dumeignil\***, Y. Kagawa, E.W. Qian, A. Ishihara.

“Catalytic Steam Reforming of PVC Wastes”

54<sup>th</sup> Research Presentation Seminar of the Japan Petroleum Institute, May 16-17, Tokyo (Japan) (2005).

16) Ishihara A.\*, **Dumeignil F.**, Kagawa Y., Qian E.W., PVC  
 14 8 4 5 ( ) (2005)

[en japonais]

---

[Traduction]

- Ishihara A.\*, **Dumeignil F.**, Kagawa Y., Qian E.W.

“Development of a Catalytic Process to Produce Hydrogen from PVC Wastes”

The 14<sup>th</sup> Meeting of the Japan Society of Energy, August 4-5, Osaka Prefecture, Suita-city (Japan) (2005).

---

17) Ishihara A.\*, **Dumeignil F.**, Kagawa Y., Qian E.W., PVC  
 37 9 15 17 ( ) (2005)

[en japonais]

---

[Traduction]

- Ishihara A.\*, **Dumeignil F.**, Kagawa Y., Qian E.W.

“Development of a Catalytic Process to Produce Hydrogen from PVC Wastes”

37<sup>th</sup> Autumn Meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan, September 15-17, Okayama (Japan) (2005).

---

18) \*  
 PVC 35 10 27 28 ( ) (2005)

[en japonais]

---

[Traduction]

- Kagawa Yusaku\*, Giornelli Thierry, **Dumeignil Franck**, Yamamoto Shingo, Qian Eika W., Ishihara Atsushi.

“Catalytic Steam Reforming of PVC”

35<sup>th</sup> Symposium on Petroleum & Petroleum Chemistry of the Japan Petroleum Institute, October 27-28, Morioka (Japan) (2005).

---

19) \*  
 35 10 27 28 ( ) (2005)

[en japonais]

---

[Traduction]

- Matsuda Kosuke\*, Qian Eika W., **Dumeignil Franck**, Hirabayashi Kazuo, Ishihara Atsushi.

*“Analysis of the Selectivity in Adsorptive-Desulfurization of Fuels”*

35<sup>th</sup> Symposium on Petroleum & Petroleum Chemistry of the Japan Petroleum Institute, October 27-28, Morioka (Japan) (2005).

---

**AFFICHES**

► **Affiches dans des congrès scientifiques internationaux :**

1) **Franck Dumeignil\***, Pascal Blanchard, Edmond Payen, Jean Grimblot, Olivier Poulet.

*“Synthesis and Characterization of Zirconia-Alumina Mixed Oxides”*

1<sup>st</sup> International Symposium / 6<sup>th</sup> European Workshop on Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions, February 17-19, Ostende (Belgium) (1997).

2) **Franck Dumeignil\***, Michel Guelton, Monique Rigole, Christian Fernandez, Jean-Paul Amoureux, Jean Grimblot.

*“Synthesis of High Surface Area Boria-Alumina Mixed Oxydes, Characterization by <sup>11</sup>B and <sup>27</sup>Al NMR”*

VIII International symposium on Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science, May 24-29, Namur (Belgium) (1998).

3) **Franck Dumeignil\***, Jean Grimblot.

*“Synthesis, Characterization and HDS Activity of CoMo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared by Two Ways (Impregnation of a Sol-Gel Alumina and Complete Sol-Gel Synthesis)”*

2<sup>nd</sup> International Symposium, 7<sup>th</sup> European Workshop on Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions, November 14-17, Antwerpen (Belgium) (1999).

4) **Franck Dumeignil\***, Sato Koichi, Imamura Motoyasu, Matsubayashi Nobuyuki, Shimada Hiromichi.

*“Preparation, characterisation and activity test of sol-gel HDS CoMo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”*

International Symposium on Molecular Aspect of Catalysis by Sulfides, May 14-18, Porquerolles (France) (2001).

5) **F. Dumeignil\***, H. Amano, D. Wang, E. W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe.

*“Study of Sulfidation Process of CrO<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrodesulfurization Catalysts by a <sup>35</sup>S Labeled H<sub>2</sub>S Pulse Tracer Method”*

The Fourth International Tokyo Conference On Advanced Catalytic Science And Technology (TOCAT4), July 14-19, Tokyo (Japan) (2002).

6) Atsushi Ishihara\*, Jeayoung Lee, **Franck Dumeignil**, Eika W. Qian, Toshiaki Kabe.

*“Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Alumina-Supported Noble Metal Catalysts”*

The 13<sup>th</sup> International Congress on Catalysis (ICC), July 11-16, Paris (France) (2004).

7) Atsushi Ishihara\*, Takako Aoyagi, **Franck Dumeignil**, Megumi Nishikawa, Eika W. Qian, Yaeko Kabe.

*“Ultra-Deep Refining of Heavy Carbon Resources using Microorganisms”*

Gordon Research Conference: Hydrocarbon Resources, January 9-15, Ventura, California (USA) (2005).

8) Atsushi Ishihara\*, **Franck Dumeignil**, Yusaku Kagawa, Eika W. Qian.

*“Hydrogen Production by Catalytic Steam Reforming of PVC Wastes”*

ISHHC XII, International Symposium On Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, July 18-22, Florence (Italy) (2005).

► **Affiches dans des congrès scientifiques nationaux :**

1) **Franck Dumeignil\***, Pascal Blanchard, Edmond Payen, Jean Grimblot, R. Loutaty.

*“Synthèse et Caractérisation de Catalyseurs d'Hydrotraitement à base de MoS<sub>2</sub> Supporté sur Zircône-Alumine”*

Journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes, July 16-18, Villeneuve d'Ascq (France) (1996).

2) Juliette Quartararo\*, **Franck Dumeignil**, Michel Guelton, Monique Rigole, Jean Grimblot.

*“Comparison by Solid State NMR Spectroscopy of the Modifications Induced by P or B in Alumina Based Hydrotreating Catalysts”*

New Frontiers in NMR - 16<sup>ème</sup> réunion du GERM, September 27-30, Obernai (France) (1998)

3) **Dumeignil Franck\*** 21  
4 14 ( ) (2003)

*[en japonais]*

---

[Traduction]

- Ishihara Atsushi, **Dumeignil Franck\***.

*“Production of Hydrogen from PVC (I)”*

Report of the 21<sup>th</sup> Century COE program “Development of New Energy-Conscious Metabolic Systems and the Concept of Science for Evolution and Survival of Technology based Civilization”, April 14, Tokyo (Japan) (2003).

---

4) **Dumeignil Franck\*** PVC  
2003 100 11 15 ( ) (2003)

*[en japonais]*

---

[Traduction]

- **Dumeignil Franck\***, Sakurai Shinsaku, Ishihara Atsushi.

*“Production of Hydrogen from PVC Wastes (I)”*

COE summit 2003 “Let’s Backcast from 100 Years Ahead”, 15<sup>th</sup> November, Tokyo (Japan) (2003).

---

5) \* **Dumeignil Franck** PVC  
COE 2003 100 11 15 ( ) (2003)

[en japonais]

---

[Traduction]

- Sakurai Shinsaku\*, **Dumeignil Franck**, Yamanoi Tsubasa, Ishihara Atsushi.

*“Production of Hydrogen from PVC Wastes (II)”*

COE summit 2003 “Let’s Backcast from 100 Years Ahead”, 15<sup>th</sup> November, Tokyo (Japan) (2003).

---

6) \* **Dumeignil Franck**, PVC 4  
GSC 3 8-9 (2004)

[en japonais]

---

[Traduction]

- A. Ishihara\*, **F. Dumeignil**, S. Sakurai, T. Yamanoi.

*“Production of Hydrogen from PVC Wastes”*

4<sup>th</sup> GSC symposium, March 8-9, Tokyo (Japan) (2004).

---

7) **Dumeignil Franck\*** PVC (2004)  
JPIJS

[en japonais]

---

[Traduction]

- **Dumeignil Franck\***, Sakurai Shinsaku, Yamanoi Tsubasa, Ishihara Atsushi.

*“Production of Hydrogen from PVC Wastes”*

9<sup>th</sup> Poster session of the Japan Petroleum Institute Junior Society, May 20, Tokyo (Japan) (2004).

- 8) \* **Dumeignil Franck** JPIJS  
PVC (2004)

*[en japonais]*

---

[Traduction]

- Sakurai Shinsaku\*, **Dumeignil Franck**\*, Yamanoi Tsubasa, Qian W. Eika, Kabe Toshiaki, Ishihara Atsushi.

*“Elucidation of the Hydrogen Mobility in PVC by using Tritium Pulse Tracer Experiments”*

9<sup>th</sup> Poster session of the Japan Petroleum Institute Junior Society, May 20, Tokyo (Japan) (2004).

---

- 9) \* **Dumeignil Franck** JPIJS  
(2004)

*[en japonais]*

---

[Traduction]

- Aoyagi Takako\*, **Dumeignil Franck**, Nishikawa Megumi, Qian W. Eika, Kabe Toshiaki, Ishihara Atsushi, Kabe Yaeko.

*“Ultra-deep hydrotreating of heavy carbon resources by using microorganisms”*

9<sup>th</sup> Poster session of the Japan Petroleum Institute Junior Society, May 20, Tokyo (Japan) (2004).

---

- 10) **Dumeignil Franck**\*, PVC  
21 3 12  
11 ( ) (2004)

*[en japonais]*

---

[Traduction]

- **Dumeignil Franck**\*, Ishihara Atsushi, Kagawa Yusaku, Sakurai Shinsaku.

*“Catalytic Steam Reforming of PVC Wastes”*

3<sup>rd</sup> General Assembly of the 21<sup>th</sup> Century COE program “Development of New Energy-Conscious Metabolic Systems and the Concept of Science for Evolution and Survival of Technology based Civilization”, December 11, Tokyo (Japan) (2004).

---



**CONFERENCES INVITEES**

► **Conférences invitées dans le cadre de collaborations scientifiques franco-japonaises :**

1) **Dumeignil Franck\***.

*“Improvement of Co-Mo / alumina based hydrodesulfurization catalysts and modification of the carrier with boron”*

National Institute of Materials and Chemical Research (NIMC), July 6, Tsukuba (Japan) (1999).

2) **Dumeignil Franck\***.

*“Preparation, characterization and activity test of sol-gel prepared HDS CoMo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”*

3<sup>rd</sup> France-Japan PICS Meeting : “Catalyst Design Concept for Environmental Issues”, November 9-10, Tsukuba (Japan) (2000).

► **Conférence invitée dans un congrès international sur l'éducation :**

1) **Dumeignil Franck\***

7 -5 9 (2003)

*[en japonais]*

5

---

[Traduction]

- **Dumeignil Franck\***.

*“Le Japon vu par un post-doctorant français”*

The 3<sup>rd</sup> Japan-France Symposium on Higher Education, May 7-9, Kyoto (Japan) (2003).

---

|

# *Introduction*

# Introduction

## I. Le contexte énergétique, légal et écologique

Dans le monde actuel, environ 90 % de l'énergie utilisée est représentée par les carburants fossiles: le pétrole (40 %), le charbon (27 %) et le gaz naturel (22 %). En effet, les carburants fossiles possèdent de nombreux avantages: ils sont facilement transportables, faciles à stocker et possèdent un potentiel énergétique intrinsèque très important. Ils sont formés par un processus de conversion bactériologique extrêmement lent à partir de sédiments d'origine animale ou végétale qui se sont accumulés dans les sols depuis les temps anciens. Les sociétés civilisées ont commencé l'exploitation intensive de ces sources énergétiques d'origine 'naturelle' lors de la révolution industrielle au 18<sup>ème</sup> siècle et, avec l'explosion démographique du 20<sup>ème</sup> siècle, la demande en énergie a encore augmenté de manière spectaculaire. En outre, il est estimé que l'énergie consommée actuellement par être humain est environ 50 fois plus grande que dans l'antiquité ou 10 fois plus grande qu'avant la révolution industrielle. Devant cette demande en énergie disproportionnée, les gouvernements ont commencé à réagir en promouvant, par exemple, l'emploi d'appareils à basse consommation avec un succès mitigé car la demande globale en énergie continue d'augmenter inexorablement. En particulier, la croissance économique importante en Asie conjuguée à une forte natalité sont des facteurs qui, malgré tous les efforts déployés, ne permettront pas d'enrayer cette tendance. Si rien n'est fait, il est maintenant estimé que les ressources en charbon, gaz naturel et pétrole seront épuisées dans 200, 60 et 40 ans, respectivement [1], bien qu'il existe quelques controverses sur ces derniers chiffres.

\*\*\*

Cette utilisation intensive des carburants d'origine fossile entraîne en outre de nombreux problèmes d'ordre écologique avec de graves conséquences sur l'environnement. En effet, bien que leur combustion en présence de l'oxygène de l'air comme comburant donne théoriquement du CO<sub>2</sub> et de l'eau, les effluents (gaz d'échappement dans le cas de sources mobiles) contiennent aussi des hydrocarbures imbrûlés ainsi que de petites quantités de SO<sub>x</sub>, CO et NO<sub>x</sub>, qui sont des polluants atmosphériques dont il est absolument nécessaire de contrôler les émissions. En particulier, une réduction majeure des émissions de NO<sub>x</sub> est maintenant considérée comme une priorité de la plus grande importance. En effet, celle-ci

entraînerait non seulement une réduction substantielle de la concentration en  $\text{NO}_2$  dans l'atmosphère, mais aussi de la concentration en matières particulaires en suspension, ainsi qu'une diminution des pluies acides [2], etc. Durant la combustion, les  $\text{NO}_x$  sont formés par divers mécanismes. La majeure partie des  $\text{NO}_x$  est formée par réaction de  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  à haute température ; les  $\text{NO}_x$  formés selon cette réaction sont appelés 'NO<sub>x</sub> thermiques'. Les 'NO<sub>x</sub> instantanés' sont formés par réaction rapide entre  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  en présence de fragments hydrocarbonés, et les 'NO<sub>x</sub> de carburant' sont formés par l'oxydation directe de l'azote chimiquement lié présent dans les carburants [3]. La quantité de  $\text{NO}_x$  formée selon ces deux derniers mécanismes est faible comparée à celle représentée par les 'NO<sub>x</sub> thermiques'. On peut diminuer considérablement la quantité de ces derniers en diminuant la température de flamme. Ainsi, à moyen terme il deviendra possible de limiter la formation de  $\text{NO}_x$  thermique lorsque de nouveaux moteurs travaillant à basse température grâce à une nouvelle technologie d'injection ['Homogeneous Charge Compression Ignition' (HCCI)] actuellement en développement [-] seront au point. Il est cependant nécessaire de trouver des solutions pour le parc automobile installé qui est équipé de moteurs conventionnels. Ainsi, des méthodes pour éliminer après combustion les  $\text{NO}_x$  formés ont été développées telles que la réduction sélective catalytique par l'urée [4] ou l'utilisation d'adsorbants catalytiques [3]. Alors que la première technologie est utilisée dans les appareils de combustion de grande envergure (sources fixes), la deuxième est déjà utilisée dans les véhicules (pièges à  $\text{NO}_x$ ). Toutefois, comme inconvénient majeur, les adsorbants catalytiques utilisés sont facilement empoisonnés par les composés soufrés présents dans les carburants commerciaux. Ainsi, la réduction de la concentration en molécules soufrées dans les carburants commerciaux, en plus d'induire une diminution des émissions de  $\text{SO}_x$ , est l'un des facteurs clef pour la réalisation de l'objectif d'émissions zéro en  $\text{NO}_x$  pour les sources mobiles. En conséquence de quoi, les quantités maximums de soufre tolérées dans les essences seront diminuées à 15 ppm aux USA pour 2006 [5], 10 ppm en Europe pour 2009 [6] et 10 ppm au Japon pour 2007 [2]. Cependant, les molécules azotées présentes dans les carburants (quelques centaines de ppm) s'adsorbent fortement sur les catalyseurs d'hydrodésulfuration utilisés en raffineries, diminuant significativement leurs performances. Elles sont aussi responsables de la désactivation des catalyseurs des procédés FCC (fluid cracking catalyst). Il est ainsi évalué par exemple qu'une réduction de 90 % de la teneur en azote dans les charges induirait une augmentation des rendements en essences jusqu'à 20 % [7].

## II. La contribution apportée par les présents travaux

Les gouvernements et l'opinion publique ont maintenant nettement pris conscience de l'absolue nécessité d'utiliser plus rationnellement et parcimonieusement les énergies fossiles, et plus particulièrement les carburants commerciaux. On distingue deux aspects essentiels à cette problématique : l'aspect écologique avec la nécessité de proposer des carburants plus 'propres' (au travers notamment du couple interdépendant désulfuration/déazotation), et l'aspect énergétique avec la nécessité d'économiser au maximum les carburants fossiles tout en développant l'utilisation de nouvelles sources d'énergie alternatives, ce deuxième aspect étant aussi étroitement lié à la nécessité de diminuer les émissions de CO<sub>2</sub> afin d'enrayer l'effet de serre.

Dans ce contexte, les travaux de recherche présentés dans ce mémoire portent essentiellement sur l'amélioration des procédés de désulfuration/déazotation. En outre, la dernière partie de ce mémoire constitue une ouverture vers le développement des nouvelles technologies en rapport avec l'utilisation de l'hydrogène comme nouveau vecteur d'énergie du 21<sup>ème</sup> siècle.

\*\*\*

De nouvelles techniques de caractérisation *in situ* des phases actives ont été mises au point afin d'avoir une meilleure connaissance des modes de fonctionnement des catalyseurs d'hydrotraitement, ce qui permet de mieux cibler les stratégies à mettre en œuvre pour leur amélioration. Les catalyseurs d'hydrotraitement ont été améliorés grâce à l'utilisation de nouveaux supports pour les phases actives conventionnelles. De plus, les performances de nouvelles phases actives à base de métaux nobles ont aussi été évaluées. Enfin, de nouvelles technologies de dépollution à basse consommation d'énergie ont été développées : la biodéazotation à l'aide d'une nouvelle bactérie, ainsi qu'une méthode basée sur l'oxy-désulfuration/oxy-déazotation, lesquelles se sont montrées particulièrement efficaces.

Par ailleurs pour répondre à la demande croissante d'hydrogène tout en valorisant des déchets particulièrement réfractaires aux procédés de recyclage, un procédé de production d'hydrogène par réformage à la vapeur de déchets de PVC est en cours d'élaboration. En outre, le stockage de l'hydrogène dans des oxydes mixtes, qui est un sujet ancien au Laboratoire de Catalyse de Lille, est une technologie dont la maîtrise est nécessaire et nous

tentons actuellement de comprendre le mode de stockage/déstockage de l'hydrogène dans ces solides à l'aide de diverses techniques de caractérisations physico-chimiques.



*Méthodes originales de  
caractérisation in situ :  
Présentation et exemples  
d'applications*

# Méthodes originales de caractérisation *in situ* : Présentation et exemples d'applications

---

## Publications relatives à ce chapitre :

- Kyoko Bando, Takeru Saito, Koichi Sato, Tomoaki Tanaka, Franck Dumeignil, Motoyasu Imamura, Nobuyuki Matsubayashi, Hiromichi Shimada, "In-situ XAFS analysis system for high-pressure catalytic reactions and its application to CO<sub>2</sub> hydrogenation over a Rh/Y-zeolite catalyst", *Journal of Synchrotron Radiation*, Vol.8, p581-583 (2001).

- Kyoko Bando, Hiroshi Kusama, Takeru Saito, Koichi Sato, Tomoaki Tanaka, Franck Dumeignil, Motoyasu Imamura, Nobuyuki Matsubayashi, Hiromichi Shimada, "Effect of precursors on structure of Rh nanoparticles on SiO<sub>2</sub> support: In-situ EXAFS observation during CO<sub>2</sub> hydrogenation", *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 132, p737-740 (2001).

- Kyoko K. Bando, Lionel Le Bihan, Hiroyuki Yasuda, Koichi Sato, Tomoaki Tanaka, Franck Dumeignil, Motoyasu Imamura, Nobuyuki Matsubayashi, Yuji Yoshimura, "In-situ XAFS analysis of Pd-Pt bimetallic nano-particles on silica and alumina supports", *Analytical Sciences*, Vol. 17, i127-i130 (2001).

- Kyoko Bando, Takeru Saito, Koichi Sato, Tomoaki Tanaka, Franck Dumeignil, Motoyasu Imamura, Nobuyuki Matsubayashi, Hiromichi Shimada, "In-situ XAFS analysis of Y zeolite-supported Rh catalysts during high-pressure hydrogenation of CO<sub>2</sub>", *Topics in Catalysis*, Vol. 18(1-2), p59-65 (2002).

- Franck Dumeignil, Hiroshi Amano, Danhong Wang, Weihua Qian, Atsushi Ishihara, Toshiaki Kabe, "Study of the sulfidation process of CrO<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts by a <sup>35</sup>S labeled H<sub>2</sub>S pulse tracer method", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 249(2), p255-263 (2003).

- Franck Dumeignil, Jean-Francois Paul, Eika W. Qian, Atsushi Ishihara, Edmond Payen, Toshiaki Kabe, "Elucidation by computer simulations of the CUS regeneration mechanism during HDS over MoS<sub>2</sub> by combination with <sup>35</sup>S experiments", *Research on Chemical Intermediates*, Vol. 29(6), p589-607 (2003).

- Franck Dumeignil, Jean-Francois Paul, Edouard Veilly, Eika W. Qian, Atsushi Ishihara, Edmond Payen, Toshiaki Kabe, "Description of the CUS regeneration over MoS<sub>2</sub>-based HDS catalysts using <sup>35</sup>S experiments combined with computer simulations", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 289(1), p51-58 (2005).

---

## Résumé :

Deux techniques originales ont été développées pour caractériser les systèmes catalytiques d'hydrotraitement en mode *in situ* : la première est basée sur l'utilisation du <sup>35</sup>S afin de caractériser le comportement dynamique des espèces S sur les catalyseurs d'HDS et la seconde est basée sur la mise au point d'une cellule EXAFS permettant l'observation de l'évolution des phases actives en temps réel dans les conditions réelles de réaction (température et pression).

(1) Les méthodes utilisant le traceur radioactif <sup>35</sup>S sont très utiles pour caractériser les catalyseurs d'hydrotraitement. Elles permettent notamment de préciser le mécanisme de sulfuration des phases actives et de caractériser le comportement dynamique du soufre *in situ* dans les conditions réelles d'HDS. Après avoir exposé le principe des techniques utilisées, nous donnerons des exemples concrets d'application. En particulier, l'utilisation combinée d'expériences d'HDS du DBT marqué avec du <sup>35</sup>S (*c.-à-d.* [<sup>35</sup>S]DBT) et de modélisations moléculaires a permis d'élucider sans équivoque le mécanisme de création de lacunes sur les catalyseurs Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés, ce qui constitue un pas important dans la compréhension du mécanisme d'HDS. Il est remarquable que l'énergie d'activation de la réaction de départ

d'une molécule d'H<sub>2</sub>S (= régénération d'un site actif) obtenue à partir des résultats d'expériences d'HDS du [<sup>35</sup>S]DBT (~ 10 kcal.mol<sup>-1</sup>) soit en excellent accord avec celle calculée par modélisation pour le départ d'une molécule d'H<sub>2</sub>S à partir du bord métallique de MoS<sub>2</sub> (12 ± 1 kcal.mol<sup>-1</sup>). Ceci témoigne de la validité de ce dernier mécanisme parmi plusieurs conjointement envisagés, pour lesquels une telle corrélation n'est pas observée. Par ailleurs, l'effet du promoteur Co ou Ni sur le mécanisme de régénération des sites actifs est en cours d'étude et il semblerait que les résultats obtenus sur MoS<sub>2</sub> ne soient pas directement transposables au cas des phases promues CoMoS ou NiMoS.

(2) Une cellule d'analyses EXAFS en temps réel pour l'observation de réactions *in situ* a été développée avec plusieurs objectifs, l'un d'entre eux étant l'application aux réactions et catalyseurs d'HDS. Cependant, afin de la mettre au point, des réactions relativement simples ont tout d'abord été profitablement étudiées. Par exemple, nous avons pu suivre en temps réel (temps d'acquisition inférieur à 10 min) l'évolution de la structure de phases actives à base de métaux nobles lors de la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub>. Actuellement, cette cellule novatrice est utilisée pour la caractérisation *in situ* de catalyseurs d'HDS. Elle s'avère être un outil remarquable pour élucider la genèse, la structure et le fonctionnement de diverses phases actives de diverses réactions catalytiques.

---

## I. Méthodes basées sur l'utilisation du <sup>35</sup>S pour la caractérisation de catalyseurs d'HDS

Dans cette partie, nous allons d'abord donner le principe et les outils d'interprétation pour deux types de caractérisations *in situ* basées sur l'utilisation du traceur <sup>35</sup>S : Les expériences au [<sup>35</sup>S]H<sub>2</sub>S pour l'étude de la sulfuration des catalyseurs et les expériences au [<sup>35</sup>S]DBT pour la caractérisation des phases actives sulfurées dans les conditions réelles d'HDS. Des exemples d'applications tels que l'étude de la sulfuration de catalyseurs à base de Cr et l'élucidation du mécanisme de régénération des sites actifs sur les catalyseurs d'HDS à base de Mo seront ensuite donnés. Ces techniques ont été utilisées pour caractériser divers types de catalyseurs d'HDS qui seront décrits dans les chapitres suivants.

### I.1. Etude de la sulfuration de catalyseurs d'hydrotraitement

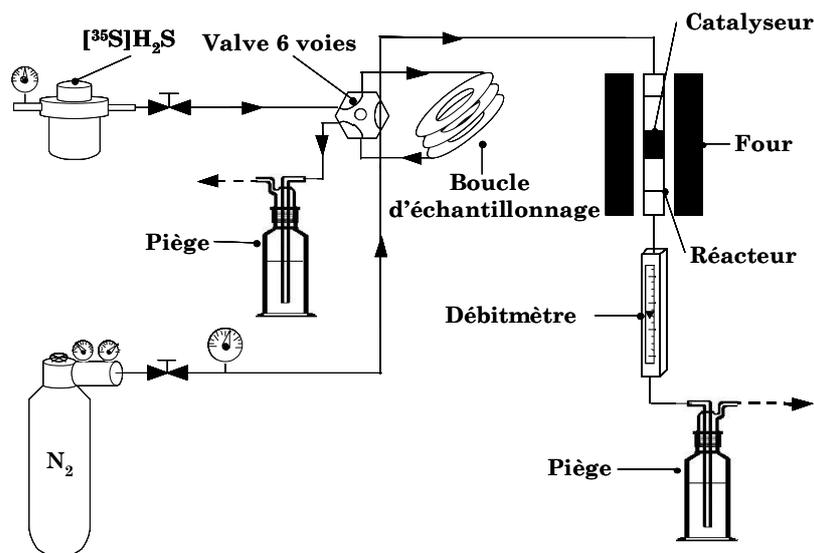
#### I.1.1. Principe et description d'une expérience typique

##### I.1.1. a) Synthèse de [<sup>35</sup>S]H<sub>2</sub>S

Le [<sup>35</sup>S]H<sub>2</sub>S utilisé dans les expériences de sulfuration est obtenu de la façon suivante : d'abord, la radioactivité du soufre élémentaire utilisé est ajustée en ajoutant la quantité nécessaire de <sup>32</sup>S à une solution commerciale de [<sup>35</sup>S]S dans du toluène. Le toluène est ensuite

évacué sous vide et le  $[^{35}\text{S}]\text{S}$  récupéré est transféré dans un autoclave. Ce dernier est pressurisé avec de l'hydrogène à 4 MPa et chauffé à une vitesse de  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $430\text{ }^\circ\text{C}$ , température à laquelle il est gardé 30 min. Le  $[^{35}\text{S}]\text{H}_2\text{S}$  obtenu est dilué dans de l'hydrogène, de manière à obtenir en général environ 25 % de  $[^{35}\text{S}]\text{H}_2\text{S}$  pour une expérience typique.

### I.1.1. b) Principe de la méthode : cas concret de la caractérisation du processus de sulfuration de catalyseurs d'HDS à base de chrome [\*]



**Figure I-I.1. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les expériences de sulfuration**

Cette technique a été entre autres utilisée pour déterminer le mécanisme de sulfuration de catalyseurs à base de Cr ( $\text{CrO}_3$ ) déposé sur alumine. Le dispositif expérimental est représenté sur la Figure I-I.1. Des pulses de  $[^{35}\text{S}]\text{H}_2\text{S}$  sont introduits et la quantité de soufre incorporée après chaque pulse, est déduite à partir de la radioactivité introduite dans un pulse et de la radioactivité récupérée en sortie de réacteur. La Figure I-I.2 représente les résultats expérimentaux bruts obtenus avec un solide à 16,6 %pds de  $\text{CrO}_3$  sur alumine. Pour chaque température, la radioactivité détectée en sortie de réacteur (barres blanches) augmente progressivement lorsque le nombre de pulses introduits augmente pour devenir finalement identique à celle introduite dans un pulse (solide saturé en soufre). Les barres noires représentent la radioactivité collectée durant la montée en température entre deux températures expérimentales (soufre relargué) ; dans le cas de l'expérience à  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , la barre noire représente la radioactivité collectée lors de la montée en température jusque  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (à laquelle le solide est ré-oxydé sous oxygène) plus la radioactivité normalisée de particules jaunâtres de  $\text{S}_8$  récupérées dans le dispositif expérimental à la fin de chaque expérience. Dans

la Figure I-I.2, bien que la tendance observée à 100, 200 et 300 °C soit similaire, pour les premiers pulses à 400 °C la radioactivité détectée est supérieure à celle introduite dans chaque pulse. En effet, à basse température la phase  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  est progressivement formée mais celle-ci étant instable à 400 °C, elle se décompose pour donner  $\text{CrS}$ , ce qui entraîne la perte de masse observée entre 300 °C et 400 °C (Table I-I.1). Par ailleurs, bien que la quantité de soufre incorporé à 400 °C soit similaire pour le catalyseur chargé avec 11,1 %pds de  $\text{CrO}_3$  et 22,2 % pds de  $\text{CrO}_3$ , la quantité d'atomes de soufre labiles (déterminée par la technique présentée dans le § I.2 ci-après) est deux fois plus importante dans ce dernier cas, ce qui explique la meilleure activité en HDS du DBT. Il semblerait que cette différence soit liée à la présence d'oxyde de chrome massique non-sulfuré pour les hautes teneurs en Cr.

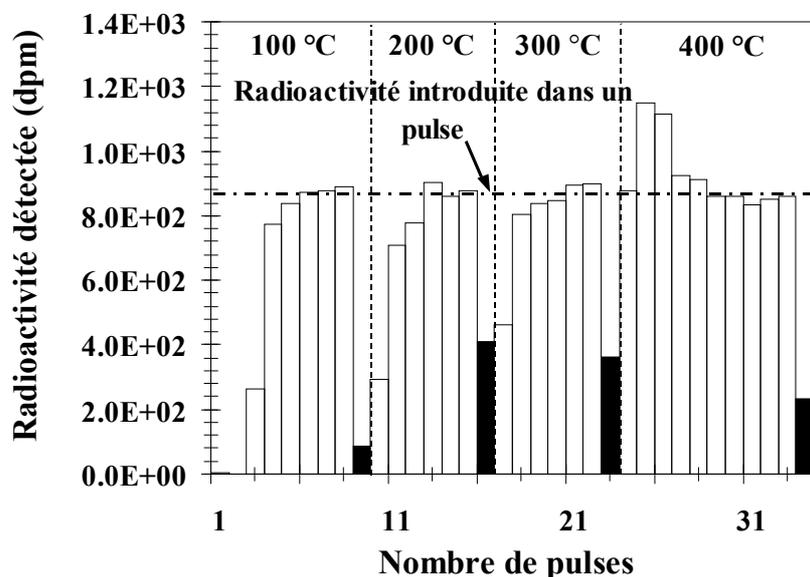


Figure I-I.2. Résultat de l'expérience de sulfuration d'un solide contenant 16,6 %pds de  $\text{CrO}_3$  supporté sur alumine avec des pulses de  $[\text{}^{35}\text{S}]\text{H}_2\text{S}$ .

Table I-I.1. Quantité de soufre accumulé sur des solides à base de Cr supporté sur alumine en fonction de la température de sulfuration; quantité de soufre libérée lors de leur ré-oxydation sous air à 500 °C.

Pourcentage de $\text{CrO}_3$ (% pds)	Quantité de soufre accumulé ( $\text{mg.g}_{\text{catalyseur}}^{-1}$ ) lors de la sulfuration				Quantité de soufre libérée à 450 °C ( $\text{mg.g}_{\text{catalyseur}}^{-1}$ ) lors de la ré-oxydation sous oxygène (valeur obtenue à 500 °C)
	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	
11,1	24,1	33,8	39,7	29,7	3,9
16,6	21,7	25,7	27,2	21,2	9,7
22,2	28,6	38,7	40,9	30,6	19,8 (32,6)
22,2*	-	-	-	41	25,4 (39,2)

\* Expérience effectuée directement à 400 °C.

En guise de remarque, il a été observé que si à basse température les catalyseurs à base de Cr présentent des propriétés d'hydrogénation très supérieures à celles des catalyseurs conventionnels, leurs performances globales en HDS ne leur permettent pas de rivaliser avec ces derniers. Cependant, les quantités de soufre incorporées laissent à penser que les solides à base de Cr peuvent être avantageusement utilisés dans des applications nécessitant de piéger efficacement des molécules sulfurées (*par ex.* le réformage catalytique à la vapeur de carburants qui nécessite l'utilisation de charges contenant le moins possible de soufre afin d'éviter une désactivation trop rapide des catalyseurs utilisés).

## **I.2. Etude de la réaction d'HDS du DBT *in situ***

### **I.2.1. Principe et description d'une expérience typique [\*]**

#### **I.2.1. a) Synthèse de [<sup>35</sup>S]DBT**

Le [<sup>35</sup>S]DBT est synthétisé à l'aide de la méthode de Gilman et Jacoby [8] par réaction de <sup>35</sup>S avec du biphenyle. Le DBT obtenu est cristallisé par évaporation en présence d'éthanol, ce qui permet d'obtenir des aiguilles incolores d'une pureté supérieure à 99 %.

#### **I.2.1. b) Expériences d'HDS du [<sup>35</sup>S]DBT**

Le schéma du dispositif expérimental est présenté dans la Figure I-I.3. Le réacteur est rempli avec 1,0 g de particules de catalyseur diluées dans du sable de quartz (30-50 mesh) de manière à obtenir un lit catalytique de 3,5 cm<sup>3</sup> d'une longueur de 7 cm. Le réacteur contenant le catalyseur est chauffé pendant 24 h à 450 °C puis la pré-sulfuration est effectuée à pression atmosphérique pendant 3 h à 400 °C avec un mélange H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (typiquement 5 %/95 %, 30 ml.h<sup>-1</sup>). Ensuite, le réacteur est refroidi sous flux d'H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> jusqu'à la température désirée puis pressurisé avec de l'hydrogène et, enfin, la solution de réactif (DBT dilué dans de la décaline) est introduite à l'aide d'une pompe.

Une réaction typique est effectuée avec les paramètres suivants : débit d'H<sub>2</sub> = 25 l.h<sup>-1</sup>, vitesse spatiale horaire par rapport à la masse = 28-56 h<sup>-1</sup>, pression = 5 MPa, concentration en DBT dans la décaline = 0,5-3 %pds, et température de réaction = 260-360 °C. Toutes les 15 min, l'H<sub>2</sub>S formé, adsorbé dans du Carbasorb (Packard Co. Ltd.), est collecté et le produit liquide est échantillonné à l'aide d'un dispositif de séparation gaz-liquide. La composition du produit liquide est déterminée par chromatographie en phase gazeuse et la radioactivité du [<sup>35</sup>S]DBT non-réagi dans le produit liquide ainsi que du [<sup>35</sup>S]H<sub>2</sub>S formé sont mesurés à l'aide

d'un scintillateur à liquide [-]. Deux procédures peuvent être en général utilisées ; celles-ci sont présentées en détail dans les deux paragraphes suivants.

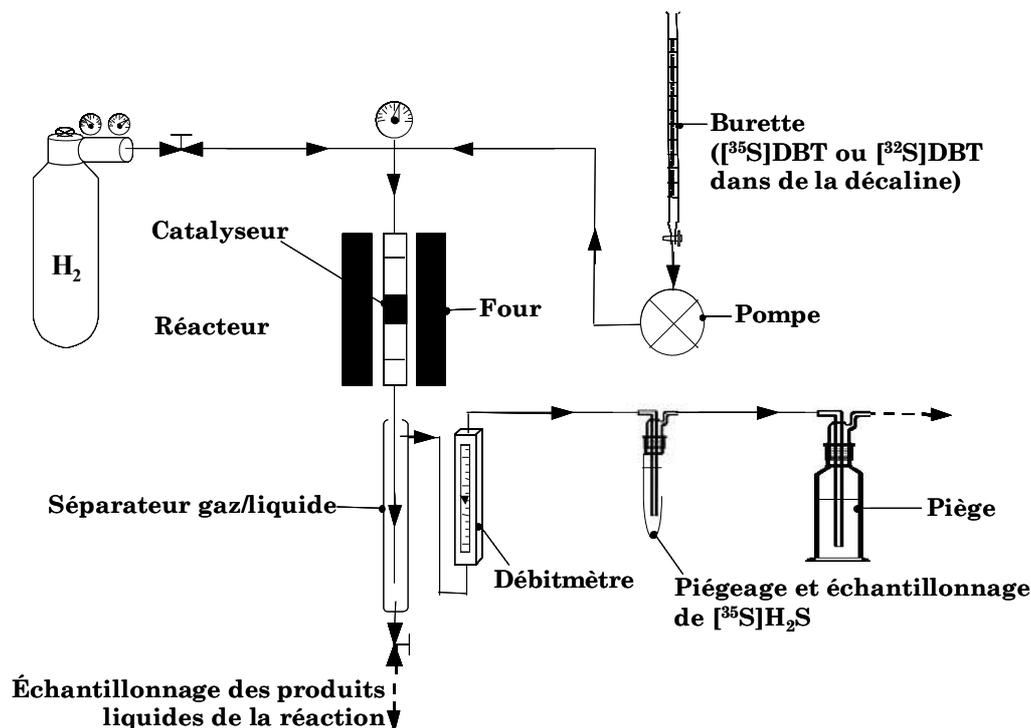


Figure I-I.3. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les expériences de  $[^{35}\text{S}]\text{DBT}$  HDS.

**Procédure I.** Une solution de  $[^{32}\text{S}]\text{DBT}$  dans de la décaline est introduite dans le réacteur jusqu'à stabilisation de la conversion ( $\sim 3$  h). Ensuite, la solution de  $[^{32}\text{S}]\text{DBT}$  est remplacée par une solution de  $[^{35}\text{S}]\text{DBT}$  dans de la décaline. La réaction est poursuivie jusqu'à ce que la quantité de  $[^{35}\text{S}]\text{H}_2\text{S}$  libéré devienne constante, puis la solution de réactif est de nouveau remplacée par la solution de  $[^{32}\text{S}]\text{DBT}$  initiale. Le résultat obtenu pour une procédure I typique est présenté dans la Figure I-I.4. Après avoir remplacé la solution de  $[^{32}\text{S}]\text{DBT}$  par la solution de  $[^{35}\text{S}]\text{DBT}$ , la radioactivité due au  $[^{35}\text{S}]\text{DBT}$  non-réagi augmente pour atteindre un état d'équilibre quasi-immédiatement. Cependant, on observe un retard d'environ 100 min avant l'état d'équilibre pour  $[^{35}\text{S}]\text{H}_2\text{S}$ . Ensuite, lorsque la solution de  $[^{35}\text{S}]\text{DBT}$  est de nouveau remplacée par la solution de  $[^{32}\text{S}]\text{DBT}$ , la radioactivité due au  $[^{35}\text{S}]\text{DBT}$  diminue immédiatement jusqu'à l'état normal où aucune radioactivité n'est détectée. Par contre, on observe un laps de temps d'environ 100 min avant que la radioactivité due au  $[^{35}\text{S}]\text{H}_2\text{S}$  formé ne retourne de l'état d'équilibre à l'état normal. Ce résultat suggère que le soufre incorporé dans la phase active suite à la désulfuration de molécules de DBT ne soit pas directement libéré sous forme de sulfure d'hydrogène, mais soit temporairement incorporé dans cette phase active. La cinétique de cette réaction de libération de soufre est un facteur réactionnel

important qui peut être efficacement étudié par la présente méthode, comme nous allons le voir dans les pages suivantes.

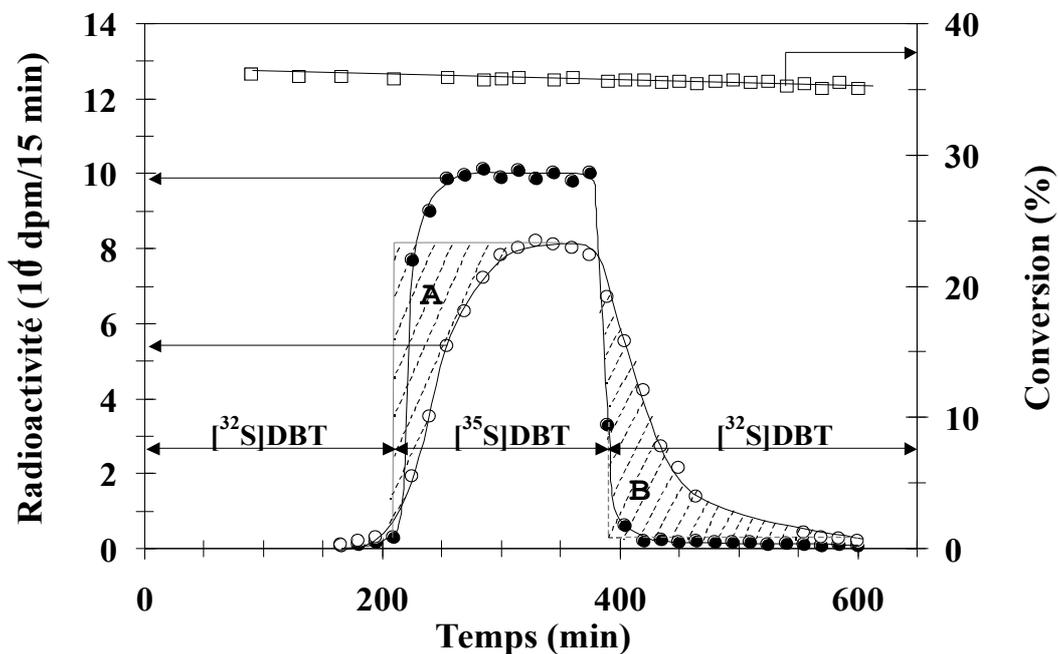


Figure I-I.4. Exemple de résultat obtenu en utilisant la procédure I. (●) Radioactivité due au  $[^{35}\text{S}]\text{DBT}$  non-réagi dans la phase liquide ; (○) radioactivité due au  $[^{35}\text{S}]\text{H}_2\text{S}$  libéré dans la phase gaz ; (□) taux de conversion du DBT.

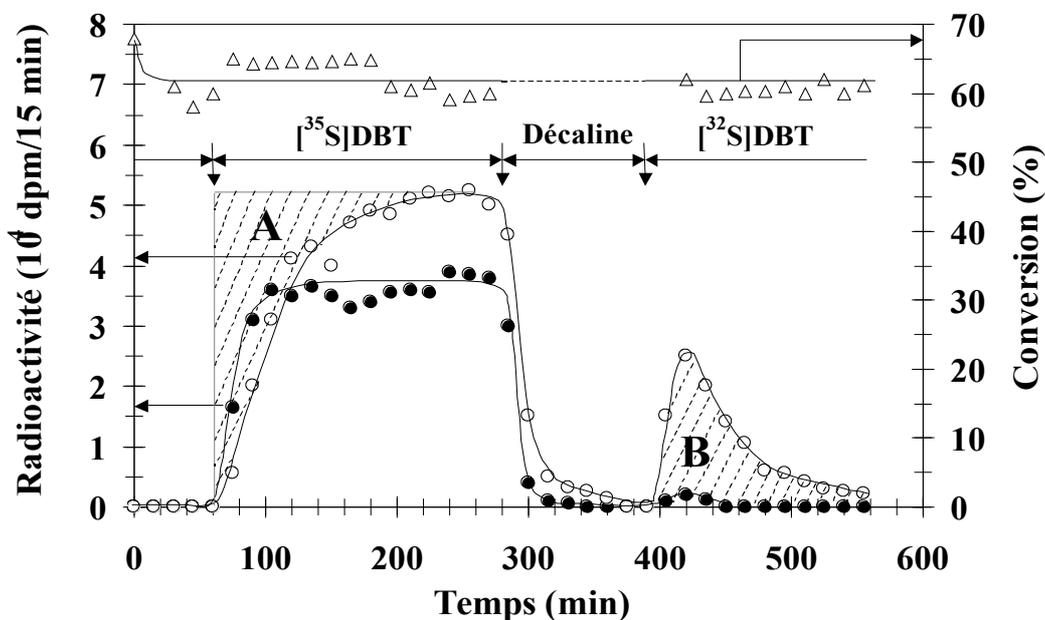


Figure I-I.5. Exemple de résultat obtenu en utilisant la procédure II. (●) Radioactivité due au  $[^{35}\text{S}]\text{DBT}$  non-réagi dans la phase liquide ; (○) radioactivité due au  $[^{35}\text{S}]\text{H}_2\text{S}$  libéré ; (Δ) conversion du DBT.

**Procédure II.** Dans cette procédure (Figure I-I.5), au lieu de remplacer directement la solution de [<sup>35</sup>S]DBT avec la solution de [<sup>32</sup>S]DBT, on remplace d'abord la solution de [<sup>35</sup>S]DBT avec le solvant seul (décaline). Lors de cette procédure, lorsque la solution de [<sup>35</sup>S]DBT est remplacée par de la décaline, la radioactivité due à [<sup>35</sup>S]H<sub>2</sub>S diminue immédiatement. Cela indique que le soufre incorporé dans la phase active ne peut pas être libéré sans apport supplémentaire de soufre au catalyseur (on observe cependant une réduction de la phase active entraînant le départ progressif d'H<sub>2</sub>S pour certaines phase actives comme par exemple TiS<sub>2</sub> [9] ou RuS<sub>2</sub> [10\*]). Ce n'est que lorsque l'on réintroduit la solution de [<sup>32</sup>S]DBT que le [<sup>35</sup>S] incorporé dans la phase active est libéré, ce qui donne un pic de radioactivité pour [<sup>35</sup>S]H<sub>2</sub>S (Figure I-I.5).

**Outils d'interprétation des résultats des expériences au radio-traceur <sup>35</sup>S.** On peut facilement calculer la constante de vitesse d'échange de soufre à partir des résultats des expériences décrites ci-dessus. En effet, la phase de décroissance de la radioactivité due à [<sup>35</sup>S]H<sub>2</sub>S peut être décrite à l'aide d'une droite révélée en considérant une cinétique du premier ordre par rapport à H<sub>2</sub>S :

$$\ln y = \ln z - kt \quad (\text{Eq.1})$$

$$\text{Soit encore } y / z = \exp(-kt)$$

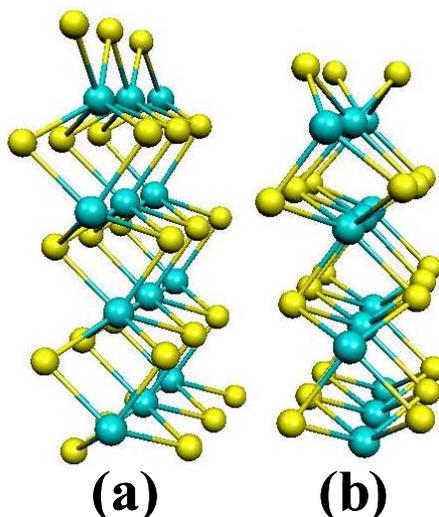
Où  $y$  représente la radioactivité de [<sup>35</sup>S]H<sub>2</sub>S (dpm.min<sup>-1</sup>),  $z$  la radioactivité de [<sup>35</sup>S]H<sub>2</sub>S à l'état d'équilibre (dpm.min<sup>-1</sup>),  $k$  la constante de vitesse de la réaction de libération de [<sup>35</sup>S]H<sub>2</sub>S (min<sup>-1</sup>), et  $t$  le temps de réaction (min). Ainsi la valeur de  $k$  peut être déterminée grâce à la pente de la droite formée en traçant  $\ln y$  en fonction de  $t$ . On peut effectuer le même traitement sur la phase de croissance de la radioactivité due à [<sup>35</sup>S]H<sub>2</sub>S. Il a été montré qu'aucun effet isotopique [<sup>35</sup>S] et [<sup>32</sup>S] n'est observé, ce qui permet de considérer que les résultats expérimentaux obtenus à l'aide des méthodes au <sup>35</sup>S sont représentatifs des catalyseurs travaillant en conditions réelles [11].

Lorsque la radioactivité due à [<sup>35</sup>S]H<sub>2</sub>S a atteint l'état d'équilibre, la différence entre la radioactivité totale introduite dans la phase active par HDS du [<sup>35</sup>S]DBT et celle due au [<sup>35</sup>S]H<sub>2</sub>S formé jusque-là est équivalente à la radioactivité totale restant dans la phase active. Cela correspond aux aires (A) et (B) de la Figure I-I.4 et de la Figure I-I.5. Ces aires sont équivalentes au rapport  $z/k$  (dpm) qui peut être calculé à l'aide de l'intégrale  $\int_{t=0}^{t=\infty} Eq(1)$ . Etant donné que tous les atomes de [<sup>35</sup>S] incorporés dans le catalyseur proviennent de la désulfuration de [<sup>35</sup>S]DBT, la concentration en [<sup>35</sup>S] dans la totalité du soufre incorporé dans

le catalyseur lors de la réaction d'HDS du DBT à l'état d'équilibre est équivalente à la concentration en  $[^{35}\text{S}]$  dans le soufre total du  $[^{35}\text{S}]\text{DBT}$  introduit car l'effet isotopique entre  $[^{35}\text{S}]$  et  $[^{32}\text{S}]$  est négligeable. La concentration en  $[^{35}\text{S}]$  dans le  $[^{35}\text{S}]\text{DBT}$  est définie par le rapport  $[^{35}\text{S}]\text{DBT} / [^{32}\text{S}]\text{DBT}$  (dpm.g<sup>-1</sup>), où  $[^{35}\text{S}]\text{DBT}$  est la radioactivité dans une mole de  $[^{35}\text{S}]\text{DBT}$  (dpm/mol) et  $[^{32}\text{S}]\text{DBT}$  est la quantité de soufre dans une mole de DBT (g/mol). Ce faisant, il en découle que  $S_0$ , la quantité d'atomes de soufre labiles incorporés dans la phase active est  $(z/k)/([^{35}\text{S}]\text{DBT}/[^{32}\text{S}]\text{DBT})$ .

### I.2.2. Exemple d'application : détermination du mécanisme de création de lacunes en soufre sur les catalyseurs d'HDS [\*,\*]

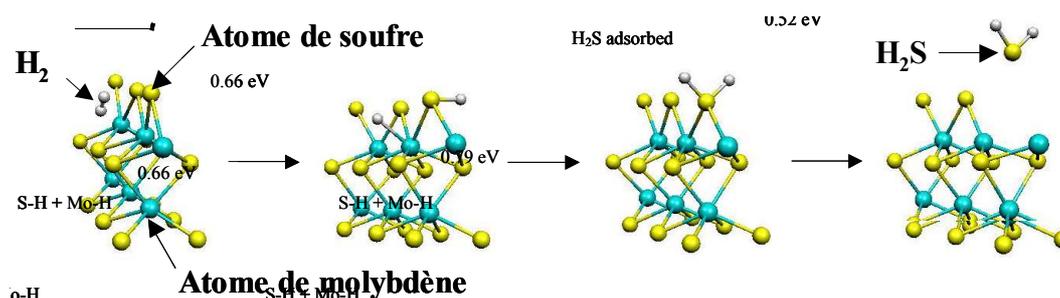
*MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Des calculs effectués préalablement à l'Université des Sciences et Technologies de Lille ont montré que dans les conditions de l'HDS la surface de MoS<sub>2</sub> la plus stable est la surface dite '[3-3]', représentée pour le bord métallique dans la Figure I-I.6a et le bord soufré dans la Figure I-I.6b [12].



**Figure I-I.6. Cellule montrant la surface [3-3] de MoS<sub>2</sub> qui a été préalablement définie comme étant la surface la plus stable sous des conditions classiques de réaction [12]. Le bord métallique (a) possède des ions Mo hexacoordinés et le bord soufré (b) possède des ions Mo tétracoordinés.**

En outre, divers mécanismes de création de lacunes en soufre sur ces surfaces ont été envisagés et les diagrammes énergétiques théoriques ont été établis pour chacun d'entre eux [13]. Les résultats des expériences d'HDS du  $[^{35}\text{S}]\text{DBT}$  ont permis de déterminer le mécanisme le plus probable parmi ceux proposés. Ce mécanisme, qui est endothermique, est représenté sur la Figure I-I.7. Il implique l'absorption dissociative d'une molécule de H<sub>2</sub> sur le bord métallique de la surface d'une cristallite de MoS<sub>2</sub> avec la création consécutive d'une lacune en

soufre par libération d'une molécule d' $\text{H}_2\text{S}$  dans la phase gaz. En effet, les deux techniques ont permis de calculer l'énergie d'activation de libération de  $\text{H}_2\text{S}$  qui a été estimée à  $0,52 \pm 0,1 \text{ eV}$  ( $\sim 12 \pm 2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) par simulation (Figure I-I.8) et  $\sim 10 \pm 1 \text{ kcal.mol}^{-1}$  à l'aide de la méthode  $^{35}\text{S}$  (Figure I-I.9), ce qui constitue là une excellente corrélation. De plus, les études de modélisation ont montré que l'étape limitante de la réaction de départ d' $\text{H}_2\text{S}$  est la dissociation de la molécule d' $\text{H}_2$  sur  $\text{MoS}_2$  pour donner un groupement Mo-H et un groupement S-H (première étape de la Figure I-I.8). L'énergie d'activation de cette étape est de  $0,97 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$  ( $\sim 23 \pm 2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), ce qui est très proche de l'énergie d'activation généralement constatée pour l'HDS du DBT sur des catalyseurs  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (typiquement  $20\sim 22 \text{ kcal.mol}^{-1}$  [14, 15]). Ceci tendrait à montrer que la réaction d'HDS du DBT sur  $\text{MoS}_2$  est intrinsèquement gouvernée par le processus de formation/remplissage des lacunes en soufre. Nonobstant, l'énergie d'activation généralement observée pour l'HDS du 4,6-DMDBT est plus élevée ( $\sim 32 \pm 2 \text{ kcal.mol}^{-1}$  [15]), ce qui pourrait indiquer que, contrairement au cas de la réaction d'HDS du DBT, les propriétés intrinsèques du réactant (c.-à-d. le 4,6-DMDBT) jouent un rôle non négligeable dans la réaction d'HDS.



**Figure I-I.7. Mécanisme de formation d'une lacune en soufre sur  $\text{MoS}_2$  le plus probable, tel que déterminé par la combinaison des informations apportées par les modélisations Ab initio (DFT) et les expériences au  $^{35}\text{S}$ .**

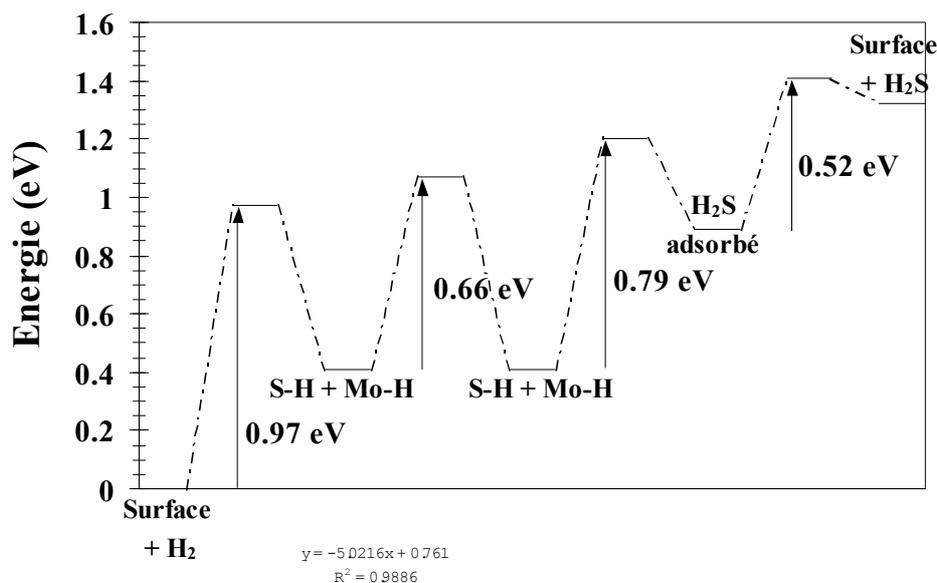


Figure I-I.8. Diagramme énergétique calculé pour le départ d'un atome de soufre de  $\text{MoS}_2$  selon le mécanisme de la Figure I-I.7 [13].

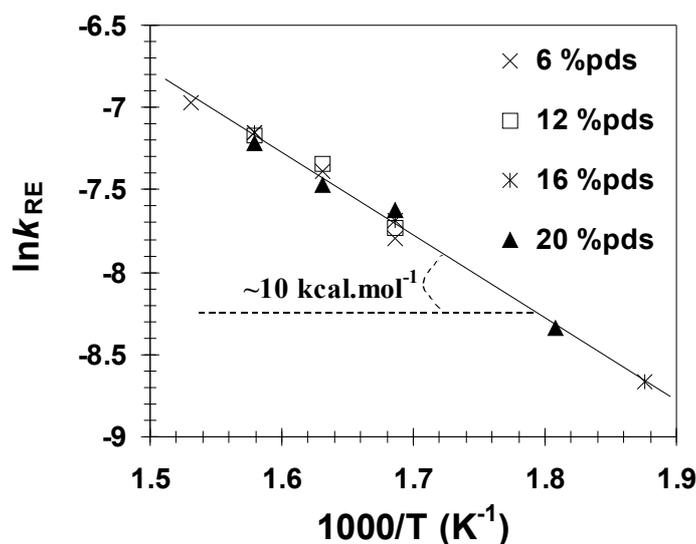


Figure I-I.9. Droite d'Arrhenius pour la réaction de libération de  $\text{H}_2\text{S}$  à partir de  $\text{MoS}_2$  calculée à partir des résultats d'expériences d'HDS du  $^{35}\text{S}$ DBT (Les pourcentages en masse indiqués correspondent au pourcentage de  $\text{MoO}_3$  supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [\*,\*].

*Phase  $\text{MoS}_2$  promue par Co ou Ni.* Les expériences d'HDS du  $^{35}\text{S}$ DBT ont aussi permis de déterminer expérimentalement l'énergie d'activation de la réaction de libération d' $\text{H}_2\text{S}$  sur les catalyseurs  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  promus par Co ou Ni. L'énergie d'activation est quasiment identique sur les catalyseurs  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et les catalyseurs  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  avec des valeurs respectives de  $7,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (Figure I-I.10) et  $7,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (Figure I-I.11). Cela illustre l'effet synergétique entre Co ou Ni et Mo. En effet, pour les catalyseurs non promus cette énergie d'activation est d'environ  $10 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Il semble donc que l'effet de promotion

de Ni ou Co sur la phase active  $\text{MoS}_2$  soit au moins en partie dû à une mobilité plus aisée du soufre sur les catalyseurs dans les conditions expérimentales.

Des calculs préliminaires ont été effectués à l'Université des Sciences et Technologies de Lille à partir d'une structure similaire à celle présentée dans Figure I-I.6 mais dans laquelle les atomes de Mo de bord ont été remplacés par des atomes de Co. Dans ce cas, il a été montré qu'un mécanisme impliquant le départ d'une molécule d' $\text{H}_2\text{S}$  à partir du bord métallique pouvait être éliminée car aucune variation d'énergie n'est obtenue. De plus, les simulations sur le bord soufré ont donné une énergie d'activation de  $\sim 13,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour le départ d'une molécule d' $\text{H}_2\text{S}$  (0,57 eV ; Figure I-I.12), valeur qui n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux sur des catalyseurs  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $7,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) mais qui correspond plus à celle qui est obtenue expérimentalement pour les catalyseurs  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\sim 10 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ; Figure I-I.10).

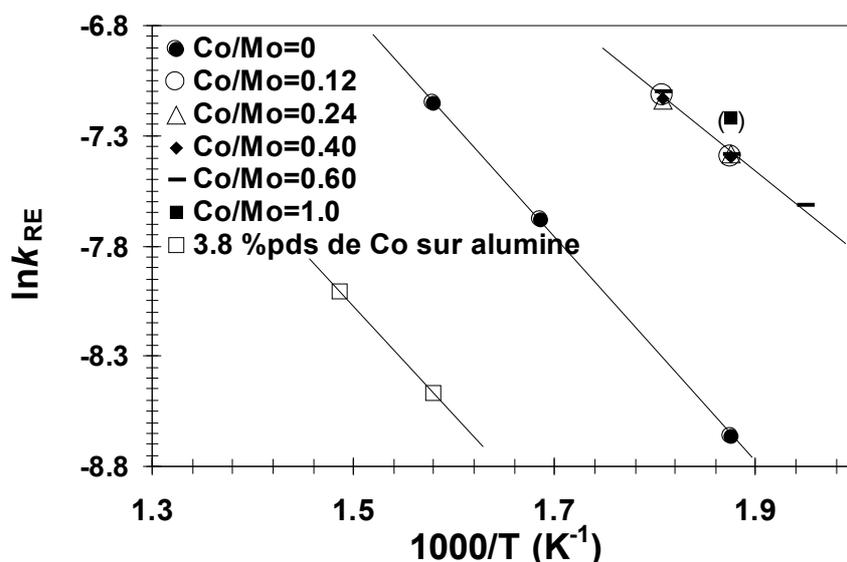


Figure I-I.10. Droites d'Arrhénius pour la réaction de libération de  $\text{H}_2\text{S}$  à partir de  $\text{MoS}_2$  (16 %pds de  $\text{MoO}_3$ ),  $\text{CoMoS}$  et  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (3,8 %pds Co sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) calculées à partir des résultats d'expériences d'HDS du [ $^{35}\text{S}$ ]DBT [\*].  $R^2 = 0,9999$

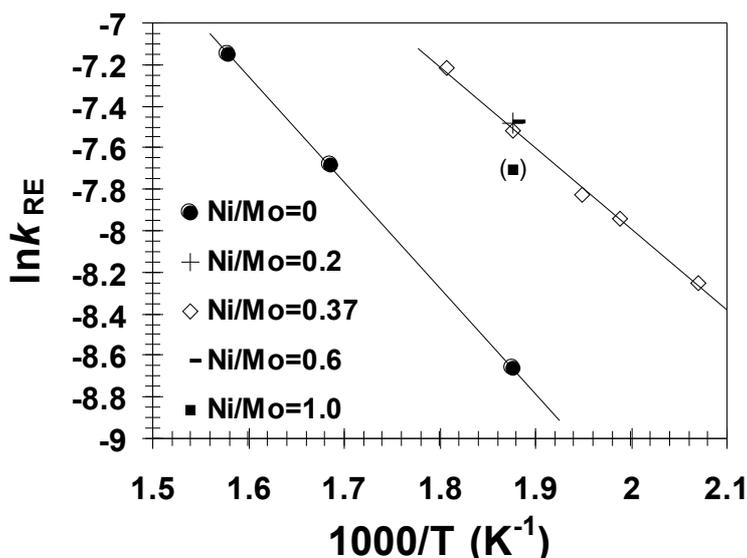


Figure I-I.11. Droites d'Arrhénius pour la réaction de libération de  $\text{H}_2\text{S}$  à partir de  $\text{MoS}_2$  (16 %pds de  $\text{MoO}_3$ ) et  $\text{NiMoS}$  calculées à partir des résultats d'expériences d'HDS du  $^{35}\text{S}$ DBT. Le point entre parenthèses correspond à un catalyseur possédant un rapport Ni/Mo supérieur au rapport optimal (c-à-d avec des performances en HDS diminuées) [\*].

Ainsi, il semble nécessaire d'envisager un autre mécanisme, tel que l'isomérisation de surface pour décrire le mécanisme de création de lacunes en soufre sur les catalyseurs à base de  $\text{MoS}_2$  promu et/ou d'effectuer des simulations en considérant des atomes de soufre pontants entre un atome de Co et un atome de Mo. En effet, l'effet synergique observé pourrait être dû à la mobilité spécifique de tels atomes de soufre [16].

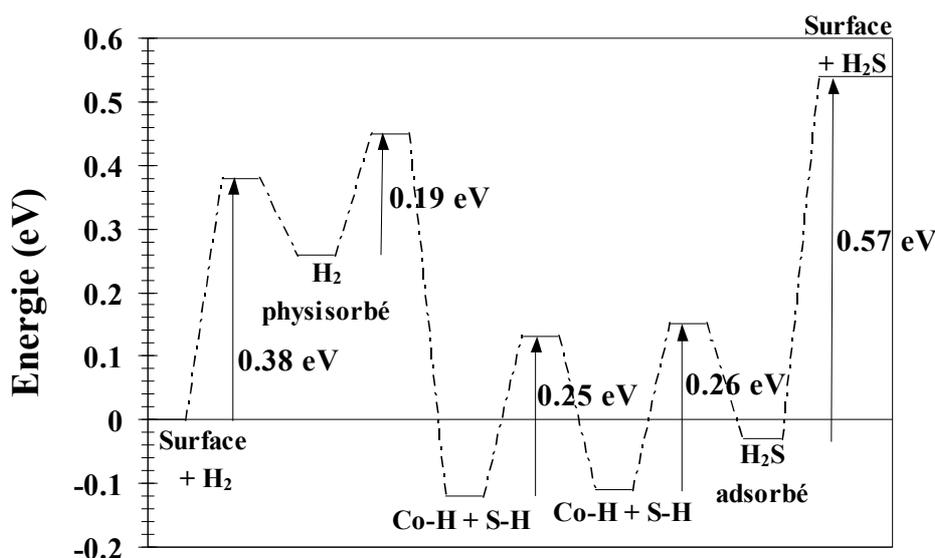


Figure I-I.12. Diagramme énergétique calculé pour le départ d'un atome de soufre à partir d'un bord sulfuré de la cellule de la Figure I-6 dans laquelle tous les atomes de Mo de bord ont été remplacés par des atomes de Co [\*].

### **I.2.3. Autres applications pour la caractérisation de nouveaux catalyseurs d'HDS**

Cette technique a été avantageusement utilisée pour caractériser diverses phases actives de catalyseurs d'HDS *in situ*. Notamment, les résultats obtenus sur des catalyseurs à base de Mo et CoMo supportés sur TiO<sub>2</sub> (voir le § IV p.81) ou des catalyseurs à base de métaux nobles (voir le chapitre 'Nouvelles phases actives à base de métaux nobles' p.89).

## II. Développement d'une cellule d'analyses EXAFS en temps réel pour l'observation de phases actives *in situ*

Une cellule d'analyses EXAFS (Figure II-II.1) a été développée. Cette cellule a permis de suivre à l'aide de la technique de spectroscopie EXAFS en temps réel (temps d'acquisition inférieur à 10 min) l'évolution des particules de Rh lors de la réaction d'hydrogénation de CO<sub>2</sub>. Cette cellule novatrice est actuellement utilisée pour la caractérisation de diverses réactions catalytiques (en particulier pour l'HDS) et s'avère être un outil remarquable pour élucider le mécanisme d'activation des catalyseurs, le fonctionnement des phases actives, etc.

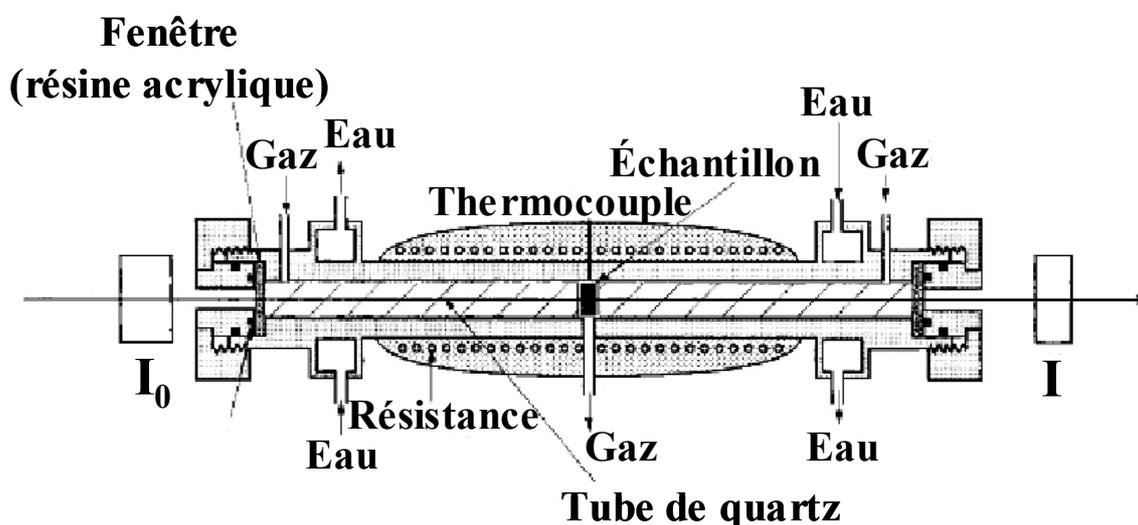


Figure II-II.1. Schéma de la cellule XAFS permettant l'observation *in situ* de réactions à haute température et sous pression (le volume total de la cellule est de 18 ml).

### II.1. Hydrogénation du CO<sub>2</sub>

La cellule de la Figure II-II.1 a tout d'abord été utilisée pour caractériser des catalyseurs d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> *in situ*. C'est en étudiant cette réaction que nous avons pu la tester et en estimer les performances et limites afin de l'améliorer et la rendre opérationnelle pour l'étude de systèmes réactionnels catalytiques plus compliqués.

La réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> est intéressante en soi à plusieurs égards. En effet, l'hydrogénation partielle de CO<sub>2</sub> en CO est une réaction où l'état final possède une énergie plus élevée que l'état initial, ce qui permet ainsi de stocker de l'énergie tout en utilisant le coupable désigné de l'effet de serre, le CO<sub>2</sub>. Par ailleurs, l'activation de CO<sub>2</sub> est une étape clef

dans l'essor de la chimie du C<sub>1</sub>, notamment au travers de la réaction de Fischer-Tropsch qui utilise comme 'blocs' de base CO et H<sub>2</sub> pour la fabrication de familles de molécules organiques (carburants propres, etc.). Ainsi, de grandes quantités de CO seront nécessaires à plus ou moins long terme et une des voies possibles est le développement de catalyseurs permettant d'hydrogéner partiellement le CO<sub>2</sub> en CO de manière sélective [17]. Nous avons synthétisé et caractérisé de tels catalyseurs à l'aide de la cellule décrite ci-dessus et déterminé *in situ* les paramètres qui conditionnent l'obtention d'une sélectivité supérieure en CO, au détriment de la sélectivité en CH<sub>4</sub>.

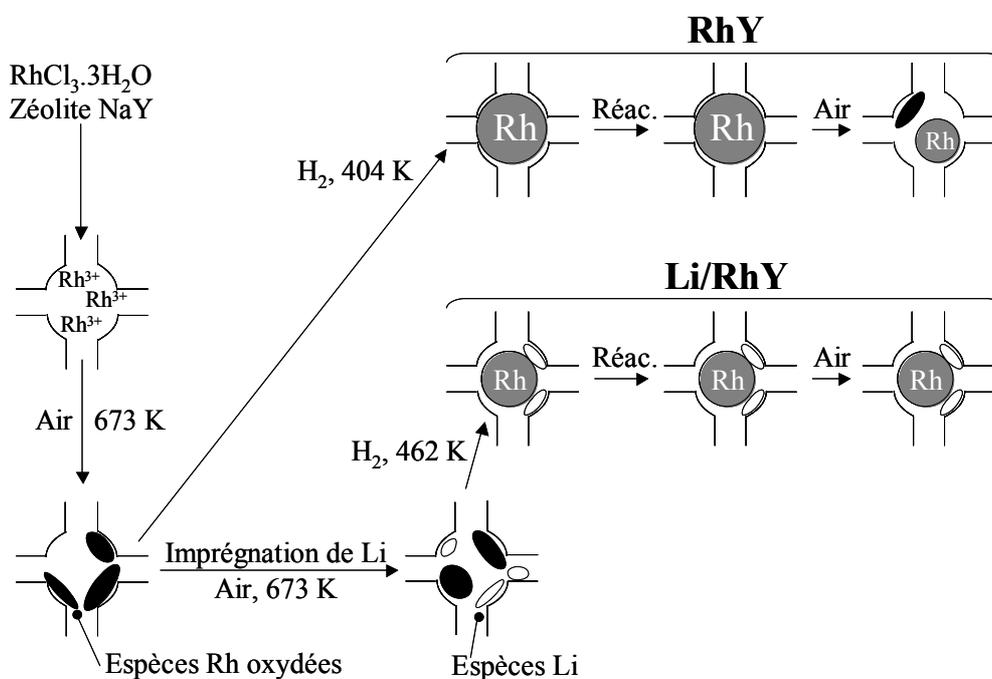
### II.1.1. Effet du précurseur de Rh sur la sélectivité de catalyseurs Rh/SiO<sub>2</sub> [\*]

L'utilisation de la cellule de la Figure II-II.1 nous a permis d'étudier *in situ* l'effet du précurseur de Rh sur la sélectivité de catalyseurs à base de Rh supporté sur SiO<sub>2</sub> lors de l'hydrogénation du CO<sub>2</sub>. En effet, CH<sub>4</sub> est le principal produit de réaction lorsque l'on utilise le chlorure de rhodium comme précurseur alors que c'est CO lorsque l'on utilise l'acétate de rhodium. Les phases actives ont pu être observées par EXAFS *in situ* lors de la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> avec un mélange contenant 25 % de CO<sub>2</sub> et 75 % de H<sub>2</sub> sous une pression de 3,8 MPa à 523 K. Les résultats ont montré que les particules de Rh sont sphériques dans le cas du catalyseur préparé à partir du chlorure de rhodium alors qu'elles prennent plutôt la forme de disques pour le catalyseur préparé à partir d'acétate de rhodium. De plus, contrairement au catalyseur préparé à partir de chlorure de rhodium, le catalyseur préparé à partir d'acétate de rhodium a montré une grande affinité pour l'oxygène. Ces différences pourraient être reliées aux différences de sélectivité observées, même s'il est vrai qu'elles ne les expliquent pas en elles-mêmes.

### II.1.2. Effet de l'introduction du Li sur la sélectivité de catalyseurs à base de Rh supporté sur zéolite [\*,\*]

Un premier catalyseur a été préparé par une technique classique d'échange d'ions d'une zéolite NaY à l'aide de RhCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O. Ce catalyseur a été dénommé 'RhY'. Un second catalyseur (Li/RhY) a été préparé en imprégnant une solution de LiNO<sub>3</sub> sur RhY. Il avait été montré auparavant que l'addition de Li sur RhY modifie la sélectivité : le produit principal passe de CH<sub>4</sub> à CO [18]. Afin de déterminer l'origine de ce changement de comportement après addition de Li, les espèces Rh supportées ont été observées dans diverses conditions [\*] à l'aide de la cellule de la Figure II-II.1. L'ensemble des résultats est synthétisé dans la Figure

II-II.2. Après calcination, des espèces Rh oxydées sont observées avec la présence d'un pic de diffusion attribué à Rh-O à 0,16 nm. De plus, la valeur du nombre de coordination pour le pic de diffusion secondaire dû à la diffusion Rh-Rh observé à 0,27 nm (1,6 pour RhY et 2,2 pour Li/RhY) indique que les particules de Rh oxydées sont plus grosses dans Li/RhY que dans RhY. Par ailleurs, lors de la réduction des catalyseurs sous H<sub>2</sub>, l'intensité du pic dû à Rh-O diminue et un nouveau pic à 0,24 nm, attribué à la diffusion Rh-Rh entre espèces Rh voisines, apparaît progressivement lorsque la température de réduction augmente. Il a été montré que les espèces Rh dans RhY sont plus facilement réductibles que les espèces Rh dans Li/RhY avec des températures de réduction respectives de 404 K et 462 K auxquelles le pic dû à Rh-O disparaît complètement. Par ailleurs, après réduction ou pendant la réaction, la taille des particules de Rh dans RhY est similaire à celle des supercages de la zéolite (1,3 nm) alors que dans Li/RhY ces particules sont plus petites dans les deux cas avec un diamètre de 0,8 nm.



**Figure II-II.2. Structure des particules de Rh sur RhY et Li/RhY déterminée à partir des résultats de spectroscopie XAFS *in situ*. La réaction d'hydrogénation ('Réac.' sur le schéma) a été effectuée à 523 K dans un mélange de 25 % de CO<sub>2</sub> dans H<sub>2</sub> à 3 MPa.**

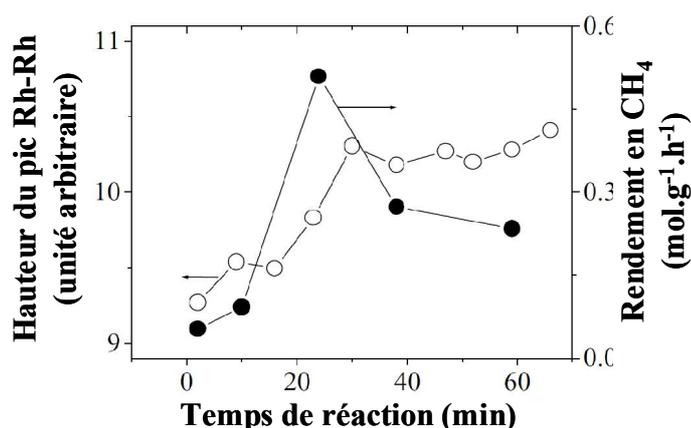
D'autre part, après la remise à l'air des catalyseurs, la réoxydation partielle des particules de Rh est clairement observée sur RhY, contrairement au cas des catalyseurs Li/RhY où elle est très limitée, ce qui suggère que la présence de Li stabilise les particules de Rh présentes dans les supercages. Il a été par ailleurs montré que l'adsorption de CO cause une dégradation plus prononcée des particules de Rh dans RhY que dans Li/RhY selon l'équation 1 ci-après,

ce qui suggère implicitement que le nombre de groupes hydroxyles soit inférieur sur les particules de Rh dans Li/RhY.



La présence de groupes hydroxyles sur la surface des particules de Rh facilitant leur oxydation, ceci explique la différence de stabilité entre les particules de Rh dans RhY et les particules de Rh dans Li/RhY lorsque les catalyseurs sont remis à l'air. Ainsi, il semble que la différence de sélectivité en hydrogénation du  $\text{CO}_2$  entre RhY et Li/RhY soit liée, au moins en partie, à la différence de densité des groupes hydroxyles sur ces deux catalyseurs.

Par ailleurs, la cellule a pu aussi être avantageusement utilisée pour observer *in situ* l'évolution de la phase active du catalyseur RhY en enregistrant les spectres XAFS toutes les 10 min lors de la réaction d'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  [\*]. Dans ce cas aussi, la cellule possède un avantage certain car l'utilisation *in situ* permet de s'affranchir des déviations intrinsèques des données XAFS en permettant d'analyser, par exemple, exactement la même section d'échantillon. Dans la Figure II-II.3 on voit que l'augmentation de l'intensité du pic dû à la diffusion Rh-Rh après environ 20 min de réaction est accompagnée d'une augmentation significative du rendement en  $\text{CH}_4$ . Cette augmentation du signal n'est probablement pas due à l'augmentation de la taille des particules de Rh, mais à un changement de structure. Cependant, peu après l'obtention de cette structure optimale, le rendement en  $\text{CH}_4$  diminue sensiblement probablement à cause de l'empoisonnement des sites catalytiques.



**Figure II-II.3. Evolution de la hauteur du pic attribué à la diffusion Rh-Rh dans la transformée de Fourier de l'oscillation EXAFS et du rendement en  $\text{CH}_4$  en fonction du temps de réaction.**

## II.2. Etude comparative de la réduction de nanoparticules bimétalliques de Pd-Pt supportées sur alumine et silice [\*]

Lors de la combustion des composés aromatiques présents dans les carburants diesels, des particules en suspension indésirables sont formées et sont rejetées avec les gaz d'échappement. Ainsi, il est nécessaire de développer des procédés d'hydrodésaromatation (HDA) suffisamment efficaces pour limiter au maximum ce genre de pollution. Il a été montré que des catalyseurs bimétalliques Pd-Pt peuvent être avantageusement utilisés dans ce but car ils possèdent une tolérance au soufre suffisante pour limiter leur empoisonnement lors de la réaction [19] à condition que le support soit judicieusement choisi : les particules de Pd-Pt supportées sur alumine montrent une activité en HDA 4 fois supérieure à celle de leurs homologues supportées sur silice tout en étant plus tolérantes vis-à-vis du soufre.

Aussi, l'évolution de la structure des nanoparticules bimétalliques de Pd-Pt supportées sur alumine et sur silice lors d'un traitement de réduction a été comparée par EXAFS *in situ*. Comme principales différences, il a été montré que (1) contrairement aux particules supportées sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les particules supportées sur  $\text{SiO}_2$  commencent à être réduites à température ambiante et que (2) les particules de Pd-Pt sur alumine sont plus petites que sur  $\text{SiO}_2$ . Cela a été attribué à l'acidité supérieure du support  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui entraîne une plus grande interaction avec les espèces métalliques, et permet ainsi la formation d'espèces métalliques très dispersées sur la surface.

Les différences d'activité en HDA observées en fonction du support sont supposées être liées à la différence de structure des particules bimétalliques supportées sur les supports respectifs.

## II.3. Application à l'étude de catalyseurs d'HDS

La cellule est maintenant utilisée par certains de ses concepteurs pour l'étude de catalyseurs d'HDS. Par exemple, les espèces catalytiquement actives de cobalt dans des argiles poreuses destinées à l'HDS profonde ont été observées durant l'étape de pré-sulfuration ainsi que durant l'HDS du thiophène [20]. Par ailleurs, les changements structurels en fonction de la température et de la nature de l'atmosphère ainsi que de l'effet de l'addition d'un agent complexant sur la sulfurabilité du Co et du Ni dans des catalyseurs Co-W et Ni-W ont pu être étudiés *in situ* [21].



*Nouveaux supports pour les  
catalyseurs d'hydrotraitement*

# Nouveaux supports pour les catalyseurs d'hydrotraitement

---

## Publications relatives à ce chapitre :

- Franck Dumeignil, Pascal Blanchard, Edmond Payen, Jean Grimblot, Olivier Poulet, "Synthesis and characterization of zirconia-alumina mixed oxydes", *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 106, p547-560 (1997).

- Franck Dumeignil, Michel Guelton, Monique Rigole, Jean-Paul Amoureux, Christian Fernandez, Jean Grimblot, "Synthesis of high surface area boria-alumina mixed oxydes; characterization by  $^{11}\text{B}$ - and  $^{27}\text{Al}$ -NMR", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 158(1-2), p75-81 (1999).

- Franck Dumeignil, Jean Grimblot, "Synthesis, characterization and HDS activity of CoMo /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts prepared by two ways -impregnation of a sol-gel alumina and complete sol-gel synthesis-", *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 127, p357-360 (1999).

- Lionel Le Bihan, Franck Dumeignil, Edmond Payen, Jean Grimblot "Chemistry of preparation of alumina aerogels in presence of a complexing agent", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 24 (2), p113-120 (2002).

- Franck Dumeignil, Koichi Sato, Motoyasu Imamura, Nobuyuki Matsubayashi, Edmond Payen, Hiromichi Shimada, "Modification of structural and acidic properties of sol-gel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 241(1-2), p319-329 (2003).

- Laura Forni, Giuseppe Fornasari, C. Tosi, Ferruccio Trifirò, Angelo Vaccari, Franck Dumeignil, Jean Grimblot, "Non-conventional sol-gel synthesis for the production of boron-alumina catalyst applied to the vapour phase Beckmann rearrangement", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 248(1-2), p47-57 (2003).

- Atsushi Ishihara, Franck Dumeignil, Danhong Wang, Xiangguo Li, Hisashi Arakawa, Eika W. Qian, Shinichi Inoue, Akinori Muto, Toshiaki Kabe, "Investigation of the sulfur behavior on Mo-based HDS catalysts supported on a high surface area  $\text{TiO}_2$  by  $^{35}\text{S}$  radioisotope tracer method", *Journal of the Japan Petroleum Institute*, Vol. 48(1), p37-44 (2005).

- Franck Dumeignil, Michel Guelton, Monique Rigole, Jean Grimblot, "Characterization of boria-alumina mixed oxydes prepared by a sol-gel method. Part 1: NMR characterization of the xerogels", *Chemistry of Materials*, Vol. 17(9), p2361-2368 (2005).

- Franck Dumeignil, Michel Guelton, Monique Rigole, Jean Grimblot, "Characterization of boria-alumina mixed oxydes prepared by a sol-gel method. Part 2: Characterization of the calcined xerogels", *Chemistry of Materials*, Vol. 17(9), p2369-2377 (2005).

- Franck Dumeignil, Koichi Sato, Motoyasu Imamura, Nobuyuki Matsubayashi, Edmond Payen, Hiromichi Shimada, "Characterization and hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on sol-gel alumina", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 287(1), p135-145 (2005).

- Atsushi Ishihara, Franck Dumeignil, Danhong Wang, Xiangguo Li, Hisashi Arakawa, Eika Weihua Qian, Shinichi Inoue, Akinori Muto, Toshiaki Kabe, "Investigation of the sulfur behavior on CoMo-based HDS catalysts supported on a high specific surface area  $\text{TiO}_2$  by a  $^{35}\text{S}$  radioisotope tracer method", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 292, p50-60 (2005).

- Franck Dumeignil, Danhong Wang, Xiangguo Li, Hisashi Arakawa, Eika W. Qian, Shinichi Inoue, Akinori Muto, Toshiaki Kabe, Atsushi Ishihara "Interpretation of the difference of optimal Mo density in  $\text{MoS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MoS}_2\text{-TiO}_2$  HDS catalysts", *Research on Chemical Intermediates*, sous presse (2005).

- Franck Dumeignil, Koichi Sato, Motoyasu Imamura, Nobuyuki Matsubayashi, Edmond Payen, Hiromichi Shimada, "Characterization and Hydrodesulfurization Activity of CoMo Catalysts Supported on Boron-Modified Sol-Gel Alumina", submitted for publication to *Applied Catalysis A: General* (2005).

---

## Résumé :

L'une des solutions possibles pour augmenter l'activité des phases actives conventionnelles (principalement CoMo et NiMo) est l'optimisation des supports classiquement utilisés voire le

développement de supports entièrement nouveaux. Conformément à cet objectif, dans le présent travail de recherche nous avons utilisé des oxydes mixtes synthétisés principalement par voie sol-gel ainsi qu'un nouvel oxyde de titane synthétisé par la méthode du 'pH-swing' :

(1) La méthode sol-gel a d'abord été mise à profit afin d'améliorer les supports de catalyseurs d'hydrotraitement et une alumine sol-gel a été développée et optimisée. Nous avons tout d'abord montré que l'étape d'hydrolyse peut être contrôlée avec un résultat satisfaisant sur la texture et la structure finales si l'on complexe le précurseur d'aluminium, l'aluminium-tri-*sec*-butylate (ASB), à l'aide de butan-1,3-diol avec un rapport  $C = \text{complexant/ASB}$  de 2. Nous avons ensuite fait varier le rapport d'hydrolyse  $R = \text{eau/ASB}$  entre 3 et 13 par pas de 1 et il s'est avéré que la structure des aluminés obtenues varie fortement avec  $R$ . Notamment, pour  $R$  voisin de 9 à 10, les solides ont présenté sur les clichés MEB une structure aérée, 'nuageuse'. Par ailleurs, ces derniers solides possèdent aussi une plus large proportion de sites acides forts ainsi qu'une texture plus avantageuse. Des catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été préparés par imprégnation sur cette série d'alumine, et ce sont les catalyseurs préparés à partir des aluminés avec  $R = 9 \sim 10$  qui ont montré les performances les plus élevées en HDS du thiophène, du DBT et du 4,6-DMDBT. Les résultats ont suggéré qu'en plus des facteurs habituellement invoqués pour expliquer les tendances observées en HDS du 4,6-DMDBT, la capacité des catalyseurs à hydrogéner les alcènes conditionne aussi fortement les performances catalytiques. Dans le but d'essayer de moduler ce paramètre, l'effet de l'acidité des supports sur l'activité en HDS a ensuite été étudié. Ainsi, un précurseur de bore a été introduit lors de la synthèse de l'alumine sol-gel optimisée avec  $R = 10$ . En premier lieu, la structure d'une série de solides B-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparés dans une large gamme de rapports B/Al a été élucidée en s'appuyant sur des simulations de spectres RMN corroborées par des techniques spectroscopiques complémentaires. Nous avons montré que la structure des solides dépend fortement du rapport B/Al et 4 domaines de composition ont été identifiés. En particulier, dans le domaine I pour  $0 < \text{B/Al} < 0,06$  des espèces BO<sub>4</sub> dispersées statistiquement en surface sont créées par un processus cinétique alors que dans tous les autres domaines, ce sont des phases mixtes qui sont thermodynamiquement formées. Ces espèces BO<sub>4</sub> sont responsables d'une augmentation locale d'acidité sur les supports calcinés ainsi que d'une augmentation significative d'activité en HDS du thiophène et du DBT pour les catalyseurs à base de CoMo dérivés. En effet, le catalyseur optimal présente par exemple une activité en HDS du DBT de 47 % plus élevée que celle d'un catalyseur industriel de référence. Cependant, l'addition de bore n'a pas eu l'effet escompté sur les performances en HDS du 4,6-DMDBT. Le résultat final est quand même globalement satisfaisant, avec l'obtention de catalyseurs extrêmement actifs utilisables pour l'HDS d'essences légères, lesquelles ne contiennent que des composés sulfurés relativement légers. De plus, ces catalyseurs sont peu hydrogénants, ce qui est très avantageux car, entre autres, cela permet de limiter la diminution de l'indice d'octane des coupes après traitement.

(2) De nouveaux solides ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été synthétisés à l'aide de diverses méthodes incluant la méthode sol-gel, afin de stabiliser la zircone en lui conférant une aire spécifique raisonnable pour des applications catalytiques. L'ajustement de divers paramètres de synthèse a permis d'obtenir des solides avec la morphologie désirée, à savoir l'enrobage d'une charpente d'alumine par de la zircone. Cependant, seul un accroissement modeste de l'activité des catalyseurs Mo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dérivés a été observé, l'effet de promoteurs (Co et Ni) restant à étudier.

(3) Tout comme pour la zircone, le problème majeur rencontré avec les oxydes de titane lorsque l'on désire jouir pleinement des propriétés intrinsèques spécifiques du support est lié à la difficulté à obtenir un solide présentant une aire spécifique élevée tout en étant suffisamment stable. Récemment, la société Chiyoda a réussi à synthétiser un solide TiO<sub>2</sub> présentant les caractéristiques recherchées grâce à une méthode de 'pH-swing'. L'application de ce nouveau support aux catalyseurs d'hydrotraitement a été étudiée. Alors que les

catalyseurs Mo/TiO<sub>2</sub> se sont montrés bien plus performants que leurs homologues supportés sur alumine, l'ajout de Co a inversé cette tendance, avec un facteur de promotion plutôt décevant dans le cas des catalyseurs supportés sur TiO<sub>2</sub>. Il semblerait que ce phénomène soit lié à la présence de liaisons Ti-S-Mo.

---

## I. Alumines sol-gel

La méthode sol-gel permet de synthétiser des solides de grande aire spécifique. En outre, l'ajustement des paramètres de synthèse autorise le contrôle de la structure et/ou de la texture des solides et, en particulier, de la taille ainsi que du volume des pores. Les alumines de transition avec une grande aire spécifique et un volume poreux relativement important sont intéressantes du point de vue des applications en catalyse hétérogène. En effet, elles peuvent être utilisées comme supports pour diverses phases actives et notamment pour les réactions d'hydrotraitement.

La chimie du procédé sol-gel, décrite par Livage *et coll.* [22], est basée sur l'hydroxylation et la condensation de précurseurs moléculaires – dans le cas présent, des alcoolates de métaux –. Ces alcoolates, mélangés dans un solvant – souvent leur alcool parent –, sont hydrolysés pour aboutir à un réseau oxyde. Ce processus passe souvent par l'obtention d'un sol qui désigne une suspension colloïdale de particules solides dans un liquide, ou par extension toute solution précurseur d'un gel même s'il n'y a pas de 'vraie' étape sol. Le gel obtenu à partir du sol se caractérise par une viscosité élevée et est constitué d'un squelette solide continu dans une phase liquide continue. Divers processus chimiques peuvent se produire avant ou pendant la formation du gel : la permutation alcoolique, l'hydrolyse, la condensation (alcoxolation, oxolation, olation). La structure de l'oxyde formé dépend de la contribution relative de chacune des réactions. Ces contributions peuvent être ajustées en jouant sur les paramètres internes (nature du métal et des groupes alkyles, structure du précurseur moléculaire, ...) et externes (rapports eau / alcoolate [23], catalyse, concentration, solvant, température, agent complexant,...) [24].

### I.1. Optimisation des alumines sol-gel

Une alumine sol-gel a été optimisée/modifiée en quelques étapes successives correspondant à l'étude de l'influence respective de paramètres spécifiquement étudiés. Nous avons d'abord sélectionné un complexant adéquat pour le précurseur d'alumine, puis nous avons étudié l'influence du ratio d'hydrolyse sur la structure et la texture des solides. Ceux-ci

ont été imprégnés avec des métaux actifs (Co et Mo) et leur activité en HDS a été évaluée. Les performances catalytiques ont été choisies comme critère pour déterminer le ratio d'hydrolyse optimal. Enfin, l'alumine ayant donné le meilleur résultat a été subséquemment modifiée par introduction de bore (voir le § II p.74), la structure des alumines borées a été élucidée et l'activité des catalyseurs d'HDS dérivés a été évaluée et comparée en fonction de la teneur en bore.

### **I.1.1. Choix de l'agent complexant [\*]**

L'un des paramètres clef pour aboutir à un meilleur contrôle sur la synthèse de l'alumine est l'utilisation d'un agent complexant. Ainsi, nous avons comparé l'effet de la complexation du précurseur d'alumine sur la genèse des gels ainsi que sur la structure des solides finaux calcinés. Deux composés ont été utilisés pour complexer l'aluminium-tri-*sec*-butylate (ASB) choisi comme précurseur d'aluminium, à savoir le butan-1,3-diol et l'acétylacétone (Hacac). L'effet du rapport agent complexant/ASB ( $C$ ) a été étudié en faisant varier  $C$  (1, 2 et 3).

#### **I.1.1. a) Description du mode opératoire utilisé pour la synthèse des solides**

La préparation des différentes alumines a été effectuée de la façon suivante: 50 cm<sup>3</sup> d'ASB ont d'abord été dissous dans 100 cm<sup>3</sup> de butan-2-ol à 85 °C sous agitation ; l'agent complexant a ensuite été introduit avec  $C = 1, 2, \text{ ou } 3$ . Le butane-1,3-diol a réagi avec l'ASB pour donner une structure translucide gélifiée. Lors de l'hydrolyse à partir de cette dernière, des réactions de condensation se produisent et une dispersion de particules en solution est obtenue quel que soit  $C$ . Au contraire, aucune modification n'a été observée après addition d'Hacac pour  $C = 1$  et la formation d'un gel a été observée après hydrolyse. Par contre, pour  $C = 2$  ou 3, des particules blanchâtres sont apparues en solution lorsque l'on a ajouté l'agent complexant et c'est un précipité qui a été obtenu après hydrolyse. Après l'étape d'hydrolyse, les mélanges ont été laissés 1 h à 85 °C sous agitation, puis 1 h supplémentaire au repos à température ambiante. Ensuite, le solvant a été éliminé sous vide primaire à 40 °C et les poudres obtenues ont été séchées à 100 °C pendant 12 h puis calcinées à 500 °C sous air pendant 3 h, cette température étant atteinte à la vitesse de 40 °C.h<sup>-1</sup>. Par ailleurs, deux solides de référence ont été synthétisés en l'absence d'agent complexant. Le premier d'entre eux a été synthétisé en utilisant la procédure décrite ci-dessus tandis que le deuxième a été synthétisé en ajoutant de l'acide nitrique en tant qu'agent peptisant avec un rapport HNO<sub>3</sub> / ASB = 0,2.

### I.1.1. b) Principaux Résultats

Les espèces dans les solutions initiales ont été identifiées par IR et RMN du  $^{27}\text{Al}$ . Les solides séchés et calcinés ont été caractérisés par la combinaison d'analyses élémentaires (fluorescence X), de DRX et d'IR.

La complexation de l'ASB par le butan-1,3-diol et l'Hacac a été confirmée quel que soit  $C$  (1, 2 ou 3). Cependant, contrairement au cas du butan-1,3-diol, l'hydrolyse des ligands ne s'effectue pas dans le cas de la complexation avec l'Hacac. Lors de l'utilisation de ce dernier, la formation d' $\text{Al}(\text{acac})_3$  est mise en évidence pour  $C = 2$  et 3. Pour  $C = 1$ , de petites quantités de ce composé bien cristallisé sont observées avec une nouvelle phase amorphe dont l'existence n'avait jamais été décrite auparavant dans la littérature. Cette phase amorphe se transforme en  $\gamma$ -alumine lors de la calcination à 500 °C. L'utilisation du butan-1,3-diol, quant à lui, a donné lieu à des changements structuraux et texturaux beaucoup moins marqués que ceux induits par l'utilisation d'Hacac. Quel que soit le ratio  $C$ , tous les composés organiques ont pu être éliminés après séchage du gel et de petites particules de pseudoboehmite se sont formées après hydrolyse et séchage. Ces dernières se sont transformées en  $\gamma$ -alumine plus ou moins bien cristallisée après calcination.

**Table I-I.1. Propriétés texturales des alumines synthétisées par voie sol-gel.**

Rapport complexant/ASB	Complexant					
	-		Butan-1,3-diol			Hacac
	-	-*	1	2	3	1
Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	386	332	445	470	426	524
Volume poreux ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	1,4	0,9	0,9	0,9	0,8	0,4
Diamètre moyen des pores (nm)	14,9	11,0	8,5	7,7	7,3	2,8

\* Préparation incluant une étape de peptisation à l'aide de  $\text{HNO}_3$ .

La Table I-I.1 ci-dessus présente la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre moyen des pores des diverses alumines. Bien que l'aire spécifique la plus élevée ait été obtenue pour l'alumine préparée par complexation à l'aide l'Hacac avec  $C = 1$  ( $524 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), le volume poreux et le diamètre moyen des pores de cette alumine sont relativement peu élevés ( $0,4 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  et  $2,8 \text{ nm}$ , respectivement) comparés à ceux des autres solides. Par contre, pour les alumines complexées avec le butan-1,3-diol, l'aire spécifique reste relativement élevée (entre  $426 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $445 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) par rapport à celle de l'alumine non complexée ou peptisée ( $386 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $332 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , respectivement). De plus, ces alumines gardent un volume poreux supérieur ou égal à  $0,8 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  ainsi qu'un diamètre moyen de pores supérieur à  $7,3 \text{ nm}$ , ce qui permet raisonnablement d'envisager leur utilisation comme supports de catalyseurs. L'un des

avantages les plus substantiels des alumines préparées avec le butan-3-ol sur l'alumine préparée sans complexant est un meilleur contrôle de l'étape d'hydrolyse. En effet, on observe une distribution de tailles de pores plus fine accompagnée d'une augmentation appréciable de la surface spécifique tout en préservant un volume poreux raisonnable.

Au regard de l'ensemble des résultats, une alumine complexée avec le butan-1,3-diol a été sélectionnée comme solide de base pour les travaux ultérieurs. Le rapport  $C$  a été choisi en considérant les paramètres suivants : par rapport à  $C = 1$  et  $C = 2$ , l'alumine préparée avec  $C = 3$  présente un diffractogramme DRX caractéristique d'une structure beaucoup plus amorphe qui doit donc être relativement moins stable. Entre l'alumine préparée avec  $C = 1$  et  $C = 2$  nous avons choisi celle avec  $C = 2$  car elle possède la plus grande aire spécifique. Qui plus est, il semble préférable d'utiliser un rapport supérieur à 1 afin de s'assurer d'une complexation statistiquement satisfaisante de l'ensemble des molécules d'ASB.

### **I.1.2. Effet du rapport d'hydrolyse [\*]**

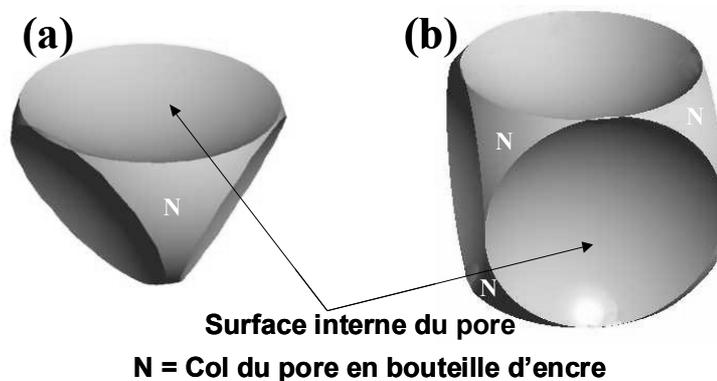
#### **I.1.2. a) Description du mode opératoire utilisé pour la synthèse des solides**

Les alumines ont été synthétisées selon la méthode décrite dans le § I.1.1.a p.64 en complexant l'ASB avec du butan-1,3-diol de façon à ce que le ratio  $[\text{ASB}]/[\text{butane-1,3-diol}]$  soit égal à 2 (solide sélectionné décrit à la fin du § I.1.1.b ci-dessus). L'étape d'hydrolyse a été effectuée en faisant varier le ratio  $R = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{ASB}]$  de 3 à 13 par pas de 1.

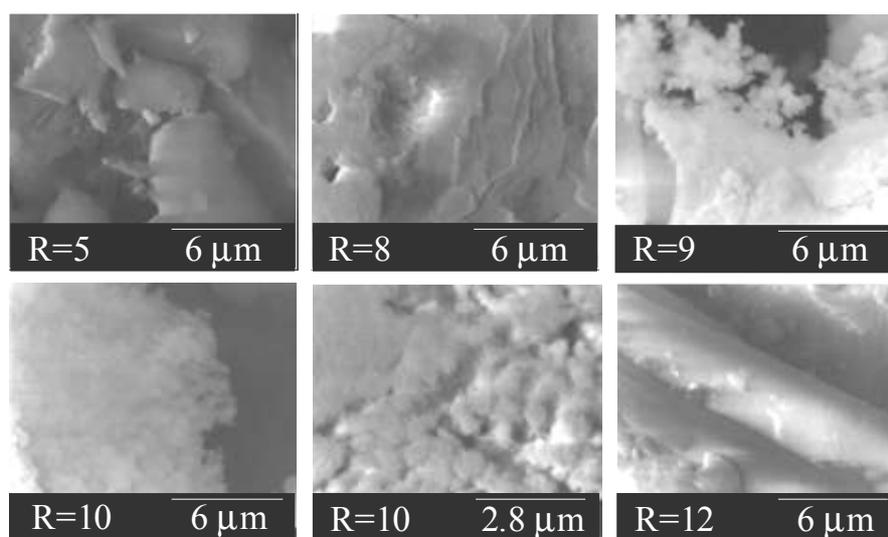
#### **I.1.2. b) Principaux résultats**

Nous avons montré que la structure poreuse ainsi que l'acidité des poudres peut être contrôlée en jouant sur  $R$ . Pour  $R < 9$  et  $R > 10$ , les particules de premier ordre sont agglomérées de manière compacte, ce qui engendre la formation de pores en forme de bouteille d'encre tels que ceux proposés dans la Figure I-I.1. Par contre, pour  $R = 9$  et 10, les particules de premier ordre sont en faible interaction, ce qui donne un arrangement spatial de type fractal donnant cette apparence 'nuageuse' sur les clichés MEB (Figure I-I.2) contrairement aux surfaces d'apparence plus lisse observées pour les autres ratios  $R$ . De plus, cet assemblage lâche des particules de premier ordre génère des pores pseudo-cylindriques par ouverture des cols des pores en bouteille d'encre comme en témoignent les formes des isothermes d'adsorption (Figure I-I.3). Les solides avec  $R$  aux alentours de 9 et 10 font aussi preuve d'un comportement singulier du point de vue de leurs propriétés acides. En effet, alors que le nombre total de sites acides mesuré par désorption de  $\text{NH}_3$  est à peu près équivalent

pour tous les solides avec  $R > 3$  (environ  $1,9 \text{ mmol.g}^{-1}$ ), le pourcentage de sites acides forts (défini pour les espèces  $\text{NH}_3$  plus fortement adsorbées) atteint un maximum pour  $R = 9\sim 10$  (Figure I-I.4).



**Figure I-I.1. Forme d'une cavité formée par (a) l'empilement tétraédrique de 4 sphères ou (b) l'empilement cubique de 6 sphères [\*].**



**Figure I-I.2. Images MEB des aluminas calcinées pour divers rapports d'hydrolyse R [\*].**

De même, les résultats des mesures de porosité ont souligné le caractère atypique des solides avec  $R = 9$  ou  $10$ . En effet, pour diverses caractéristiques texturales importantes telles que le volume poreux déterminé par la méthode BJH, le volume poreux à l'eau et le diamètre moyen des pores, des courbes en volcan ont été obtenues en fonction de  $R$  avec un maximum centré sur  $R = 9\sim 10$ .

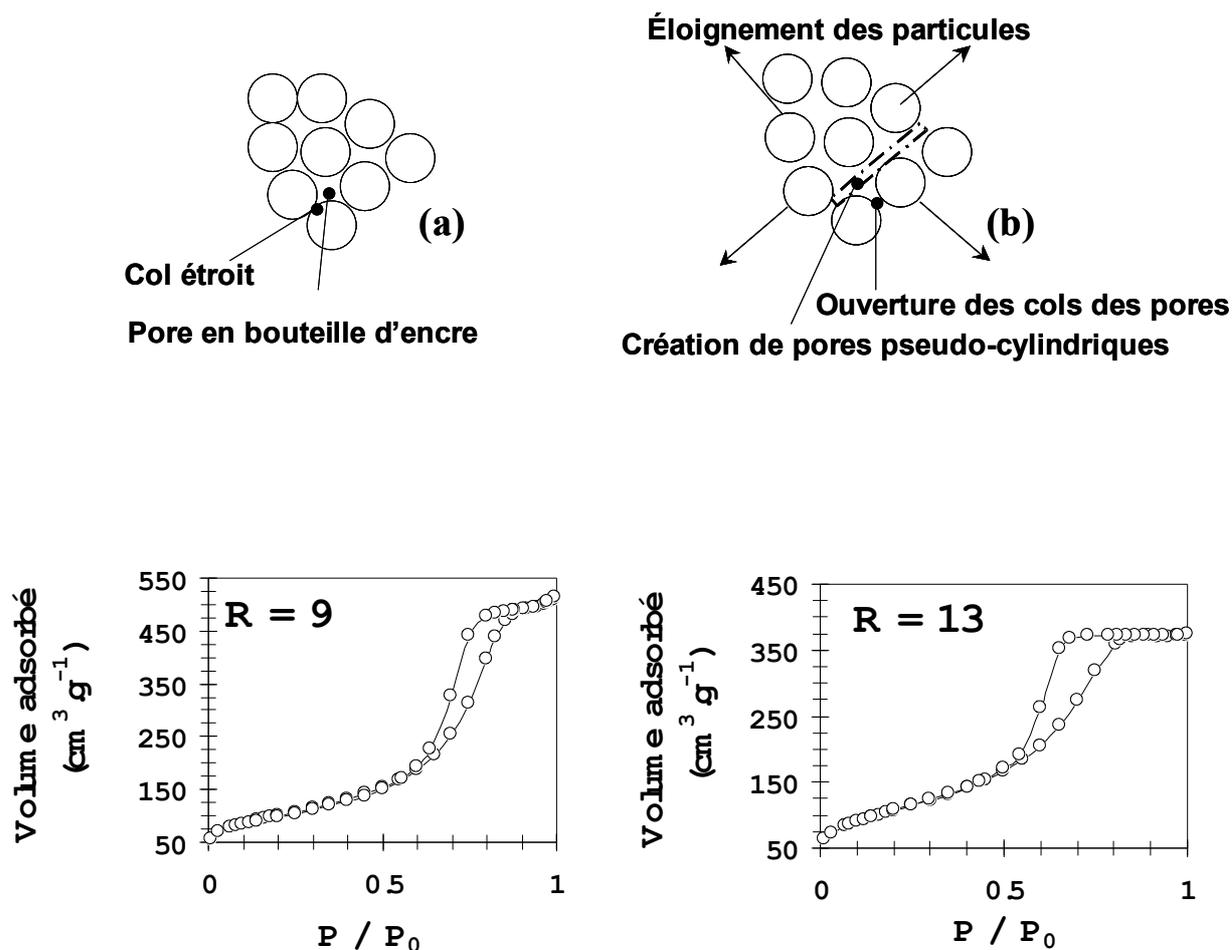


Figure I-I.3. Schéma de la position relative des particules de premier ordre.  
 (a) Particules en empilement compact (pores en bouteille d'encre avec les cols étroits, présentant une isotherme d'adsorption telle que celle représentée pour  $R = 13$ );  
 (b) Assemblage lâche des particules (pores pseudo-cylindriques définis comme des pores en bouteille d'encre avec les cols larges, présentant une isotherme d'adsorption telle que celle représentée pour  $R = 9$ ) [\*]. Compléments d'information dans la Figure I-I.1.

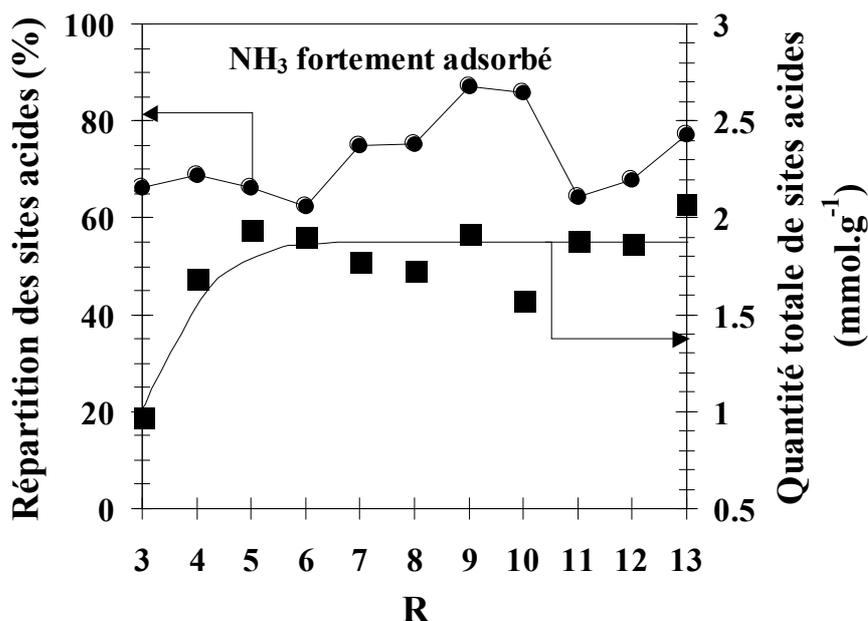


Figure I-I.4. Quantité totale de sites acides et contribution relative de  $\text{NH}_3$  fortement adsorbé pour toute la gamme des rapports d'hydrolyse  $R$  utilisés [\*].

Pour tous les solides synthétisés le volume poreux à l'eau est supérieur à  $0,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , le diamètre poreux moyen est supérieur à  $3 \text{ nm}$  et l'aire spécifique est supérieure à  $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , ce qui suggère que toutes les alumines soient utilisables pour l'imprégnation d'éléments actifs en vue d'applications catalytiques pour l'HDS. C'est ce qui est décrit dans le § 1.2 ci-dessous pour des catalyseurs d'HDS à base de CoMo.

## I.2. Utilisation des alumines sol-gel comme supports de catalyseurs d'hydrotraitement

### I.2.1. Choix de la méthode de synthèse et des précurseurs [\*]

Nous avons synthétisé des catalyseurs d'HDS (CoMo) sur la base d'une alumine sol-gel préparée avec  $C = 2$  et  $R = 10$ . Leurs performances catalytiques ont été évaluées à l'aide d'un test d'HDS du thiophène à pression atmosphérique décrit dans l'Annexe 2 p.129. Deux méthodes distinctes ont été utilisées : la méthode d'imprégnation à sec dans laquelle une solution contenant les métaux actifs est imprégnée sur l'alumine et la 'voie sol-gel complète' dans laquelle les précurseurs des métaux actifs sont introduits lors de la synthèse sol-gel dans le solvant. Pour la méthode d'imprégnation à sec, nous n'avons utilisé que les précurseurs 'classiques', à savoir l'heptamolybdate d'ammonium (AHM) et le nitrate de cobalt qui se dissolvent facilement dans l'eau. Pour la voie sol-gel complète, en plus de ces précurseurs,

nous avons étudié l'effet de la nature du précurseur de cobalt en utilisant des composés tels que : l'acétate de cobalt, l'oxalate de cobalt, le stéarate de cobalt, le citrate de cobalt et le carbonate de cobalt.

La Figure I-I.5 représente une vue synthétique des résultats de tests catalytiques en HDS du thiophène sur tous les catalyseurs préparés. L'activité des catalyseurs préparés par imprégnation s'est avérée bien supérieure à celle des catalyseurs préparés par voie sol-gel complète et ce, quel que soit le précurseur de cobalt utilisé. En effet, l'introduction des précurseurs de métaux actifs lors de l'étape de préparation de l'alumine sol-gel induit un mauvais contrôle du procédé sol-gel et la formation d'oxydes indésirables après calcination tels que  $\text{CoMoO}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{MoO}_3$  qui sont observés par spectroscopie Raman et DRX.

Nous avons donc choisi la méthode d'imprégnation des alumines sol-gel avec une teneur en molybdène métallique de 10 %pds et un rapport atomique  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$  de 0,4 (équivalent à 4,1 %pds de Co métallique). En effet, cette formulation catalytique a donné un taux de conversion supérieur d'environ 60 % par rapport à celui d'un catalyseur industriel de référence.

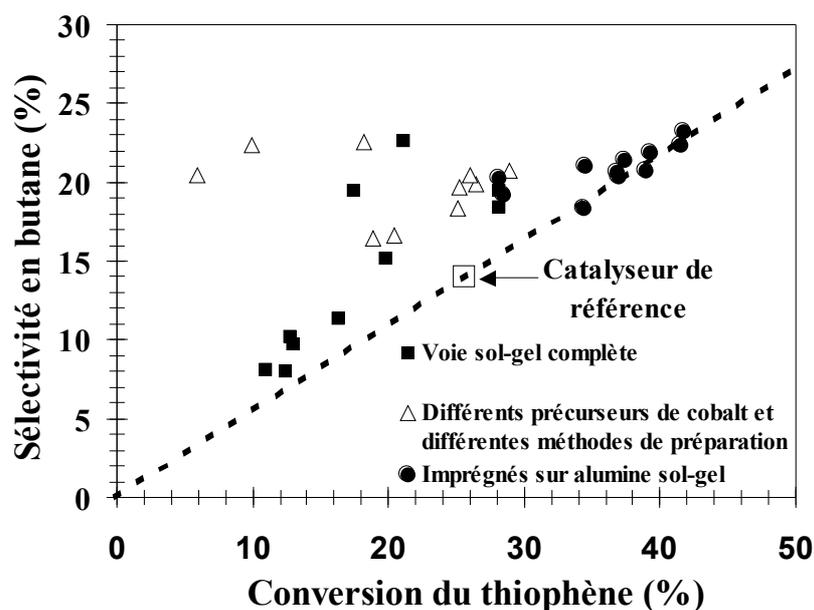


Figure I-I.5. Sélectivité en butane en fonction de la conversion du thiophène pour différents modes de préparation de catalyseurs  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  à base d'alumine sol-gel.

## I.2.2. Influence du rapport d'hydrolyse $R$ sur l'activité catalytique [\*]

Une série de catalyseurs  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a été préparée par imprégnation des alumines sol-gel préalablement synthétisées avec différents rapports d'hydrolyse  $R$  ( $R = 3, 4, \dots, 12, 13$ ) (voir § 1.1.2). Sauf pour le catalyseur avec  $R = 3$  pour lequel la présence de  $\text{CoMoO}_4$  massive a été clairement mise en évidence par DRX et spectroscopie Raman, quel que soit le rapport

$R$ , la phase active  $\text{MoS}_2$  promue par Co est bien dispersée avec des pavés présentant un empilement de 1 ou 2 et une longueur moyenne d'environ 1.5 nm (résultats HTREM). Tous les catalyseurs ont été testés en HDS du thiophène en réacteur continu sous pression atmosphérique et en HDS du dibenzothiophène (DBT) et du 4,6-diméthylthiophène (4,6-DMDBT) dans des réacteurs fermés pressurisés avec de l'hydrogène (pour les détails expérimentaux, voir l'Annexe 2 p.129). En grande partie grâce à leur structure poreuse plus adéquate, les catalyseurs dérivés des alumines avec des rapports  $R = 7 \sim 10$  ont montré les meilleures performances parmi tous les catalyseurs synthétisés (Table I-I.2). En effet, pour les catalyseurs avec  $R < 8$  et  $R > 10$  la limitation due à la diffusion est plus importante que prévu à cause de la présence de pores en forme de bouteille d'encre (voir le § I.1.2.b p.66).

**Table I-I.2. Diamètre moyen des pores et activité en HDS du thiophène, DBT et 4,6-DMDBT des catalyseurs CoMo supportés sur alumine en fonction de  $R$ .**

$R$	DP* (nm)	Activité en HDS		
		du thiophène ( $\times 10^9 \text{ mol.gcat}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	du DBT ( $\times 10^6 \text{ mol.gcat}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	du 4,6-DMDBT ( $\times 10^6 \text{ mol.gcat}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
3	2,5	35,4	1,43	0,133
4	4,0	51,0	2,11	0,206
5	4,8	72,6	2,80	0,192
6	4,7	97,3	3,74	0,229
7	5,7	116	3,75	0,460
8	7,0	126	3,73	0,466
9	6,2	126	3,77	0,775
10	6,5	120	4,30	0,628
11	5,3	114	4,22	0,256
12	6,0	112	3,48	0,335
13	6,1	101	3,75	0,226
Réf.**	7,6	135	3,57	0,831

\* Diamètre moyen des pores.

\*\* Catalyseur industriel de référence contenant 15 %pds de  $\text{MoO}_3$  contre 10 %pds de  $\text{MoO}_3$  pour les catalyseurs préparés.

Ainsi, grâce à une phase CoMo bien dispersée sur un catalyseur présentant une structure poreuse adéquate, l'activité en HDS du thiophène des catalyseurs préparés avec les rapports d'hydrolyse  $R = 8$  et  $9$  est équivalente à celle d'un catalyseur industriel de référence spécifiquement développé et optimisé pour l'HDS profonde des fractions diesel lourdes. Mieux encore, l'activité en HDS du DBT est bien supérieure à celle du catalyseur de référence

pour  $R > 5$  (Table I-I.2). Cependant, l'activité en HDS du 4,6-DMDBT des catalyseurs préparés reste inférieure à celle du catalyseur industriel de référence. Une activité en HDS du 4,6-DMDBT relativement élevée est quand-même observée pour les catalyseurs préparés à partir des alumines avec  $R = 9$  et  $10$ , ces derniers possédant des pores cylindriques et une plus grande proportion de sites acides forts : la forme cylindrique des pores permet une diffusion correcte des molécules de 4,6-DMDBT à travers le solide et la plus grande proportion de sites acides forts entraîne un accroissement de la fonction d'hydrogénation qui est essentielle pour l'HDS du 4,6-DMDBT. En effet, il est maintenant largement admis que contrairement au cas de l'HDS du thiophène et du DBT, l'HDS du 4,6-DMDBT requiert une étape d'hydrogénation avant la désulfuration proprement dite.

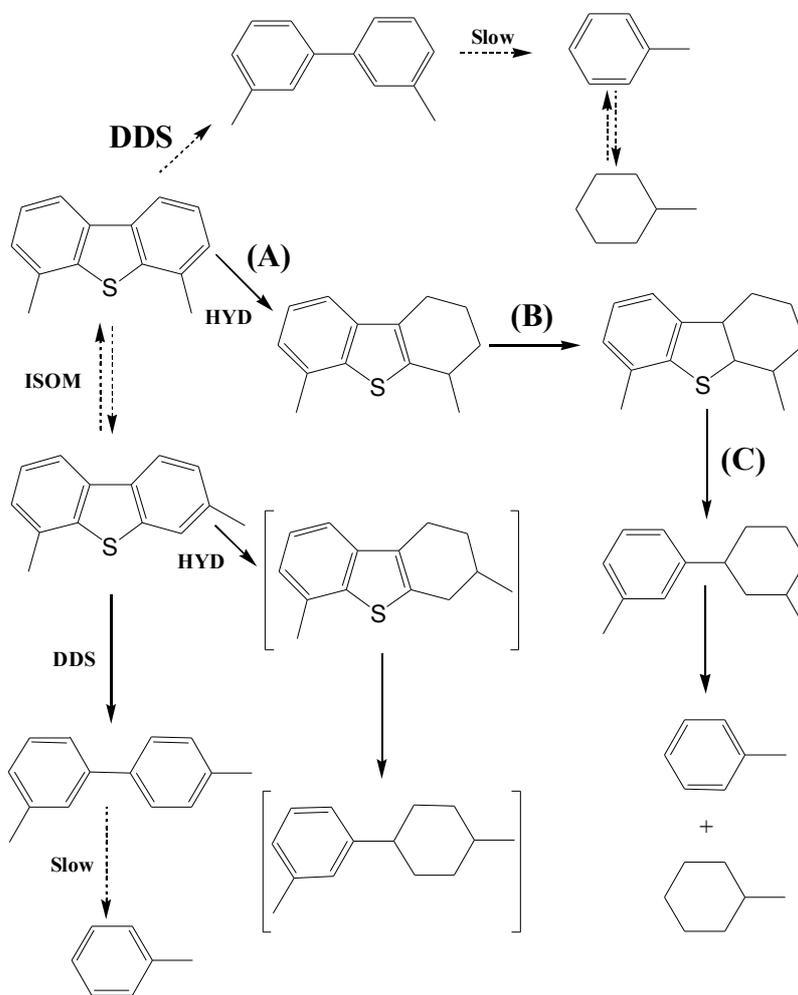
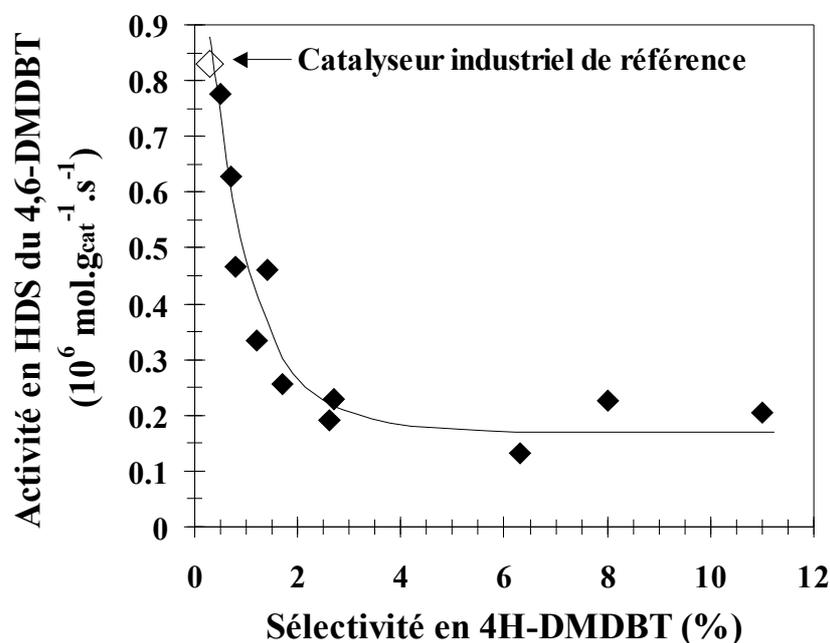


Figure I-I.6. Schéma réactionnel de l'HDS du 4,6-DMDBT (adapté de la référence [25]).

La Figure I-I.6 représente le schéma réactionnel dans le cas du 4,6-DMDBT. Alors que la réaction d'HDS du DBT est gouvernée par le chemin de désulfuration direct (DDS), dans le

cas du 4,6-DMBT, une étape intermédiaire d'hydrogénation (HYD sur la Figure I-I.6) est nécessaire pour préalablement s'affranchir de l'encombrement stérique d'au moins un des groupements  $-CH_3$ . En effet, ces derniers entravent l'adsorption  $\eta$  des molécules de 4,6-DMDBT (adsorption par l'atome de soufre) qui est nécessaire pour permettre la désulfuration par abstraction de l'atome de soufre [\*<sup>26,27</sup>]. Il est à noter que sur certains catalyseurs acides, l'isomérisation (route ISOM sur la Figure I-I.6) permet aussi de réduire l'encombrement stérique par migration des groupements  $-CH_3$  des cycles aromatiques. Cependant nous n'avons pas observé de telle réaction sur nos solides. Par contre, nous avons observé la formation de toluène et de méthyl-cyclohexane en quantités équivalentes pour  $R = 7, 8, 9, 10$  et  $11$ , ce qui suggère que l'acidité de ces catalyseurs soit plus propice aux réactions de craquage, notamment du 3,3'-DMCHB [<sup>28</sup>]. En plus des réactions décrites ci-dessus généralement invoquées pour expliquer l'activité et la sélectivité des catalyseurs pour la réaction d'HDS du 4,6-DMDBT, nous avons montré qu'une fonction d'hydrogénation des oléfines (étape (B) sur la Figure I-I.6) est requise pour obtenir des performances supérieures. Ceci est révélé de façon remarquable lorsque l'on trace l'activité en HDS du 4,6-DMDBT en fonction de la sélectivité en 4H-DMDBT (Figure I-I.7).



**Figure I-I.7. Activité en HDS du 4,6-DMDBT en fonction de la sélectivité en 4H-DMDBT observée [\*].**

Partant de ce constat, nous avons ensuite décidé d'essayer d'augmenter l'acidité des alumines sol-gel dans le but d'accroître les performances catalytiques par promotion de

l'étape (B) de la Figure I-I.6. Pour ce faire, nous avons introduit un dopant, le bore, qui jusqu'à présent avait été relativement peu utilisé pour les catalyseurs d'hydrotraitement bien qu'il fût déjà connu pour augmenter appréciablement l'acidité des alumines [-].

## **II. Alumines sol-gel modifiées au bore**

Nous avons ainsi synthétisé des alumines dopées au bore en utilisant la méthode sol-gel décrite plus haut. Le bore a été ajouté sous forme de  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans le solvant (butan-2-ol), ce précurseur n'ayant jamais été utilisé auparavant à notre connaissance. Divers rapports atomiques B / Al ont été choisis dans une large plage allant de 0,013 à 1,643. Avant de passer aux applications catalytiques proprement dites, nous avons dans un premier temps entrepris d'établir un modèle structural pour nos solides en fonction de la teneur en bore dans l'état séché et l'état calciné. En effet, bien que les oxydes mixtes à base de bore et d'aluminium aient été utilisés dans de nombreuses réactions comme, par exemple, le réarrangement de Beckmann de la cyclohexanone [-], la déshydratation de divers alcools [-], l'oxydation partielle d'alcane [-], des réactions de craquage [29, 30], d'isomérisation [31, 32] ou de disproportionation [33], aucune étude n'avait permis d'établir leur structure de façon claire. Nous avons donc tout d'abord déterminé la structure des solides séchés à partir de résultats de RMN du solide en rotation à l'angle magique. L'utilisation d'un spectromètre à haut champ (Bruker ASX 400 nous a permis de travailler à des fréquences aussi élevées que 104,229 MHz pour le  $^{27}\text{Al}$  et 128,33 MHz pour le  $^{11}\text{B}$ . Les spectres obtenus ont été simulés à l'aide du logiciel QUASAR [34]. Ceci nous a permis d'accéder à divers paramètres très importants tels que le rapport  $\text{BO}_3 / \text{BO}_4$  réel et l'intensité de l'interaction quadripolaire pour chacune de ces deux espèces, cette dernière variant sensiblement avec l'environnement local des noyaux étudiés. La structure des solides calcinés a ensuite été déterminée à partir de résultats de MAS-NMR combinés aux résultats de diverses techniques spectroscopiques complémentaires.

Quelques solides B- $\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinés sélectionnés ont été utilisés tels quels dans la réaction de réarrangement de Beckmann de la cyclohexanone en phase gazeuse. Par ailleurs, une série de catalyseurs a été préparée par imprégnation de Co et de Mo sur toute la série de solides B- $\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinés. Les performances des catalyseurs CoMo/B- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont été évaluées en HDS du

thiophène, du DBT et du 4,6-DMDBT. Les principaux résultats et conclusions de cette étude sont exposés ci-après.

## II.1. Structure des alumines sol-gel dopées au bore

### II.1.1. Solides séchés [\*,\*]

Les spectres RMN ainsi que les paramètres calculés par simulation sur QUASAR évoluent significativement avec le rapport B / Al. Tous les résultats sont consistants avec la présence de 4 domaines distincts correspondant à 4 différentes structures que le système adopte en fonction de la teneur en bore (Figure II-II.1).

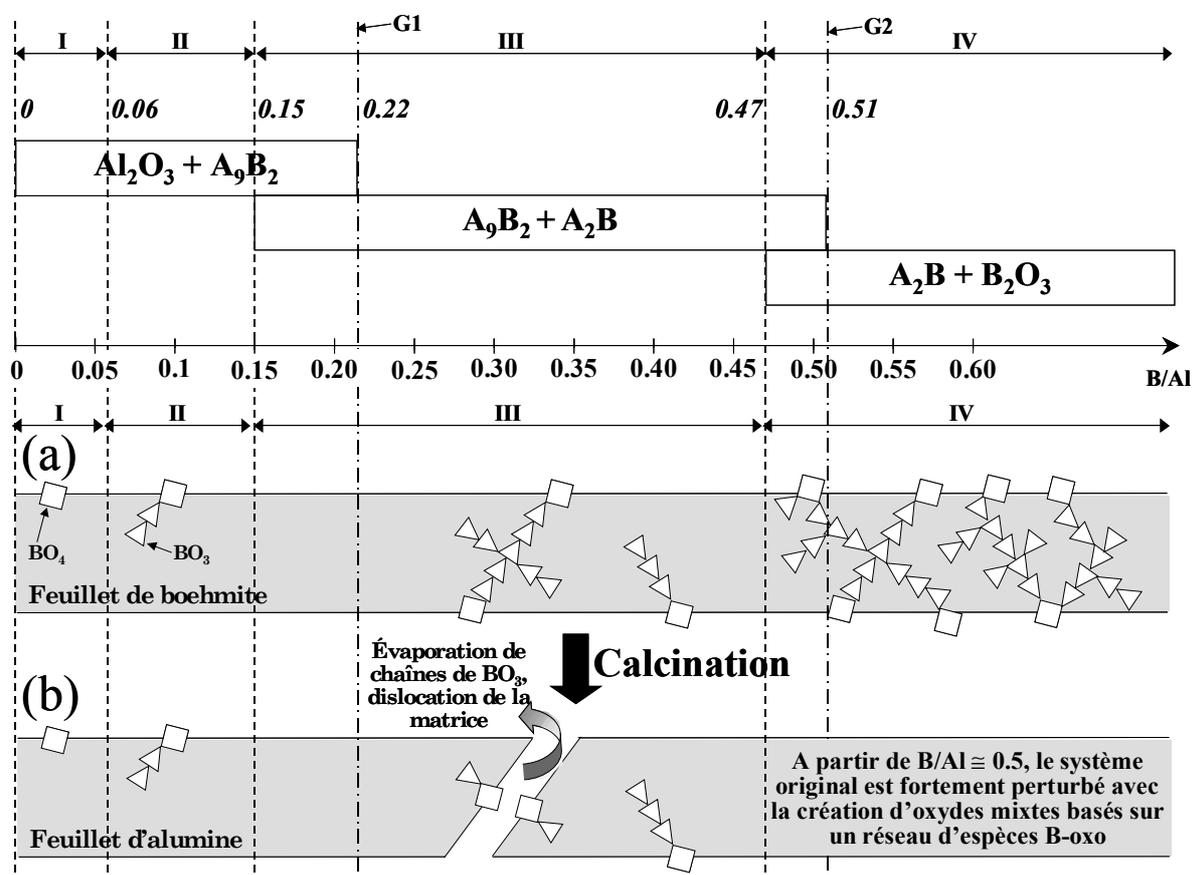


Figure II-II.1. Vue simplifiée de la structure des alumines modifiées au bore dans (a) l'état séché et (b) l'état calciné pour les quatre domaines de composition mis en évidence (domaines I, II, III et IV) ; G1 et G2 sont les limites d'un diagramme de phase  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$  proposé par Giellise *et coll.* [35] ;  $\text{A}_9\text{B}_2$  = phase  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  ;  $\text{A}_2\text{B}$  = phase  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ .

Dans le domaine I ( $\text{B} / \text{Al} < 0,06$ ), l'introduction des atomes de bore induit la création d'entités où l'aluminium est en position tétraédrique dans la matrice de boehmite constituée

d'espèces aluminium octaédriques. Dans ce même domaine, les nouvelles espèces tétraédriques créées sont progressivement 'décorées' avec 4 espèces oxoborées. A la fin du domaine I, environ 1 % des espèces aluminium sont dans une configuration tétraédrique, les espèces restantes étant en configuration octaédrique. Dans le domaine II ( $0,06 < B / Al < 0,15$ ), les espèces aluminium tétraédriques localement saturées avec des espèces oxoborées deviennent autant de points de nucléation à partir desquels des chaînes de  $BO_3$  se développent statistiquement dans toutes les directions à l'intérieur de la matrice hôte de boehmite. Dans le domaine III ( $0,15 < B / Al < 0,26$ ) des chaînes de  $BO_3$  sont suffisamment longues pour traverser la matrice de boehmite et émergent progressivement quand la teneur en bore augmente. De nouvelles espèces  $BO_4$  sont créées en surface de la matrice aux points d'émergence de ces chaînes de  $BO_3$ . Ces nouvelles espèces  $BO_4$  deviennent ensuite elles-mêmes des points de nucléation pour de nouvelles chaînes de  $BO_3$  qui se développent lorsque la teneur en bore augmente. De plus, dans le domaine III la matrice de boehmite est disloquée et des espèces aluminium 'pentaédriques' (non représentées sur la Figure II-II.1) dont la présence a été confirmée par MQMAS sont créées. Enfin, dans le domaine IV, qui correspond à des teneurs très élevées en bore ( $B / Al \sim 0,5$  et plus), la matrice perd progressivement son caractère 'boehmitique' en devenant plutôt une matrice d'espèces oxoborées modifiée par des espèces aluminium. Ainsi, les résultats de RMN ont permis de construire un modèle cohérent de la structure des alumines sol-gel dopées au bore. Ce modèle est corroboré par les résultats obtenus par différentes techniques spectroscopiques employées pour caractériser ces mêmes solides dans l'état calciné où l'existence des 4 domaines de composition est de nouveau démontrée.

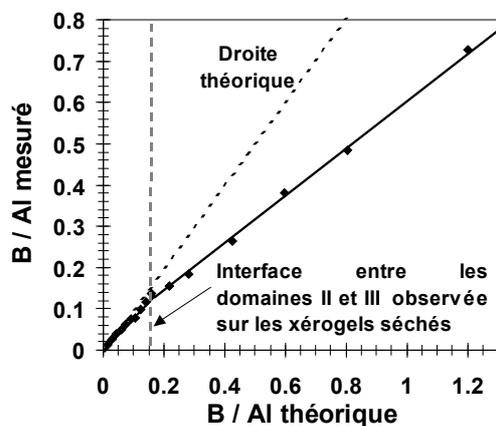
### **II.1.2. Solides calcinés [\*,\*]**

Nous avons montré que la structure finale des solides calcinés à 500 °C (Figure II-II.1) est intimement reliée à la structure adoptée par les solides dès l'état séché.

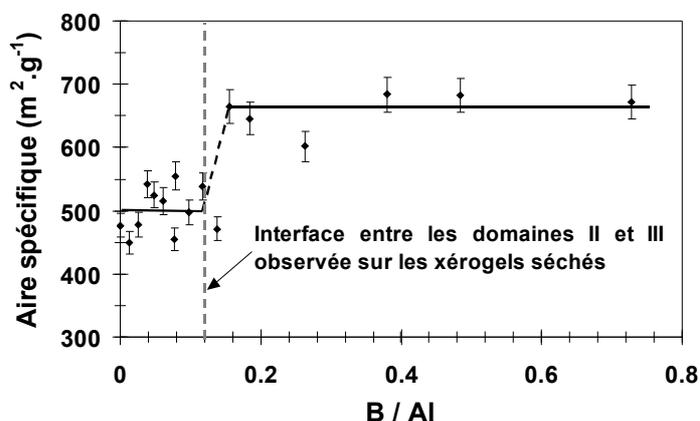
Pour  $B / Al < 0,15$  (domaines I et II des solides séchés), les solides sont composés d'une matrice d'alumine  $\gamma$  modifiée localement par insertion d'espèces  $BO_3$ . La distribution statistique des espèces  $BO_3$  modifie progressivement le réseau originel de l'alumine hôte, ce qui induit des modifications structurales traduites par une évolution nette des diffractogrammes.

Pour  $B / Al > 0,15$  (domaine III et IV des solides séchés), la structure des solides est considérablement modifiée consécutivement à l'étape de calcination. En effet, dans les solides

séchés correspondants, des chaînes de  $\text{BO}_3$  qui se développaient depuis des teneurs en bore inférieures commencent à traverser la matrice hôte à partir de  $B / \text{Al}_{\text{bet}} = 0,15$ . Ces chaînes de  $\text{BO}_3$  suffisamment longues se volatilisent lors de la calcination, ce qui donne un rapport  $B / \text{Al}$  mesuré inférieur au rapport nominal (Figure II-II.2). Ceci entraîne la dislocation du système, engendrant *de facto* une augmentation de la surface spécifique pour  $B / \text{Al} > 0,15$  (Figure II-II.3). Des espèces oxoborées qui faisaient initialement partie de chaînes de  $\text{BO}_3$  transverses enchevêtrées au sein du solide sont ainsi dorénavant exposées en surface (voir la Figure II-II.1). Cela se traduit par l'augmentation de l'interaction quadrupolaire sur les espèces  $\text{BO}_4$  (qui sont des espèces  $\text{BO}_3$  de surface hydratées) qui passe d'environ 0,4 MHz dans le domaine I à environ 0,9 MHz dans le domaine II. Ceci est dû à la plus grande interaction avec la surface de la matrice hôte qui perturbe plus fortement l'environnement local de ces nouvelles espèces faisant partie intégrante des surfaces nouvellement créées.



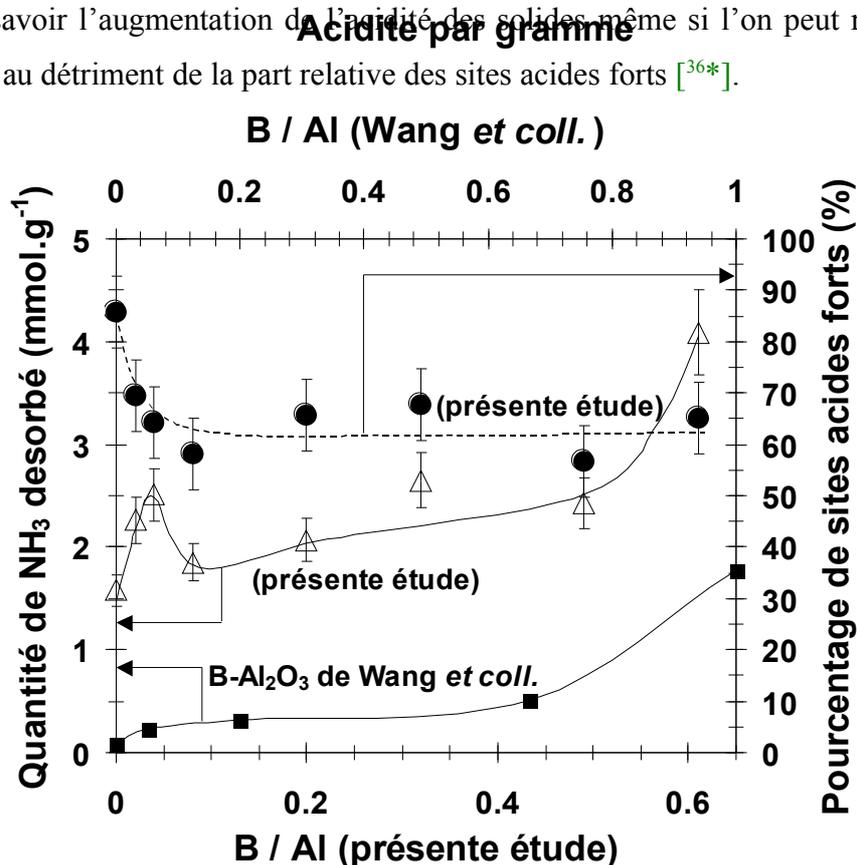
**Figure II-II.2. Rapport  $B / \text{Al}$  mesuré par fluorescence X en fonction du rapport  $B / \text{Al}$  théorique nominal.**



**Figure II-II.3. Aire spécifique des solides calcinés en fonction du rapport  $B / \text{Al}$ .**

Les limites du domaine III, à savoir  $B / \text{Al} \sim 0,15$  et  $B / \text{Al} \sim 0,47$ , sont en bon accord avec les limites auparavant proposées par Giellisse *et coll.* [35] dans un diagramme de phase basé sur des oxydes mixtes de bore et d'aluminium [ $B / \text{Al} \sim 0,22$  ('G1' dans la Figure II-II.1) et  $B / \text{Al} \sim 0,51$  ('G2' dans la Figure II-II.1)]. Ceci suggère qu'entre  $B / \text{Al} = 0$  et  $B / \text{Al} \sim 0,2$  les phases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{A}_9\text{B}_2$  [35] soient présentes, qu'entre  $B / \text{Al} \sim 0,2$  et  $B / \text{Al} \sim 0,5$  les phases  $\text{A}_9\text{B}_2$  et  $\text{A}_2\text{B}$  soient présentes alors qu'au-dessus de  $B / \text{Al} \sim 0,5$  ce sont les phases  $\text{A}_2\text{B}$  [35] et  $\text{B}_2\text{O}_3$  qui seraient présentes. Ces résultats sont compatibles avec les résultats obtenus par XPS, RMN et DRX. Cependant, on ne peut pas rendre compte de la création des espèces  $\text{BO}_4$  dans le domaine I ( $B / \text{Al} < 0,06$ ) à l'aide du diagramme de Giellisse *et coll.* ; en effet, la formation de ces espèces serait semble-t-il gouvernée par un processus cinétique (vitesse d'hydrolyse)

plutôt que par les équilibres thermodynamiques. Cette perturbation locale de la surface des alumines pour  $B/Al < 0,06$  est accompagnée d'une augmentation locale de l'acidité des solides (Figure II-II.4), ce qui n'avait pas été observé par Wang *et coll.* lors d'une étude sur des alumines borées préparées par une technique conventionnelle de coprécipitation [1]. Enfin, comme le montre la Figure II-II.4, le dopage au bore de l'alumine nous a permis d'atteindre notre but, à savoir l'augmentation de l'acidité des solides même si l'on peut remarquer que cela s'est fait au détriment de la part relative des sites acides forts [36\*].



**Figure II-II.4.** Quantité de NH<sub>3</sub> désorbé (■) et contribution relative des espèces NH<sub>3</sub> fortement adsorbées (●) sur les poudres de B-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinées en fonction du rapport B / Al; quantité de NH<sub>3</sub> désorbé sur les B-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coprécipités de Wang *et coll.* (○) [1] en fonction de B / Al.

En dernière remarque, quel que soit le rapport B / Al, les solides ont présenté des caractéristiques texturales (taille des pores,...) adaptées pour l'élaboration de catalyseurs d'HDS. Les principaux résultats d'applications catalytiques spécifiquement étudiées sont décrits dans le paragraphe suivant.

## II.2. Applications catalytiques

### II.2.1. Réarrangement de Beckmann de la cyclohexanone [\*]

Quatre solides B-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> correspondant à chacun des quatre domaines structuraux discernés (Figure II-II.1) ont été testés dans la réaction de réarrangement de Beckmann de la cyclohexanone en phase vapeur. Il a été montré que la désactivation des catalyseurs avec le temps de réaction est moins prononcée lorsque la température du maximum du pic de désorption observé lors d'expériences de mesure d'acidité avec du NH<sub>3</sub> augmente (ordre de stabilité : domaine II ~ domaine III << domaine I < domaine IV). De plus, la sélectivité en caprolactame est plus importante lorsque la quantité de sites acides, déterminée par désorption de NH<sub>3</sub>, augmente. Ainsi, la sélectivité en caprolactame a été maximale pour le catalyseur issu du domaine IV.

Les performances des catalyseurs préparés par voie sol-gel ont été comparées aux performances de catalyseurs préparés par voie classique d'imprégnation. Ils se sont illustrés par une durée de vie supérieure grâce à la plus grande stabilité des espèces oxo-borées au sein de la matrice d'alumine. Cette amélioration ne s'est néanmoins pas avérée suffisante pour éviter la perte d'une certaine quantité de bore lors de la régénération des catalyseurs, mais elle témoigne cependant d'une certaine supériorité des catalyseurs préparés par voie sol-gel.

### II.2.2. Catalyseurs d'hydrotraitement [36\*]

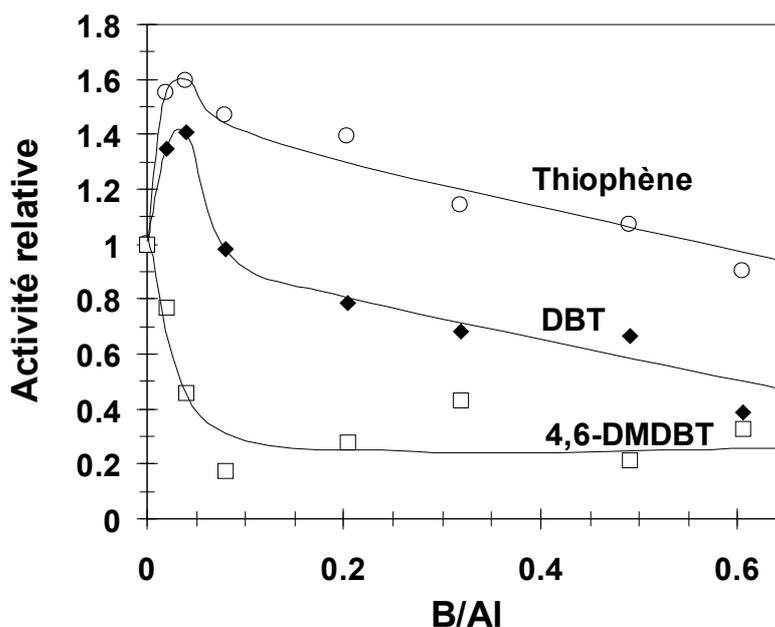


Figure II-II.5. Activités en HDS du thiophène, du DBT et du 4,6-DMDBT normalisées par rapport à une valeur de 1 pour le catalyseur avec B / Al = 0, en fonction du rapport

## B / Al.

Une série de catalyseurs d'HDS a été préparée par imprégnation de cobalt et de molybdène [10 %pds de Mo ;  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo}) = 0,4$ ] sur des supports B- $\text{Al}_2\text{O}_3$  préalablement préparés selon la méthode sol-gel décrite plus haut avec B/Al=0, 0,02, 0,04, 0,08, 0,20, 0,32, 0,49 et 0,61. Nous avons observé une augmentation remarquable de l'activité en HDS du thiophène et du DBT jusque B / Al = 0,04 (Figure II-II.5). Les catalyseurs préparés avec B / Al = 0,04 se sont même montrés largement plus performants qu'un catalyseur industriel de référence, avec des activités en HDS du DBT et du thiophène respectivement supérieures de 42 % et 70 %. Ce maximum en activité est corrélé à la formation d'espèces  $\text{BO}_4$  particulières créées cinétiquement lors de la synthèse des supports (voir le § II.1 p.75), lesquelles se caractérisent par ailleurs par une augmentation locale de l'acidité des supports (Figure II-II.4). Le profil du ratio BP / CHB en fonction de B / Al suggère que la capacité des catalyseurs à hydrogéner les noyaux benzéniques soit diminuée lorsque l'on ajoute du bore, ce qui, comme cela a été rappelé plus haut (voir p.72), n'est pas favorable pour la réaction d'HDS du 4,6-DMDBT. En effet, la présence de bore a eu un effet négatif sur les performances pour cette dernière réaction (Figure II-II.5).

Bien qu'il n'ait pas été possible d'augmenter l'activité en HDS du 4,6-DMDBT, des performances exceptionnelles en HDS du thiophène et du DBT ont été obtenues, et ceci en diminuant significativement la capacité d'hydrogénation des catalyseurs. Ceci est extrêmement intéressant pour des applications en désulfuration d'essences légères, car celles-ci contiennent des molécules sulfurées à traiter plus légères que le 4,6-DMDBT. De plus, une hydrogénation moins importante permet de conserver un indice d'octane raisonnable après traitement, tout en ayant l'avantage de diminuer la consommation en hydrogène.

## III. Zircone-alumine [\*]

Les catalyseurs Mo/ $\text{ZrO}_2$  possèdent une activité intrinsèque en HDS supérieure à celle de leurs homologues supportés sur alumine [37,38]. Cependant, les zircons ne possèdent pas les propriétés structurales requises (aire spécifique et porosité faibles ainsi qu'une faible stabilité mécanique) [39] pour être employées en tant que supports de catalyseurs. Des solides  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ont donc été synthétisés dans le but de stabiliser l'oxyde de zirconium sur une charpente à base d'alumine afin de profiter pleinement des propriétés intrinsèques des zircons tout en s'affranchissant des limitations texturales sus-citées.

Les solides à base d'oxydes mixtes de zirconium et d'aluminium ont été synthétisés par diverses méthodes : (1) La synthèse sol-gel a donné des solides d'aire spécifique très élevée lorsque les conditions de préparation furent correctement choisies. Dans ces solides, le zirconium est présent sous forme de zircone amorphe dispersée dans la matrice d'alumine. Certains des solides préparés par voie sol-gel se sont distingués par un volume poreux à l'eau exceptionnellement élevé d'environ  $4,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . (2) La dispersion de la zircone sur les solides imprégnés sur alumine par voie classique s'est montrée fortement dépendante de la nature du précurseur utilisé. L'imprégnation avec de la 'bacote', un polymère inorganique à base de zirconium, a notamment permis un enrobage uniforme de zircone amorphe sur les grains d'alumine. Ceci permet de conférer à la zircone les propriétés mécaniques et texturales de l'alumine à laquelle elle est intimement et uniformément associée. (3) De même, un enrobage soigné des grains d'alumine a aussi pu être réalisé en utilisant une méthode de greffage originale de Zr-n-propylate en milieu acide sur la surface de l'alumine.

Nombre des solides préparés ont montré des propriétés texturales adéquates pour une utilisation comme support de catalyseurs. Cependant, seul un accroissement modeste de l'activité en HDS du thiophène a été observé sur les catalyseurs à base de molybdène lorsque la teneur en Zr augmente (résultats non publiés). Il sera intéressant d'examiner l'activité de catalyseurs à base de NiMo ou CoMo supporté sur les  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , notamment en HDS du DBT et du 4,6-DMDBT.

## **IV. Nouvel oxyde de titane de grande aire spécifique**

C'est un projet commun<sup>1</sup> avec la société Chiyoda qui a récemment réussi à synthétiser un solide  $\text{TiO}_2$  de grande aire spécifique ( $134 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) en utilisant une méthode non-conventionnelle de synthèse, à savoir la méthode dite de 'pH-swing' [40, 41]. Ce support est très intéressant car il est en effet connu que l'activité intrinsèque de  $\text{MoS}_2$  sur de l'oxyde de titane est supérieure à celle de  $\text{MoS}_2$  supporté sur de l'alumine [42]. Cependant, il n'avait pas été jusqu'alors possible de synthétiser des oxydes de titane présentant une aire spécifique ni une stabilité suffisantes [43]. Ainsi, l'activité globale des catalyseurs supportés sur oxyde de titane restait finalement inférieure à celle de catalyseurs supportés sur alumine. Pour pallier ce problème, des tentatives de préparation d'oxydes mixtes Al-Ti ont été proposées, mais elles n'ont pas conduit aux résultats escomptés car, contrairement à la morphologie désirée, l'alumine a tendance à recouvrir l'oxyde de titane. En conséquence de quoi, l'augmentation

---

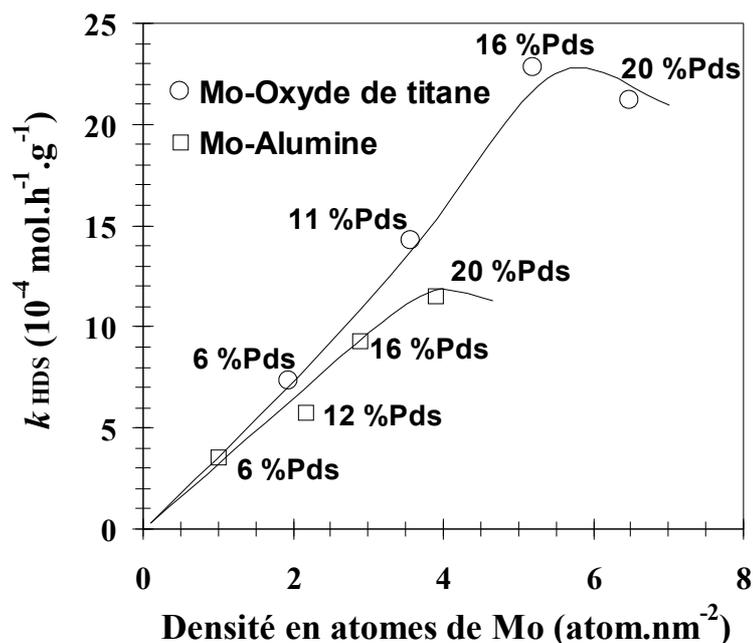
<sup>1</sup> Projet associant la société Chiyoda et l'Université d'Agriculture et de Technologie de Tokyo au travers du laboratoire des Pr. Kabe et Ishihara.

d'activité des catalyseurs d'HDS dérivés s'est avérée bien en deçà des attentes. Ainsi, la synthèse de ce nouveau support  $\text{TiO}_2$  par Chiyoda, lequel présente une grande aire spécifique tout en conservant d'excellentes propriétés mécaniques, constitue une avancée importante pour le développement de tout un éventail d'applications catalytiques industrielles qui étaient interdites jusqu'alors aux oxydes de titane [40,41]. Nous avons donc entrepris d'étudier plus spécialement les performances catalytiques en HDS de catalyseurs à base de  $\text{MoS}_2$  et de leurs homologues dopés au Co, supportés sur cet oxyde de titane.

## **IV.1. Catalyseurs à base de $\text{MoS}_2$ supporté sur $\text{TiO}_2$**

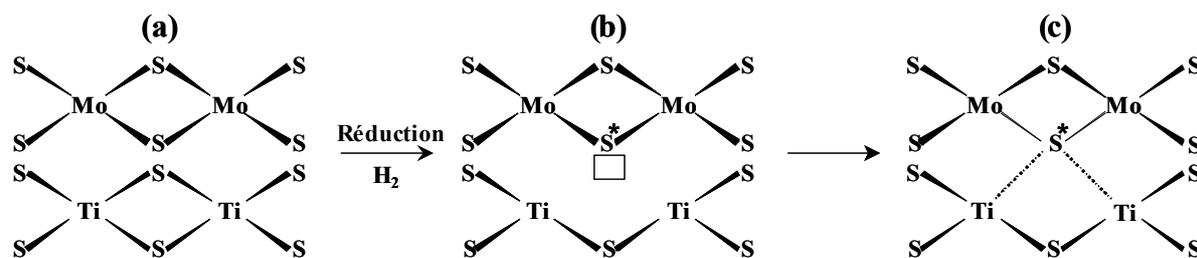
### **IV.1.1. Résultats catalytiques [\*]**

Il a été auparavant montré que l'activité en HDS du DBT de catalyseurs à base de  $\text{MoS}_2$  non-promu supporté sur un oxyde de titane de faible aire spécifique ( $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) est plus élevée que celle de catalyseurs  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  malgré une limitation due à la quantité maximale de Mo que l'on peut déposer [44]. L'utilisation de l'oxyde de titane de grande aire spécifique (pour rappel :  $134 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) a permis de repousser cette limitation et d'augmenter la teneur optimale en molybdène jusque 16 %pds de  $\text{MoO}_3$ , avec pour effet de révéler beaucoup plus nettement la supériorité des catalyseurs  $\text{Mo}/\text{TiO}_2$  par rapport aux catalyseurs conventionnels  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . En effet, l'activité du catalyseur  $\text{Mo}/\text{TiO}_2$  avec 16 %pds de  $\text{MoO}_3$  est 2,5 fois plus élevée que celle du catalyseur  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  présentant la même teneur en molybdène (Figure IV-IV.1).



**Figure IV-IV.1. Activité en HDS du DBT à 320 °C en fonction de la teneur en Mo pour des catalyseurs non-promus supportés sur  $\gamma$ -alumine [45] ainsi que sur oxyde de titane de grande aire spécifique. Aires spécifiques :  $\text{TiO}_2$  :  $134 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  :  $256 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .**

Les catalyseurs ont été caractérisés *in situ* à l'aide de la méthode au  $[^{35}\text{S}]\text{DBT}$  présentée dans le § I.2 p.45. Bien qu'à iso-teneur en molybdène la quantité d'atomes de soufre labiles ( $S_0$ ) soit quasiment identique sur les catalyseurs  $\text{Mo}/\text{TiO}_2$  et  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , la constante de vitesse de la réaction de libération de  $\text{H}_2\text{S}$  ( $k_{\text{RE}}$ ) est deux fois plus élevée sur les catalyseurs supportés sur oxyde de titane. Ces résultats ont montré que les meilleures performances catalytiques observées sur  $\text{TiO}_2$  sont liées à une augmentation de la mobilité des atomes de soufre (meilleure régénération des sites actifs) et non pas à une augmentation du nombre d'atomes de soufre labiles. Ceci reflète la présence d'une phase 'TiMoS' (Figure IV-IV.2) dont le comportement catalytique est similaire à celui de la phase 'CoMoS' bien connue (voir l'Annexe 1 p.124).



**Figure IV-IV.2. Représentation schématique de la formation et de la structure de la phase TiMoS (promotion de la phase active MoS<sub>2</sub> par des atomes de Ti) sur les catalyseurs Mo/TiO<sub>2</sub>. (a) Catalyseur sulfuré ; (b) catalyseur après réduction ; (c) phase TiMoS. (□ : vacance anionique contenant un électron piégé).**

#### IV.1.2. Considérations géométriques [\*]

La densité optimale en atomes de molybdène, avec comme critère l'activité maximale en HDS du DBT, est différente suivant le support utilisé. Alors que sur le TiO<sub>2</sub> de grande aire spécifique, elle est d'environ 5,2 atom.nm<sup>-2</sup>, elle n'est que de 2,9 à 3,9 atom.nm<sup>-2</sup> sur une alumine classique et de 4,2 atom.nm<sup>-2</sup> sur un TiO<sub>2</sub> d'aire spécifique modérée (70 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) préparé par une méthode de synthèse classique. Ceci suggère des différences de morphologie de la phase active MoS<sub>2</sub> sur chacun des supports utilisés. Ainsi, nous avons calculé la densité en atomes de Mo selon différents plans cristallographiques de MoS<sub>2</sub>, et nous avons aussi examiné des travaux récents présentant les épitaxies possibles de plans de MoS<sub>2</sub> sur divers plans de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de TiO<sub>2</sub> [46, 47]. Les résultats de ces calculs ont été comparés aux résultats expérimentaux exposés ci-dessus ; les conclusions de cette étude, qui est basée sur des considérations géométriques étayées par un examen minutieux de la littérature connexe, sont les suivantes :

- Une surface MoS<sub>2</sub> (100) épitactique se développerait quel que soit le support, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou TiO<sub>2</sub> mais la morphologie optimale de la phase active serait différente, ce qui expliquerait les différences observées pour la densité optimale en Mo sur chacun des supports. Dans le cas de l'alumine il a été précédemment montré que la morphologie des pavés de MoS<sub>2</sub> est un facteur majeur conditionnant l'efficacité de la réaction d'HDS [48]. En effet, les sites actifs sont situés sur les bords de pavés de MoS<sub>2</sub> et, ainsi, le rapport 'nombre d'atomes de Mo de bord' / 'Nombre total d'atomes de Mo' présente un maximum pour 30 à 40 atomes de Mo par pavé. Pour de tels pavés, l'utilisation du Mo est optimale et donc l'activité en HDS est optimale. En d'autres termes, l'activité observée pour une monocouche de MoS<sub>2</sub> qui recouvrirait uniformément une surface d'alumine serait inférieure à celle d'un ensemble de pavés de MoS<sub>2</sub> de taille adéquate dispersés sur cette même surface. Ainsi, la densité optimale en atomes de Mo observée sur l'alumine (2,9 à 3,9 atom.nm<sup>-2</sup>) est inférieure à la densité

théorique d'un plan (100) de MoS<sub>2</sub> (5,2 atom.nm<sup>-2</sup>). Au contraire, sur l'oxyde de titane de grande aire spécifique, on observe une valeur expérimentale identique à cette valeur théorique, ce qui suggère que dans ce cas la morphologie optimale correspond à une monocouche uniforme de MoS<sub>2</sub> se développant selon le plan (100). En effet, dans le cas du support de TiO<sub>2</sub>, se forme la phase TiMoS (Figure IV-IV.2), dans laquelle on observe un effet promoteur des ions Ti<sup>3+</sup> (dont la présence a été montrée par RPE [9]) par diminution de la force de la liaison Mo-S. Ainsi les atomes de soufre labiles, à l'origine des sites actifs, sont statistiquement dispersés sur la surface de MoS<sub>2</sub>, et donc plus la surface de MoS<sub>2</sub> est grande, plus la quantité de sites actifs augmente. Ceci constitue une différence majeure entre la phase active optimale sur alumine et sur oxyde de titane.

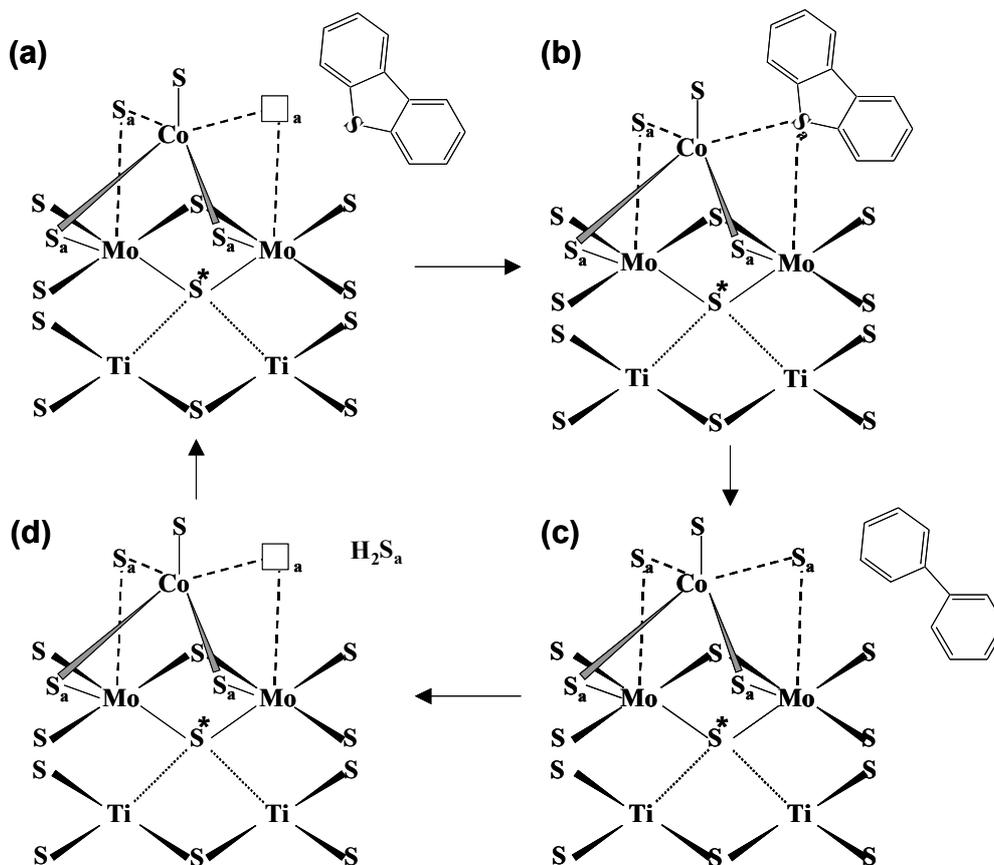
- Comme cela a été mentionné plus haut, la densité optimale en atomes de Mo sur l'oxyde de titane de faible aire spécifique préparé par voie conventionnelle (4,2 atom.nm<sup>-2</sup>) est inférieure à celle sur l'oxyde de titane de grande aire spécifique préparé par méthode de 'pH-swing' (5,2 atom.nm<sup>-2</sup>). Cela est lié au contrôle de la texture des supports permis par la méthode de pH-swing. En effet, cette méthode permet d'obtenir un solide d'une très grande homogénéité [40,41], ce qui permettrait le développement continu de plans de MoS<sub>2</sub> (100) épitactiques sur de grandes surfaces uniformes de TiO<sub>2</sub> de morphologie adéquate. Au contraire, les oxydes de titane préparés par des méthodes conventionnelles avec un moins bon contrôle de la synthèse conduisent à un développement moins uniforme de plans de MoS<sub>2</sub> épitactiques avec très certainement beaucoup plus de discontinuités et autres morcellements. Par ailleurs, les excellentes propriétés mécaniques apportées suite à l'utilisation de la méthode de 'pH-swing' permettent une meilleure tenue dans le temps de la phase active lors des réactions d'HDS.

## **IV.2. Catalyseurs à base de CoMoS supporté sur TiO<sub>2</sub> [\*]**

### **IV.2.1. Performances et propriétés catalytiques**

Nous avons étudié l'effet de l'addition de cobalt sur les performances des catalyseurs à base de MoS<sub>2</sub> supportés sur le TiO<sub>2</sub> de grande aire spécifique. L'activité des catalyseurs CoMo/TiO<sub>2</sub> présente un profil classique 'en volcan' avec un facteur de promotion maximal pour un rapport molaire Co / Mo de 0,4. Cette augmentation d'activité est due à la création d'un plus grand nombre d'atomes de soufre labiles et non pas à une augmentation de la mobilité de ces derniers, comme en témoignent les résultats des expériences au [<sup>35</sup>S]DBT. En effet, la valeur de S<sub>0</sub> en fonction du rapport molaire Co/Mo présente un profil identique à celui

de l'activité avec un maximum pour  $\text{Co} / \text{Mo} = 0,4$ . En revanche, l'addition de Co n'a qu'extrêmement peu d'influence sur la valeur de  $k_{\text{RE}}$ , constante de vitesse de libération de  $\text{H}_2\text{S}$ .

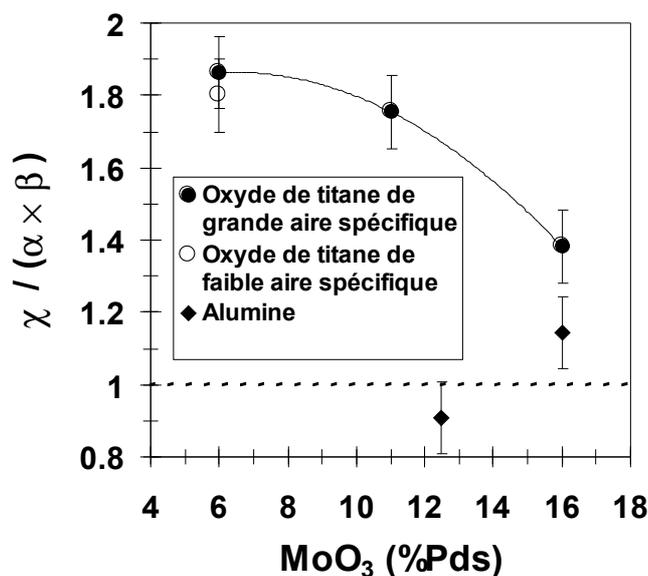


**Figure IV-IV.3. Mécanisme de l'HDS du DBT sur les catalyseurs CoMo/TiO<sub>2</sub> impliquant les atomes de soufre S<sub>a</sub>. (a) Phase catalytique présentant une vacance '□<sub>a</sub>'; (b) adsorption d'une molécule de DBT sur □<sub>a</sub>; (c) après désulfuration, une molécule de BP se désorbe, laissant de nouveau un atome de soufre S<sub>a</sub> dans la phase active; (d) l'atome de soufre S<sub>a</sub> incorporé est ensuite libéré avec le départ d'une molécule d'H<sub>2</sub>S<sub>a</sub>.**

L'effet promoteur de l'introduction de Co s'est avéré moins important que dans le cas de catalyseurs supportés sur alumine ( $< \times 4$  contre  $\sim \times 25$ ), comme cela avait déjà été observé auparavant [49]. Ceci s'explique par la présence de la phase TiMoS. En effet, bien que cette phase promeuve la mobilité des atomes de soufre à travers la création de liaisons Ti-S\*-Mo, dans les catalyseurs non-promus au Co (Figure IV-IV.2(c) p.84), la présence de telles liaisons induit une densité électronique plus grande sur les atomes de Mo. Ceci limite grandement l'ampleur de l'effet de promotion du Co attendu à cause de la diminution de la mobilité des atomes de soufre S<sub>a</sub> pontés entre le cobalt et le molybdène (voir la structure proposée dans la Figure IV-IV.3).

### IV.2.2. De l'existence probable de deux types de sites actifs sur les catalyseurs CoMo/TiO<sub>2</sub>

Bien que pour le catalyseur Mo/TiO<sub>2</sub> avec une teneur en MoO<sub>3</sub> optimale (16 %pds), le facteur d'augmentation d'activité induit par l'introduction de cobalt ( $\chi$ ) soit directement relié à l'effet combiné de l'augmentation de  $k_{RE}$  ( $\alpha$ ) et de  $S_0$  ( $\beta$ ), pour des teneurs inférieures en MoO<sub>3</sub> (donc non-optimales), l'augmentation d'activité observée est bien plus élevée que celle à laquelle on pourrait s'attendre uniquement à l'examen de l'effet combiné de  $\alpha$  et  $\beta$  (Figure IV-IV.4).



**Figure IV-IV.4. Rapports  $\chi / (\alpha \times \beta)$  en fonction de la teneur en MoO<sub>3</sub> pour des catalyseurs supportés sur oxyde de titane de faible aire spécifique (calculé à partir des résultats de la Réf. <sup>50</sup>), oxyde de titane de grande aire spécifique et alumine (calculés à partir des résultats des Réf. 16 & <sup>51</sup>) pour le rapport Co/Mo optimal.  $\alpha$  représente le rapport ' $S_0$  pour un catalyseur avec la teneur en Mo optimale et le rapport Co/Mo optimal' sur ' $S_0$  du catalyseur non-promu correspondant';  $\beta$  est calculé similairement mais relativement à  $k_{RE}$ ;  $\chi$  est le facteur d'augmentation de l'activité en HDS du DBT après introduction de Co.**

Ceci est concevable en considérant la coexistence de deux types de vacances/atomes de soufre mobiles : les vacances  $\square^*$  originellement créées dans la phase TiMoS et les vacances  $\square_a$  appartenant à la phase CoMoS formée au-dessus de cette dernière (Figure IV-IV.3). L'addition de Co génère un empêchement stérique qui diminue la mobilité des atomes de soufre  $S^*$ . Ceci entraîne une modification de l'état de la couche de TiMoS à l'équilibre dynamique (ED) pour lequel la probabilité que les vacances en soufre  $\square^*$  soient remplies par des atomes de soufre  $S^*$  augmente. Cependant, l'empêchement stérique est moindre pour les

atomes de soufre  $S^*$  sur les bords de la phase TiMoS qui ne sont pas complètement recouverts par les structures pyramidales à base de Co (contenant par ailleurs les atomes de soufre  $S_a$ ). Ainsi, pour les faibles teneurs en molybdène (phase TiMoS discontinue) un plus grand nombre d'atomes de soufre  $S^*$  non-entravés est présent à l'ED. Au contraire, pour les hautes teneurs en Mo, les pavés de TiMoS sont plus étendus et contiennent donc une plus grande proportion de  $S^*$  de base recouverts par des structures pyramidales de Co par rapport à la proportion de  $S^*$  de bord moins empêchés stériquement. Ainsi, le nombre de vacances  $\square^*$  non-remplies à l'ED diminue.

Les sites actifs non remplis avec du soufre à l'ED (vacances) ne peuvent pas être détectés en utilisant la méthode au  $[^{35}\text{S}]\text{DBT}$ , ce qui expliquerait la différence observée entre le facteur de promotion expérimental et le facteur de promotion que l'on déduit à partir de la variation combinée de  $S_0$  et  $k_{\text{RE}}$ . Ainsi, il est extrêmement probable que certains  $S^*$ , pour peu qu'ils ne subissent pas un empêchement stérique des structures pyramidales à base de cobalt, soient extrêmement mobiles et qu'à l'ED, ce soient des vacances  $\square^*$  qui soient présentes, lesquelles sont indétectables avec la méthode utilisée.

Par ailleurs, nous étudions actuellement des catalyseurs à base de NiMo supporté sur  $\text{TiO}_2$  ainsi que l'effet de l'introduction de phosphore sur les performances catalytiques de ces derniers ainsi que sur celles de  $\text{CoMo}/\text{TiO}_2$ .



*Nouvelles phases actives à  
base de métaux nobles*

# Nouvelles phases actives à base de métaux nobles

---

## Publications relatives à ce chapitre :

- Atsushi Ishihara, Jeayoung Lee, Franck Dumeignil, Ryuichirou Higashi, Anjie Wang, Eika W. Qian, Toshiaki Kabe, "Elucidation of sulfidation state and hydrodesulfurization mechanism on ruthenium-cesium sulfide catalysts using  $^{35}\text{S}$  radioisotope tracer methods", *Journal of Catalysis*, Vol. 217, p59–68 (2003).

- Atsushi Ishihara, Jeayoung Lee, Franck Dumeignil, Masuda Takashi, Eika W. Qian, Toshiaki Kabe, "Elucidation of retarding effects of sulfur and nitrogen compounds on aromatic compounds hydrogenation", *Energy & Fuels*, Vol. 17(5), p1338-1345 (2003).

- Jeayoung Lee, Atsushi Ishihara, Franck Dumeignil, Kou Miyazaki, Yuji Oomori, Weihua Qian, Toshiaki Kabe, "Novel hydrodesulfurization catalysts derived from a rhodium carbonyl complex", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 209(1-2), p155-162 (2004).

- Jeayoung Lee, Atsushi Ishihara, Franck Dumeignil, Eika W. Qian, Toshiaki Kabe, "Novel hydrodesulfurization catalysts derived from a supported rhodium carbonyl complex -Effect of the Support on catalytic activity and sulfur behavior-", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 213(2), p207-215 (2004).

- Atsushi Ishihara, Jeayoung Lee, Franck Dumeignil, Eika W. Qian, Toshiaki Kabe, "Inhibiting effect of  $\text{H}_2\text{S}$  on the DBT HDS activity of Ru-based catalysts -Effect of the Cs addition-", *Journal of Catalysis*, Vol. 224(2), p243-251 (2004).

- Atsushi Ishihara, Franck Dumeignil, Jeayoung Lee, Kouhei Mitsunashi, Eika W. Qian, Toshiaki Kabe, "Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light gas oil using noble metal catalysts", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 289(2), p163-173 (2005).

---

## Résumé :

L'étude présentée dans ce chapitre est axée sur une approche différente de celle développée dans le chapitre précédent pour l'amélioration des catalyseurs d'HDS. En effet, il ne s'agit plus ici de l'amélioration des supports en vue de modifier les propriétés des phases actives classiques CoMo ou NiMo mais du développement de nouvelles phases actives, à base de métaux nobles, pour les réactions d'HDS. Les principaux résultats sont les suivants :

(1) Les performances en HDS du DBT des catalyseurs  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  augmentent significativement lorsqu'on utilise un complexe associant ruthénium et césium comme précurseur lors de l'imprégnation. L'effet induit par l'introduction de césium a été élucidé grâce à des méthodes utilisant le traceur  $^{35}\text{S}$  : l'utilisation du complexe  $\text{Cs}[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ , à condition de réaliser une imprégnation permettant d'en préserver la structure, permet de stabiliser la phase active  $\text{RuS}_2$  d'ordinaire très instable dans les conditions classiques d'HDS. Bien que cette stabilisation augmente l'effet inhibiteur d' $\text{H}_2\text{S}$  sur l'activité, la phase active est beaucoup plus stable lors de la réaction et on observe un plus grand nombre de sites actifs à travers l'augmentation du nombre d'atomes de soufres labiles. Cette augmentation du nombre de sites actifs est telle qu'elle permet de largement compenser l'effet inhibiteur d' $\text{H}_2\text{S}$  plus prononcé et, ainsi, d'observer une augmentation significative de l'activité en HDS du DBT des catalyseurs  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  par ajout de Cs.

(2) Les propriétés des catalyseurs à base de rhodium ont été également étudiées. L'effet bénéfique de l'introduction de Cs sur l'activité des catalyseurs à base de rhodium est beaucoup moins prononcé que dans le cas des catalyseurs au ruthénium. L'activité augmente

jusqu'à environ 0,5 %pds de rhodium puis se stabilise à cause de la diminution concertée du nombre d'atomes de soufre labiles et de la vitesse de libération d'H<sub>2</sub>S. Cependant, pour les faibles teneurs en rhodium, l'activité spécifique des catalyseurs Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est très nettement supérieure [de un voire de deux ordre(s) de grandeur] à celle des catalyseurs conventionnels CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Afin d'augmenter la teneur en rhodium optimale et ainsi augmenter davantage l'activité des catalyseurs, nous avons comparé l'effet de divers supports, à savoir l'alumine, l'oxyde de titane, la silice et l'alumine silice sur l'activité catalytique en HDS du DBT. Pour ces trois derniers supports, l'utilisation d'une procédure de préréduction en lieu et place de la procédure classique de présulfuration permet d'obtenir de meilleures performances catalytiques en induisant une meilleure capacité de régénération des sites actifs lors de la réaction. Par ailleurs, l'utilisation du support de silice a permis d'augmenter sensiblement la teneur optimale en Rh, ce qui induit un gain appréciable d'activité en HDS du DBT.

(3) Peu de travaux reportent l'utilisation de catalyseurs à base de métaux nobles pour le traitement de charges réelles. Nous avons appliqué à la désulfuration d'un gazole de distillation léger l'utilisation d'une série de catalyseurs à base de métaux nobles (Ru, Rh, Ru-Rh, Pt, Pd and Pt-Pd) supportés sur alumine, lesquels avaient été précédemment développés et optimisés par notre groupe pour la réaction d'HDS du DBT. Ce type de carburant contient de nombreuses molécules de DBT substituées réfractaires, qui sont réputées pour être bien plus difficiles à désulfurer que le DBT. Les résultats ont été comparés aux résultats obtenus avec un catalyseur conventionnel CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les catalyseurs à base de métaux nobles présentant des propriétés d'hydrogénation supérieures (notamment à base de palladium) sont capables de traiter les molécules sulfurées les plus réfractaires, avec des performances même supérieures à celles du catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à basse température. L'ensemble des résultats a montré que les bonnes performances obtenues en HDS du DBT avec les catalyseurs à base de métaux nobles sont, à quelques nuances près, toujours observées lorsque l'on traite des charges réelles.

## I. Catalyseurs à base de ruthénium

### I.1. Quelques repères bibliographiques

Divers groupes ont montré que les sulfures de ruthénium non supportés possèdent une activité remarquable en HDS du thiophène [-]. Par ailleurs, des réactions d'HDS catalysées par du sulfure de ruthénium supporté sur alumine [-], carbone [-], zéolites [-], MgF<sub>2</sub> [52] et silicone-alumine amorphe [53] ont aussi été envisagées. Cependant, l'activité des catalyseurs au sulfure de ruthénium n'est pas toujours forcément élevée [] si les conditions de préparation ne sont pas correctement maîtrisées. L'utilisation de composés carbonylés comme précurseurs permet de synthétiser des catalyseurs possédant une activité supérieure à celle de catalyseurs préparés par voie conventionnelle [-]. De plus, il a été montré par notre groupe que l'addition d'hydroxyde de césium lors de la préparation de catalyseurs préparés par dépôt de carbonyle de ruthénium permet d'augmenter remarquablement l'activité en HDS [-].

## I.2. Caractérisation des catalyseurs Ru/alumine

Les catalyseurs à base de ruthénium sont réputés pour être instables sous les conditions classiques d'HDS. Notamment, il est connu que la réduction de la phase active (avec départ de H<sub>2</sub>S) est responsable d'une diminution d'activité en HDS. Ainsi, l'état de sulfuration est un paramètre important pour ces catalyseurs et nous avons décidé de caractériser les solides à base de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ainsi que ceux à base du complexe Cs[HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>] déposé sur alumine à l'aide des méthodes au <sup>35</sup>S décrites p.42. L'effet de l'introduction du Cs sur l'activité a pu ainsi être élucidé. Par ailleurs, l'effet inhibiteur d'H<sub>2</sub>S sur les deux types de catalyseurs (avec et sans Cs) a été comparé.

### I.2.1. Un comportement atypique révélé par les expériences au <sup>35</sup>S [\*]

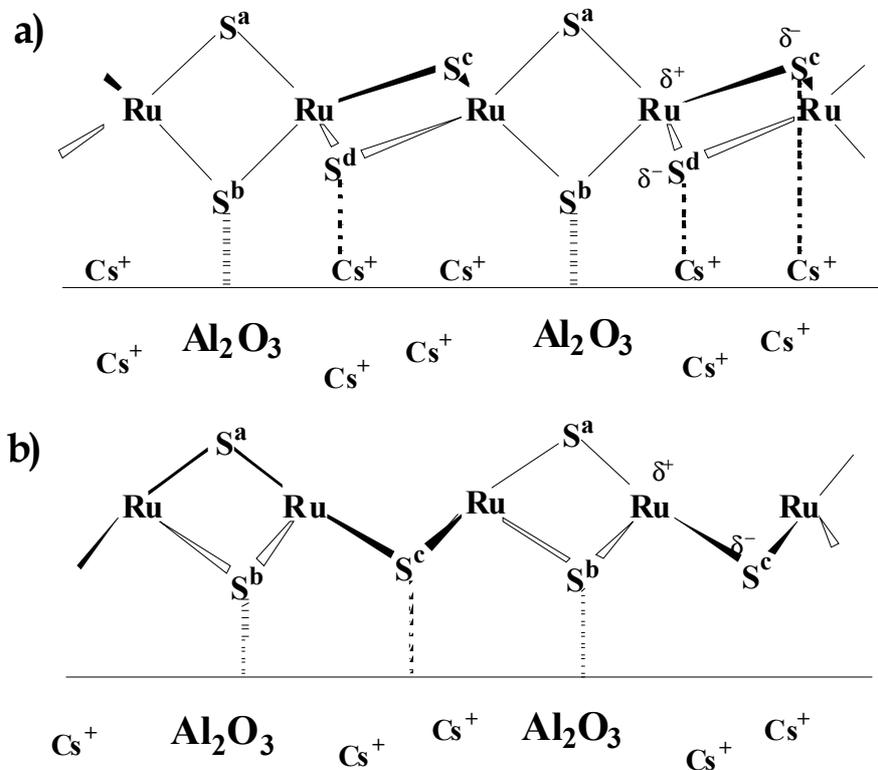
Tout d'abord, la quantité de soufre accumulée sur les catalyseurs lors de la présulfuration a été déterminée avec la méthode de sulfuration aux pulses de [<sup>35</sup>S]H<sub>2</sub>S (voir p.42). Ensuite, à partir de l'état sulfuré au <sup>35</sup>S à l'aide de [<sup>35</sup>S]H<sub>2</sub>S, nous avons effectué une expérience d'HDS du DBT (non marqué) pour observer la mobilité du soufre sur chacun des catalyseurs. Les résultats ont montré que la quantité d'atomes de soufres labiles ( $S_0$ ) était étonnamment bien plus faible que la quantité totale de soufre incorporé lors de la présulfuration ( $S_{total}$ ),  $S_0$  représentant moins de 10 % de  $S_{total}$ .

Une deuxième série d'expériences a été effectuée, cette fois en HDS du [<sup>35</sup>S]DBT (voir p.45) sur des catalyseurs présulfurés à l'aide d'H<sub>2</sub>S. Pour cette procédure dans laquelle les catalyseurs sont marqués avec le [<sup>35</sup>S] provenant de la désulfuration de [<sup>35</sup>S]DBT sous les conditions de l'HDS, la quantité d'atomes de soufre labiles ( $S_{0A}$ ) observée est significativement plus élevée que celle mesurée juste après l'étape de présulfuration ( $S_0$ ), avec  $S_{0A}$  étant de 5 à 12 fois plus grand que  $S_0$  suivant le catalyseur. Ces résultats ont montré que les atomes de soufre potentiellement labiles ne se forment pas sur la phase RuCs tant que la réaction d'HDS proprement dite ne s'effectue, ce qui est très différent de ce qui a été observé auparavant sur les systèmes catalytiques à base de Mo, Pt ou Pd, pour lesquels les atomes de soufre potentiellement labiles sont tous créés lors de l'étape de présulfuration.

### I.2.2. Elucidation de l'effet du césium sur la phase active RuS<sub>2</sub> [\*,\*]

Sur la base de divers résultats expérimentaux, nous avons proposé un modèle pour la structure des catalyseurs Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiés au Cs (Figure I-I.1), lequel rend compte de l'origine de l'effet bénéfique de l'introduction de césium sur l'activité. En effet, alors que

pour  $Cs/Ru=1$  le complexe à base de Ru et Cs déposé sur alumine est détruit sous l'action des sites acides de cette dernière, un excès suffisamment grand de CsOH lors de la préparation du complexe permet de neutraliser les sites acides de l'alumine avec les ions  $Cs^+$  excédentaires lors de l'imprégnation et ainsi d'éviter l'attaque du complexe et de préserver sa structure après déposition. Ainsi, pour  $Cs/Ru= 2$  et  $3$ , le Ru et le Cs restent intimement liés dans le complexe après imprégnation, et après sulfuration les atomes de soufre  $S^d$  et  $S^c$  sont stabilisés (Figure I-I.1a). Ainsi, la phase active est moins sujette à dégradation par réduction et départ d' $H_2S$  lors de la réaction, et la propension du catalyseur à stabiliser les atomes de sulfures augmente (plus grande affinité avec les molécules sulfurées). Cela se traduit par une augmentation significative du nombre d'atomes de soufre labiles  $S_0$  détectés à l'état stable.



**Figure I-I.1. Structure des catalyseurs RuCs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés. (a) Structure pour Cs/Ru=2-3 ; (b) Structure pour Cs/Ru=1.**

De plus, nous avons étudié l'effet de la pression partielle en  $H_2S$  sur l'activité des catalyseurs Ru et RuCs supportés sur alumine. Il s'est avéré que les catalyseurs RuCs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont plus inhibés par la présence d' $H_2S$  que les catalyseurs Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'effet inhibiteur d' $H_2S$  a plus particulièrement été étudié en utilisant le modèle de Langmuir-Hinshelwood pour les réactions. Sur les deux types de catalyseurs, la chaleur d'adsorption d' $H_2S$  est plus élevée que

la chaleur d'adsorption du DBT. En d'autres termes,  $\text{H}_2\text{S}$  s'adsorbe plus fortement sur les catalyseurs que le DBT, ce qui induit un certain effet inhibiteur sur la réaction d'HDS du DBT. De plus, pour les catalyseurs au Cs les chaleurs d'adsorption sont particulièrement élevées avec des valeurs respectives pour le DBT et l' $\text{H}_2\text{S}$  de  $38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $126 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  contre  $13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les catalyseurs au Ru sans Cs. Ceci indique que les espèces sulfurées s'adsorbent mieux lorsque l'on ajoute du Cs. En effet, comme nous l'avons vu plus haut, l'addition de Cs a pour effet de stabiliser les atomes de soufres pontés ( $\text{S}^{\text{d}}$  et  $\text{S}^{\text{c}}$  sur la Figure I-I.1a).

Ainsi, bien que la stabilisation des atomes de soufre induite par la présence de Cs sur les catalyseurs au Ru augmente l'effet inhibiteur de  $\text{H}_2\text{S}$  sur l'activité par rapport aux catalyseurs dépourvus de Cs, ceci a pour seconde conséquence l'augmentation du nombre de sites actifs sur les catalyseurs RuCs. Cette augmentation du nombre de sites actifs est telle qu'elle permet de largement compenser l'effet inhibiteur d' $\text{H}_2\text{S}$  et, ainsi, on observe au final une augmentation significative d'activité en HDS du DBT avec l'ajout de Cs. Par exemple, le taux de conversion pour une expérience d'HDS effectuée à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  avec une solution à 1 % en DBT passe de 14 % pour le catalyseur  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  à 74 % pour le catalyseur  $\text{RuCs}/\text{Al}_2\text{O}_3$  avec  $\text{Ru}/\text{Cs}=3$ .

## II. Catalyseurs à base de rhodium

### II.1. Quelques repères bibliographiques

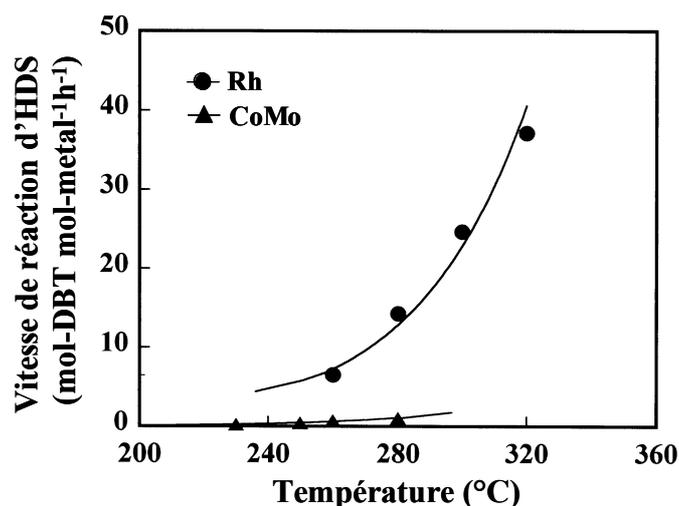
Les catalyseurs d'HDS à base de rhodium, iridium et platine ou leurs combinaisons présentent des activités comparables à celle de catalyseurs  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  conventionnels, voire supérieures. De plus, Harris et Chianelli [54] ont trouvé que, pour les très faibles teneurs en métaux, les sulfures de rhodium et d'iridium supportés sur carbone possèdent une activité supérieure à celle de catalyseurs à base de sulfure de ruthénium. Des résultats identiques ont été reportés par Vissers *et coll.* [55]. Nous avons donc appliqué notre savoir-faire aux catalyseurs à base de rhodium.

### II.2. Comportement catalytique des catalyseurs d'HDS à base de rhodium [\*]

Nous avons d'abord mis en évidence que l'utilisation du carbonyle de Rh comme précurseur pour les catalyseurs  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  donne de meilleurs résultats qu'avec le précurseur

plus classique de chlorure de rhodium. Par ailleurs, comme dans le cas des catalyseurs à base de ruthénium, l'utilisation d'un complexe associant le métal noble avec Cs a permis une augmentation de l'activité en HDS du DBT des catalyseurs dérivés, mais beaucoup plus modeste cette fois. L'augmentation d'activité avec ajout de césium est accompagnée d'une augmentation remarquable de la sélectivité en BP qui atteint pratiquement 100 %, ce qui indique que dans ce cas le mécanisme réactionnel est exclusivement gouverné par la désulfuration directe. D'autre part, nous avons aussi étudié l'effet de l'addition de Ru comme co-catalyseur sur les performances des catalyseurs à base de Rh mais aucun effet synergique n'a été observé.

L'activité des catalyseurs RhCs ( $Rh/Cs = 1$ ) augmente jusqu'à une teneur d'environ 0,5 %pds de rhodium puis se stabilise. Bien que l'activité globale de ces catalyseurs reste globalement inférieure à celle des catalyseurs  $CoMo/Al_2O_3$  conventionnels, leur activité spécifique est incomparablement supérieure (Figure II-II.1).



**Figure II-II.1. Activité spécifique (par nombre de moles de métal) d'un catalyseur contenant 0,25 % de Rh avec  $Cs/Rh = 1$  supporté sur alumine et d'un catalyseur conventionnel  $CoMo/Al_2O_3$  (contenant 5 %Pds de CoO et 16 %Pds de  $MoO_3$ ).**

En outre, nous avons comparé le comportement dynamique du soufre sur un catalyseur à 4 %pds de Rh avec celui sur un catalyseur à 4 %pds de Ru à l'aide de la méthode d'HDS du  $[^{35}S]DBT$ . Cette teneur en métal noble est un bon compromis car pour les catalyseurs au Rh, la teneur en Rh optimale ( $\sim 0,5$  %pds) est bien trop faible et engendrerait des problèmes de détectabilité, et les catalyseurs optimaux au Ru sont chargés à 16 %pds. Nous avons montré que bien que  $k_{RE}$ , la constante de vitesse de la réaction de libération de  $H_2S$ , soit à peu près identique sur les deux catalyseurs,  $S_0$  est beaucoup plus grand sur le catalyseur à base de Rh

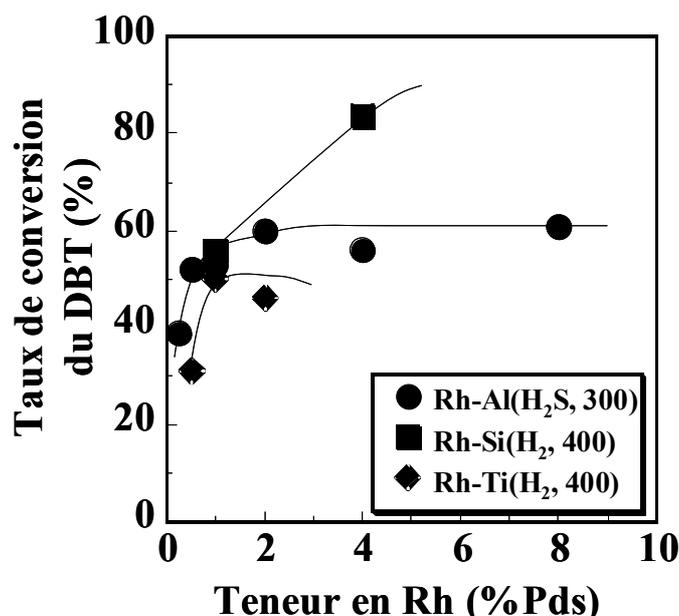
(+ 70 %). Ainsi, l'activité intrinsèque très élevée des catalyseurs à base de Rh est liée à la formation d'un très grand nombre de sites actifs (atomes de soufre labiles).

En bref, l'activité intrinsèque du système catalytique à base de RhCs (ou Rh seul) est bien supérieure à celle des catalyseurs classiques CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les basses teneurs en Rh. Cependant, cette propriété tend à disparaître très rapidement lorsque la teneur en Rh augmente avec un plafonnement de l'activité pour des teneurs en Rh supérieures à ~ 0,5 %pds. Cela est principalement lié à l'effet combiné d'une diminution de  $k_{RE}$  et du pourcentage d'atomes de soufre labiles. Ainsi, dans le but d'améliorer ces catalyseurs et notamment de vérifier s'il est possible d'augmenter la teneur optimale en Rh pour obtenir des catalyseurs plus actifs, nous avons étudié l'effet du support.

### **II.3. Effet du support sur l'activité des catalyseurs d'HDS à base de rhodium [\*]**

D'abord, une série de catalyseurs à 1 %pds de rhodium a été préparée par imprégnation sur quatre supports différents : alumine, oxyde de titane, silice et silice-alumine. Au contraire du catalyseur préparé sur alumine pour lequel l'activité en HDS du DBT ne varie pratiquement pas quelle que soit la méthode de pré-activation utilisée, pour les catalyseurs préparés à partir des autres supports, l'activation par préréduction permet d'obtenir un taux de conversion du DBT double de celui des catalyseurs activés par présulfuration classique. Ceci constitue une différence notable avec les catalyseurs à base de Ru dont l'activité en HDS du DBT diminue sensiblement lorsque la phase active est préréduite.

L'utilisation des différents supports a permis de moduler l'activité et la sélectivité des catalyseurs à base de Rh supporté. Par exemple, le catalyseur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a donné la plus grande sélectivité en BP et le catalyseur Rh/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a donné le meilleur taux conversion du DBT. Les catalyseurs supportés sur TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont donné des rendements plus élevés en CHB, indiquant de meilleures propriétés hydrogénantes, en particulier pour le catalyseur supporté sur SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'effet de la teneur en Rh sur l'activité a été étudié (Figure II-II.2). Contrairement aux catalyseurs supportés sur alumine et sur oxyde de titane pour lesquels l'activité se stabilise pour des teneurs en Rh supérieures à 0,5~1,0 %pds, l'utilisation de la silice comme support permet d'augmentation l'activité en HDS du DBT jusqu'à une teneur d'au moins 4 %pds de Rh (les résultats obtenus avec l'alumine-silice ne sont pas encore publiés).



**Figure II-II.2. Effet de la teneur en Rh sur la conversion du DBT à 300 °C sur des catalyseurs préparés à partir de divers supports. Les conditions de prétraitement sont indiquées entre parenthèses dans la légende.**

Nous avons ensuite comparé l'effet de la préréduction et l'effet de la présulfuration sur le comportement dynamique du soufre lors de l'HDS du [<sup>35</sup>S]DBT à 300 °C sur le catalyseur Rh/SiO<sub>2</sub> à 4 %pds de Rh. Nous avons montré que bien que la quantité d'atomes de soufre labiles observée lors de la réaction soit légèrement inférieure sur le catalyseur préréduit (15,2 g.g<sub>Cat</sub><sup>-1</sup>) par rapport à celle sur le catalyseur présulfuré (19,3 g.g<sub>Cat</sub><sup>-1</sup>), la constante de vitesse de libération de H<sub>2</sub>S ( $k_{RE}$ ) est bien plus élevée (6,0 10<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup>) sur le catalyseur préréduit que sur le catalyseur présulfuré (2,6 10<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup>). Ainsi, l'augmentation de l'activité en HDS du DBT observée lorsque l'on préréduit les catalyseurs est due à un accroissement de la mobilité du soufre, ce qui permet une meilleure régénération des sites actifs.

L'état de sulfuration après l'étape de présulfuration ainsi que  $S_0/S_{Total}$  pour diverses phases actives supportées sont reportés dans la Table II-II.1.  $S_0/S_{Total}$  représente le pourcentage d'atomes de soufre labiles sur les catalyseurs, c-à-d le pourcentage d'atomes de soufre de la phase active qui sont impliqués dans la réaction d'HDS du DBT. Le molybdène des phases NiMo et CoMo est facilement entièrement sulfuré jusqu'à la stœchiométrie 'MoS<sub>2</sub>'. Dans ce cas, de 40 % à 75 % des atomes de soufre incorporés dans la phase active sont labiles. De même que les systèmes CoMo et NiMo, les catalyseurs Ru et RuCs sont complètement sulfurés jusqu'à l'obtention du sulfure stœchiométrique RuS<sub>2</sub>. Cependant, dans ce cas seuls 30 % des atomes de soufre incorporés sont labiles. Bien que l'état de sulfuration des catalyseurs Pt-Pd ne soit que 'PtS<sub>0,25</sub>-PdS<sub>0,25</sub>', le pourcentage d'atomes de soufre mobiles est

de 100 %. En bref, pour les systèmes où le métal actif est stœchiométriquement sulfuré (systèmes CoMo, NiMo et RuCs), le pourcentage d'atomes de soufre labiles n'est pas spécialement élevé, tandis que pour le système Pt-Pd qui est loin d'être stœchiométriquement sulfuré, tous les atomes de soufres incorporés sont labiles. Les catalyseurs au Rh présentent un autre type de comportement. En effet, ils sont stœchiométriquement sulfurés en  $\text{Rh}_2\text{S}_3$  tout en ayant un pourcentage de soufres labiles très élevé, de 66 % à 100 %.

**Table II-II.1. Etat de sulfuration après présulfuration et pourcentage d'atomes de soufre labiles sur différentes phases actives supportées obtenus par des méthodes à base de traceur  $^{35}\text{S}$ .**

Catalyseur	Etat de la phase active	$S_0/S_{\text{Total}}$ (%)
<b>après présulfuration</b>		
Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MoS}_2$	< 75 % dans $\text{MoS}_2$
CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	CoS $\text{MoS}_2$	< 60 % dans $\text{MoS}_2$
NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	NiS $\text{MoS}_2$	< 40 % dans $\text{MoS}_2$
Pt-Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{PtS}_{0,25}$ $\text{PdS}_{0,25}$	100 %
Ru-Cs/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>a)</sup>	$\text{RuS}_2$	30 %
Rh-Cs/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>b)</sup>	$\text{Rh}_2\text{S}_3$	66 %
Rh/ $\text{SiO}_2$ <sup>c)</sup>	( $\text{Rh}_2\text{S}_3$ )	82 %
Rh/ $\text{SiO}_2$ <sup>d)</sup>	$\text{Rh}_2\text{S}_3$	104 %

<sup>a)</sup> Catalyseur à 4 %pds de Ru présulfuré à 300 °C.

<sup>b)</sup> Catalyseur à 4 %pds de Rh présulfuré à 300 °C.

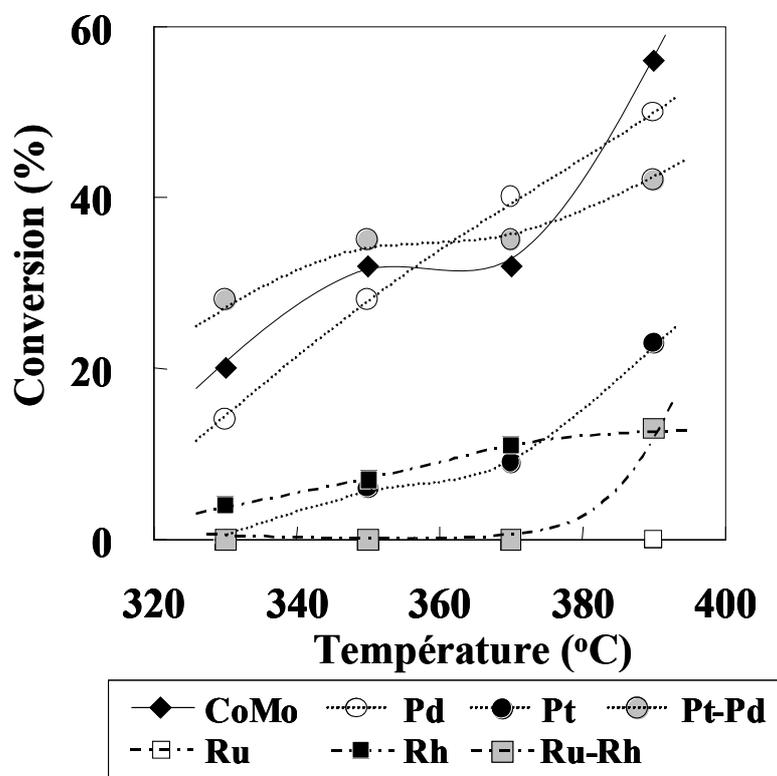
<sup>c)</sup> Catalyseur à 4 %pds de Rh pré-réduit à 400 °C.

<sup>d)</sup> Catalyseur à 4 %pds de Rh présulfuré à 400 °C.

### III. Utilisation de catalyseurs à base de métaux nobles pour l'HDS de charges réelles [\*]

Comme nous l'avons vu plus haut, les catalyseurs à base de métaux nobles possèdent des propriétés intéressantes en HDS du DBT. Par exemple, les catalyseurs à base de rhodium possèdent une activité intrinsèque exceptionnellement élevée par rapport aux formulations conventionnelles (Figure II-II.1 p.94). Par ailleurs, le groupe de recherche des Pr. Kabe et Ishihara de l'Université d'Agriculture et de Technologie de Tokyo dans lequel les travaux de recherche présentés ici ont été effectués avait aussi auparavant montré que les catalyseurs Pt-Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont une activité en HDS du DBT comparable à celle de catalyseurs CoMo conventionnels, accompagnée d'une promotion significative des propriétés d'hydrogénation [56]. Cependant, malgré les bons résultats en HDS de molécules modèles en général observés par différents groupes de recherche, la littérature concernant l'utilisation de métaux nobles comme phase active de catalyseurs pour le traitement de charges réelles est relativement rare. Récemment, Fujikawa *et coll.* ont reporté que les catalyseurs Pt-Pd/ $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  possèdent une

grande activité catalytique pour l'hydrogénation des molécules aromatiques présentes dans un carburant diesel [57, 58], laquelle est accompagnée d'une activité en HDS élevée [59].



**Figure III-III.1. Conversion (HDS) du 4,6-DMDBT présent dans le gazole de distillation léger en fonction de la température.**

Dans l'étude présentée ici, nous avons systématiquement mesuré l'activité en HDS du dibenzothiophène et des dibenzothiophènes substitués présents dans un gazole de distillation léger lors de la réaction sur divers catalyseurs à base de métaux nobles (Ru, Rh, Ru-Rh, Pt, Pd and Pt-Pd) supportés sur alumine et précédemment optimisés pour la réaction d'HDS du DBT. La procédure utilisée pour les tests catalytiques ainsi que pour l'évaluation des performances catalytiques est décrite p.132. Les principales observations et conclusions de cette étude sont présentées ci-dessous :

- Les catalyseurs à base de Pd ont montré d'excellentes performances en HDS, et plus spécialement pour la désulfuration des composés habituellement réputés comme réfractaires aux procédés d'HDS. En particulier, l'activité en HDS du 4,6-DMDBT sur le catalyseur à base de Pd ainsi que sur le catalyseur à base de Pd-Pt s'est avérée comparable à celle observée en utilisant le catalyseur CoMo sur alumine (Figure III-III.1). Ces excellentes performances ont été attribuées aux exceptionnelles propriétés d'hydrogénation des catalyseurs à base de Pd

[60\*], lesquelles permettent de mieux traiter les composés réfractaires en réduisant l'encombrement stérique de leurs substituants par hydrogénation préalable (voir p.72).

- Un effet synergique a été observé sur le système catalytique bimétallique Pt-Pd pour tous les composés soufrés, mais celui-ci est sensiblement atténué dans la zone des hautes températures. Ceci est très probablement dû à un déplacement de l'équilibre hydrogénation/déshydrogénation vers la déshydrogénation. En effet, nous avons observé une diminution significative de la conversion lors de la réaction d'hydrogénation du phénanthrène sur ce catalyseur à partir de 360 °C [60\*].

- Malgré une teneur en métal bien moindre (0,25 %pds), les performances catalytiques du catalyseur au Rh se sont montrées bien supérieures à celles du catalyseur au Ru optimisé (16 %pds). Par ailleurs, un effet synergique a été observé sur le catalyseur Ru-Rh pour l'activité en HDS du DBT. Cependant, cet effet est grandement atténué dans le cas de dibenzothiophènes substitués. En effet, ces catalyseurs contiennent des atomes de Cs au diamètre important dans le voisinage proche des atomes de métal et ceux-ci pourraient avoir effet inhibiteur sur l'adsorption des molécules plus spécialement à fort encombrement stérique telles que les DBTs substitués.

Nous avons donc montré que les excellentes propriétés en HDS des catalyseurs à base de métaux nobles observées lors de tests catalytiques effectués avec des molécules modèles sont encore observées dans le cas du traitement de charges réelles, ce qui est un résultat très encourageant. D'autre part, comme montré plus haut (p.96), l'utilisation de SiO<sub>2</sub> ou SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme supports pour les catalyseurs à base de Rh permet une augmentation appréciable de l'activité en HDS du DBT et nous étudions actuellement l'efficacité de tels catalyseurs pour l'HDS de charges réelles.



*Développement de nouvelles  
méthodes pour la  
désulfuration et la  
déazotation ultra-profondes*

# Développement de nouvelles méthodes pour la désulfuration et la déazotation ultra-profondes

---

## Publications relatives à ce chapitre :

- Atsushi Ishihara, Danhong Wang, Franck Dumeignil, Hiroshi Amano, Eika W. Qian, Toshiaki Kabe, "Oxidative desulfurization of a light gas oil using an Oxydation/Adsorption continuous flow process", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 279(1-2) p279-287 (2005).

- Atsushi Ishihara, Franck Dumeignil, Takako Aoyagi, Megumi Nishikawa, Masaaki Hosomi, Eika W. Qian, Yaeko Kabe, "Degradation of Carbazole by *Novosphingobium* sp. NIY3", submitted for publication to *Enzyme and Microbial Technology* (2005).

- Atsushi Ishihara, Takako Aoyagi, Franck Dumeignil, Megumi Nishikawa, Eika W. Qian, Yaeko Kabe, "Bio-Denitrogenation of Fossil Fuel using Microorganisms", *Proceedings of the 2005 International Conference on Coal Science*, October 9-14, Okinawa (Japan) (2005).

- Eika W. Qian, Franck Dumeignil, Hiroshi Amano, Atsushi Ishihara, "Selective Removal of Sulfur Compounds in Fuel Oil by Combination of Oxydation and Adsorption", *Preprints of papers - American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*, Vol. 50(4), p451-453 (2005).

---

## Résumé :

Les méthodes d'hydrotraitement exposées dans les chapitres précédents nécessitent des températures élevées et s'effectuent sous de hautes pressions en hydrogène. Ainsi, parallèlement à ces techniques conventionnelles, de nouvelles techniques plus douces sont développées. Elles permettent de travailler à des températures beaucoup plus basses, sous pression atmosphérique, sans consommer d'hydrogène. Nous avons développé de telles méthodes douces et nous nous sommes plus particulièrement intéressés à (1) une méthode basée sur l'utilisation d'une bactérie capable de métaboliser les molécules organiques azotées ainsi qu'à (2) une méthode basée sur l'oxy-désulfuration/oxy-déazotation catalytiques :

(1) L'un des avantages majeurs des procédés utilisant des microorganismes est une très grande spécificité vis-à-vis du substrat qui permet, pour peu que l'on ait découvert un microorganisme adéquat, de cibler exactement le composé à traiter parmi un ensemble de composés. Nous avons isolé et caractérisé une nouvelle bactérie (*Novosphingobium* sp. strain NIY3), capable d'utiliser très efficacement le carbazole comme seule source de carbone, d'azote et d'énergie, même lorsque celui-ci n'est présent qu'en très faibles concentrations. Cette bactérie s'est avérée être l'une des plus performantes parmi celles décrites jusqu'à présent dans la littérature concernant la bio-dégradation du carbazole. Par exemple, un taux de déazotation de 95 % a été obtenu en seulement 3 jours à partir d'une solution ne contenant que 100 ppm de carbazole.

(2) Les procédés d'oxy-désulfuration et d'oxy-déazotation ont pour but de traiter les molécules sulfurées/azotées réfractaires aux procédés d'hydrotraitement classiques qui restent dans les carburants même après traitement. Un système très efficace a été élaboré en couplant en ligne un réacteur d'oxydation avec un réacteur d'adsorption. Ce système permet la désulfuration et la déazotation ultraprofondes d'un gazole léger contenant 39 ppm en soufre et 13,5 ppm en azote. En effet, après traitement une concentration en soufre inférieure à 5 ppm et une concentration en azote inférieure à 1 ppm sont obtenues

## **I. Bio-déazotation [\*,\*]**

Les procédés de bio-déazotation et bio-désulfuration à l'aide de bactéries possèdent de nombreux avantages tels que (1) peu de consommation d'énergie car les réactions se font à température ambiante et pression atmosphérique contrairement aux procédés conventionnels d'HDS ou d'HDN, (2) Pas de consommation d'hydrogène contrairement à l'HDS et l'HDN qui s'effectuent dans des réacteurs pressurisés avec H<sub>2</sub>, lequel est consommé en grandes quantités - de plus, il n'y a nul besoin d'infrastructures lourdes et complexes - ; (3) les bactéries sont extrêmement sélectives vis-à-vis du substrat à traiter, ce qui permet d'éliminer les molécules ciblées même si elles sont présentes en quantités infimes (raffinage ultra-profond).

Lorsque nous avons commencé ce travail, nous avons déjà une bactérie de référence capable de métaboliser les composés soufrés. Nous avons essayé de l'utiliser pour la déazotation sans succès. Nous avons donc recherché d'autres microorganismes capables de dégrader le carbazole, un composé azoté réfractaire présent dans les carburants commerciaux que nous avons choisi comme molécule modèle. En effet, comme mentionné dans l'introduction générale, l'élimination des composés azotés qui sont présents en très faible quantités (en général quelques centaines de ppm) dans les carburants commerciaux est nécessaire afin de considérablement réduire divers facteurs de pollution atmosphérique liés.

### **I.1. Méthode d'isolation de bactéries capables de dégrader le carbazole**

Ce paragraphe décrit brièvement la technique d'enrichissement conventionnellement utilisée pour trouver des microorganismes capables de métaboliser un composé donné.

Dans un premier temps il est nécessaire de collecter un grand nombre de bactéries dans différents habitats, en général des lieux (sols) ayant subi des pollutions à base d'azote depuis plus ou moins longtemps. En effet, de tels sols sont susceptibles de contenir des bactéries qui se sont adaptées à la présence de ces polluants. La procédure globale de culture est donnée dans la Figure I-I.1. Nous avons ainsi présélectionné 7 différents habitats (A, B,..., G) et procédé à une méthode classique de culture d'enrichissement afin de développer sélectivement les bactéries capables de métaboliser le carbazole. Les bactéries des colonies formées ont été ensuite séparées en répétant une procédure de culture systématique schématiquement décrite dans la Figure I-I.1.

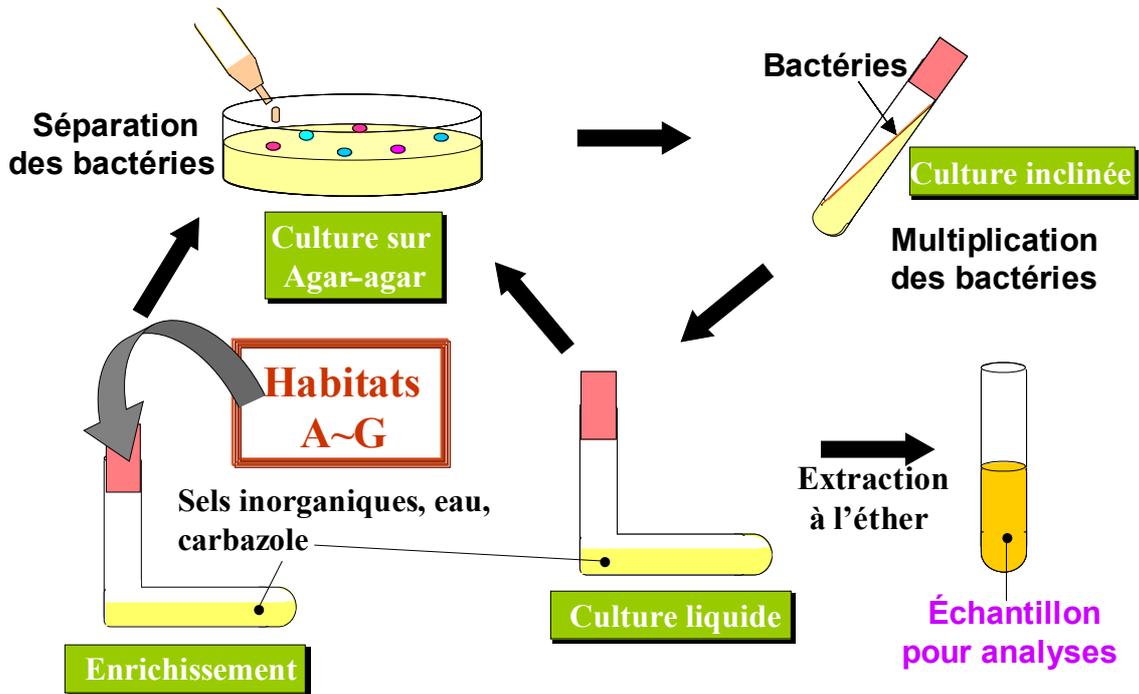


Figure I-I.1. Schéma de la procédure globale de culture et de séparation des bactéries jusqu'à l'obtention d'échantillons destinés aux analyses (détermination de la quantité d'azote totale dans la phase liquide après culture)

Le carbazole et les produits de réaction présents dans les différentes cultures liquides ont été séparés par une méthode combinant centrifugation et extraction à l'éther. L'analyse des échantillons ainsi obtenus a permis de déterminer l'efficacité de chaque isolat<sup>1</sup>. Parmi tous les isolats obtenus, l'isolat NIY3 s'est montré particulièrement actif en déazotation du carbazole et a ainsi été étudié en détail.

## I.2. Caractéristiques de l'isolat NIY3

### I.2.1. Caractéristiques taxonomiques

L'isolat NIY3 est une bactérie Gram-négative non motile et aérobique. Elle forme des cellules en bâtonnets avec des dimensions de  $0,7 \times 0,7 \sim 1,0 \mu\text{m}$ . Les colonies de l'isolat NIY3 observées sur un milieu de LB (Luria Broth) agar sont circulaires, régulières, entières, lisses, légèrement mucoïdes, d'un jaune brillant, opaques et convexes (Figure I-2).

L'interprétation des résultats d'analyse de la séquence 16S rDNA complète a indiqué que la souche NIY3 présente beaucoup de similarités avec *Novosphingobium* sp. et en particulier avec *Novosphingobium subarcticum* (98,3 % d'homologie) tout en étant une bactérie non

<sup>1</sup> Isolats = Bactéries isolées mais pas encore identifiées.

isolée jusque là. Nous avons donc dénommé cette nouvelle souche ‘*Novosphingobium* sp. strain NIY3’. Il est cependant à noter qu’il existe une controverse dans la communauté scientifique concernant le genre *Novosphingobium* qui pourrait être synonyme de *Sphingomonas* [-]. Ainsi, la dénomination ‘*Novosphingobium* sp. strain NIY3’ ne sera peut être pas adoptée de manière définitive.



Figure I-I.2. Photographie de colonies de bactéries NIY3 (*Novosphingobium* sp. strain NIY3) développées par culture sur plaque de gélose.

### I.2.2. Utilisation du carbazole par *Novosphingobium* sp. strain NIY3

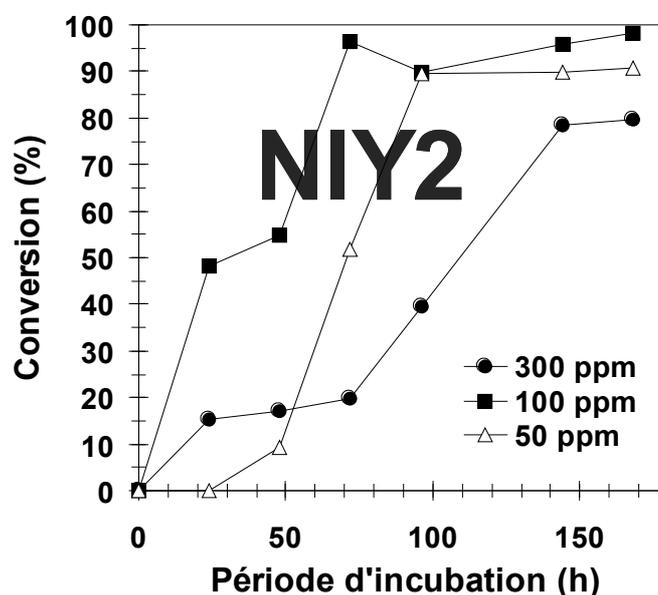


Figure I-I.3. Conversion (pourcentage de déazotation) avec *Novosphingobium* sp. strain NIY3 pour trois différentes concentrations initiales (50, 100 et 300 ppm) en fonction de la période d’incubation.

Nous avons montré que *Novosphingobium* sp. strain NIY3 est capable d’utiliser (métaboliser) le carbazole comme seule source d’azote, de carbone et d’énergie. De plus, comme le montre la Figure I-I.3, *Novosphingobium* sp. strain NIY3 est capable d’utiliser très

efficacement le carbazole même présent en très faibles concentrations. C'est là un excellent résultat et seule une autre bactérie, *Sphingomonas* sp. GTIN11, isolée par Kilbane II *et coll.* [61] semblerait pouvoir être en mesure de rivaliser en performances avec *Novosphingobium* sp. strain NIY3.

Nous prévoyons d'évaluer les performances de *Novosphingobium* sp. strain NIY3 en dégradation du carbazole dans des charges modèles, puis de tester cette bactérie pour la déazotation de charges réelles. La manipulation génétique de *Novosphingobium* sp. strain NIY3 fait également l'objet de recherches actuellement.

## **II. Oxy-désulfuration et Oxy-déazotation [\*,\*]**

### **II.1. Principe**

Tout comme la bio-déazotation décrite ci-dessus, l'oxy-désulfuration et l'oxy-déazotation s'effectuent dans des conditions douces (à pression atmosphérique et température relativement peu élevée), ce qui constitue un avantage économique important sur l'HDS et l'HDN conventionnelles. L'oxy-désulfuration/déazotation est effectuée en deux étapes : les molécules sulfurées/azotées sont d'abord oxydées, puis les molécules oxy-sulfurées/oxy-azotées ainsi obtenues sont éliminées à l'aide d'une technique de séparation judicieusement choisie.

Cependant, le développement de ce type de méthode a longtemps été freiné étant donné que les oxydants classiquement utilisés étaient solubles dans l'eau. En effet, les applications étaient ainsi limitées à une utilisation en réacteur fermé sous une agitation extrêmement vigoureuse afin de favoriser le contact entre les molécules d'oxydant et les molécules à traiter dans la phase organique. Ainsi, il a été nécessaire en premier lieu de trouver un nouvel oxydant soluble dans les huiles pour permettre l'élaboration d'un procédé en réacteur continu et ainsi ouvrir la voie à des applications commerciales. Répondant à ce critère, le *tert*-butyl hypochlorite (*t*-BuOCl) a récemment permis d'oxyder efficacement le DBT à 50 °C et pression atmosphérique dans un réacteur continu (90 % de conversion) [62], ainsi que les composés sulfurés présents dans un kérozène [63] en présence de catalyseur (16 %pds de MoO<sub>3</sub> supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

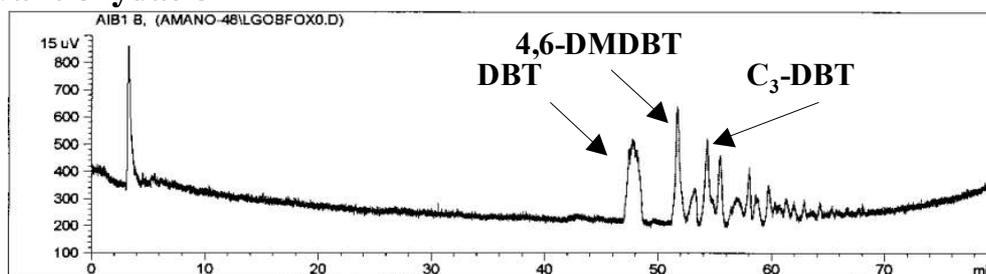
Nous avons adapté cette méthode et évalué ses performances pour l'oxydation des molécules de DBT substituées extrêmement réfractaires aux procédés classiques d'HDS qui restent présentes dans un gazole léger pré-désulfuré (teneur en soufre de 39 ppm). De plus, le

réacteur d'oxydation a été combiné avec un réacteur d'adsorption en ligne afin d'éliminer en continu les molécules oxy-sulfurées et ainsi proposer un procédé permettant de récupérer directement un carburant ultra-propre en sortie de réacteur.

## II.2. Performances du système d'oxydation/adsorption

L'oxydation des composés sulfurés indésirables présents dans un gazole léger (pour un total de 39 ppm en soufre) a été effectuée avec du *t*-BuOOH en présence de catalyseur (16 % pds de MoO<sub>3</sub> sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Les activités ont été déterminées à partir de chromatogrammes SCD ('sulfur chemiluminescence detection') et la Figure II-II.1 présente un exemple de chromatogramme obtenu avant et après oxydation. L'activité en oxydation des composés sulfurés a augmenté avec le rapport oxydant/soufre jusque 15 avant de légèrement décliner. Ce rapport optimal est très au-dessus du rapport stœchiométrique théorique de 2 à cause vraisemblablement de réactions parallèles d'oxydation des oléfines, ... présentes dans le gazole.

### Avant oxydation



### Après oxydation

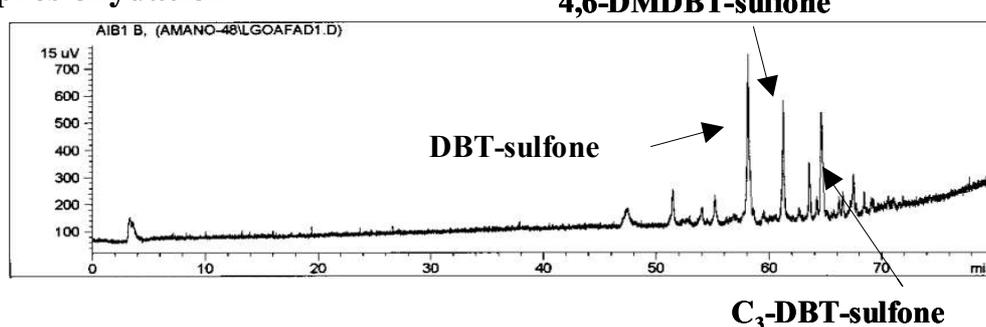
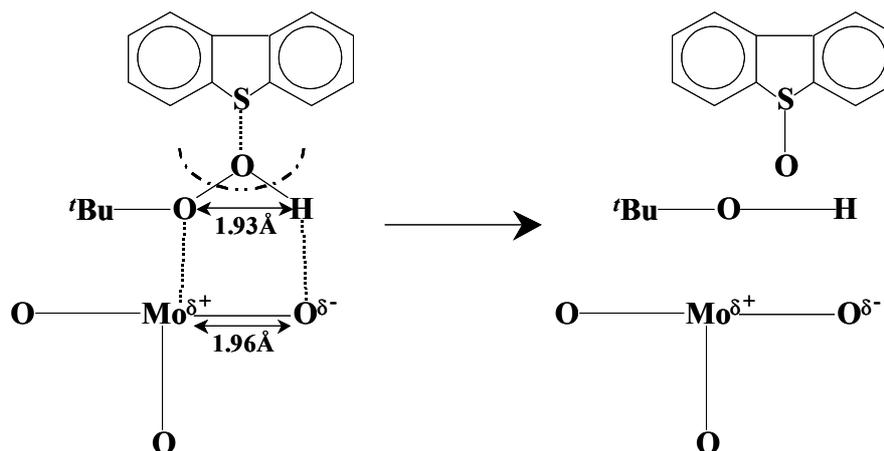


Figure II-II.1. Exemple de chromatogramme SCD obtenu avant et après oxydation du gazole léger.

La réactivité des composés sulfurés décroît dans l'ordre DBT >>> 4,6-DMDBT > C<sub>3</sub>-DBT, ce qui suggère que, contrairement aux réactions d'oxydation effectuées sans catalyseur pour lesquelles la vitesse de réaction est gouvernée par la densité en électrons sur l'atome de

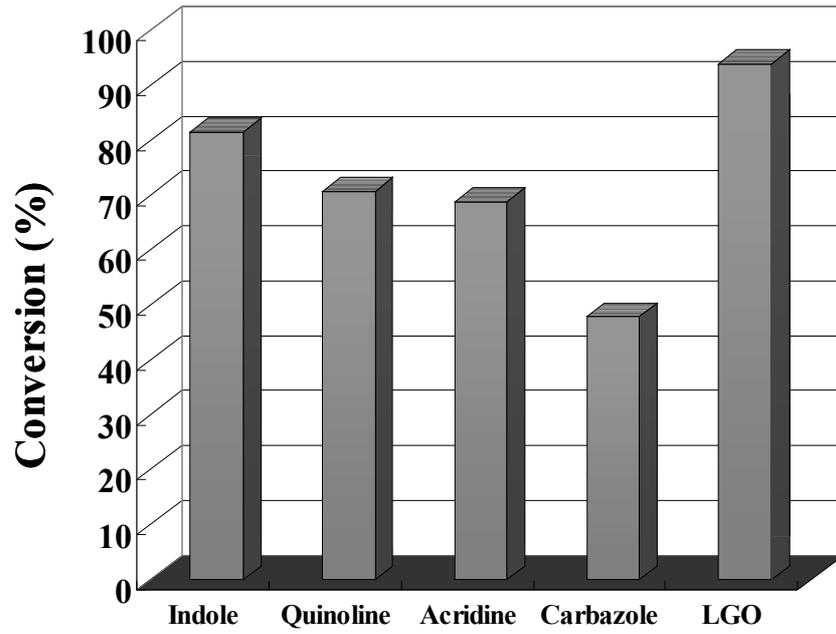
soufre, c'est de nouveau l'encombrement stérique qui limite la réaction lorsqu'elle est effectuée en présence de catalyseur, comme dans le cas des réactions conventionnelles d'HDS. En effet, la réaction est d'autant plus facilitée que l'atome de soufre des molécules à traiter peut s'approcher sans contraintes de la phase active. La réaction de chacun des composés sulfurés peut être traitée comme une réaction du premier ordre, avec une énergie d'activation apparente de  $32 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$  quel que soit le composé. Ceci suggère que le mécanisme de réaction soit identique pour tous les composés (Figure II-II.2).



**Figure II-II.2. Coordination de l'hydroperoxyde à Mo-O sur un catalyseur au MoO<sub>3</sub> et mécanisme d'oxydation peroxydique du DBT avec le *t*-BuOOH.**

Le gazole a ensuite été traité à l'aide d'un dispositif expérimental couplant en ligne le réacteur d'oxydation avec à sa suite un réacteur d'adsorption contenant un gel de silice, ce dernier étant utilisé pour piéger les molécules oxy-sulfurées issues du premier réacteur. Avec cette méthode, on obtient en sortie un gazole ne contenant plus que 5 ppm en soufre, ce qui est une teneur plus basse que celles imposées par les futures lois environnementales les plus sévères.

Les performances de ce système pour l'élimination de molécules organiques azotées ont été ensuite étudiées. Le taux de déazotation pour des expériences effectuées avec des composés modèles dissous dans de la décaline a été : indole>quinoline>acridine>carbazole (Figure I-I.3). En outre, les composés azotés présents dans le gazole léger ont pu être très efficacement éliminés avec une diminution de la concentration en azote à 0,8 ppm en sortie du dispositif, sachant que la concentration initiale en azote dans le gazole non-traité était de 13,5 ppm.



**Figure II-II.3. Taux de déazotation obtenu avec des composés azotés modèles ainsi qu'après traitement du gazole léger.**

*Nouveaux horizons :  
production et stockage  
d'hydrogène*

# Nouveaux horizons : production et stockage d'hydrogène

---

## **Publications relatives à ce chapitre :**

- Franck Dumeignil, Ho-Jin Sung, Shinsaku Sakurai, Reiji Noda, Atsushi Ishihara, Masayuki Horio, "On the Possibility to Produce Hydrogen from PVC Wastes: PVC- and Alkali-Related Data in Japan", *Proceedings of the 10<sup>th</sup> Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APChE) Congress*, On-line Number 399, 2D-06 (10 pages) (2004).

- Franck Dumeignil, Ho-Jin Sung, Reiji Noda, Masayuki Horio, "Review on PVC production, use, wastes and recycling in Japan; on the possibility of using alkali-containing wastes for neutralizing HCl formed during PVC thermal treatment", to be submitted to *Wastes Management* (2005).

---

## **Résumé :**

Tous les procédés et autres avancées technologiques présentés jusqu'à maintenant dans ce mémoire ont pour but la purification des carburants commerciaux afin de répondre directement ou indirectement à des critères écologiques de plus en plus sévères ou afin d'obtenir des charges suffisamment pures pour être utilisables dans des applications catalytiques exigeantes, en particulier pour la production d'hydrogène. En effet, nous sommes d'ores et déjà entrés dans une phase de transition où l'on cherche à réduire la dépendance énergétique vis-à-vis des énergies fossiles, et l'hydrogène est maintenant considéré comme un, voire 'le', vecteur d'énergie du futur, toutes les perspectives semblant converger vers son utilisation généralisée à plus ou moins long terme. Cela induit en outre la nécessité de disposer de diverses technologies sous-jacentes, et il est notamment indispensable de développer de nouvelles méthodes efficaces de stockage d'hydrogène afin de pouvoir proposer des systèmes autonomes ou de disposer constamment d'une certaine réserve d'hydrogène à tout moment dans des systèmes où il est produit *in situ* afin de répondre à des besoins ponctuels d'un surcroît de puissance (*par ex.* accélération dans un véhicule pour les besoins d'un dépassement).

Ainsi, dans le présent chapitre, axé sur cette nouvelle approche qu'est le développement de technologies centrées sur l'hydrogène comme nouveau vecteur d'énergie, nous décrivons nos travaux récents concernant (1) l'élaboration d'un nouveau procédé pour la production d'hydrogène à bas prix à partir de déchets de polychlorure de vinyle (PVC), lesquels sont particulièrement réfractaires aux procédés de recyclage et finissent ainsi trop souvent leur cycle de vie dans des décharges et (2) le développement de nouvelles méthodes de stockage d'hydrogène à haute densité dans des oxydes mixtes.

---

# I. Production d'hydrogène à partir de PVC

## I.1. Situation du problème [\*,\*]

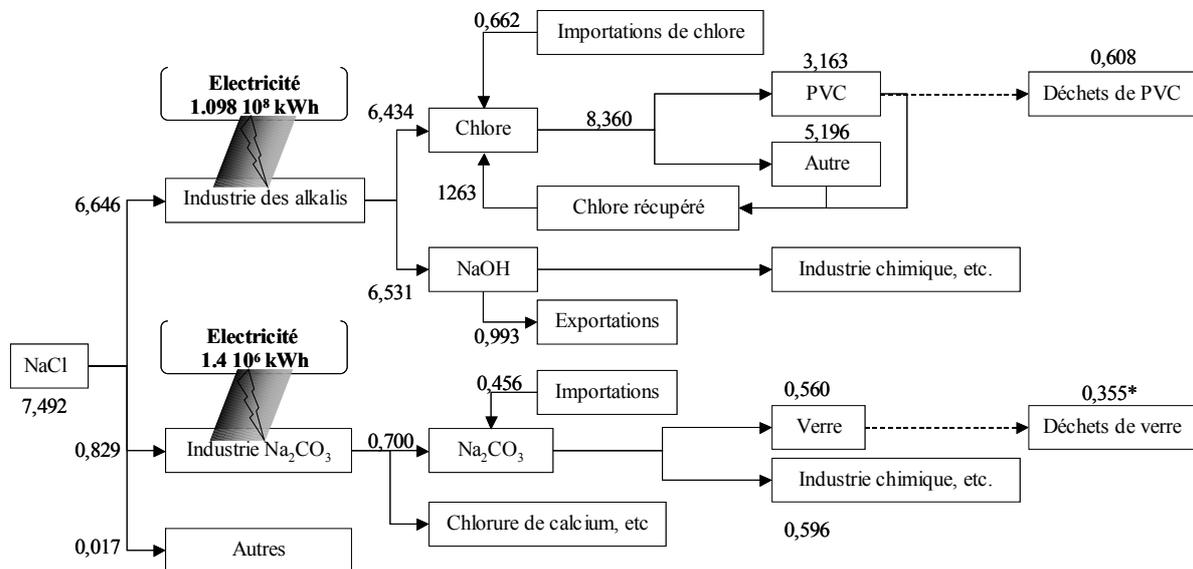
Le Japon génère chaque année environ 10 millions de tonnes de déchets plastiques. Une partie de ces déchets est recyclée à l'aide de divers procédés incluant le moulage ou la ré-extrusion après fusion, des méthodes de liquéfaction ou de gazéification, une utilisation comme agent réducteur (après cokéfaction) dans les hauts-fourneaux, etc. Cependant, parmi les déchets plastiques, certains sont plus 'réfractaires' aux procédés de recyclage et finissent en grande partie leur cycle de vie enterrés dans des décharges parfois après avoir été incinérés sommairement dans l'unique but d'en diminuer le volume. C'est le cas du PVC qui est l'un des déchets plastiques réfractaires les plus difficiles, voire le plus difficile, à traiter : parmi le million de tonnes de déchets de PVC rejetées chaque année au Japon, seules environ 0,35 Mt sont recyclées, ce qui constitue le taux de recyclage le plus faible parmi tous les types de plastiques.

La viabilité de chaque type de procédé de recyclage est fortement conditionnée par les divers impératifs économiques. Par exemple, la récupération de la chaleur dégagée lors des procédés impliquant des décompositions thermiques de plastiques semble une condition *sine qua non* pour leur rentabilisation. Dans le cas du retraitement du PVC, il existe des obstacles supplémentaires par rapport aux autres principaux plastiques et le seuil de rentabilité est extrêmement difficile à atteindre sans aides gouvernementales substantielles. En effet, une attention toute particulière doit être prêtée afin de limiter au maximum la formation de dioxines et leur libération dans l'atmosphère et il faut en outre prendre toutes les précautions possibles quant au traitement de l'HCl formé. Alors qu'il est relativement aisé de limiter la formation de dioxines en choisissant par exemple une plage de température de traitement adéquate, les procédés de décomposition thermique doivent être absolument spécifiquement adaptés pour la manipulation, le traitement de l'acide chlorhydrique (récupération ou neutralisation avec dans ce dernier cas la nécessité de traiter l'agent neutralisant usagé), ce qui augmente passablement les coûts. Ainsi, pour pouvoir être en mesure de proposer des solutions de recyclage de PVC à bas coût, il est nécessaire de développer parallèlement, en plus des technologies de recyclage proprement dites, des méthodes permettant de juguler les coûts supplémentaires générés eu égard la formation d'HCl.

## I.2. Développement de nouvelles méthodes de recyclage

### I.2.1. Méthode de déchloration

Nous avons rassemblé et analysé de très nombreuses statistiques obtenues à partir de sources variées sur la production, l'utilisation et les rejets de PVC pour identifier au préalable les besoins réels (étude de cas sur le Japon). Ensuite, dans le but de proposer un procédé peu coûteux de neutralisation des émanations d'HCl, nous avons examiné les statistiques globales à l'échelle nationale concernant les déchets industriels afin de déterminer quels seraient ceux qui contiendraient des métaux alcalins ré-utilisables. Il s'est avéré que, aussi bien en terme de quantité que de qualité, les déchets de verre (contenant en moyenne environ 14 % de Na<sub>2</sub>O) seraient les meilleurs candidats potentiels. A titre indicatif, la Figure I-I.1 ci-dessous représente une synthèse des données que nous avons rassemblées concernant la circulation de Cl et de Na au Japon (chiffres de l'année fiscale japonaise 2000) depuis la matière première, le sel, jusqu'aux déchets (les résultats présentés dans cette figure sont un condensé centré sur le cas spécifique du verre et du PVC).



**Figure I-I.1. Diagramme global de circulation des matières pour Na et Cl, centré sur le cas spécifique du PVC et du verre au Japon en 2000. Toutes les quantités sont données en équivalents de kilotonnes de NaCl.**

\* Cette valeur est calculée après avoir arbitrairement postulé que le verre compte pour 50 % de la quantité de 'déchets sous forme de morceaux de verre et de céramiques' déclarée par le Ministère de l'Environnement japonais.

Partant de ce constat, des expériences de neutralisation de HCl libéré lors de la décomposition thermique du PVC ont été effectuées en utilisant des billes de verre comme agent neutralisant (neutralisation par le sodium contenu dans le verre) par un groupe rattaché à ce projet au sein de l'Université d'Agriculture et Technologie de Tokyo [64, 65]. Lorsque les paramètres expérimentaux sont soigneusement sélectionnés, il est possible d'atteindre un taux de neutralisation de 100 %. Cependant, ce procédé nécessite encore quelques améliorations et diverses investigations sont en cours.

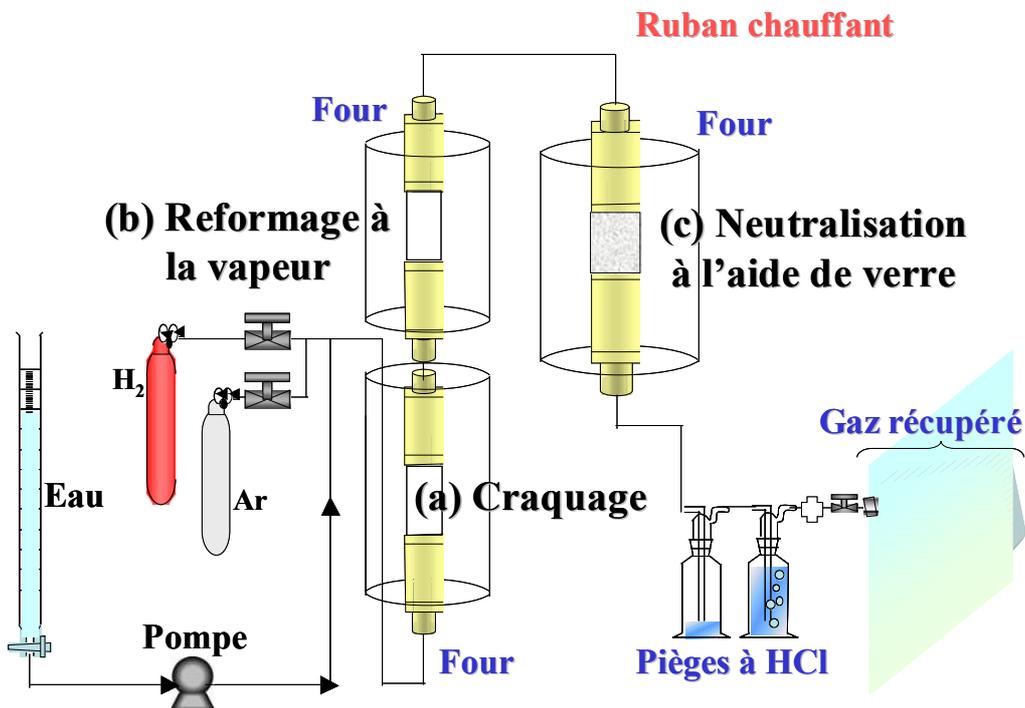
## **I.2.2. Nouvelles méthodes de retraitement du PVC pour la production d'hydrogène actuellement en développement**

### **I.2.2. a) Procédé de gazéification**

La tendance actuelle concernant les méthodes de recyclage pour le PVC est à l'arrêt du développement des procédés basés sur la fusion suivie de moulage ou d'extrusion ainsi qu'à l'abandon progressif des procédés de liquéfaction au profit de procédés de gazéification. En effet, l'inconvénient majeur des premiers est une dégradation non négligeable de la qualité du produit final accompagnée, qui plus est, d'un prix de revient plus élevé que celui de PVC fraîchement synthétisé, et pour les seconds il est très difficile d'obtenir des fractions liquides contenant une teneur en chlore (chimiquement lié) inférieure à celle imposée par les normes en vigueur. Ainsi, dans ce contexte nous avons décidé de développer un nouveau procédé de gazéification du PVC en lui apportant quelques originalités afin de garantir son efficacité et sa rentabilité. Le dispositif expérimental est représenté schématiquement sur la Figure I-I.2. Nos différents travaux nous ont orientés sur la voie de l'élaboration d'un procédé en trois étapes : une étape de craquage catalytique, une étape de réformage catalytique à la vapeur pour gazéifier les goudrons obtenus lors de la première étape, et enfin une étape de neutralisation de l'HCl formé basée sur la nouvelle technologie exposée plus haut (§ I.2.1). Cette dernière technologie constitue l'une des originalités dudit nouveau procédé.

Avant d'étudier le système complet (en trois étapes), des expériences préliminaires ont été effectuées avec des dispositifs expérimentaux simplifiés. Tout d'abord, nous avons élaboré un catalyseur de craquage afin d'obtenir la meilleure conversion possible en goudrons en sortie du réacteur (a) sur la Figure I-I.2 tout en étant en mesure de récupérer la totalité du chlore sous forme d'HCl. Après avoir déterminé les conditions expérimentales optimales pour ce réacteur (a), nous avons effectué des expériences avec le réacteur (a) et le réacteur (b) combinés en ligne. Moyennant un choix judicieux pour le catalyseur de réformage, nous avons

pu récupérer des quantités d'hydrogène très importantes même à une température de fonctionnement (du catalyseur de réformage) aussi basse que 700 °C. En effet, la plupart des procédés actuels exigent de travailler vers 1000 °C afin d'obtenir des conversions raisonnables [66], et encore, cela n'est possible qu'en diluant fortement le PVC dans un combustible issu de déchets et en piégeant l'HCl dès sa formation afin de limiter les effets retardateurs sur les réactions de combustion dûs à la présence de composés chlorés [67]. Par ailleurs, dans notre étude, le catalyseur de réformage n'est pratiquement pas empoisonné par l'HCl formé, ce qui constitue un excellent résultat.



**Figure I-I.2. Appareillage expérimental utilisé pour l'élaboration d'un procédé de gazéification du PVC. (a) Réacteur de craquage ; (b) Réacteur de réformage à la vapeur ; (c) Réacteur de neutralisation d'HCl.**

En fait, le problème principal de ce type de procédé réside dans le contrôle de l'empoisonnement du catalyseur par accumulation de cokes et sur le traitement des cendres volantes formées durant la réaction. La seconde principale originalité de ce procédé réside dans le moyen que nous mettons en œuvre pour résoudre ce problème, un brevet étant actuellement en préparation.

Nous avons aussi pour but d'élucider le mécanisme de décomposition catalytique / réformage en phase vapeur du PVC en utilisant du PVC marqué au tritium. Pour ce faire, nous développons préalablement un mode opératoire visant à échanger catalytiquement l'hydrogène

dans le PVC par du tritium. Pour le moment, les meilleurs résultats ont été obtenus avec un catalyseur  $KRu/Al_2O_3$  qui a permis un taux d'échange voisin de 10 %. Ce n'est cependant pas encore suffisant en termes de détectabilité et nous recherchons actuellement des formulations catalytiques plus performantes.

### **I.2.2. b) Procédé de décomposition dans de l'eau supercritique**

En parallèle au procédé décrit ci-dessus, nous développons aussi depuis peu un autre procédé de gazéification du PVC utilisant de l'eau dans des conditions super-critiques. Des expériences préliminaires ont démontré sa faisabilité et un brevet est en cours de dépôt.

## **II. Stockage d'hydrogène dans des oxydes de métaux**

Les technologies connues de stockage de l'hydrogène font intervenir l'hydrogène liquide, les cylindres d'hydrogène comprimé, la déshydrogénation de composés, l'adsorption chimique dans des alliages métalliques, le stockage dans des hydrures chimiques, et la rétention dans les nanotubes/nanofibres de carbone. Les composés solides permettant l'adsorption d'hydrogène permettent le stockage le plus compact et présentent donc le plus grand potentiel. Parmi eux, il apparaît que les composés à base d'oxydes mixtes sont d'excellents candidats, et des résultats obtenus au LCL sur des solides à base de CeNi suggèrent que ces derniers possèdent d'excellentes capacités pour le stockage de l'hydrogène. Actuellement ces solides sont caractérisés à l'aide de diverses techniques physico-chimiques intercomplémentaires. Des études qualitatives et quantitatives sur les espèces hydrogène stockées dans les solides sont en cours/prévues, par dosage chimique, par marquage isotopique (dosage au tritium [-] dans un dispositif expérimental similaire à celui représenté p.43) et par des techniques de spectroscopie de diffusion de neutrons (INS,...). Ceci permet d'étudier la capacité de stockage par différentes techniques de caractérisation et de déterminer la nature des espèces hydrogène stockées. La compréhension du mécanisme de stockage et de déstockage des espèces hydrogène dans le solide permettra d'optimiser les formulations de ces matériaux prometteurs.

## *Conclusion et perspectives*

## Conclusion et perspectives

L'utilisation du traceur  $^{35}\text{S}$  lors de l'étude de catalyseurs à base de sulfures a permis une meilleure compréhension du mode de fonctionnement des catalyseurs d'HDS en milieu réactionnel. Ces catalyseurs, notamment à base de  $\text{MoS}_2$ , utilisés depuis de très nombreuses années et sans cesse améliorés, sont encore très mal connus, en particulier en ce qui concerne le comportement dynamique des phases actives. Dans notre travail, nous avons mis à profit la méthode de traceur radioactif au  $^{35}\text{S}$  non seulement pour caractériser le comportement dynamique du soufre sur des séries de catalyseurs, mais aussi pour aborder de façon très précise le mécanisme de création des lacunes en soufre sur la phase  $\text{MoS}_2$  supportée sur alumine. Cette approche a été menée en parallèle avec des calculs de modélisations moléculaires effectués par l'équipe du Pr. J.-F. Paul du Laboratoire de Catalyse de Lille. Nous appliquons maintenant cette méthodologie basée sur l'intercomplémentarité modélisation / 'traçage au  $^{35}\text{S}$ ' à la détermination du mécanisme de création de lacunes sur la phase  $\text{MoS}_2$  promue par le cobalt ou le nickel. De même, l'utilisation du radiotraceur  $^{35}\text{S}$  a permis de caractériser le comportement du soufre sur la phase  $\text{MoS}_2$  supportée sur  $\text{TiO}_2$ , et un comportement atypique a été révélé. Les études par modélisation moléculaire en cours permettront d'élucider de manière précise l'effet du  $\text{TiO}_2$  sur la mobilité du soufre. Par ailleurs, la méthode de traçage au  $^{35}\text{S}$  est un outil qui, bien que très puissant, est rarement utilisé (seuls deux laboratoires dans le monde les utilisent). Nous envisageons une collaboration avec le Pr. V. Kogan (Institut N.D. Zelinsky de Chimie Organique, Moscou), qui est l'un des rares à avoir développé une technologie au  $^{35}\text{S}$  similaire ; un transfert technologique en France serait extrêmement profitable à la communauté scientifique.

\*\*\*

Diverses voies ont été explorées afin d'améliorer les catalyseurs d'hydrotraitement. Les principales avancées, conclusions et perspectives sont résumées ci-dessous :

- Nous avons montré que les catalyseurs issus de préparations sol-gel peuvent être améliorés grâce à un contrôle précis des paramètres de synthèse : nous avons ainsi pu augmenter substantiellement les performances en HDS de catalyseurs CoMo supportés sur une alumine sol-gel modifiée ou non à l'aide de bore. Il semble donc qu'il reste encore une certaine marge de développement pour encore améliorer les systèmes catalytiques obtenus à l'aide de la méthode sol-gel. Il y a encore matière à affiner, par exemple, les méthodes de synthèse pour l'élaboration d'oxydes mixtes afin d'obtenir des solides plus adaptés du point

de vue des structures et textures recherchées. En effet, il est maintenant essentiel de s'employer à parachever un contrôle raisonné des méthodes de préparation, ce qui sera le moyen le plus rationnel pour l'obtention de gains substantiels d'activité, la méthode d'essai/erreur ne pouvant plus être utilisée profitablement car les systèmes catalytiques performants ont déjà été largement identifiés. Il est donc nécessaire d'établir les bases d'une élaboration rationnelle des structures des catalyseurs à l'échelle moléculaire. Nous envisageons notamment de développer des catalyseurs d'hydrotraitement nano-structurés grâce à une collaboration que nous mettons en place avec le laboratoire du Pr. K. Tao de l'Université de Nankai (Chine) au travers du Pr. Danhong Wang.

- L'utilisation des métaux nobles comme nouvelles phases actives a aussi donné des résultats probants. Notamment, les catalyseurs à base de rhodium ont montré une activité intrinsèque en HDS exceptionnellement élevée. Il semble qu'en élaborant un support adéquat, l'activité de ces derniers pourrait s'approcher de celle des catalyseurs conventionnels.

\*\*\*

Les méthodes douces de désulfuration et de déazotation ont donné les résultats escomptés avec de très bonnes performances. Nous continuons maintenant de développer plus spécialement les applications utilisant des bactéries capables de métaboliser les composés indésirables : La manipulation génétique de *Novosphingobium* sp. NIY3 pourrait non seulement permettre d'augmenter davantage sa capacité à métaboliser les composés azotés mais aussi lui conférer des propriétés désulfurantes pour lui donner un double rôle de désulfuration / déazotation.

\*\*\*

Le développement d'un procédé de production d'hydrogène par gazéification catalytique de déchets de PVC est en cours, et nous recherchons de nouvelles formulations catalytiques. Nous prévoyons d'utiliser par la suite un réacteur à lit fluidisé (projet commun avec le laboratoire du Pr. M. Horio de l'Université d'Agriculture et de Technologie de Tokyo). Au niveau du Laboratoire de Catalyse de Lille, une collaboration avec l'équipe 'Génie des procédés catalytiques' devrait s'instaurer. Par ailleurs, nous caractérisons le mode de stockage/déstockage de nouveaux réservoirs d'hydrogène à base d'oxydes mixtes. Les résultats orienteront les stratégies pour les développements futurs.

*Annexe I : Généralités sur les  
catalyseurs  
d'hydrodésulfuration*

# Annexe I : Généralités sur les catalyseurs d'hydrodésulfuration

## I. Les catalyseurs CoMo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### I.1. Rappels bibliographiques

Les catalyseurs d'hydrotraitement sont classiquement constitués d'une phase active composée de nanocristallites de MoS<sub>2</sub> promues par des éléments comme le nickel ou le cobalt. Cette phase sulfurée est supportée sur une alumine de transition ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dans la plupart des cas. Ces catalyseurs sont schématiquement synthétisés en deux étapes distinctes. La première porte sur l'élaboration du précurseur oxyde. Après calcination, celui-ci est sulfuré pour obtenir la phase active. Cette procédure est souvent menée dans le réacteur utilisé pour les tests catalytiques sans remise à l'air des échantillons.

Cette partie décrit les précurseurs oxydes, le catalyseur sous forme sulfure et enfin les méthodes de synthèse des précurseurs oxydes.

#### I.1.1. Description des précurseurs oxydes calcinés

##### I.1.1. a) Le précurseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pour les catalyseurs non promus, la nature de la phase oxyde supportée est essentiellement régie par la teneur en molybdène déposé. La spectroscopie Raman permet de distinguer cinq types d'espèces [-] : de 0 à 0,6 atomes de Mo par nm<sup>2</sup> une entité monomérique où le molybdène est en environnement tétraédrique est mise en évidence par ses modes de vibration caractéristiques à 920 cm<sup>-1</sup> et 320 cm<sup>-1</sup>. De 0,6 à 4 atomes de Mo par nm<sup>2</sup> une espèce de type polymolybdate est mise en évidence par ses modes de vibration à 952 cm<sup>-1</sup>, 860 cm<sup>-1</sup>, 560 cm<sup>-1</sup> et 220 cm<sup>-1</sup>. La dispersion de ces espèces peut être également étudiée par spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X en suivant l'évolution du rapport IMo3d / IAl2p [] en fonction de la teneur en molybdène. Une relation linéaire est obtenue, indiquant que la surface est recouverte de façon uniforme jusqu'au point de saturation de la monocouche d'adsorption. Au-delà de cette limite, il y a formation d'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> mal dispersé que la spectroscopie Raman permet d'identifier principalement par deux

raies intenses vers  $996\text{ cm}^{-1}$  et  $920\text{ cm}^{-1}$ . La formation de molybdate cristallin  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  (phase orthorhombique) n'est généralement observée qu'à forte teneur (4 à 5 atomes de Mo par  $\text{nm}^2$ ) et pour des températures de calcination très élevées [5, 68].

### I.1.1. b) Le précurseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Le précurseur Co / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été étudié par différents groupes [-]. L'addition d'un promoteur (P = Ni, Co) dans les systèmes Mo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente les performances du catalyseur pour de nombreuses réactions. Le maximum de promotion est en général compris entre  $P / (P + \text{Mo}) = 0,25$  et  $0,35$  pour des catalyseurs supportés sur alumine.

L'existence d'une interaction entre le molybdène et le promoteur à l'état oxyde a été suggérée depuis de nombreuses années [5, 69]. Plusieurs théories dont le modèle de bicouche [70, 71] et la présence d'une phase type "Mo<sub>4</sub>Co" [72] ont été proposées pour décrire la nature de cette interaction. Cependant, des études de catalyseurs CoMo associant essentiellement la spectroscopie Mössbauer à d'autres techniques (SRD, ISS, RTP, EXAFS, IR) ont permis de proposer une localisation du promoteur et du molybdène à la surface de l'alumine [-,-] aujourd'hui reconnue par la communauté scientifique. Le molybdène est présent sous forme de polymolybdates bidimensionnels adsorbés. Le cobalt se trouve dans plusieurs environnements qui dépendent de la teneur en métal déposé, de la séquence d'imprégnation et de la température de calcination. Nous allons distinguer les différentes possibilités :

- Le *cobalt octaédrique* est l'entité majoritaire présente à la surface du support pour une température de calcination inférieure à  $550\text{ °C}$  [73]. Ce type de cobalt se sulfurerait facilement []. Les atomes de cobalt sont alors situés très près de la surface en forte interaction avec les molybdates et ne sont pas présents sous la forme d'oxydes massiques tels CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou CoMoO<sub>4</sub> [-,]. Cependant, la nature de cette interaction n'est pas définie de façon claire. Topsøe n'exclut pas que cette phase Co-Mo puisse avoir une partie de sa structure identique à celle de CoMoO<sub>4</sub> et propose même, par analogie avec cet oxyde, que le cobalt se trouve sous la forme d'octaèdres CoO<sub>6</sub> associés aux molybdates dispersés à la surface du support []. Cette interprétation est confirmée par les travaux de Yokoama *et coll.* [74]. On peut penser que c'est également cette phase que Payen *et coll.* détectent par spectroscopie Raman (raie Raman à  $938\text{ cm}^{-1}$ ) [75]. La présence de microcristallites de CoMoO<sub>4</sub> a également été postulée [74].

- Le *cobalt tétraédrique* donne une couleur au catalyseur en principe bleue (sauf si Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est présent), ce qui est caractéristique d'une fraction plus ou moins importante de cobalt présent dans ce type de sites. De même que pour les précurseurs Co / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c'est l'entité majoritaire pour des températures de calcination élevées [73]. Des divergences existent dans

la littérature quant à la sulfurabilité de cette entité. D'après Topsøe *et coll.*, elle se situe sous la surface de l'alumine et n'est pas sulfurable. Toutefois, Van Veen *et coll.* ont proposé récemment à partir de résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer qu'il était possible de sulfurer ce cobalt [1]. La répartition du cobalt dans les sites octaédriques et tétraédriques obtenue lors d'une imprégnation simultanée est la même que celle obtenue lors d'une double imprégnation, avec l'introduction du molybdène dans une première étape [2].

- Par diffraction de rayons X et spectroscopie Mössbauer, Van Veen *et coll.* démontrent que  $CoMoO_4$  apparaît aux fortes teneurs en Mo (14 %pds de  $MoO_3$ ) [3]. La formation de cet oxyde peut être due à une coprécipitation lors de l'imprégnation ou à une réaction des ions cobalt avec l'oxyde  $MoO_3$  libre. On peut distinguer deux sortes de  $CoMoO_4$  [75]. Le premier, appelé [a] $CoMoO_4$ , est métastable à température ambiante. Ce composé est caractérisé en spectroscopie Raman par des raies à  $820\text{ cm}^{-1}$ ,  $870\text{ cm}^{-1}$ , et un doublet à  $938\text{ cm}^{-1}$  et  $942\text{ cm}^{-1}$ . Le second, appelé [b] $CoMoO_4$ , est beaucoup plus stable à basse température et ses atomes de molybdène sont en environnement octaédrique d'oxygène. Ce composé donne des pics à  $700\text{ cm}^{-1}$ ,  $880\text{ cm}^{-1}$  et  $938\text{ cm}^{-1}$  en SRL. On distingue ainsi aisément ces deux phases par SRL par la présence du pic principal sous la forme d'un doublet pour la phase [a] $CoMoO_4$  vers  $940\text{ cm}^{-1}$  alors que la phase [b] $CoMoO_4$  ne présente qu'un seul pic dans cette zone (pic principal) [76].

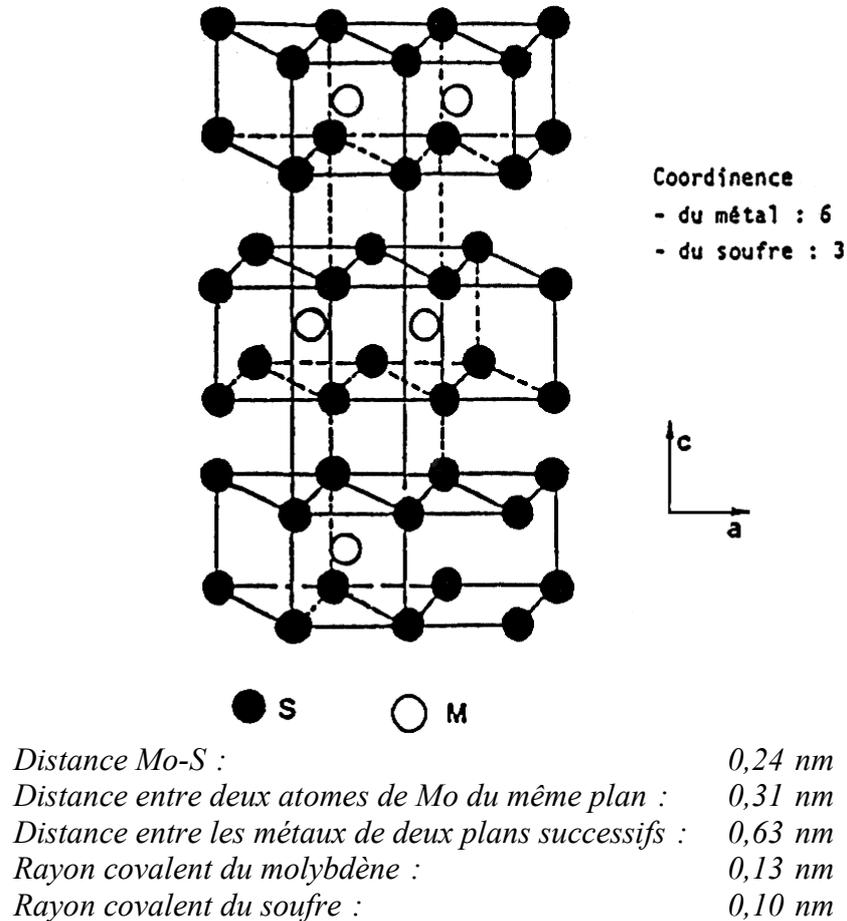
-  $Co_3O_4$  apparaît en général aux très fortes teneurs en Co [4] sur des catalyseurs préparés en une seule étape (Mo et Co simultanément). Pour les solides préparés par préimprégnation du cobalt, la présence de l'oxyde  $Co_3O_4$  est liée à la teneur en Co déposé. Sur des catalyseurs de ce type (Co avant Mo), la formation de  $Co_3O_4$  a lieu à des teneurs en cobalt pour un rapport atomique Co / Mo plus faible que sur les mêmes solides préparés dans l'ordre inverse (Mo avant Co) [69, 77].

### I.1.2. Description de la phase active sulfurée

La procédure de sulfuration la plus classique consiste à maintenir le catalyseur sous un flux d'un mélange gazeux  $H_2/H_2S$  (90/10) à une température donnée (350 à 400 °C) pendant trois ou quatre heures. Dans l'industrie, le catalyseur est soit directement sulfuré par la charge pétrolière soufrée à laquelle peut être ajouté un agent sulfurant en très petite quantité (souvent le DMDS), soit sulfuré *in situ* à partir d'un état dit de "présulfuration" (procédé Eurocat).

Le processus de sulfuration est complexe et dépend de la température, de l'état d'hydratation de la phase oxomolybdate supportée et de la composition du mélange sulfurant. Toutefois, quels que soient les intermédiaires réactionnels identifiés, après sulfuration, on

observe toujours la formation de nanocristaux de disulfure de molybdène bien dispersés à la surface du support [78]. Ce composé, de structure hexagonale compacte, est lamellaire [79] (Figure I-I.1).



**Figure I-I.1. Structure du disulfure de molybdène [80]**

On distingue les plans de base des plans de bord qui interrompent la structure bidimensionnelle. Les plans basaux sont inertes chimiquement car les atomes de soufre les constituant sont fortement liés. Il est maintenant acquis que les sites actifs sont localisés sur les plans de bord. Ces sites sont supposés être des lacunes anioniques en soufre créées par traitement thermique sous hydrogène [81].

La morphologie des pavés de MoS<sub>2</sub> est donc un facteur important. Ceux-ci peuvent être visualisés par microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR). On observe les cristallites de disulfure en position de diffraction directement (traits noirs) et il est possible de déterminer leur longueur (taille d'un feuillet élémentaire) et le nombre de feuillets empilés par entité [80].

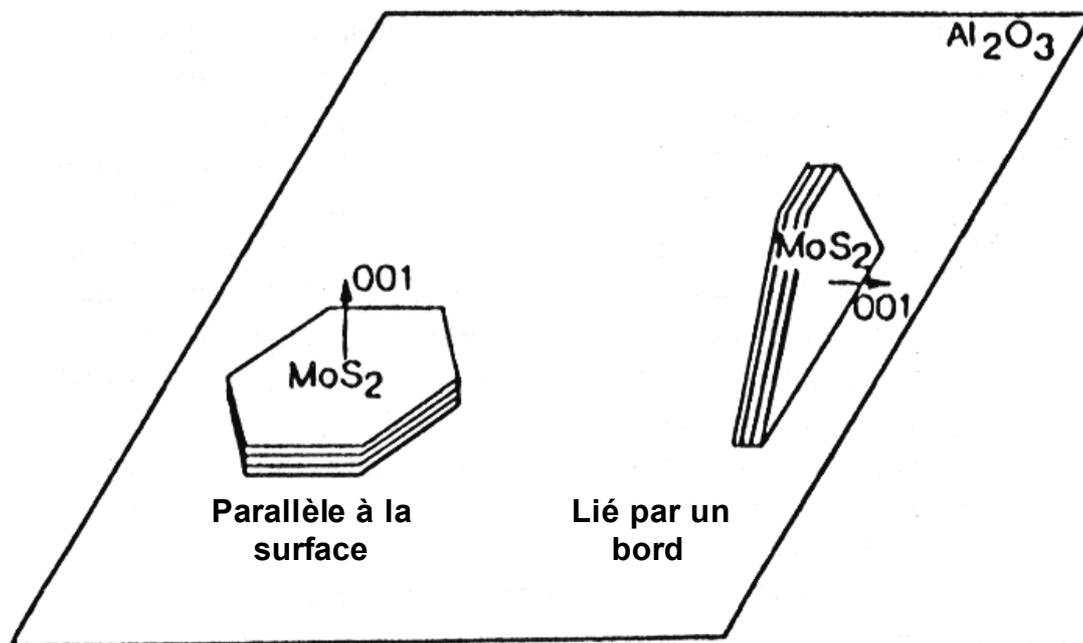


Figure I-I.2. Différentes orientations possibles des cristallites de MoS<sub>2</sub> sur la surface de l'alumine [1].

En général, l'empilement moyen observé pour les catalyseurs d'hydrotraitement n'excède pas deux feuillets élémentaires tandis que leur longueur moyenne est de l'ordre de 30 Å. Cependant, il existe un débat quant à la signification des informations structurales obtenues par cette méthode analytique. Eijsbouts *et coll.* [82] ont contesté la validité des corrélations faites à partir d'observations METHR et considèrent que l'activité est due à un molybdène très dispersé, très accessible mais non visible par cette technique. De plus, l'utilisation de cette méthode analytique pour la détermination de la longueur des feuillets fait l'objet de controverses [83]. De même, la position des feuillets par rapport au support est toujours l'objet de nombreux débats et il est difficile à l'heure actuelle de préciser si tous les feuillets sont parallèles ou liés par un bord à la surface des cristallites d'alumine (Figure I-I.2) [84]. La nature même de l'interaction avec le support n'est pas clairement établie. Cependant, certains auteurs ont montré l'existence de ponts Mo-O-Al dans les catalyseurs sulfurés [85, 86].

Deux modèles géométriques mettent en valeur l'importance de la morphologie des nanocristallites de MoS<sub>2</sub> :

- Tout d'abord, le modèle géométrique des nanocristaux de disulfure de molybdène, développé au Laboratoire de Catalyse de Lille par Kasztelan *et coll.*, suppose une croissance des cristallites lorsque la teneur en Mo croît [87]. Il montre que le rapport  $Mo_{bord} / Mo_{basal}$  ( $Mo_e / Mo_b$ ) diminue légèrement lorsque le nombre d'atomes de Mo par cristallite est supérieur à 40 (Figure I-I.3). La dimension moyenne des feuillets est donc une donnée très

importante car elle détermine le nombre d'atomes de molybdène de bords et, par conséquent, l'optimum de sites actifs potentiels.

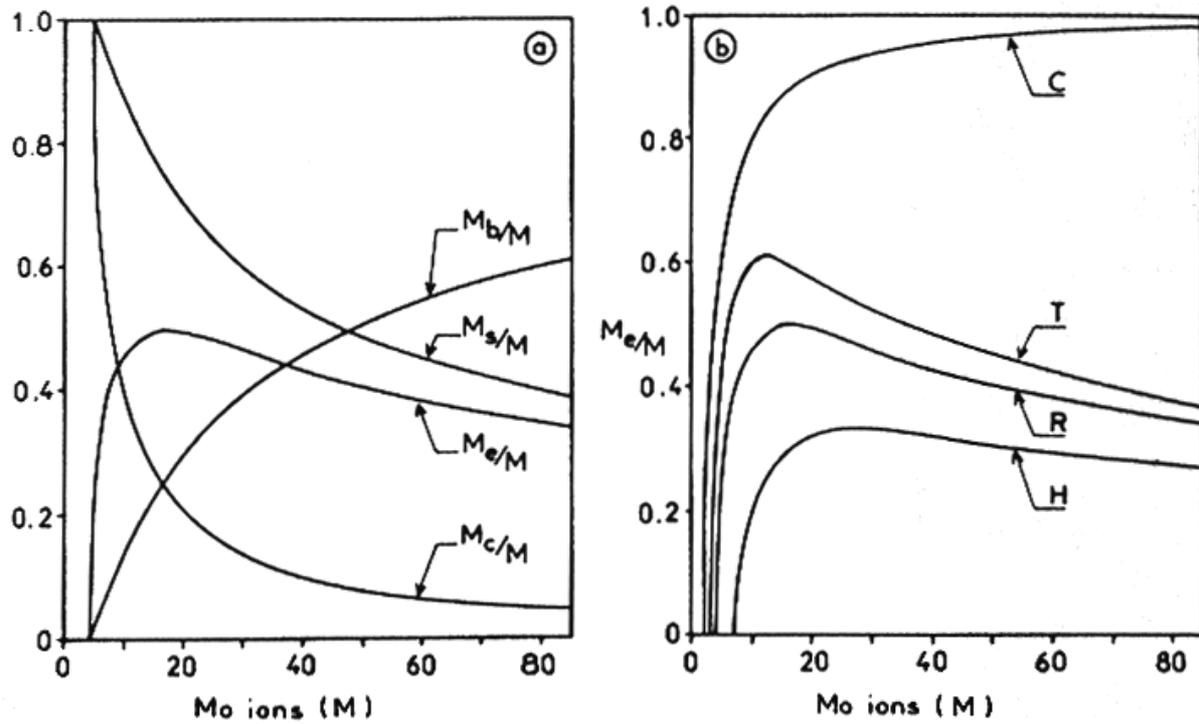


Figure I-I.3. Rapport  $Mo_{bord} / Mo_{total}$  en fonction du nombre total de Mo dans un feuillet de  $MoS_2$  [87].

- Le modèle de Daage *et coll.*, établi à partir de données sur  $MoS_2$  massique, montre l'importance de l'empilement des feuillets sur la sélectivité en particulier dans les réactions d'HDS et d'HYD du dibenzothiophène (Figure I-I.4) [88].

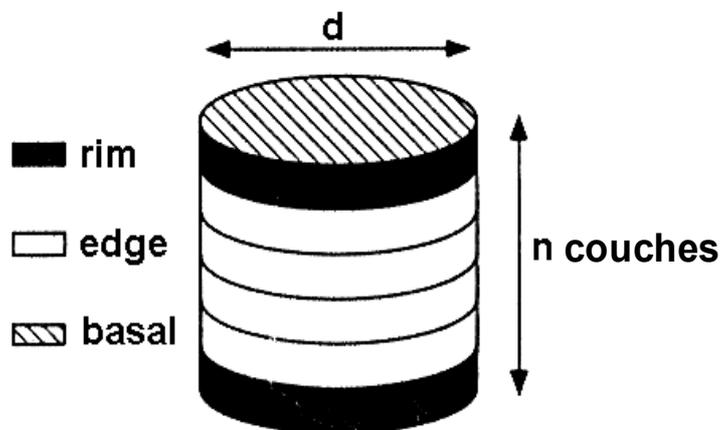


Figure I-I.4. Modèle du "Rim - Edge" (rim = bord extérieur, edge = bord) [88].

On distingue deux types de sites : les sites de bord situés sur tous les feuillets et les sites situés sur les feuillets extérieurs du pavé. La densité relative des sites extérieurs diminue lorsque l'empilement augmente. Seuls ces sites extérieurs participent à l'hydrogénation tandis que les deux types de sites participent à l'HDS. On peut donc moduler la sélectivité HDS / HYD en faisant varier l'empilement des feuillets de MoS<sub>2</sub>.

Enfin, il est important de préciser que l'oxyde tridimensionnel MoO<sub>3</sub> est difficilement sulfurable. Il conduit lors de cette étape d'activation à la formation de gros nodules dont le cœur est mal sulfuré et dont la structure, mal définie, est bien visible en microscopie électronique [89]. Sa présence dans les catalyseurs est donc un facteur négatif au niveau des performances catalytiques puisqu'une partie du molybdène est mobilisée dans une phase très faiblement active.

### **I.1.2. a) Le catalyseur promu**

Un grand nombre de travaux a eu pour objet d'expliquer la forte activité catalytique des systèmes promus. Plusieurs modèles sur la localisation des ions cobalt (ou nickel) ont été discutés, dont les modèles de la monocouche [90] ou de pseudointercalation du promoteur [91]. Cependant, ne sont présentés ici que les deux modèles les plus récents qui semblent faire l'unanimité dans la communauté scientifique :

#### **— i) Modèle de synergie de contact et de contrôle à distance**

Il a été établi par Delmon *et coll.* à partir de systèmes préparés par comacération (préparation qui conduit à la formation de cristallites séparées de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> et de MoS<sub>2</sub>) [92]. Le système catalytique est biphasique et l'effet de synergie est dû à un contact plus ou moins intime entre des cristallites de sulfure du groupe VI-A et du groupe VIII. La Figure I-I.5 représente les différents contacts possibles entre les deux phases du système. La promotion aurait lieu par transfert électronique à la jonction Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> – MoS<sub>2</sub>, modifiant ainsi la densité électronique des sites actifs de MoS<sub>2</sub>. De plus, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> dissocierait l'hydrogène qui créerait des sites actifs sur le disulfure de molybdène, soit directement lorsque les deux phases sont en contact, soit par migration des atomes d'hydrogène via le support quand les cristallites ne sont pas en contact. C'est le modèle de contrôle à distance ("remote control") par épandage ("spillover") d'hydrogène.

L'explication d'une synergie dans les systèmes biphasiques par les modèles de contact ou de contrôle à distance a cependant été contestée à partir de l'apparition d'un nouveau modèle, celui de la phase "CoMoS" développé par Wivel *et coll.* [93].

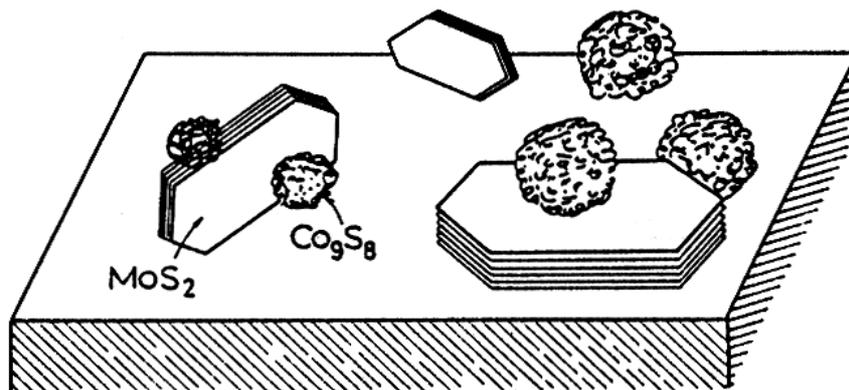


Figure I-I.5. Différentes localisations du promoteur dans le modèle de synergie de contact [92(c)].

ii) Modèle de Topsøe (phase CoMoS)

Ce modèle repose sur une localisation particulière du cobalt présentée par Clausen *et coll.* à partir d'études par spectroscopie Mössbauer du système Co(Ni)Mo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré. Ce modèle a été conforté par un grand nombre de travaux (Mössbauer, adsorption de molécules sondes, EXAFS, ...) 8593[,,85,93-].

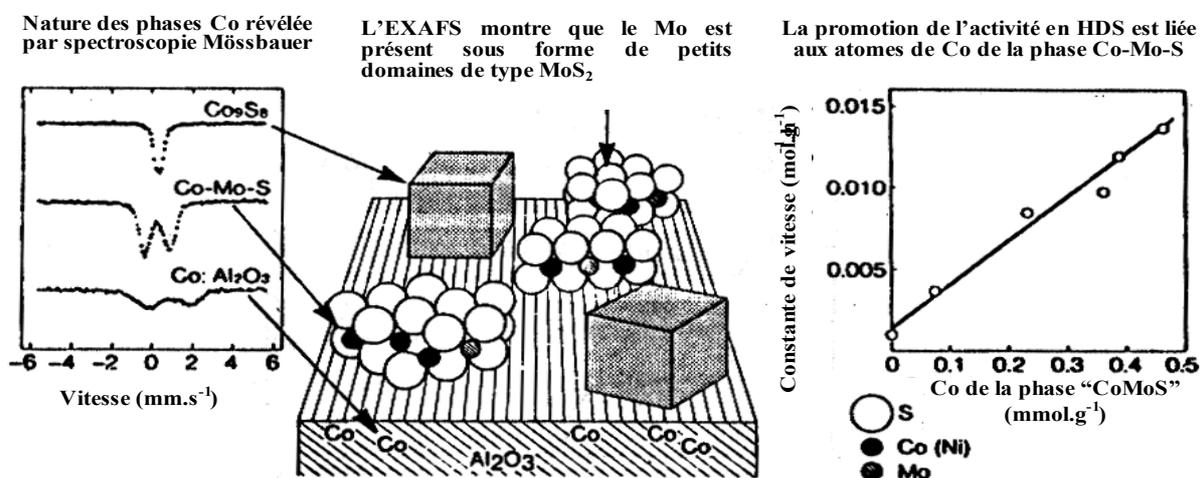


Figure I-I.6. Différentes localisations du promoteur dans les catalyseurs Co - Mo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1].

Le cobalt est impliqué dans la formation d'une espèce particulière où il serait intimement lié aux nanocristaux de disulfure de molybdène et serait responsable de l'effet de promotion (Figure I-I.6). Cette phase, parfaitement caractérisée par spectroscopie Mössbauer, dans laquelle les atomes de cobalt (ou nickel) sont localisés sur les bords des cristallites de MoS<sub>2</sub> dans le même plan que les atomes de molybdène est appelée phase "CoMoS" ou "NiMoS".

Des espèces analogues ont été observées pour les systèmes Fe-Mo [94]. La localisation précise du promoteur dans cette phase particulière a fait l'objet de nombreux travaux afin de déterminer la nature exacte du site actif et le mécanisme réactionnel mis en jeu.

Il est en effet possible d'envisager plusieurs hypothèses :

(a) Le promoteur agit sur les sites actifs dont les performances se voient exaltées. Certaines observations expérimentales d'un transfert électronique entre Co(Ni) et Mo seraient en faveur d'une telle interaction [95, 96].

(b) Le promoteur est lui-même site actif.

(c) Il existerait des sites mixtes lacunaires en soufre associant le Mo et le Co.

A l'heure actuelle, il est encore difficile de se prononcer et l'explication la plus plausible est proposée à partir de résultats obtenus par EXAFS [-]. Le calcul des distances interatomiques Co-S, Co-Co et Co-Mo a permis de localiser le promoteur dans une structure de type millérite (pyramide à base carrée) comme le montre la Figure I-I.7. Il est alors entouré de 5 ou 6 atomes de soufre. Dans ce cas, le disulfure de molybdène permet de stabiliser le promoteur dans cette structure. Bouwens *et coll.* [ ] et Louwers et Prins [ ] postulent que les sulfures extérieurs à la base carrée pourraient être enlevés à température élevée ou sous flux d'hydrogène. Par conséquent, des sites actifs seraient créés pour la catalyse.

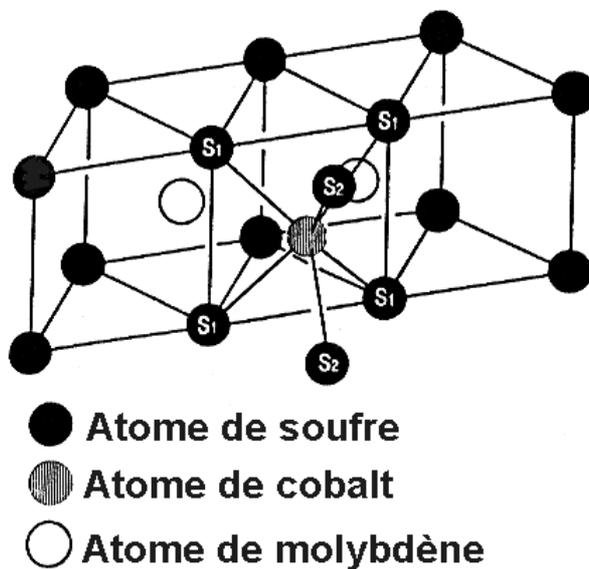


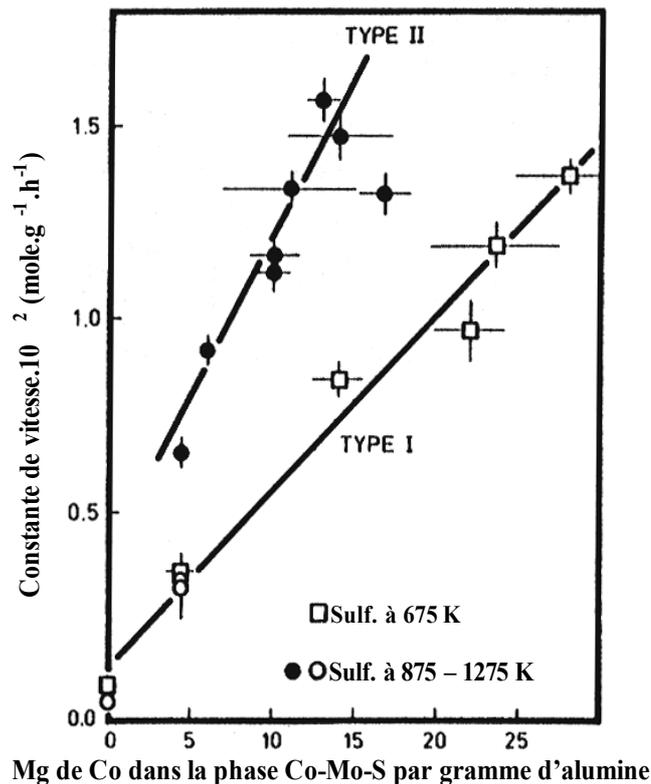
Figure I-I.7. Localisation précise du promoteur sur le bord d'un feuillet de MoS<sub>2</sub> déterminée par EXAFS [ ].

Plus récemment, des analogies avec les systèmes CoMo / carbone, où la phase CoMoS existe [97] tout en étant en interaction moindre avec le support [ ], ont permis de postuler

l'existence de deux phases CoMoS, indiscernables par spectroscopie Mössbauer mais ayant des activités catalytiques différentes [85.] :

- L'une, appelée CoMoS I, prédomine pour de faibles températures de sulfuration et est la moins active des deux phases (Figure I-I.8). La présence de ponts Al-O-Mo (Al-S-Mo) aurait pour effet de rendre les transferts électroniques moins faciles [].

- L'autre, appelée CoMoS II, prédomine aux hautes températures de sulfuration. Les interactions avec le support seraient quasiment inexistantes (probablement de type Van der Waals). Cette phase totalement sulfurée serait la plus active (Figure I-I.8).



**Figure I-I.8. Activité en fonction de la teneur en cobalt dans la phase CoMoS pour des catalyseurs sulfurés à différentes températures [85].**

Bouwens *et coll.* [ ] ont interprété les phénomènes qui conditionnent l'activité de ces deux phases à partir de résultats obtenus par EXAFS et spectroscopies Mössbauer. Les différences d'activité seraient dues à une morphologie différente. La phase CoMoS II serait construite à partir de cristaux de MoS<sub>2</sub> empilés alors que la phase CoMoS I serait présente sous la forme de monofeuillets (Figure I-I.9). Ces morphologies induisent des environnements différents pour le cobalt. D'après ces auteurs, la synthèse de la phase CoMoS I / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est obtenue par imprégnation à sec d'une solution ammoniacale contenant de l'heptamolybdate d'ammonium et du nitrate de cobalt [.,<sup>98</sup>]. La calcination devra être faite à faible température

afin d'éviter la migration d'une partie du cobalt dans le support. Van Veen *et coll.* suggèrent également l'utilisation d'une double imprégnation à sec (2 calcinations) avec le molybdène introduit dans une première étape [98]. La synthèse de la phase CoMoS II / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se fait par imprégnation d'une solution contenant les quantités nécessaires de nitrate de cobalt et d'oxyde de molybdène ainsi que de l'acide nitrilotriacétique (NTA) avec NTA / Mo = 1,2 [1]. Cet acide organique a pour rôle de complexer l'ensemble du cobalt et du molybdène et ainsi de maintenir ces deux éléments proches l'un de l'autre pendant les diverses étapes de préparation. Cette synthèse exclut évidemment l'étape de calcination du processus de préparation. On évite ainsi de dégrader le complexe Co-Mo-NTA. Un mélange de ces deux phases est obtenu lors de la préparation de catalyseurs dopés au phosphore [98].

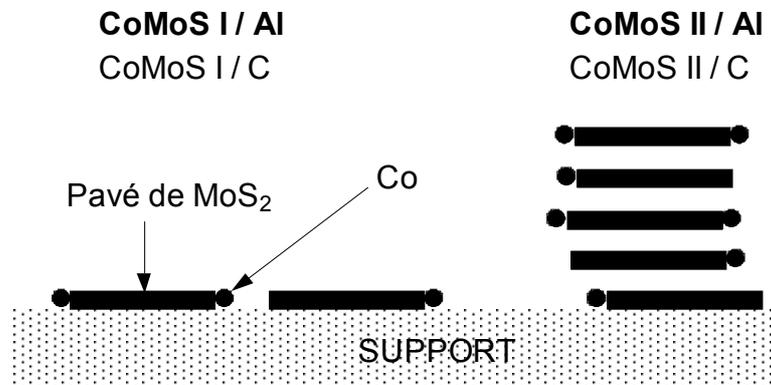


Figure I-I.9. Modèles structuraux des phases CoMoS I et CoMoS II.

Néanmoins, l'existence de cette phase a été contestée par Crajé *et coll.* [99] qui ont observé que des solides Co / C sulfurés et très dispersés avaient la même empreinte Mössbauer et la même activité intrinsèque que les catalyseurs CoMo / C. Toutefois, sur la base d'études infra-rouge montrant de façon claire que l'adsorption de NO sur le molybdène était modifiée par ajout de cobalt [1], ces auteurs ont admis l'existence d'une phase où le cobalt interagit avec les nanocristaux de MoS<sub>2</sub>. Ils ont proposé une interprétation un peu différente sur la morphologie de la phase active sulfurée [1] : les feuillets de MoS<sub>2</sub> agissent en tant que support sur les bords duquel sont localisées des particules de sulfure de cobalt. En faisant varier le rapport Co / Mo, le nombre d'atomes de cobalt contenus dans chaque particule peut varier d'un seul atome (modèle de Topsøe) à un nombre suffisamment important pour créer du Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> quasi-massique (modèle de la synergie de contact).

Après sulfuration des précurseurs oxydes, les atomes de promoteur peuvent également être impliqués dans d'autres espèces (Figure I-I.6) :

- En environnement oxyde sous / sur la surface de l'alumine : il est maintenant admis que le cobalt restant sous forme non sulfurée est situé dans des sites tétraédriques de l'alumine sous forme de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

- Sous la forme d'un sulfure massique peu actif dans la réaction d'hydrodésulfuration ( $\text{Co}_9\text{S}_8$ ) : cette espèce, formée par sulfuration du précurseur  $\text{Co} / \text{Al}_2\text{O}_3$ , existe après sulfuration du système  $\text{CoMo} / \text{Al}_2\text{O}_3$  à de hautes teneurs en éléments.  $\text{Co}_9\text{S}_8$  massique, composé thermodynamiquement stable dans les conditions de réaction et très peu actif [100], est également présent lorsque le rapport  $\text{Co} / (\text{Co} + \text{Mo})$  est supérieur à 0,3. En effet, tous les bords de la phase active sont alors occupés de telle sorte que l'excès de promoteur sera sous forme de sulfure mal dispersé.

Ces résultats montrent que la préparation d'un catalyseur d'hydrodésulfuration actif passe par l'optimisation de la distribution du cobalt dans la phase  $\text{CoMoS}$  plutôt que dans le support ou dans un sulfure massique.

Topsøe *et coll.* ont mis en évidence la relation linéaire liant la quantité de cobalt octaédrique dans le précurseur oxyde, la quantité de cobalt présent dans la phase  $\text{CoMoS}$  et l'activité []. Les mêmes conclusions ont été obtenues dans le cas du nickel []. Les atomes de promoteur impliqués dans la formation de la phase  $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$  proviennent de la sulfuration du cobalt (ou du nickel) en sites octaédriques (supposés être en interaction avec le molybdène). Il est également connu que la sulfuration des oxydes libres  $\text{CoMoO}_4$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  conduit au sulfure massique  $\text{Co}_9\text{S}_8$  [].

# *Annexe II : Description des tests catalytiques*

## Annexe II : Description des tests catalytiques

### I. Brève description des molécules modèles

Trois molécules modèles ont été utilisées pour caractériser l'activité des catalyseurs d'HDS. Ce sont le thiophène, le dibenzothiophène (DBT) et le 4,6-diméthylthiophène (4,6-DMDBT) (Figure I-1). Si le thiophène est une molécule relativement simple à désulfurer, la molécule de DBT pose un peu plus de difficultés et la molécule de 4,6-DMDBT est réputée pour être très difficile à désulfurer à cause de la présence de deux groupes méthyles qui entravent l'approche de l'atome de soufre sur les sites actifs d'HDS. La désulfuration de cette dernière molécule représente un challenge pour la désulfuration ultra-profonde car c'est un composé réfractaire que l'on retrouve en grande partie dans les coupes pétrolières après les procédés de désulfuration classiques.

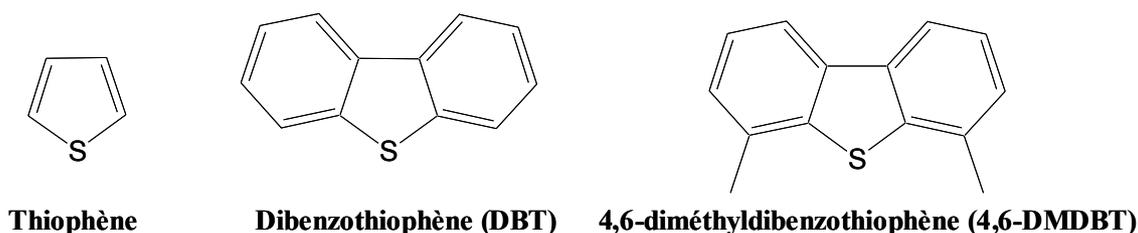
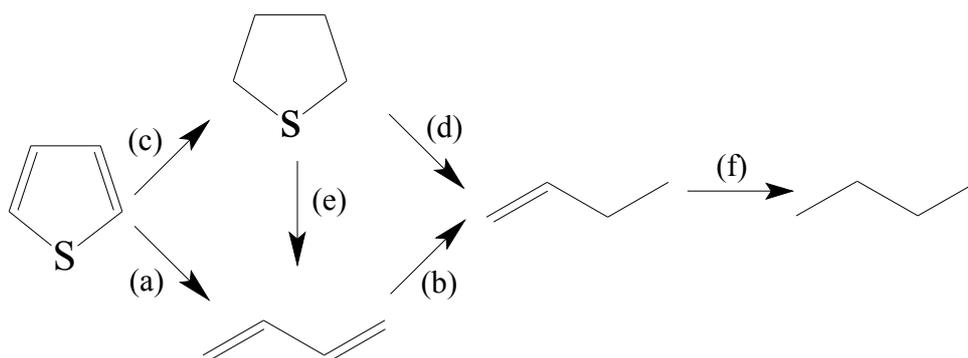


Figure I-I.1. Molécules modèles utilisées pour les tests catalytiques d'HDS (thiophène, DBT et 4,6-DMDBT).

### II. HDS du thiophène

Le thiophène est la molécule la plus simple considérée comme représentative des molécules sulfurées aromatiques présentes dans les charges traitées en hydrodésulfuration. Les mécanismes d'HDS mis en évidence sur cette molécule [101, 102] passent soit par une hydrogénolyse directe de la liaison C-S suivie d'une hydrogénation, soit par une hydrogénation du cycle suivie d'une hydrogénolyse de la liaison C-S (Figure II-1). Cependant, si l'on se réfère à l'étude la plus récente, le butane ne serait pas produit par hydrogénation du but-1-ène mais serait produit en parallèle avec le but-1-ène à partir de la molécule de  $C_4H_9S$  adsorbée [103].



**Figure II-II.1 : Schéma ‘classiquement’ (voir la remarque page précédente) admis de la réaction d’hydrodésulfuration du thiophène. La voie (a) est l’hydrogénolyse directe, la voie (c) correspond à une étape d’hydrogénation suivie par une hydrogénolyse (d) ou (e).**

Les tests catalytiques d’HDS du thiophène ont été effectués sous pression atmosphérique dans un appareillage en verre sans graisse à l’aide d’un réacteur continu chargé avec 0,2 g de catalyseur. Avant chaque réaction, le précurseur oxyde a été activé par sulfuration à 673 K pendant 2 h dans un flux d’H<sub>2</sub>S / H<sub>2</sub> (10 / 90) de 20 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> puis la température a été ramenée à 573 K. Ensuite, après deux distillations successives sous vide, le thiophène a été introduit dans le réacteur sous une pression constante de 6,65 kPa dans un flux d’hydrogène de 20 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. Les produits de réaction ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse à l’aide d’un appareil équipé d’un détecteur à ionisation de flamme et d’une colonne ‘Plot-alumine’ de 50 m. Le facteur de réponse pour le thiophène est de 3,4 tandis que le facteur de réponse des produits de réaction est de 4. Ainsi, la conversion  $\chi$  peut être calculée à l’aide de la formule suivante :

$$\chi = \frac{\sum_{i=1}^4 \frac{a_i}{4}}{\frac{a_t}{3,4} + \sum_{i=1}^4 \frac{a_i}{4}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Dans laquelle  $a_i$  est l’aire du pic du produit  $i$  et  $a_t$  est l’aire du pic du thiophène. L’activité catalytique par unité de masse de catalyseur est ensuite calculée en utilisant l’équation (1) ci-dessus, et la valeur de  $3,05 \times 10^{-7}$  mol.g<sub>Cat</sub><sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> comme flux molaire initial de thiophène.

Le test d’HDS du thiophène décrit ci-dessus est un moyen rapide et simple à mettre en œuvre pour classer l’activité relative de séries de catalyseurs d’HDS. Il est donc très utile pour

évaluer dans un premier temps l'efficacité des catalyseurs préparés avant de les caractériser plus finement à l'aide de tests sous pression avec des molécules plus compliquées à désulfurer comme ceux décrits ci-après.

### III. HDS du DBT et du 4,6-DMDBT

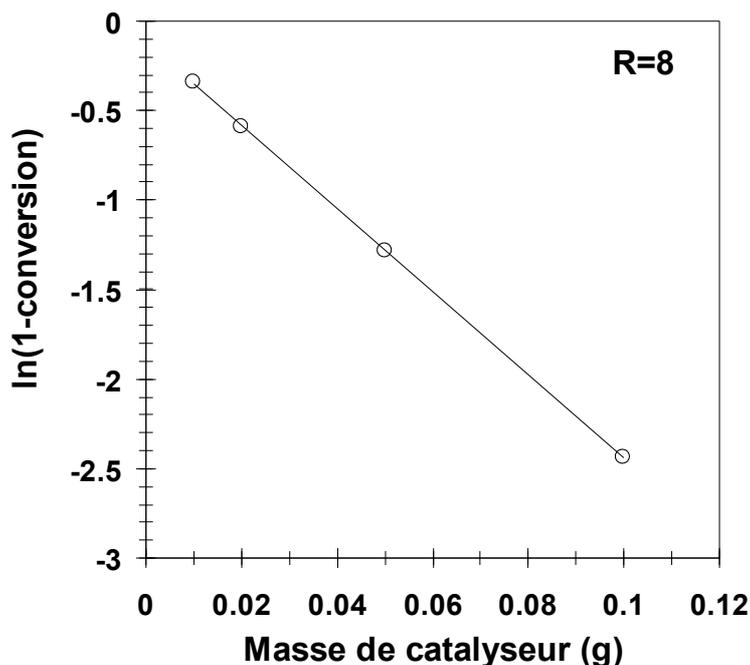
Deux types de tests ont été utilisés : des tests en réacteur fermé effectués au NIMC à Tsukuba et des tests en réacteur continu effectués à l'Université d'Agriculture et de Technologie de Tokyo. Ils sont décrits ci-après.

#### III.1. Tests en réacteur continu

Les tests en HDS du DBT et du 4,6-DMDBT en réacteur continu sont effectués dans le dispositif expérimental de la [Figure I-3 p.46](#) dans les mêmes conditions que celles décrites dans le [§ I.2.1 p.45](#) pour l'HDS du [<sup>35</sup>S]DBT. Pour chaque expérience, la conversion est calculée pour 5 ou 6 températures espacées en général de 20 °C, ce qui permet de déterminer l'énergie d'activation de la réaction. Après chaque montée en température on attend que l'activité se stabilise pendant 1 h et ensuite 4 échantillons liquides sont prélevés à intervalles de 15 min. Ces échantillons sont analysés par chromatographie en phase gazeuse afin de déterminer l'activité en HDS du DBT ou du 4,6-DMDBT du catalyseur ainsi que les sélectivités en divers produits.

#### III.2. Tests en réacteur fermé

Les tests catalytiques en HDS du DBT et du 4,6-DMDBT en réacteur fermé ont été effectués à 603 K pendant 1 h. Avant la réaction, les précurseurs oxydes sont sulfurés dans des conditions telles que celles décrites plus haut. Dans le cas du DBT, une solution à 3 %pds est préparée dans du tétradécane, tandis que dans le cas du 4,6-DMDBT une solution à 0,3 %pds est préparée dans du n-décane. Chaque réacteur avec un volume interne de 50 cm<sup>3</sup> est rempli avec 5 cm<sup>3</sup> de solution de réactant avant d'être pressurisé à 4 MPa avec de l'hydrogène (charge à froid). La constante de vitesse de réaction pour chaque catalyseur est estimée en considérant une cinétique de premier ordre : on trace  $\ln(1-\text{conversion})$  en fonction de la masse de catalyseur utilisée (0,01, 0,02, 0,05, et 0,1 g).



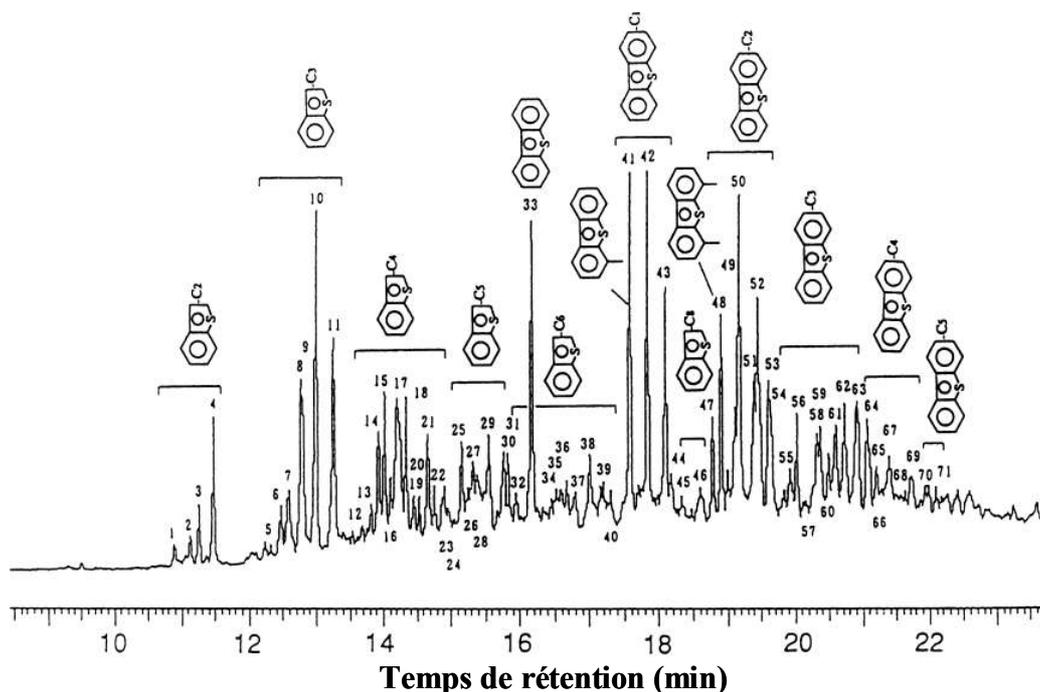
**Figure III-III.1. Exemple de droite obtenue pour le calcul de l'activité en HDS pour un catalyseur CoMo supporté sur une alumina sol-gel préparée avec  $R = 8$  [\*].**

La Figure III-1 est un exemple de droite obtenue. L'activité catalytique par unité de masse de catalyseur est calculée en utilisant la pente de cette droite ainsi que le nombre de moles de DBT ou de 4,6-DMDBT dans la solution de réactant initiale. L'erreur sur l'activité calculée est estimée à  $\pm 5\%$  dans le cas du DBT et  $\pm 7,5\%$  dans le cas du 4,6-DMDBT en se basant sur les fluctuations observées.

## IV. HDS d'un gazole de distillation léger

Nous avons aussi étudié l'activité de catalyseurs d'HDS pour la réaction de désulfuration d'un gazole de distillation léger. Les expériences ont été effectuées dans un réacteur continu à lit fixe. Tout d'abord, 2,54 g (4 ml) de catalyseur fraîchement préparé sont dilués dans 8 ml de sable de quartz avant d'être introduits dans le réacteur. Ensuite, le catalyseur est pré-sulfuré *in situ* dans un mélange de 4,95 vol.%  $H_2S/H_2$  ou pré-réduit dans un flux d' $H_2$  à 99,99 %. Les conditions des réactions d'HDS sont: une température de 330-390 °C, une pression totale de 3,0 MPa, une LHSV de  $4 h^{-1}$ , un rapport gaz/gazole de  $125 Nm^3/m^3$ . Les échantillons à analyser sont collectés toutes les 15 min en sortie d'un séparateur gaz-liquide et les produits sont analysés avec un chromatographe travaillant en phase gazeuse et équipé d'un 'flame photometric detector' (FPD). Les composés soufrés dans le gazole de distillation léger ont été identifiés en comparaison d'un spectre GC-AED (chromatographe en phase gazeuse équipé

d'un détecteur à émission atomique) obtenu pour un gazole léger ('Arabian Light') possédant des caractéristiques similaires [104]. La Figure IV-1 illustre la diversité des molécules à désulfurer présentes dans de tels carburants.



**Figure IV-IV.1. Chromatogramme de référence (GC-AED) présentant les composés sulfurés polyaromatiques présents dans un gazole de distillation léger non-traité.**

Avant l'analyse de chaque échantillon prélevé, les composés sulfurés polyaromatiques doivent être séparés en utilisant une méthode basée sur des séparations successives par chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC) [104]. Les échantillons obtenus sont ensuite analysés par GC-AED. L'analyse quantitative pour chaque type de composé (DBT mono-substitué, di-substitué, etc.) est effectuée à l'aide de courbes de calibrage préalablement tracées pour divers composés de référence. La conversion pour chaque type de composé est estimée à partir de la variation de l'aire des pics correspondants. La Figure IV-2 est un exemple présentant l'évolution des chromatogrammes GC-AED obtenus en désulfurant le gazole de distillation léger avec un catalyseur CoMo de référence en fonction de la température expérimentale. On peut remarquer qu'à 350 °C les pics des composés attribués à des BT substitués en C2 à C6 (temps de rétention inférieurs à ~17 min) ont presque complètement disparus et l'intensité du pic attribué au DBT s'est considérablement amenuisée. Cependant, les pics attribués aux molécules de DBT substituées sont encore très clairement observables, ce qui montre leur caractère réfractaire vis-à-vis des procédés classiques d'HDS.

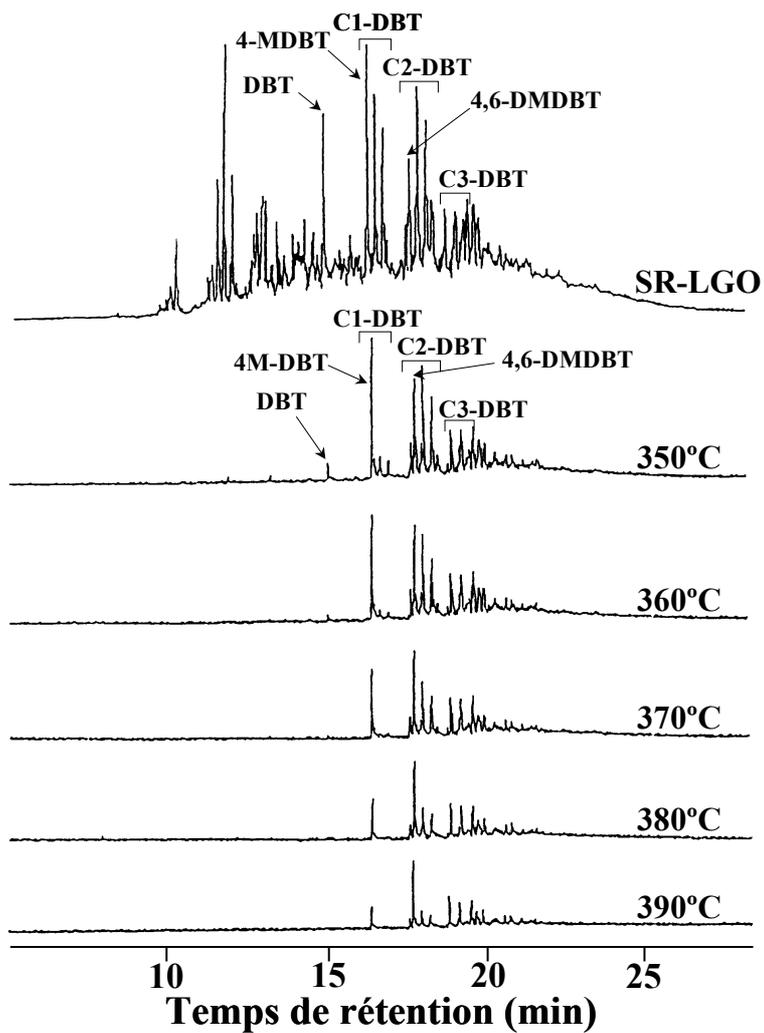


Figure IV-IV.2. Chromatogrammes GC-AED obtenus pour le gazole de distillation léger désulfuré à différentes températures sur un catalyseur CoMo.

# *Références*

# Références

- 1 . World Energy Congress, Houston, USA, 13-18 September 1998.
- 2 . Central Environment Council, Future Policy for Motor Vehicles Exhaust Emissions Reduction (7<sup>th</sup> Report), Japanese Ministry of the Environment, July 29, 2003.
- 3 . M.A. Gómez-García, V. Pitchon, A. Kiennemann, *Environ. Int.* **31(3)** (2005) 445.
- 4 . M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann, *Catal. Today* **59(3-4)** (2000) 335.
- 5 . U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Control of air pollution from new motor vehicles: heavy-duty engine and vehicle standards and highway diesel fuel sulfur control requirements. *Federal Register* **66** (2001) 5101.
- 6 . Directive of the European Parliament and of the Council on the Quality of Petrol and Diesel Fuels and amending Directive 98/70/EC, Brussels, COM (2001) 241 final.
- 7 . M.J. Benedik, P.R. Gibbs, R.R. Riddle, R.C. Willson, *Trends Biotechnol.* **16(9)** (1998) 390.
- 8 . H. Gilman, L. Jacoby, *J. Org. Chem.* **4** (1939) 108.
- 9 . D. Wang, W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *J. Catal.* **203(2)** (2001) 322.
- 10 \*. A. Ishihara, J. Lee, F. Dumeignil, R. Higashi, A. Wang, Eika W. Qian, T. Kabe, *J. Catal.* **217** (2003) 59.
- 11 . W. Qian, A. Ishihara, S. Ogawa, T. Kabe, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 907.
- 12 . S. Cristol, J. F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clémendot, F. Hutschka, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 11220.
- 13 . J.-F. Paul, E. Payen, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 4057.
- 14 . W. Qian, Q. Zang, Y. Okoshi, A. Ishihara, T. Kabe, *J. Soc. Faraday Trans.* **93(9)** (1997) 1821.
- 15 . Q. Zhang, W. Qian, S. Oshima, A. Ishihara, T. Kabe, *Sekiyu Gakkaishi* **40(5)** (1997) 408.
- 16 . W. Qian, A. Ishihara, Y. Okoshi, W. Nakakami, M. Godo, T. Kabe, *J. Soc. Faraday Trans.* **93(24)** (1997) 4395.
- 17 . Y. Liu, D. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy* **24** (1999) 351.
- 18 . K.K. Bando, K. Soga, K. Kunimori, H. Arakawa, *Appl Catal. A: Gen.* **175** (1998) 67.
- 19 . H. Yasuda, Y. Yoshimura, *Catal. Lett.* **46** (1997) 43.
- 20 . M. Shirai, N. Iwasa, K. K. Bando, T. Kubota, *Catal. Today* **87** (2003) 117.
- 21 . T. Kubota, N. Hosomi, K. K. Bando, T. Matsui, Y. Okamoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5(20)** (2003) 4510.
- 22 . J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid St. Chem.* **18** (1988) 259.
- 23 . J. - Y. Chane-Ching, L.C. Klein, *J. Am. Ceram. Soc.* **71(1)** (1988) 86.
- 24 . L. Le bihan, Thèse, Lille (1997).
- 25 . G. Pérot, *Catal. Today* **86** (2003) 111.
- 26 . M. Houalla, N. K. Nag, A. V. Sapre, D. H. Broderick, B. C. Gates, *AIChE J.* **24** (1978) 1015.
- 27 . M. Houalla, D. H. Broderic, A. V. Sapre, N. K. Kag, V. H. J. de Beer, B. C. Gates, H. Kwart, *J.*

- Catal.* **61** (1980) 523.
- 28 . F. Bataille, J.L. Lemberon, G. Pérot, P. Leyrit, T. Cseri, N. Marchal, S. Kasztelan, *Appl. Catal. A: Gen.* **220** (2001) 191.
- 29 . N.V. De Bataafsche, N.V.; Petroleum Maatschappij, te's-Gravenhage, *Dutch Patent* 62287, 1949.
- 30 . De Bataafsche, N.V.; Petroleum Maatschappij, te's-Gravenhage, *Dutch Patent* 65287, 1950.
- 31 . S. Sato, M. Kuroki, T. Sodesawa, F. Nozaki, G.E. Maciel, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **104** (1995) 171.
- 32 . Y. Izumi, T. Shiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **37(12)** (1964) 1797.
- 33 . K. Tanabe, dans *Solid Acids and Bases, their catalytic properties*; Academic Press: New-York-London, 1970, 131.
- 34 . J.P. Amoureux, C. Fernandez, L. Carpentier, E. Cochon, *Phys. Stat. Sol. (a)* **132** (1992) 461.
- 35 . P. J. M. Gielisse, W. R. Foster, *Nature* **195** (1962) 69.
- 36 \*. F. Dumeignil, K. Sato, M. Imamura, N. Matsubayashi, E. Payen, H. Shimada, *submitted for publication to Appl. Catal. A: Gen.* (2005).
- 37 . D. Hamon, M. Vrinat, M. Breyse, B. Durand, J. Jebruni, M. Roubin, P. Magnoux, T. des Courières, *Catal. Today* **10** (1991) 613.
- 38 . B.S. Parekh, S.W. Weller, *J. Catal.* **55** (1978) 58.
- 39 . J.C. Duchet, M.J. Tilliette, D. Cornet, *Catal. Today* **10** (1991) 507.
- 40 . S. Inoue, H. Kudou, A. Muto, T. Ono, Proceedings of 225<sup>th</sup> ACS National Meeting (2003), p.88.
- 41 . S. Inoue, A. Muto, H. Kudou, T. Ono, Proceedings of 226<sup>th</sup> ACS National Meeting (2003) p.496.
- 42 . J. Ramirez, S. Fuentes, G. Diaz, M. Vrinat, M. Breyse, M. Lacroix, *Appl. Catal.* **52** (1989) 211.
- 43 . E. Y. Kaneko, S. H. Pulcinelli, V. Teixeira da Silva, C. V. Santilli, *Appl. Catal. A: Gen.* **235** (2002) 71.
- 44 . D. Wang, W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *Appl. Catal. A:Gen.* **224(1-2)** (2002) 191.
- 45 . W. Qian, Q. Zhang, Y. Okoshi, A. Ishihara, T. Kabe, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93** (1997) 1821.
- 46 . Y. Sakashita, T. Yoneda, *J. Catal.* **185** (1999) 487.
- 47 . Y. Sakashita, Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, *Appl. Catal. A: Gen.* **197** (2000) 247.
- 48 . S. Kaztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, *Appl. Catal.* **13** (1984) 127.
- 49 . J. Ramirez, S. Fuentes, G. Diaz, M. Vrinat, M. Breyse, M. Lacroix, *Appl. Catal.* **52** (1989) 211.
- 50 . D. Wang, X. Li, E.W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *Appl. Catal. A:Gen.* **238(1)** (2003) 109.
- 51 . T. Kabe in H. Aoki et al. (Ed.), *Advanced Materials '93, II / A: Biomaterials, Organic and Intelligent Materials, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* **15A** (1993) 57.

- 52 . M. Wojciechowska, M. Pietrowski, S. Lomnicki, *Chem. Commun.* (1999) 463.
- 53 . R. Navarro, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, P.T. Vasudevan, *Appl. Catal. A* **148**, 23 (1996).
- 54 . S. Harris, R. R. Chianelli, *J. Catal.* **86** (1984) 400.
- 55 . J. P. R. Vissers, C. K. Groot, E.M. Van Oers, V. H. J. de Beer, R. Prins, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **93** (1984) 813.
- 56 . W. Qian, Y. Yoda, Y. Hirai, A. Ishihara, T. Kabe, *Appl. Catal. A: Gen.* **184** (1999) 81.
- 57 . T. Fujikawa, K. Idei, T. Ebihara, H. Mizuguchi, K. Usui, *Appl. Catal. A: Gen.* **192** (2000) 253.
- 58 . T. Fujikawa, K. Tsuji, H. Mizuguchi, H. Godo, K. Idei, K. Usui, *Catal. Lett.* **63** (1999) 27.
- 59 . T. Fujikawa, K. Idei, O. Katsuyoshi, H. Mizuguchi, K. Usui, *Appl. Catal. A: Gen.* **205** (2001) 71.
- 60 \*. A. Ishihara, J. Lee, F. Dumeignil, M. Takashi, E. W. Qian, T. Kabe, *Energy Fuels* **17(5)** (2003) 1338.
- 61 . J.J. Kilbane II, A. Daram, J. Abbasian, K.J. Kayser, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **297** (2002) 242.
- 62 . S. Otsuki, T. Nonaka, W. H. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *Sekiyu Gakkaishi* **44(1)** (2001) 18.
- 63 . [19] D. Wang, E.W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe, *Appl. Catal. A: Gen.* **253** (2003) 91.
- 64 . H.-J. Sung, R. Noda, M. Horio, *J. Chem. Eng. Jpn.* **38(3)** (2005) 220.
- 65 . M. Horio, R. Noda, H.J. Sung, Japanese Patent Application H02-321645 (2002).
- 66 . C. Borgianni, P. De Filippis, F. Pochetti, M. Paolucci, *Fuel* **81** (2002) 1827.
- 67 . C. Von Scala, R. Struis, S. Stucki, Proc. Third Biomass Conference of Americas, Montreal, Quebec, Elsevier, **1** (1997) 415.
- 68 . R. Thomas, F. P. J. M. Kerkhov, J. A. Moulijn, J. Medema, V. H. J. de Beer, *J. Catal.* **61** (1980) 559.
- 69 . M. Lo Jacono, A. Cimino, G. C. A. Schuit, *Gaz. Chim. Ita.* **103** (1973) 1281.
- 70 . F. Delannay, E. N. Haeussler, B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **89(4)** (1980) 255.
- 71 . F. Delannay, E. N. Haeussler, B. Delmon, *J. Catal.* **66** (1980) 469.
- 72 . J. Grimblot, J. - P. Bonnelle, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **9** (1976) 449.
- 73 . C. V. Caceres, J. L. G. Fierro, M. N. Blanco, H. J. Thomas, *Appl. Catal.* **10** (1984) 333.
- 74 . Y. Yokoama, K. Teranishi, A. Nishijima, N. Matsubayashi, H. Shimada, M. Nomura, *Proc. 7<sup>th</sup> Int. Conf. X-Ray Absorption Fine Structure*, Kobe, 1992 – *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32, Suppl. 32(2)** (1993) 466.
- 75 . E. Payen, These d'Etat, Lille n°603 (1983).
- 76 . E. Payen, M. C. Dhamelincourt, P. Dhamelincourt, J. Grimblot, J. - P. Bonnelle, *Applied spectroscopy* **36(1)** (1982) 30.

- 77 . M. Breyse, B. A. Bennett, D. Chadwick, M. Vrinat, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **90** (1981) 1271.
- 78 . T. Hayden, J. A. Dumesic, *J. Catal.* **103** (1987) 366.
- 79 G. A. Tsigdinos, *Aspects of Molybdenum Chemistry, Topics in Current Chemistry*, Springer Verlag Berlin, **75** (1978) 65.
- 80 . C. Mauchaussé, *Thèse*, Lyon (1988).
- 81 . A. Wanbeke, L. Jalowiecki, S. Kasztelan, J. Grimblot, J. - P. Bonnelle, *J. Catal.* **109** (1988) 320.
- 82 . S. Eijsbouts, J. J. L. Heinerman, H. J. W. Elzerman, *Appl. Catal. A : Gen.* **105** (1993) 53.
- 83 . S. Srinivasan, A. K. Datye, C. H. F. Peden, *J. Catal.* **137** (1992) 513.
- 84 . R. Prins, V. H. J. de Beer, G. A. Somorjai, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **31(1-2)** (1989) 1.
- 85 . R. Candia, O. Sorensen, J. Villadsen, N. Y. Topsøe, B. S. Clausen, H. Topose, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **93(8-9)** (1984) 763.
- 86 . G. L. Schrader, C. P. Cheng, *J. Catal.* **80** (1983) 369.
- 87 . S. Kaztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. - P. Bonnelle, *Appl. Catal.*, **13**, 127 (1984) et *C. R. Acad. Sci.* **299(II)** (1984) 289.
- 88 . (a) M. Daage, R. R. Chianelli, A. F. Rupperts, "Proceedings, 10<sup>th</sup> Int. Cong. On Catalysis, Budapest, 1992", L. Guzzi, F. Solymosi, P. Tétényi (Editeurs), 571, Akadémiai Kiado, Budapest (1993).
- (b) M. Daage, R. R. Chianelli, *J. Catal.* **149** (1994) 414.
- 89 . C. Deruy, C. Mauchaussé, E. Payen, *Résultats non publiés*.
- 90 . V. H. J. De Beer, G. C. A. Schuit, "Preparation of catalysts", B. Delmon, P. A. Jacob, G. Poncelet (Editeurs), Elsevier, Amsterdam, 343 (1976).
- 91 . (a) R. J. H. Voorhoeve, J. C. M. Stuiiver, *J. Catal.* **23** (1971) 228.
- (b) R. J. H. Voorhoeve, J. C. M. Stuiiver, *J. Catal.* **23** (1971) 243.
- (c) A. L. Farragher, P. Cossee, "Catalysis", *Proc. 5<sup>th</sup> Int. Cong. Catalysis*, J. W. Hightower (Editeur), North Orleans, Amsterdam, 1301 (1973).
- (d) A. L. Farragher, *Symposium on the Role of Solid State Chemistry in Catalysis*, ACS Meeting, New Orleans, 20-25 mars (1977).
- 92 . (a) P. Grange, B. Delmon, *J. Less-Common Met.* **36** (1974) 353.
- (b) G. Hagenbach, Ph. Courty, B. Delmon, *J. Catal.* **31** (1973) 264.
- (c) B. Delmon, *Preprints, Div. Petrol. Chem. ACS* **22** (1977) 503.
- 93 . C. Wivel, R. Candia, B. S. Clausen, S. Morup, H. Topsøe, *J. Catal.* **68** (1981) 453.
- 94 . W. L. T. H. Ramselaar, M. W. J. Crajé, E. Gerkema, V. H. J. de Beer, A. M. van der Krann, *Appl. Catal.* **54** (1989) 217.
- 95 . S. Harris, *Polyhedron* **5** (1986) 151.
- 96 . L. Blanchard, J. Grimblot, J. - P. Bonnelle, *J. Catal.* **98** (1986) 229.

97. M. Breysse, B. A. Bennet, D. Chadwick, M. Vrinat, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **90** (1981) 1271.
98. J. A. Rob Van Veen, E. Gerkema, A. M. Van Der Kraan, P. A. J. M. Hendricks, H. Beens, *J. Catal.* **133** (1992) 112.
99. (a) M. W. J. Crajé, V. H. J. de Beer, A. M. van der Kraan, *Hyperfine Interactions* **69** (1991) 795.  
(b) M. W. J. Crajé, V. H. J. de Beer, A. M. van der Kraan, *Appl. Catal.* **70** (1991) L7.  
(c) M. W. J. Crajé, S. P. A. Louwers, V. H. J. de Beer, R. Prins, A. M. van der Kraan, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 5445.  
(d) M. W. J. Crajé, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, A. M. van der Kraan, *Appl. Catal. A : Gen.* **100** (1993) 97.  
(e) M. W. J. Crajé, V. H. J. de Beer, A. M. van der Kraan, *Hyperfine Interactions* **69** (1991) 799.
100. T. A. Pecoraro, R. R. Chianelli, *J. Catal.* **67** (1981) 430.
101. P. Kieran, C. Kemball, *J. Catal.* **4** (1965) 394.
102. J. M. J. G. Lipsch, C. G. C. A. Schuit, *J. Catal.* **15** (1969) 179.
103. D. L. Sullivan, J. G. Ekerdt, *J. Catal.* **178** (1998) 226.
104. T. Kabe, A. Ishihara, Q. Zhang, H. Tsutsui, H. Tajima, *Sekiyu Gakkaishi* **36** (1993) 467.