

N° d'ordre : 260

50376
1981
46

50376
1981
46

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le diplôme de

DOCTEUR - INGENIEUR

par

Pierre DUFRESNE

**Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons de
catalyseurs d'hydrodésulfuration à base
de molybdène, cobalt et nickel :
Etude des phases oxyde et sulfure**



Soutenue le 19 février 1981 devant la Commission d'Examen

Messieurs

J.P. BONNELLE
P.C.H. MITCHELL
M. DELHAYE
L. DE MOURGUES
Y. JACQUIN
G. LECLERCO
J. GRIMBLOT

Président et Rapporteur

Membre Invité

Examineurs

TABLEAU I

Nomenclature et caractéristiques des composés étudiés

Nomenclature	Support	Composition (b)			Remarques
		Co	Ni	Mo	
Mo-AL ₂ O ₃ (I), Co-AL ₂ O ₃ (I)	(a)				
CoMo-AL ₂ O ₃ (I)	AL ₂ O ₃ (I)	jusqu'à 3,6	-	jusqu'à 14	(c)
Mo-1	(a)	-	-	3	(d)
Mo-2	AL ₂ O ₃ (II)	-	-	8	
Mo-3		-	-	16,9	
Mo-4		-	-	21,7	
Mo-5		-	-	30	
Ni-1		-	0,5	-	
Ni-2		-	1	-	
Ni-3		-	3,6	-	
Ni-4		-	7,2	-	
Ni-5		-	15	-	
Ni-6		-	22	-	
NiMo-1			0,5	14	
NiMo-2			1	14	
NiMo-3			3,6	14	
NiMo-4			7,2	14	
NiMo-3 α			3,6	14	calcination 350°C
NiMo-3 β			3,6	14	" 400°C
NiMo-3 γ			3,6	14	" 450°C
NiMo-3 δ			3,6	14	" 500°C
NiMo-3 ε			3,6	14	" 550°C
Co ₁		3,6	-	-	
HR 306		3	-	14	imprégnation simultanée
(e)	AL ₂ O ₃ (II)				
HR 346		-	3	14	imprégnation successive

(a) aire spécifique AL₂O₃(I) = 100 m².g⁻¹ AL₂O₃(II) = 238 m².g⁻¹

Dans chaque cas, la structure est une alumine γ

(b) composition exprimée en pourcentage en poids des oxydes CoO, NiO ou MoO₃

(c) la préparation et les résultats S.P.X. et Raman sont donnés dans les références 19 et 63

(d) catalyseurs de préparation "laboratoire"

(e) catalyseurs industriels



DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M.	BOUGHON Pierre	Algèbre
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	COEURE Gérard	Analyse
M.	CONSTANT Eugène	Electronique
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOCT Jacques	Génie Mécanique
M.	FOURET René	Physique du Solide
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GRUSON Laurent	Algèbre
M.	GUILLAUME Jean	Microbiologie
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M.	LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M.	LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M.	AL FAKIR Sabah	Algèbre
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BOBE Bernard	Sciences Economiques
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	Informatique
M.	CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M.	CHAPOTON Alain	Electronique

M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M. DORMARD Serge	Sciences Economiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertzienne
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie Hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques

M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M ^{lle} MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSÉLYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
M ^{me} N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M ^{lle} PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie Animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M. RICHARD Alain	Biologie Animale
M. RIETSCH François	Physique des Polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
M ^{me} SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
M ^{lle} SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VERBERT André	Biochimie
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
M ^{me} ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

Ce travail a été effectué au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de l'Université des Sciences et Techniques de Lille I.

Je tiens à exprimer à son Directeur, Monsieur J.P. BONNELLE, ma profonde gratitude pour l'efficacité avec laquelle il a dirigé ce travail et les nombreuses discussions dont il nous a fait profiter. Je ne saurais oublier la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

Je suis heureux de remercier Monsieur J. GRIMBLLOT, Maître-Assistant, pour la compétence et la constante disponibilité avec lesquelles il a suivi cette étude.

J'adresse mes remerciements à Monsieur P.C.H. MITCHELL, Professeur à l'Université de READING (Grande-Bretagne), à Monsieur M. DELHAYE, Directeur de Recherche au C.N.R.S. (Directeur du laboratoire de Spectroscopie Infra-Rouge et Raman de LILLE et THIAIS), à Monsieur L. DE MOURGUES, Directeur de Recherche au C.N.R.S. (Sous-Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse de LYON), à Monsieur Y. JACQUIN, Ingénieur Principal à l'Institut Français du Pétrole, à Madame G. LECLERCQ, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille I, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer au Jury de cette thèse.

De nombreux échantillons analysés au cours de ce travail ont été préparés à l'Institut Français du Pétrole dans le service de Monsieur Y. JACQUIN. Je lui suis très reconnaissant pour cette collaboration, ainsi que pour les fructueuses discussions qui m'ont aidé pour l'élaboration de l'annexe de ce mémoire.

Des résultats obtenus par spectroscopie Raman ont été utilisés pour élargir certaines conclusions de ce travail. Les spectres Raman ont été réalisés par Monsieur E. PAVEN dans le laboratoire Infra-Rouge et Raman dirigé par Monsieur le Professeur M. DELHAYE. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Mes remerciements vont également à Monsieur J.C. MARCHAL pour la mise au point d'un système très performant de saisie de données et de pilotage automatique du spectromètre, ainsi qu'à Monsieur M. CLEMENT pour de nombreuses réalisations mécaniques.

J'ai beaucoup apprécié l'aide de Madame N. STRATMAINS et de Madame L. SAINLEGER pour la réalisation de ce mémoire.

J'associe à ces remerciements tous les membres du laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène pour leur coopération, leur amitié et leur sympathie.

*Et je crois à la Science. Mais la Science s'est-elle
jamais donné la peine jusqu'ici de regarder le Monde autrement
que par le Dehors des choses ?*

Pierre TEILHARD DE CHARDIN

La seule façon d'accomplir est d'être.

LAO-TSEU

Ce travail a été effectué dans le cadre de deux contrats extérieurs regroupant plusieurs laboratoires français :

- A.T.P. du C.N.R.S. : Epargne d'Energie

"Hydrodésulfuration : Etude des masses catalytiques de type Co-Mo/Al₂O₃ et de la chimisorption de réactifs sulfurés par E.S.C.A. - S.P.X."

Avril 1978 à avril 1980

- Action D.G.R.S.T. : Amélioration des procédés d'hydrorafinage : hydrodésazotation, substitution du cobalt par le nickel dans les catalyseurs.

Octobre 1979 à mars 1981

-§-§-§-§-

S O M M A I R E

-§-§-§-§-§-

	<u>PAGE</u>
INTRODUCTION.....	1
<u>CHAPITRE I</u> : PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	3
1 - LA SPECTROSCOPIE S.P.X.....	3
1.1. PRINCIPE.....	3
1.2. ANALYSE QUANTITATIVE.....	3
1.3. DEPLACEMENT CHIMIQUE.....	4
1.4. ANALYSE DE SURFACE.....	4
1.5. ANALYSE SEMI-QUANTITATIVE.....	5
1.6. DETERMINATION DE L'ENERGIE DE LIAISON..	6
1.7. DESCRIPTION DU SPECTROMETRE.....	7
1.7.1. Source.....	7
1.7.2. Analyseur.....	9
1.7.3. Système de détection et d'acquisition.....	9
1.7.4. Système de pompage.....	10
2 - LA SPECTROSCOPIE RAMAN.....	10
3 - LES ECHANTILLONS.....	10
3.1. PREPARATION DES CATALYSEURS.....	10
3.2. ORIGINE DES ECHANTILLONS DE REFERENCE..	13
3.3. DISPOSITION DE L'ECHANTILLON.....	13
3.4. TRAITEMENT DE L'ECHANTILLON.....	15
3.5. METHODES DE SULFURATION.....	15

.../...

.../...

CHAPITRE II : ETUDE DES PRÉCURSEURS OXYDES À BASE DE MOLYBDÈNE, COBALT OU NICKEL DÉPOSÉS SUR ALUMINE.....	18
1 - ETUDE DES SYSTEMES A UN COMPOSANT.....	18
1.1. Mo/Al ₂ O ₃ - COMPARAISON ENTRE LES ECHAN- TILLONS Mo/Al ₂ O ₃ (I) ET Mo/Al ₂ O ₃ (II)....	18
1.1.1. Résultats S.P.X. et interprétation	18
1.1.2. Conclusions déduites des analyses de spectroscopie Raman.....	20
1.1.3. Modèle superficiel.....	22
1.2. Ni/Al ₂ O ₃ - COMPARAISON ENTRE LES ECHAN- TILLONS Ni/Al ₂ O ₃ (II) et Co/Al ₂ O ₃ (I).....	23
1.2.1. Conclusions de la littérature.....	23
1.2.2. Résultats et discussion.....	23
2 - ETUDE DES CATALYSEURS NiMo/Al ₂ O ₃ (II) DE PREPARATION LABORATOIRE.....	31
2.1. ECHANTILLONS CALCINES A 500°C.....	31
2.1.1. Résultats S.P.X.....	31
2.1.2. Résultats Raman.....	32
2.1.3. Conclusion.....	32
2.2. EFFETS DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION..	33
3 - COMPARAISON AVEC DES CATALYSEURS INDUSTRIELS..	33
3.1. RESULTATS ET DISCUSSION.....	33
3.2. CONCLUSION.....	34

CHAPITRE III : ETUDE DU MOLYBDÈNE, COBALT ET NICKEL DANS LA PHASE ACTIVE DES CATALYSEURS.....	35
1 - INTRODUCTION.....	35
2 - REDUCTION.....	35
3 - CHIMISORPTION DE THIOPHENE.....	37
3.1. SUR LE PRECURSEUR OXYDE.....	37
3.2. SUR LE CATALYSEUR PREREDUIT.....	37

.../...

.../...

4 - ETUDE DE DIFFERENTES SULFURATIONS.....	38
4.1. ETAT DU MOLYBDENE.....	38
4.1.1. Bibliographie et présentation de différents modèles.....	38
4.1.2. Etude de la série à taux de molyb- dène variable (Mo1 à Mo4) sulfurée par la méthodeII.....	41
4.1.3. Etude des effets de différentes sulfurations.....	46
4.2. ETAT DU COBALT.....	51
4.2.1. Bibliographie.....	51
4.2.2. Résultats et discussion.....	51
4.2.3. Conclusion.....	54
4.3. ETAT DU NICKEL.....	54
4.3.1. Bibliographie.....	54
4.3.2. Résultats et discussion.....	55
5 - OXYDATION D'UN CATALYSEUR SULFURE.....	57
6 - CONCLUSION.....	60
CONCLUSION.....	61
1 - STRUCTURE DU MOLYBDENE DEPOSE SUR ALUMINE γ ..	61
2 - COMPORTEMENT COMPARE DU COBALT ET DU NICKEL..	61
3 - REACTIVITE DES SITES VIS-à-VIS DE LA SULFURATION.....	61
4 - VALIDITE DES DIFFERENTS MODELES DE DESCRIPTION DES CATALYSEURS SULFURES.....	62
BIBLIOGRAPHIE.....	64

ANNEXE

-§-§-§-§-§-

I N T R O D U C T I O N

-S-S-S-S-S-

Les différentes fractions pétrolières, notamment les fractions les plus lourdes, contiennent une quantité importante d'azote et surtout de soufre qu'il est nécessaire d'éliminer ; en effet, la présence de ces éléments est néfaste d'une part parce que leur oxydation (combustion des fuels lourds) conduit à des vapeurs polluantes et corrosives, d'autre part parce qu'ils constituent des poisons de certains catalyseurs utilisés dans la pétrochimie. Ces réactions d'hydrodésulfuration (HDS) et d'hydrodésazotation (HDN) s'effectuent entre 300 et 500°C sous pression d'hydrogène et en présence d'un catalyseur. Le soufre et l'azote sont alors éliminés sous forme de H_2S et de NH_3 . De très nombreux articles de revue ont déjà été consacrés à l'étude de ces réactions d'élimination et aux différents catalyseurs susceptibles d'être utilisés (1 à 10).

Le principe de l'HDS est connu depuis longtemps et divers procédés sont utilisés à très grande échelle depuis une trentaine d'années. Cependant, la crise pétrolière actuelle a modifié les données du raffinage et notamment renforcé l'importance de l'hydrotraitement ; en effet, il est devenu nécessaire économiquement de valoriser les produits pétroliers lourds et donc d'abord d'en éliminer le soufre et l'azote. L'étude détaillée de ce problème économique est traitée en annexe.

Le catalyseur le plus utilisé jusqu'à présent est constitué d'oxyde de molybdène accompagné d'un promoteur cobalt déposé sur alumine γ . Pourtant de plus en plus ce "CoMo" est concurrencé par le "NiMo" où donc le promoteur est l'oxyde de nickel, qui est moins cher, et qui conduit à un catalyseur plus sélectif vis-à-vis de la désazotation (cf. annexe).

De nombreuses techniques physicochimiques ont déjà été utilisées pour la caractérisation de ces catalyseurs, mais certains problèmes de structure restent encore à élucider tant sur le précurseur oxyde que sur le catalyseur en activité dans un état sulfuré. Il est en particulier généralement admis que l'activité en HDS est liée à un état sulfuré du molybdène, mais le rôle du promoteur cobalt ou nickel reste encore obscur. Notons enfin que les résultats concernant la caractérisation du système "NiMo" sont peu abondants comparativement aux études du catalyseur "CoMo".

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.) est une technique d'analyse qualitative et semi-quantitative de tous les éléments (sauf H) de la classification périodique, à la surface d'un matériau. Elle est particulièrement bien adaptée pour caractériser ces catalyseurs au cobalt, nickel et molybdène supportés sur alumine, à la fois sous forme précurseur oxyde, sous forme sulfurée ou en interaction avec des molécules sulfurées modèles.

Afin d'élargir nos conclusions déduites des analyses S.P.X., nous avons également utilisé quelques résultats obtenus par spectroscopie Raman. Ce travail est constitué de deux parties principales. Nous avons d'abord analysé le mode de recouvrement des cations molybdène, cobalt et nickel sur l'alumine γ et comparé la structure des systèmes mixtes $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ à l'état de précurseur oxyde. En deuxième lieu, l'effet de divers traitements réducteurs ou sulfurants sur ces précurseurs est analysé.

CHAPITRE I

-S-S-S-S-S-

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1 - LA SPECTROSCOPIE S.P.X. -

1.1. PRINCIPE

La Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X* consiste à exciter les atomes d'un matériau quelconque par un rayonnement électromagnétique (rayons X) et à mesurer le spectre en énergie des électrons émis par photoémission. Ces électrons sont éjectés avec une certaine énergie cinétique E_c qui satisfait, en première approximation, à la relation :

$$E_c = hv - E_1$$

où E_c désigne l'énergie cinétique mesurée

hv l'énergie du photon X incident

E_1 l'énergie de liaison d'un niveau électronique pour un élément constituant le matériau.

1.2. ANALYSE QUALITATIVE

D'après la relation précédente, on recueille tous les électrons issus de niveaux dont l'énergie est inférieure à l'énergie incidente hv . En S.P.X., celle-ci est suffisamment élevée pour atteindre les niveaux de coeur dont l'énergie est caractéristique d'un atome donné. Le premier intérêt de la méthode S.P.X. est donc de permettre l'analyse qualitative de tous les éléments (exceptés H et H_e).

* En anglais X.P.S. : X-Ray Photoelectron Spectroscopy ou E.S.C.A. : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis.

La figure 1 représente le spectre photoélectronique d'un catalyseur Ni-Mo-Al₂O₃ dans le domaine [500-1500 eV]. Chaque pic principal correspond à des électrons issus de certains niveaux énergétiques des éléments constituant l'échantillon ; ils peuvent être des pics singulets (O_{1s}, Al_{2s}, Al_{2p}, C_{1s} (contamination)) ou des doublets* (Mo3d_{3/2} 5/2) ; ils peuvent être accompagnés de pics "satellites" (notamment pour Co2p_{1/2} - Co2p_{3/2}). On peut également noter des pics dus à des électrons Auger dont la caractéristique principale est une énergie cinétique indépendante de l'énergie excitatrice. De plus tous les pics sont accompagnés de pics secondaires dus à la non-monochromaticité du rayonnement fourni par les anticathodes en aluminium ou en magnésium. Tous ces pics correspondent à des électrons n'ayant subi aucun choc inélastique. Enfin, chaque pic important est accompagné d'un fond continu croissant, provoqué par les électrons ayant subi des chocs inélastiques, donc ayant perdu une certaine partie de leur énergie cinétique.

1.3. DEPLACEMENT CHIMIQUE

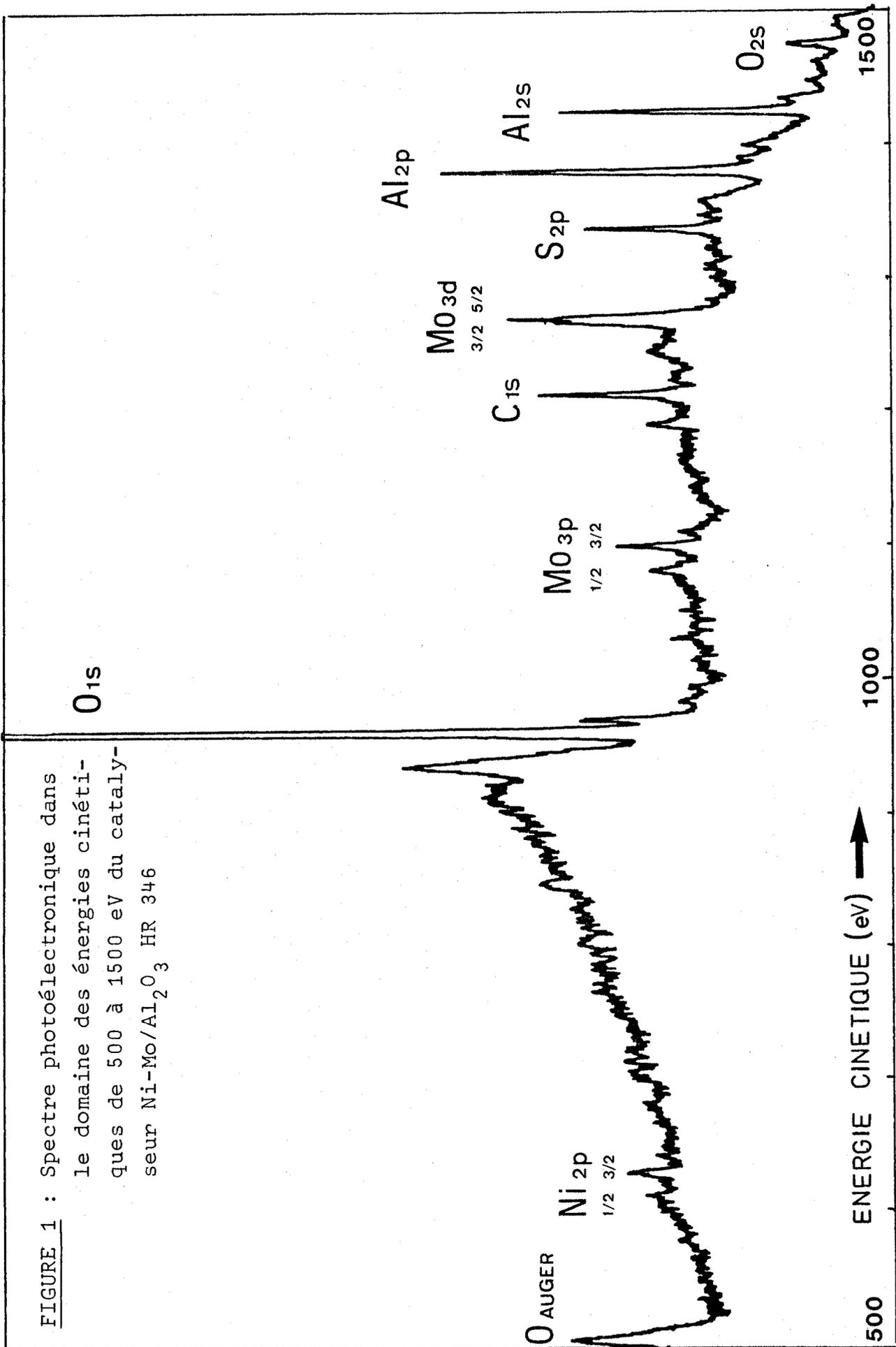
Le deuxième aspect intéressant de la technique S.P.X. est la possibilité d'obtenir une information sur le degré d'oxydation et l'environnement chimique des atomes. En effet, les niveaux électroniques internes sont légèrement perturbés par les combinaisons chimiques auxquelles prend part cet atome ; il en résulte des déplacements chimiques sur les pics, de l'ordre de quelques eV. En ce qui nous concerne, ces déplacements seront exploités essentiellement de manière qualitative pour identifier les espèces chimiques ; on distinguera ainsi facilement le métal de son oxyde, un sulfure d'un sulfate ou un même cation dans des sites différents.

1.4. ANALYSE DE SURFACE

La troisième caractéristique de cette technique est son aspect d'analyse de surface. En effet le libre parcours moyen de l'électron dans un solide, qui est la distance moyenne parcourue par cet électron entre deux chocs, est de l'ordre de 5 à 50 Å dans le domaine d'énergie couramment exploité (jusqu'à 1500 eV)(11,12). Ce n'est pas la profondeur de pénétration de la radiation X qui est déterminante, mais la probabilité pour le photoélectron émis de sortir du solide sans subir de collisions inélastiques. Les électrons recueillis ne peuvent donc provenir que des quelques couches superficielles.

* Ces doublets proviennent d'une levée de dégénérescence de niveaux par couplage L.S. provoquée par la création de vacances électroniques.

FIGURE 1 : Spectre photoélectronique dans le domaine des énergies cinétiques de 500 à 1500 eV du catalyseur Ni-Mo/Al₂O₃ HR 346



De manière plus précise, le nombre de photoélectrons mesurés provenant d'une couche d'épaisseur dz et de profondeur z s'exprime par :

$$dI = \frac{F \sigma N T}{\sin\theta} \exp\left(-\frac{z}{\Lambda \sin\theta}\right) dz$$

où F : est le flux de photons

σ : la section de capture ou la probabilité d'émission d'un photoélectron

N : la densité atomique ou le nombre de centres émetteurs par unité de volume

T : le facteur de transmission du spectromètre

Λ : le libre parcours moyen de l'électron

θ : l'angle entre la surface de l'échantillon et la direction d'émission des photoélectrons

L'intégration jusqu'à la profondeur z conduit à la relation :

$$I_{(z)} = F \sigma N T \Lambda \left[1 - \exp\left(-\frac{z}{\Lambda \sin\theta}\right)\right]$$

De cette expression on peut déduire(13) que pour un angle d'éjection de 45° :

- 75% des électrons viennent de la profondeur Λ

- 94% des électrons viennent de la profondeur 2Λ

- 98% des électrons viennent de la profondeur 3Λ

Les spectres reflètent donc les propriétés des premiers Angströms de l'échantillon, ce qui est d'un grand intérêt pour toute étude physicochimique de surface, en particulier dans le cas des catalyseurs dont on sait le rôle déterminant de la surface.

1.5. ANALYSE SEMI-QUANTITATIVE

Le quatrième intérêt de cette technique est son aspect quantitatif. De la dernière relation on peut déduire par intégration de z variant de 0 à l'infini :

$$I_{(\infty)} = F \sigma N T \Lambda$$

Il y a directe proportionnalité entre l'intensité d'un pic I et la concentration atomique N . Les facteurs T et F sont difficiles à évaluer dans l'absolu et on se servira des rapports d'intensité des pics pour éliminer ces paramètres. C'est donc une méthode d'analyse semi-quantitative, très puissante pour

déceler par exemple des migrations d'ions ou mettre en évidence des ségrégations en surface.

Dans ce travail, nous avons utilisé un planimètre manuel pour mesurer les aires comprises entre le tracé du pic et une ligne de base rectiligne. Les intensités des pics suivants ont été retenues :

I_{Al} : Aluminium au niveau 2p

I_{Mo} : Molybdène au niveau 3d (doublet 3/2 5/2)

I_{Co} : Cobalt au niveau 2p_{3/2}

I_{Ni} : Nickel au niveau 2p_{3/2}

I_S : Soufre au niveau 2p (doublet 1/2 3/2)

1.6. DETERMINATION DE L'ENERGIE DE LIAISON

Il faut pouvoir calculer les énergies de liaison correspondant aux énergies cinétiques afin d'identifier les différents pics. L'équation présentée au § 1.1. doit en réalité être complétée ainsi :

$$E_c = hv - E_l - \phi_{sp}$$

E_c : énergie cinétique

E_l : énergie de liaison

hv : énergie incidente

ϕ_{sp} : fonction d'extraction du spectromètre

Cette fonction ϕ_{sp} peut être déterminée, a priori, avec un étalon convenable. Mais pour des échantillons isolants ou semi-conducteurs le problème est plus compliqué, car s'ajoute le phénomène d'effet de charge dont la reproductibilité est difficilement contrôlable. En effet, le processus de photoéjection des électrons crée des charges positives à la surface du matériau ; dans le cas d'un conducteur, celles-ci sont neutralisées par contact électrique entre masse et échantillon, mais si ce dernier est mauvais conducteur, les charges électriques superficielles créent un potentiel qui ralentit les électrons et par conséquent déplacent tous les pics vers les basses énergies cinétiques.

Pour surmonter cette difficulté, plusieurs solutions sont offertes :

- Utilisation d'un étalon interne, insensible chimiquement et en contact très intime avec l'échantillon à analyser,

- Vaporisation d'une très faible couche d'or ou de palladium utilisé comme référence.
- Utilisation du carbone de contamination.

Nous avons choisi cette dernière méthode, la plus simple, qui consiste à calculer toutes les énergies par rapport à l'énergie de liaison 1s du carbone de contamination provenant du système de pompage (285 eV, valeur la plus communément utilisée dans la littérature). Pour les catalyseurs supportés sur alumine c'est l'énergie 2p de l'aluminium qui a été retenue comme référence ; en effet, le pic de Al2p est plus intense et à maximum mieux défini que celui du C_{1s} ; de plus la stabilité de l'aluminium dans son oxyde assure la reproductibilité de l'état de ses niveaux électroniques. Nous avons vérifié qu'il y avait équivalence entre ces deux références : C_{1s} à 285 eV et Al2p à 74,8 eV.

Nous pouvons donc écrire l'équation précédente pour le niveau 2p de Al et un niveau quelconque d'un atome inconnu x :

$$E_{c \text{ Al}} = [h\nu - \phi_{sp}] - 74,8$$

$$E_{c \text{ x}} = [h\nu - \phi_{sp}] - E_{l \text{ x}}$$

d'où il vient :

$$E_{l \text{ x}} = 74,8 + E_{c \text{ Al}} - E_{c \text{ x}}$$

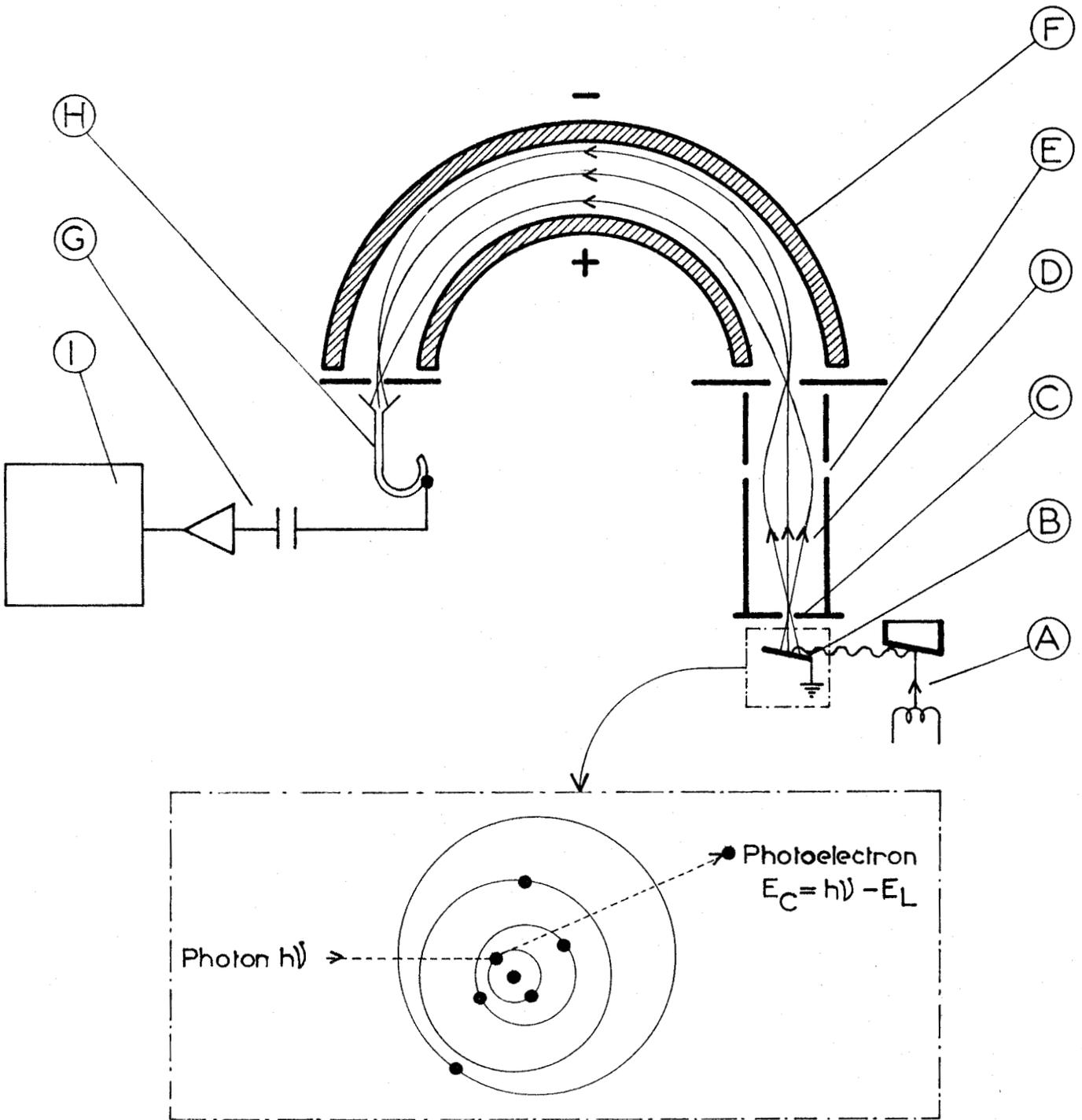
$E_{c \text{ Al}}$ et $E_{c \text{ x}}$ étant mesurées dans la même expérience, on peut calculer $E_{l \text{ x}}$.

1.7. DESCRIPTION DU SPECTROMETRE

L'appareil, du type A.E.I. ES 200 B, se compose d'une source de rayons X, d'un analyseur d'énergie, d'un système de détection et d'acquisition et enfin d'un groupe de pompage. Son principe de fonctionnement est illustré dans la figure 2.

1.7.1. Source :

Les sources utilisées sont les raies $K\alpha_{12}$ du magnésium ou de l'aluminium. L'appareil ne disposant pas de monochromateur, les largeurs à mi-hauteur des raies excitatrices sont respectivement de 0,8 et 1 eV. La puissance fournie au canon à rayons X est de 300 Watts. L'angle d'incidence des R.X. et l'angle d'éjection des électrons sont d'environ 45° par rapport au plan de l'échantillon.



- (I) Enregistreur
- (H) Multiplicateur d'électrons
- (G) Amplification et comptage
- (F) Analyseur d'énergie
- (E) Lentille
- (D) Photoelectrons
- (C) Fente
- (B) Echantillon
- (A) Générateur de rayons X

FIGURE 2

Principe et schéma
d'un spectromètre
de photoélectrons



1.7.2. Analyseur :

L'analyseur est constitué de deux demi-sphères concentriques aux bornes desquelles est appliquée une différence de potentiel variable V ; les électrons qui parviennent à la sortie de l'analyseur sont ceux d'énergie cinétique égale à eV .

1.7.3. Système de détection et d'acquisition :

Le courant d'électrons sortant d'un analyseur est très faible (10^{-13} à 10^{-19} A) ; il est amplifié au moyen d'un multiplicateur d'électrons (gain 10^6 à 10^8), puis envoyé dans une chaîne de comptage (13). Deux modes d'acquisition sont possibles : un mode analogique où le courant d'électrons amplifié est envoyé sur un table X-Y et un mode digital où les impulsions sont comptées et envoyées dans une mémoire numérique.

Ce dernier système a été mis au point au laboratoire par J.C. MARCHAL. Le spectromètre est piloté automatiquement par microprocesseur. On effectue un balayage par points et le signal est accumulé pendant un temps choisi. La télétype de commande effectue la tabulation des résultats et l'impression sur bande perforée. En cas de balayages successifs, les moyennes des spectres résultants sont calculées automatiquement en temps réel. Les résultats peuvent être stockés en mémoire numérique, visualisés sur écran cathodique ou reproduits sur table traçante. En outre, ils peuvent être lissés selon deux méthodes :

- un lissage par moyenne arithmétique sur 5 points
- un lissage par la méthode des moindres carrés effectuée sur 5 points.

Les spectres les plus intenses servant au contrôle de l'échantillon sont obtenus généralement par le mode analogique. Mais l'analyse complète et détaillée d'un échantillon a été effectuée par le deuxième mode d'enregistrement qui présente de nombreux avantages :

- gain de temps opératoire important,
- possibilité de fonctionnement 24 heures sur 24 ,
- amélioration considérable du rapport signal/bruit dans le cas de signaux faibles (soit par faible quantité de l'élément émetteur, soit par faible section de capture).

Ce système de pilotage automatique et de saisie de données, par une grande souplesse de fonctionnement du microprocesseur a permis d'accroître considérablement les capacités et les performances du spectromètre et est donc particulièrement apprécié pour l'étude des catalyseurs supportés.

1.7.4. Système de pompage :

Le vide, établi par une pompe primaire à palettes et par trois pompes à diffusion d'huile, est de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} torr dans la chambre à R.X. et l'analyseur, et de 10^{-8} à 10^{-9} torr au niveau de l'échantillon.

2 - LA SPECTROSCOPIE RAMAN -

Il est clairement apparu ces dernières années pour l'étude des catalyseurs que les informations S.P.X. pouvaient être complétées et améliorées par l'utilisation conjointe d'autres techniques spectroscopiques : U.V.-visible, I.R., I.S.S.*, Mossbauer et notamment la spectroscopie de vibration Raman (18,19).

Il nous a donc paru utile de confronter certains de nos résultats S.P.X. obtenus sur les catalyseurs d'HDS avec les observations déduites de l'analyse des spectres Raman de vibration. Ces derniers ont été obtenus par E. PAYEN au laboratoire de Spectroscopie I.R. et Raman de l'Université de Lille I dirigé par le Professeur M. DELHAYE. Pour ce faire, il a utilisé soit un spectromètre Raman conventionnel (Ramanor HG 2) soit une microsonde Raman Laser Mole.

3 - LES ECHANTILLONS -

3.1. PREPARATION DES CATALYSEURS

Les nomenclatures et caractéristiques des échantillons étudiés sont rassemblées dans le tableau I.

La première série a été préparée antérieurement à ce travail sur une alumine γ d'aire spécifique $100 \text{ m}^2/\text{g}$ (Al_2O_3 I) (préparation décrite dans la ref.(14)) Le support des autres échantillons (Al_2O_3 II) est une alumine γ de $238 \text{ m}^2/\text{g}$ dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau II.

* ISS : Ion Scattering Spectrometry

TABLEAU I

Nomenclature et caractéristiques des composés étudiés

Nomenclature	Support	Composition (b)			Remarques
		Co	Ni	Mo	
Mo-Al ₂ O ₃ (I), Co-Al ₂ O ₃ (I)	(a)				
CoMo-Al ₂ O ₃ (I)	Al ₂ O ₃ (I)	jusqu'à 3,8	-	jusqu'à 15	(c)
Mo-1	(a)	-	-	3	(d)
Mo-2	Al ₂ O ₃ (II)	-	-	8	
Mo-3		-	-	16,9	
Mo-4		-	-	21,7	
Mo-5		-	-	30	
Ni-1		-	0,5	-	
Ni-2		-	1	-	
Ni-3		-	3,6	-	
Ni-4		-	7,2	-	
Ni-5		-	15	-	
Ni-6		-	22	-	
NiMo-1			0,5	14	
NiMo-2			1	14	
NiMo-3			3,6	14	
NiMo-4			7,2	14	
NiMo-3 α			3,6	14	calcination 350°C
NiMo-3 β			3,6	14	" 400°C
NiMo-3 γ			3,6	14	" 450°C
NiMo-3 δ			3,6	14	" 500°C
NiMo-3 ε			3,6	14	" 550°C
Co ₁		3,6	-	-	
HR 306		3	-	14	imprégnation simultanée
(e)	Al ₂ O ₃ (II)				
HR 346		-	3	14	imprégnation successive

(a) aire spécifique Al₂O₃(I) = 100 m².g⁻¹ Al₂O₃(II) = 238 m².g⁻¹

Dans chaque cas, la structure est une alumine γ

(b) composition exprimée en pourcentage en poids des oxydes CoO, NiO ou MoO₃

(c) la préparation et les résultats S.P.X. et Raman sont donnés dans les références 19 et 63

(d) catalyseurs de préparation "laboratoire"

(e) catalyseurs industriels



TABLEAU II

Caractéristiques du support alumine (Al_2O_3 II)

Présentation	Extrudés Ø 1,2 mm
Densité vraie (g/cm^3)	3,40
Densité apparente (g/cm^3)	1,11
Volume poreux total ($cm^3/100g$)	60,7
Aire spécifique (m^2/g)	238
<hr/>	
Impuretés	
Na ₂ O	< 50 ppm
CaO	< 100 ppm
MgO	< 50 ppm
TiO ₂	< 2500 ppm
Fe ₂ O ₃	< 150 ppm
SiO ₂	< 300 ppm

Les échantillons "HR 306" et "HR 346" sont des catalyseurs industriels fabriqués par PROCATALYSE avec le support Al_2O_3 II. Le HR 306 est préparé par co-imprégnation de l'alumine sous forme extrudée avec une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt suivie de séchage et calcination à 500°. Pour le HR 346 les imprégnations sont successives : d'abord l'heptamolybdate, puis séchage et calcination à 350°C pour libérer l'ammoniaque et éviter la redissolution du molybdène ; puis le nitrate de nickel avec un séchage et calcination à 500°C. Ces imprégnations s'effectuent "à sec", ce qui signifie que le support est mouillé avec une quantité de solution correspondant juste au volume poreux du support.

Les autres échantillons ont été préparés à l'Institut Français du Pétrole par la même méthode d'imprégnation à sec sur Al_2O_3 II prébroyée. La calcination fi-

nale s'est effectuée à 500°C sauf pour la série NiMo₃ (α β γ δ ε) où la température de calcination a varié entre 350 et 550°C. Notons que l'échantillon Mo5 a nécessité plusieurs imprégnations successives et séchages pour arriver à un pourcentage en poids de 30% en MoO₃.

3.2. ORIGINE DES ECHANTILLONS DE REFERENCE

Les échantillons commerciaux suivants ont été utilisés :

- molybdate de nickel	NiMoO ₄ · 4 H ₂ O] ICN Pharmaceuticals
- hydroxyde de nickel	Ni(OH) ₂	
- oxyde de nickel	NiO	Prolabo
- sulfure de molybdène	MoS ₂] Alfa Products
- sulfure de nickel II	NiS	
- sulfure de nickel IV	NiS ₂	

D'autres échantillons ont été préparés :

- Aluminate de nickel : NiAl₂O₄ : la préparation a été effectuée au laboratoire suivant la procédure décrite par AKIMOV et al.(15) avec une température de calcination de 830°C.
- Sulfure de cobalt : Co₉S₈ : il est préparé par traitement de l'oxyde Co₃O₄ par un mélange H₂-H₂S(16,17); la structure a été vérifiée aux R.X..
- Sulfure de nickel : NiS : une préparation identique à la précédente a été employée en partant de l'oxyde NiO ; le produit obtenu s'est révélé être à l'analyse R.X. un mélange de NiS et NiS₂.

3.3. DISPOSITION DE L'ECHANTILLON

Les échantillons étudiés se présentent sous forme d'extrudés ou de poudres et peuvent être disposés sur le porte-échantillon d'analyse par trois méthodes différentes :

- la poudre obtenue après broyage est pressée mécaniquement sur un porte-échantillon en acier inoxydable creusé d'une petite cavité (figure 3),
- elle peut être également pressée sur le même support recouvert d'un métal mou : l'indium,

- enfin, la poudre peut être mise en suspension dans un agent mouillant (isopropanol) et vaporisée sur une des faces planes du porte-échantillon. Nous choisirons généralement cette dernière méthode lorsque les échantillons peuvent être manipulés à l'air ; elle a l'avantage de couvrir complètement et régulièrement toute une face du support (l'impact Rayons X déborde en effet la largeur du porte-échantillon).

Dans certaines expériences, nous avons voulu comparer directement les propriétés des deux catalyseurs CoMo et NiMo soumis au même traitement. Dans ce but les poudres ont été déposées par vaporisation successivement sur les deux faces planes opposées du même porte-échantillon.

Lorsque les échantillons sont sensibles à l'air, nous travaillons sous boîte à gants emplie d'azote sec et déposons l'échantillon selon la 1ère ou la 2ème méthode.

Nous avons vérifié qu'un échantillon $\text{Co-Mo-Al}_2\text{O}_3$ déposé par ces trois méthodes différentes présentait des spectres identiques aux mêmes énergies de liaison à 0,1 eV près.

Ce porte-échantillon est vissé au bout d'une canne qui est introduite soit directement dans le spectromètre, soit dans un réacteur de prétraitement de l'échantillon.

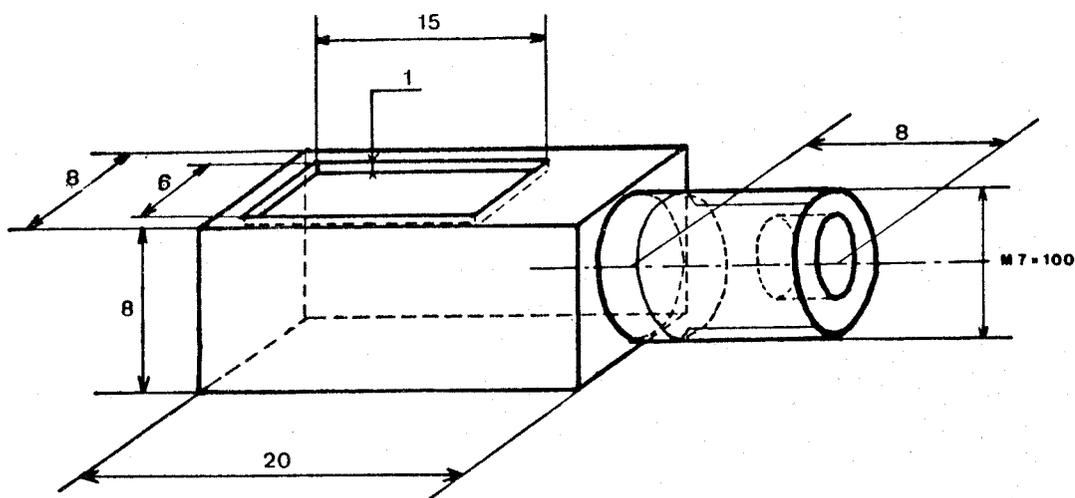


FIGURE 3 : Porte-échantillon

3.4. TRAITEMENT DE L'ECHANTILLON

En amont du réacteur, nous avons réalisé un circuit réactionnel qui permet de soumettre l'échantillon à différents courants gazeux : hydrogène, oxygène, azote et mélanges hydrogène/azote de composition variable, l'azote pouvant être pur ou chargé de thiophène. (Fig. 4).

Les réactifs sont utilisés sans purification supplémentaire :

- azote U, hydrogène U, oxygène N45 : Air Liquide
- mélange hydrogène-hydrogène sulfuré (90-10) : Air Liquide
- thiophène C_4H_4S : Carlo Erba
Réactif Puro Erba

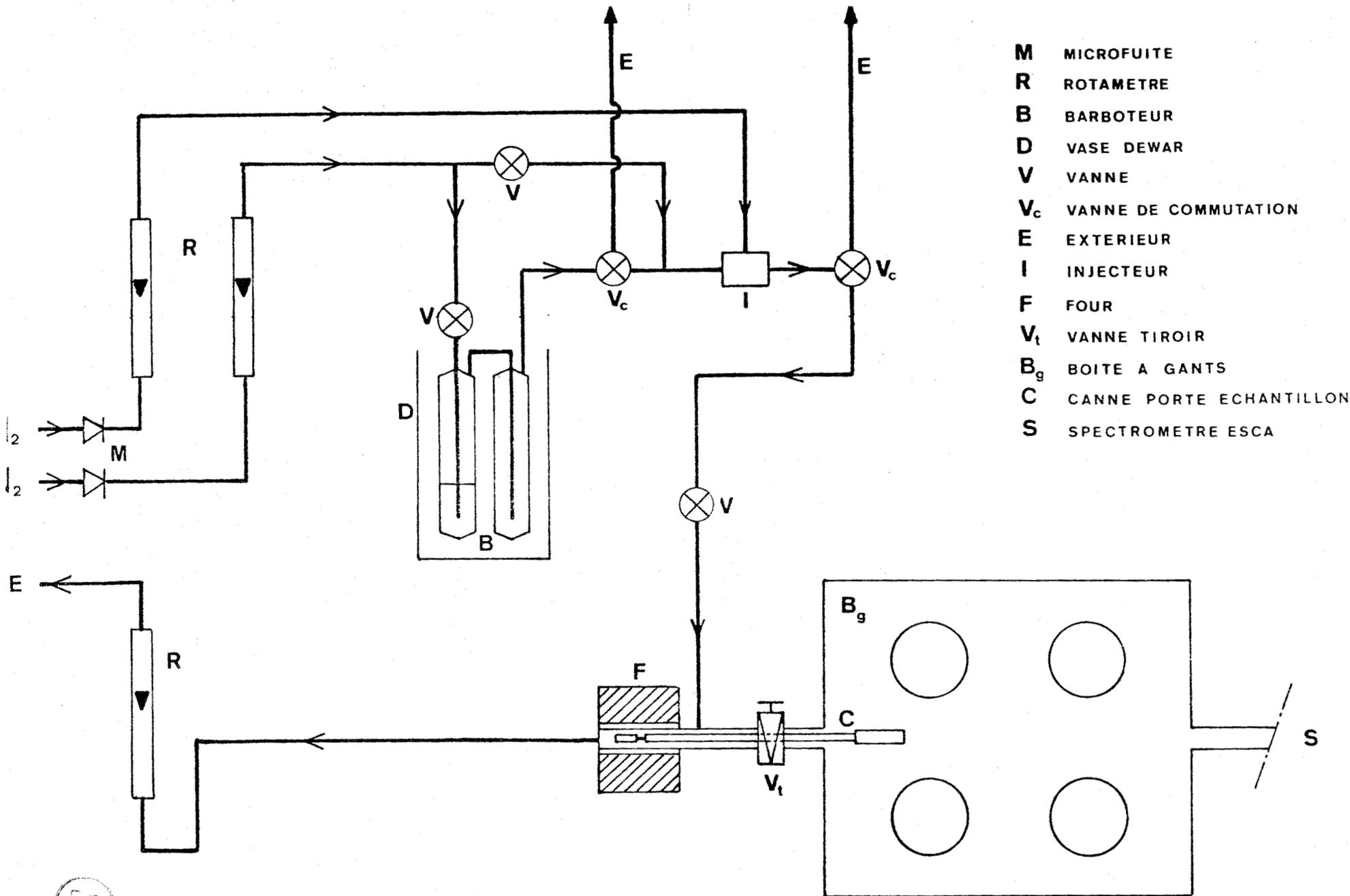
Le saturateur est composé de deux barboteurs : le premier contient la substance à entraîner, le second a pour fonction de régulariser la pression partielle. L'ensemble est thermostaté à 0°C pour avoir une pression partielle de thiophène constante (la tension de vapeur saturante du thiophène à 0°C est de 19 torr, ce qui est suffisant pour nos expériences).

Trois vannes permettent de faire passer le gaz vecteur (N_2) soit par le saturateur, soit en by-pass de celui-ci. Deux vannes "trois voies" permettent de purger le circuit à différents endroits. Enfin, trois rotamètres permettent de contrôler les débits gazeux.

Après le traitement, afin d'éviter toute contamination de l'échantillon par l'air, le transfert entre le réacteur et le four est réalisé par l'intermédiaire de la boîte à gants emplie d'azote sec.

3.5. METHODES DE SULFURATION

Les catalyseurs ont également été étudiés dans leur forme sulfurée. En effet, dans une installation d'hydrodésulfuration, ces catalyseurs sont activés par sulfuration avant d'opérer la réaction catalytique. Des échantillons sulfurés par quatre différentes méthodes ont été analysés. Ces méthodes sont détaillées ci-après et résumées dans le tableau III.



- M** MICROFUIITE
- R** ROTAMETRE
- B** BARBOTEUR
- D** VASE DEWAR
- V** VANNE
- V_c** VANNE DE COMMUTATION
- E** EXTERIEUR
- I** INJECTEUR
- F** FOUR
- V_t** VANNE TIROIR
- B_g** BOITE A GANTS
- C** CANNE PORTE ECHANTILLON
- S** SPECTROMETRE ESCA

SHEMA DU CIRCUIT REACTIONNEL

fig 4



- **SULFURATION I** : elle a été réalisée sur le HR 306 et le Mo-3 à l'Institut du Génie Chimique de Toulouse dans le laboratoire du Professeur GILOT : les extrudés sont broyés, tamisés et placés dans un four en lit fluidisé. La poudre est chauffée à 100°C, puis soumise au mélange sulfurant H₂-H₂S (85-15), portée de 100 à 400°C en 24 heures, maintenue à 400°C pendant 24 heures, puis refroidie sous ce même mélange.

- **SULFURATION II** : elle a été réalisée sur les échantillons HR 306 et HR 346, Mo1 à Mo4, Ni1 à Ni6 à l'Institut Français du Pétrole : les échantillons sont introduits dans l'unité après broyage ; la température est portée à 150°C sous débit d'hydrogène, puis un mélange H₂-H₂S (97-3) est injecté ; enfin la température est augmentée jusqu'à 320°C, avec un palier de deux heures et à 350°C avec un nouveau palier de deux heures.

- **SULFURATION III** : elle a été réalisée au laboratoire sur le Ni3 et le NiMo3 : le mélange sulfurant est H₂-H₂S (90-10) et la température directement portée en 1 heure à 350°C et laissée 3 heures.

- **SULFURATION IV** : différente des trois autres car s'effectuant en phase liquide, cette méthode a été testée sur le HR 346 par l'Institut Français du Pétrole : le mélange sulfurant est composé de 2% de diméthylsulfure, 20% de toluène, 78% de cyclohexane ; il est injecté sur le catalyseur à 200°C et 60 bars. La température est maintenue 6 heures à 350°C puis décroît jusqu'à 200°C sous débit d'heptane et jusqu'à l'ambiante sous débit d'argon.

TABLEAU III

Résumé des différentes méthodes de sulfuration

	Sulfuration I	Sulfuration II	Sulfuration III	Sulfuration IV
Agent sulfurant	H ₂ -H ₂ S (85-15)	H ₂ -H ₂ S (97-3)	H ₂ -H ₂ S (90-10)	DMS (2) cyclohexane (20) toluène (78)
Pression (bars)	1	1	1	60
Température(°C)	400	350	350	350

CHAPITRE II

-S-S-S-S-S-S-

ETUDE DES PRÉCURSEURS OXYDES À BASE DE MOLYBDÈNE,

COBALT OU NICKEL DÉPOSÉS SUR L'ALUMINE

1 - ETUDE DES SYSTEMES A UN COMPOSANT -

1.1. Mo/Al₂O₃ - COMPARAISON ENTRE LES ECHANTILLONS Mo/Al₂O₃(I) ET Mo/Al₂O₃(II)

1.1.1. Résultats S.P.X. et interprétation :

Les échantillons Mo1 à Mo5 préparés avec un support alumine γ d'aire spécifique 238 m²/g (Al₂O₃II) ont été comparés avec une autre série d'échantillons d'oxyde de molybdène déposé sur une alumine γ de 100 m²/g (Al₂O₃I) étudiée précédemment au laboratoire par J. GRIMBLLOT (20).

Les spectres S.P.X. au niveau du Mo3d sont larges (figure 5) et le doublet est mal résolu surtout pour les faibles taux de molybdène. Quoiqu'il y ait une certaine incertitude pour situer les raies du molybdène (figure 6), car on note des divergences notables entre les auteurs pour calibrer les spectres, il n'est pas douteux que l'espèce prépondérante, correspondant à une raie d'énergie de liaison de 233 eV (Mo3d5/2) soit un Mo^{VI}. Mais d'autres espèces -sans doute Mo^V- et différents environnements sont responsables de l'élargissement des raies (32,33).

Les informations qualitatives apportées par les spectres de Mo3d (forme et position) ne permettent pas de savoir si le mode de déposition des espèces diffère entre les deux aluminés. Nous avons procédé à une étude semi-quantitative en mesurant la réponse photoélectronique du molybdène définie par le rapport entre les aires des signaux du molybdène et de l'aluminium pour les deux séries d'échantillons.

Cette réponse $\left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}\right)_{\text{SPX}}$ est portée (figure 7) en fonction de la quantité de molybdène déposée sur l'alumine, exprimée par le rapport stoechiométrique $\left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}\right)_{\text{Sto}}$. Deux droites sont obtenues pour les faibles taux de molybdène. Dans ce domaine, la réponse photoélectronique du molybdène, proportionnelle à la quantité de molybdène déposé, s'explique par un recouvrement des ions Mo^{VI} en monocouche sur l'alumine. Pour la série Mo/Al₂O₃(I), une rupture de pente apparaît pour un rapport $\left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}\right)_{\text{Sto}}$ de l'ordre de $4 \cdot 10^{-2}$. La technique S.P.X. n'étant sensible qu'aux toutes premières couches du matériau analysé (20 à 25 Å environ pour ce niveau), cette stabilisation de la réponse photoélectronique s'interprète par la formation de grains massiques de MoO₃. Au niveau de la rupture de pente, la quantité de molybdène déposé correspond juste à la saturation d'une monocouche ; pour cette alumine de 100 m²/g, le calcul de l'aire occupée par un atome de molybdène conduit à une valeur approximative de 20 Å², chiffre très proche de celui trouvé par SONNEMANS et MARS (34) (17-25 Å² selon les modes de dépôt du molybdène).

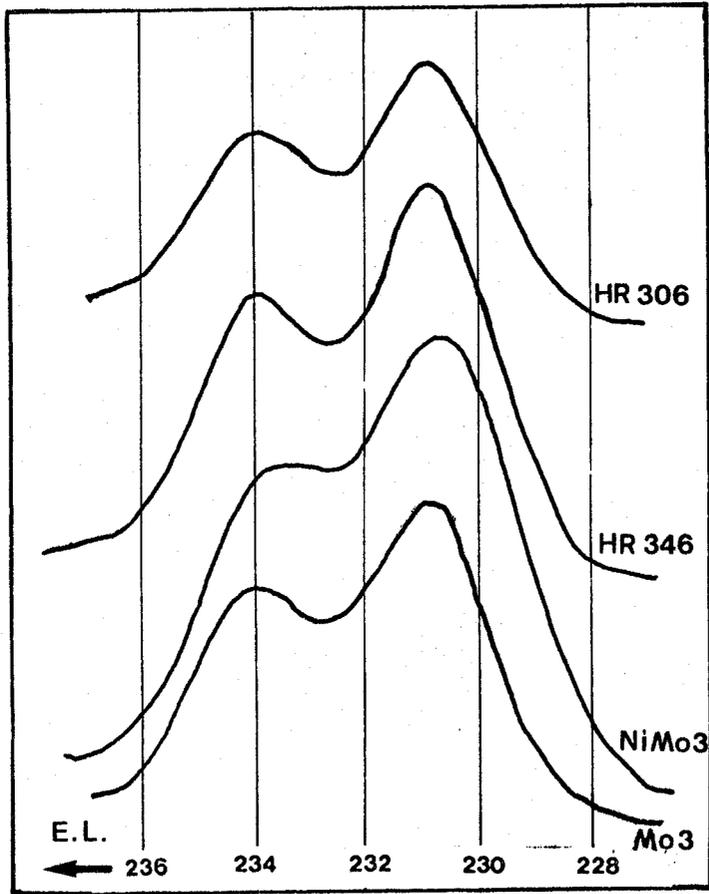
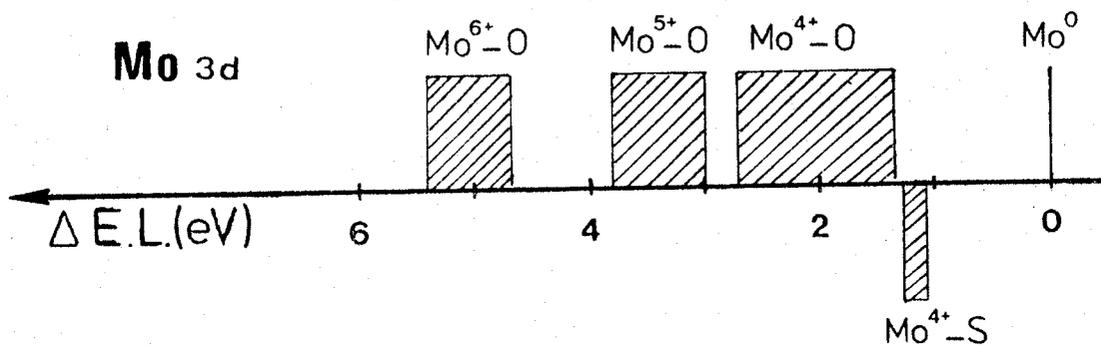


FIGURE 5 : Spectres photoélectroniques du molybdène au niveau 3d_{3/2} 5/2 pour des échantillons à taux de molybdène constant (14% MoO₃)



BUS
LILLE

URE 6 : Déplacements chimiques des raies S.P.X. du molybdène au niveau 3d en fonction de l'environnement de cet atome (21 à 31).

Si les interactions entre le molybdène et les deux supports Al_2O_3 I et II sont similaires, on s'attend à ce que les quantités de molybdène nécessaire pour atteindre la monocouche soient dans le rapport des aires spécifiques des deux supports, c'est-à-dire 2,4. Ceci est vérifié puisque la rupture de pente correspond à un rapport stoechiométrique d'environ $9 \cdot 10^{-2}$ pour le support II. Les pentes des deux droites sont égales à 10% près, incertitude raisonnable pour des mesures S.P.X. sur des poudres. Ces résultats indiquent que le recouvrement du molybdène sur ces deux alumines de surfaces différentes s'effectue de manière identique. En conséquence, il est possible, a priori, de calculer pour une alumine γ d'origine quelconque d'aire spécifique connue, la quantité de molybdène correspondant à la saturation de la monocouche.

1.1.2. Conclusions déduites des analyses de spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est utilisée depuis peu pour caractériser l'état chimique et l'environnement des ions molybdène déposés sur l'alumine ou la silice (18,19 et 35 à 37). Il ressort de ces travaux les conclusions suivantes :

- pour les faibles taux de molybdène, la présence d'ions MoO_4^{--} dans un environnement tétraédrique d'oxygène est mise en évidence,
- à concentration plus élevée, les espèces dominantes sont des polymolybdates bidimensionnels ou en agrégats, le molybdène étant en coordination octaédrique (principalement) et tétraédrique,
- si la quantité de molybdène est encore augmentée, une phase massique MoO_3 apparaît,
- l'interaction de ces espèces avec l'alumine γ est beaucoup plus forte qu'avec la silice.

Les résultats obtenus par E. PAYEN sont en bon accord avec ces observations. Les échantillons Mo1 et Mo2 sont constitués d'un mélange d'ions tétraédriques et octaédriques. Dans le Mo3, l'espèce prédominante est un polymolybdate bidimensionnel. Seuls les échantillons Mo4 et Mo5 montrent la présence de MoO_3 massique, ce qui s'accorde bien avec nos résultats S.P.X..

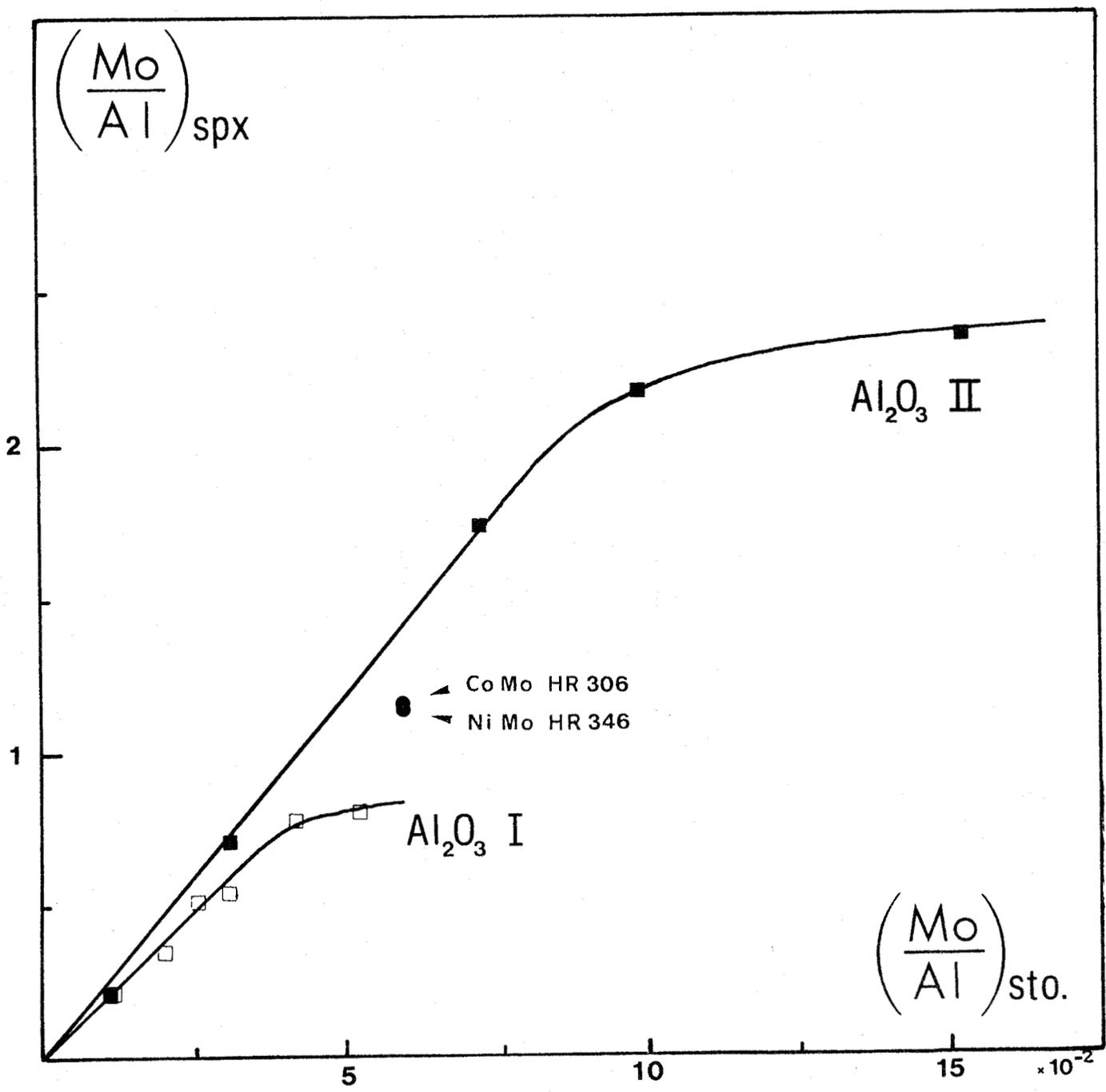


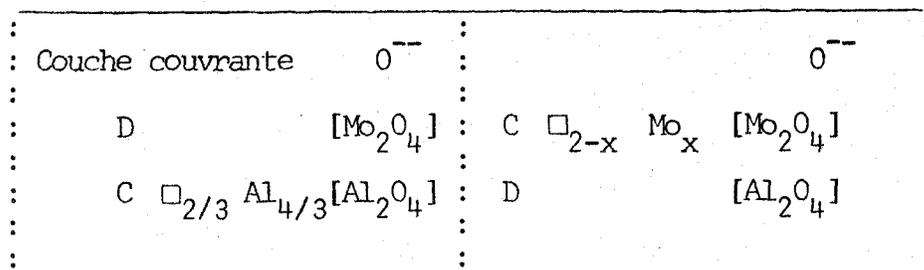
FIGURE 7 : Réponse photoélectronique $\left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}\right)_{\text{SPX}}$ en fonction du taux de molybdène déposé sur l'alumine exprimé par le rapport stoechiométrique $\left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}\right)_{\text{sto}}$.



1.1.3 Modèle superficiel :

La structure en couches préférentiellement orientées selon le plan 110, de l'alumine γ (38), spinelle lacunaire, a déjà été utilisée pour décrire le recouvrement par des éléments de transition. Le cristal est considéré comme constitué d'un empilement de couches de type C contenant tous les sites tétraédriques près des sites octaédriques et de couches de type D n'ayant que des sites octaédriques. On considère que statistiquement la couche terminale est constituée de 50% de structure C et 50% de structure D. En adoptant une notation dans laquelle les crochets représentent les position octaédriques, l'absence de crochets les positions tétraédriques et les carrés \square des lacunes, les couches C sont constituées par : $\square_{2/3} \text{Al}_{4/3} [\text{Al}_2\text{O}_4]$, et les couches D par : $[\text{Al}_2\text{O}_4]$.

Une structure de la monocouche molybdénique basée sur ce modèle a été proposée par SCHUIT et GATES (10, 39) et GRIMBLOT (40) ; celle-ci serait formée en épitaxie par rapport au support selon le modèle suivant :



La couche couvrante d'ions oxygène au-dessus du molybdène est nécessaire pour assurer l'électroneutralité de l'ensemble. Il y a donc 4 atomes de molybdène en sites octaédriques pour x atomes en sites tétraédriques ($0 < x < 2$).

Si $x = 0$ (le molybdène n'occupe pas de sites tétraédriques), on calcule que l'aire occupée par un atome de molybdène est de 11 \AA^2 (40) ; pour $x = 2$, cette valeur baisse à $7,5 \text{ \AA}^2$; elle se rapproche de 20 \AA^2 , valeur expérimentale, si on suppose que le molybdène n'occupe pas tous les sites octaédriques.

1.2. Ni/Al₂O₃ ET Co/Al₂O₃ : COMPARAISON ENTRE LES ECHANTILLONS Ni/Al₂O₃ (II) ET Co/Al₂O₃ (I)

1.2.1. Conclusions de la littérature :

Avant d'analyser nos résultats, rappelons brièvement les conclusions de la littérature sur le système Ni/Al₂O₃. Quand les ions Ni⁺⁺ sont déposés sur une alumine γ , deux réactions sont en concurrence (41) : l'incorporation d'ions Ni⁺⁺ dans le réseau pour former une structure de type aluminate de nickel (NiAl₂O₄) et la formation de NiO massif. La première phase a été détectée par R.X. sur des échantillons Ni/Al₂O₃ γ calcinés à 650°C (42) : les paramètres du réseau de l'alumine γ variaient avec le taux de nickel. Récemment, une méthode d'extraction chimique (43) a permis de mettre en évidence trois sortes de nickel sur un système Ni/Al₂O₃ : l'oxyde NiO sans grande interaction avec le support, des ions Ni⁺⁺ incorporés dans l'alumine et des ions Ni⁺⁺ en surface qui n'apparaissent que par une sulfuration du système.

Comme nous l'ont montré des résultats S.P.X. (44), l'interaction NiO-support dépend de la nature de ce support. Avec l'alumine γ cette interaction est très forte car l'oxyde NiO perd ses propriétés massiques : un déplacement chimique d'environ 2,7 eV par rapport à NiO est observé.

L'aluminate de nickel a une structure de type spinelle partiellement inverse où la majorité des ions Ni⁺⁺ occupent des sites octaédriques, la répartition étant cependant fonction du traitement thermique (45).

1.2.2. Résultats et discussion :

Les figures 8 et 9 présentent les spectres S.P.X. du nickel respectivement aux niveaux 2p_{1/2} et 2p_{3/2}, pour les échantillons Ni1 à Ni6. Quel que soit le taux de nickel, les spectres sont très semblables à celui de NiAl₂O₄. Seuls les spectres au niveau 2p_{1/2} semblent partiellement résolus en deux raies à 875,5 eV et 874 eV pour les échantillons à faible taux de nickel. Par comparaison avec les résultats S.P.X., schématisés dans la figure 10 (les références sont reportées dans le tableau III), nous concluons qu'il n'existe pas de NiO et de Ni(OH)₂. Nous pouvons attribuer ces deux raies à des espèces Ni⁺⁺ en sites tétraédriques (T) et octaédriques (O). La résolution entre Ni⁺⁺[T] et Ni⁺⁺[O] est faible pour le composé NiAl₂O₄ et le maximum apparent est dû principalement à l'espèce Ni⁺⁺[O]. Si la comparaison avec les résultats S.P.X. du cobalt est raisonnable (57,64), l'énergie de liaison du Ni⁺⁺[T] devrait être supérieure à celle du Ni⁺⁺[O]. L'occupation simultanée des sites tétraédriques et octaédriques apparaît dès les faibles teneurs en nickel.

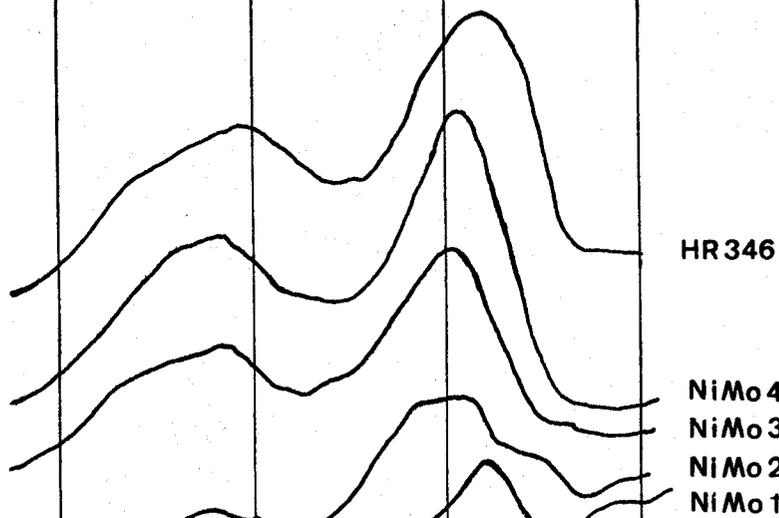
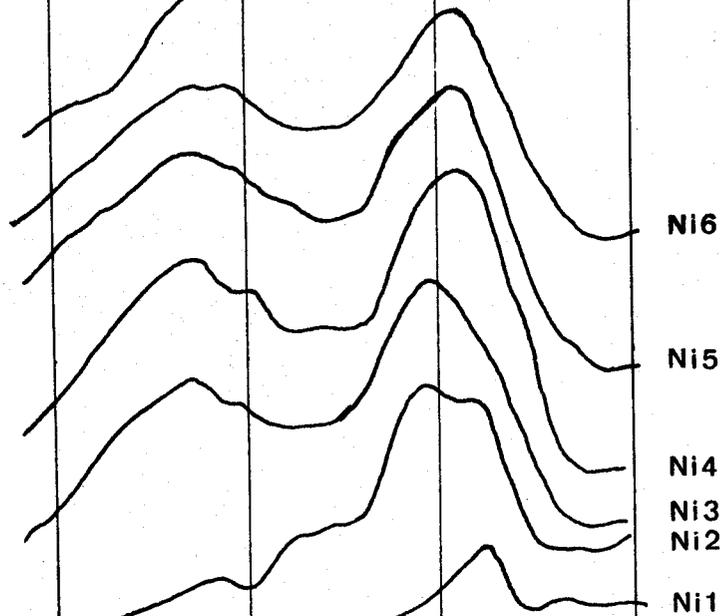
Ni 2p_{1/2}

FIGURE 8 : Spectres photo-
 électroniques du nickel au
 niveau 2p_{1/2}.

NiAl₂O₄NiMoO₄

NiO

E.L (eV)



885

880

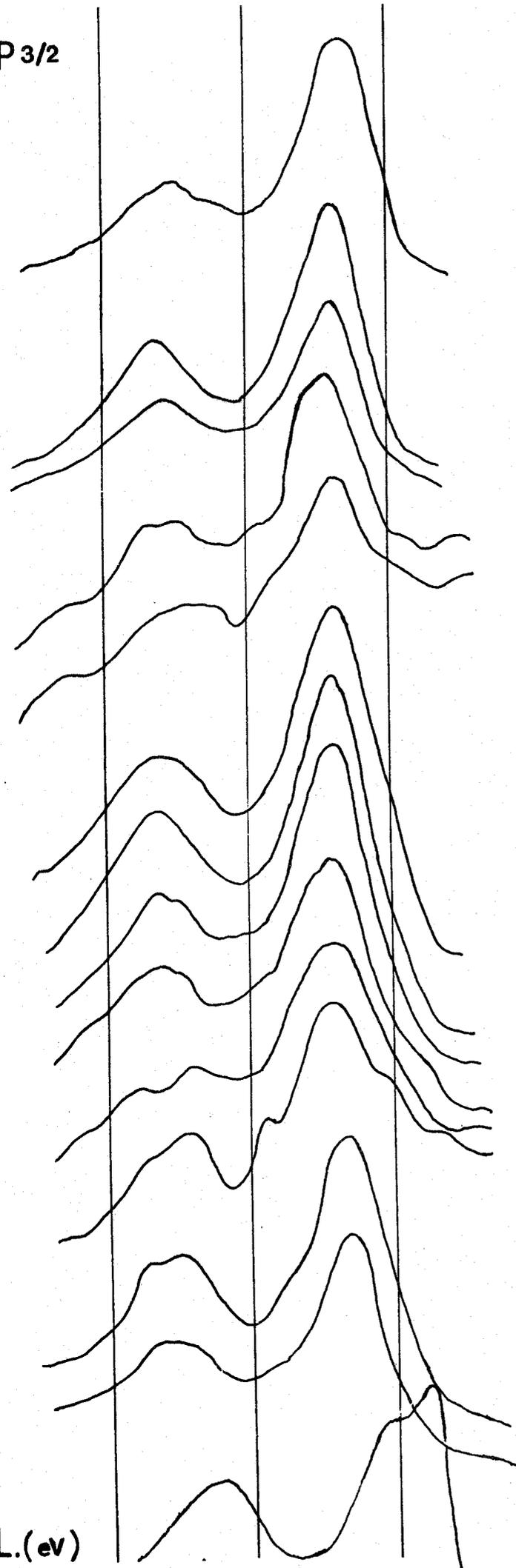
875

870



Ni 2p_{3/2}

ZS



HR346

NiMo 4

NiMo 3

NiMo 2

NiMo 1

FIGURE 9 : Spectres photo-
électroniques du nickel au
niveau 2p_{3/2}.

Ni 6

Ni 5

Ni 4

Ni 3

Ni 2

Ni 1

NiAl₂O₄

NiMoO₄

NiO

E.L.(eV)

865

860

855

850



TABLEAU III

Energies de liaison du nickel aux niveaux 2p_{1/2} et 2p_{3/2}
dans différents composés

Composés	Energies de liaison (eV)		Références
	Ni2p _{3/2}	Ni2p _{1/2}	
NiO	: 854,5 + 855,8	-	(46)
	: 854,0	-	(47)
	: 854,9 + 856,8	-	(48)
	: 854,0 + 855,7	872,5	(44)
	: 854,3	-	(49)
	: 854,5	-	(50)
	: 853,9 + 856	-	(51)
	: 854,6 + 856	-	(55)
	: 854,3 + 855,7	872,5	ce travail
Ni(OH) ₂	: 856,6	-	(46)
	: 855,6	-	(47)
	: 856,3	874,2	(44)
	: 855,8	-	(50)
	: 856,3	-	(53)
	: 856,5	-	(54)
Ni ₂ O ₃	: 855,8	-	(46)
	: 855,7	-	(54)
	: 855,5	-	(55)
NiMoO ₄	: 856,7	874,3	ce travail
NiAl ₂ O ₄	: 857,2	-	(48)
	: 855,2	-	(49)
	: 856,2	-	(50)
	: 856,0	-	(53)
	: 857,2	874,4(+ ε 876,5)	ce travail
Ni(NO ₃) ₂	: 857,2	874,7	ce travail
NiSO ₄	: 857,5	-	(53)
Ni _x S _y	: 854,4 (NiS) ; 853,9 (Ni ₃ S ₂)	-	(48)
	: 853,2 (NiS _x)	-	(51)
	: 854,3 (NiS ₂ ^x) ; 853,4 (NiS _x)	871,2 (NiS ₂)	ce travail
Ni ⁰	: 853,3	-	(52)
	: 852,9	-	(46)
	: 852,8	-	(54)
	: 852,8	-	(55)
	: 853,2	870,4	ce travail

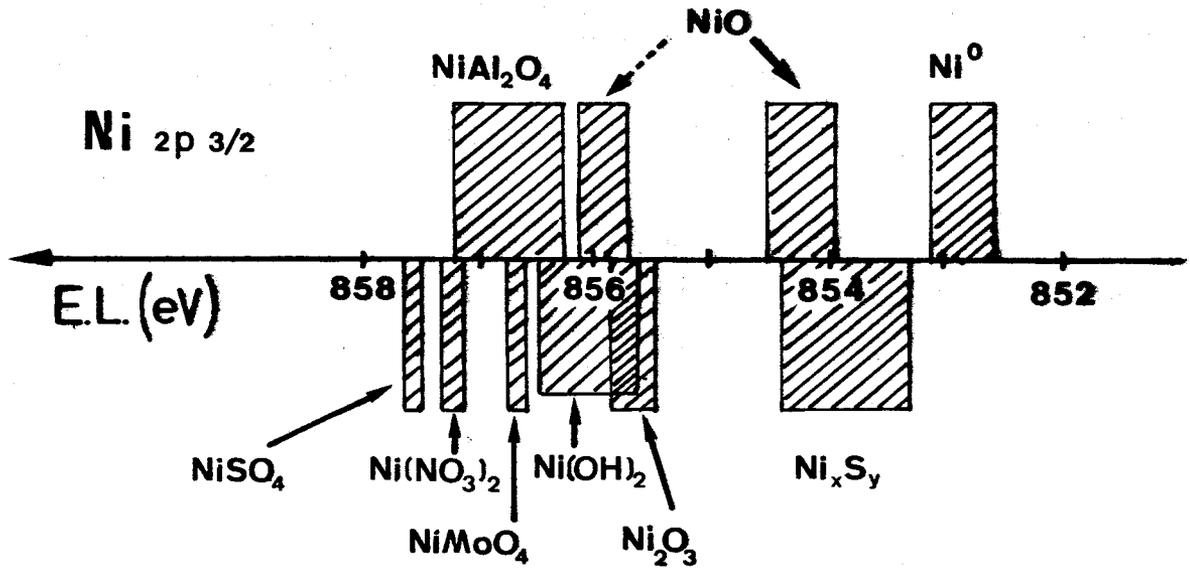


FIGURE 10 : Energies de liaison du nickel au niveau 2p_{3/2} en fonction de l'environnement chimique de l'atome.

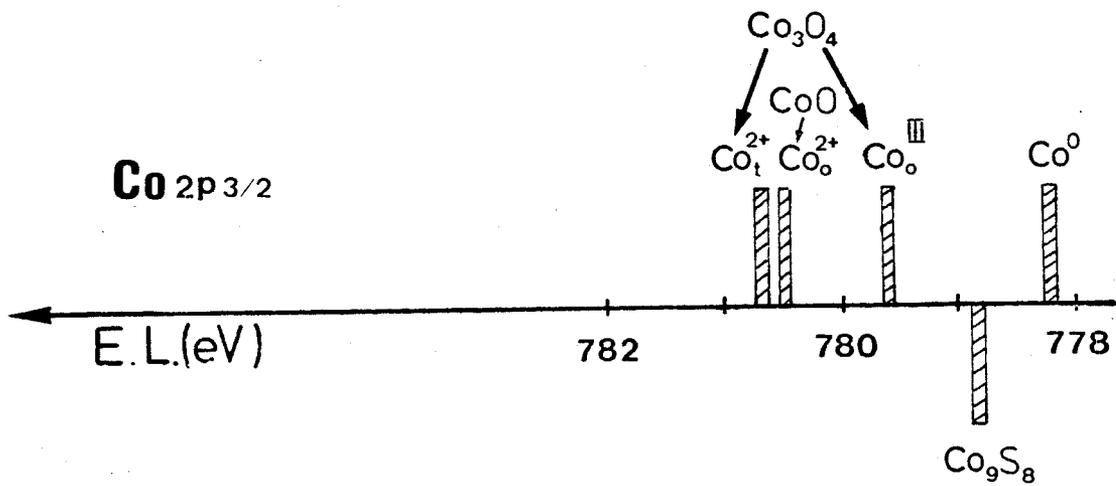


FIGURE 11 : Energies de liaison du cobalt au niveau 2p_{3/2} en fonction de l'environnement chimique de l'atome (ref. 20, 57, 58).



Les spectres Raman de ces échantillons nous apportent quelques informations complémentaires. Les échantillons Ni1 à Ni4 sont constitués d'espèces Ni⁺⁺ réparties indépendamment sur le support en sites tétraédriques et (ou) octaédriques ; celles-ci disparaissent après une calcination à 660°C pour former une phase type NiAl₂O₄. Pour des échantillons à taux de nickel plus élevé (Ni5 à Ni6) on ne détecte pas de NiO massif.

La figure 12 représente les réponses photoélectroniques du cobalt et du nickel en fonction des rapports stoechiométriques $\left(\frac{Ni}{Al}\right)_{Sto}$ ou $\left(\frac{Co}{Al}\right)_{Sto}$. La courbe I, déjà reportée dans la référence (20), concerne les échantillons d'oxyde de cobalt déposés sur l'alumine I. Celle-ci était interprétée par un recouvrement en monocouche du cobalt pour les faibles taux de cobalt ; une analyse détaillée des positions des pics principaux (figure 11) et des intensités des pics satellites suggérait la présence d'ions Co⁺⁺ en environnement tétraédrique. La saturation de cette monocouche est suivie par la formation de cristallites de Co₃O₄, ce qui entraîne une rupture de pente de la courbe de recouvrement. Les conclusions du précédent paragraphe à propos du recouvrement du molybdène sur différentes alumines nous autorisent à tracer, à partir de la courbe I, une courbe théorique de recouvrement des ions cobalt sur une alumine (II) par une simple homothétie (courbe II) ; la pente serait du même ordre et l'inflexion correspondrait à un rapport $\left(\frac{Co}{Al}\right)_{Sto}$ 2,4 fois supérieur à celui de la courbe I, soit environ $5 \cdot 10^{-2}$. Nous vérifions d'ailleurs que l'échantillon Co-1 préparé sur une alumine de 238 m²/g (Al₂O₃ II) se place parfaitement sur cette courbe II, ce qui confirme la possibilité de comparer ainsi des supports de même nature mais d'aire spécifique différente.

Pour les échantillons Ni1 à Ni6 (courbe IV), la réponse photoélectronique du nickel est proportionnelle à la quantité de nickel déposé, jusqu'à un rapport $\left(\frac{Ni}{Al}\right)_{Sto}$ d'environ $6 \cdot 10^{-2}$ (soit 8 à 9 % en poids de NiO). Donc, comme dans le cas du molybdène et du cobalt, le recouvrement du nickel sur l'alumine est uniforme et s'effectue en monocouche dans le domaine des faibles concentrations.

Mais nous observons que les pentes des droites de recouvrement sont bien différentes pour les deux cations. Discutons ce fait expérimental :

Conformément aux équations présentées au chapitre I donnant l'intensité d'un pic de photoélectrons, la pente de ces droites P_M s'écrit, M représentant molybdène, cobalt ou nickel :

$$P_M = \frac{T_M(E)}{T_{AL}(E)} \cdot \frac{\Lambda_M(E)}{\Lambda_{AL/Al_2O_3}(E)} \cdot \frac{\sigma_M}{\sigma_{AL}} \cdot \frac{1}{K_M}$$

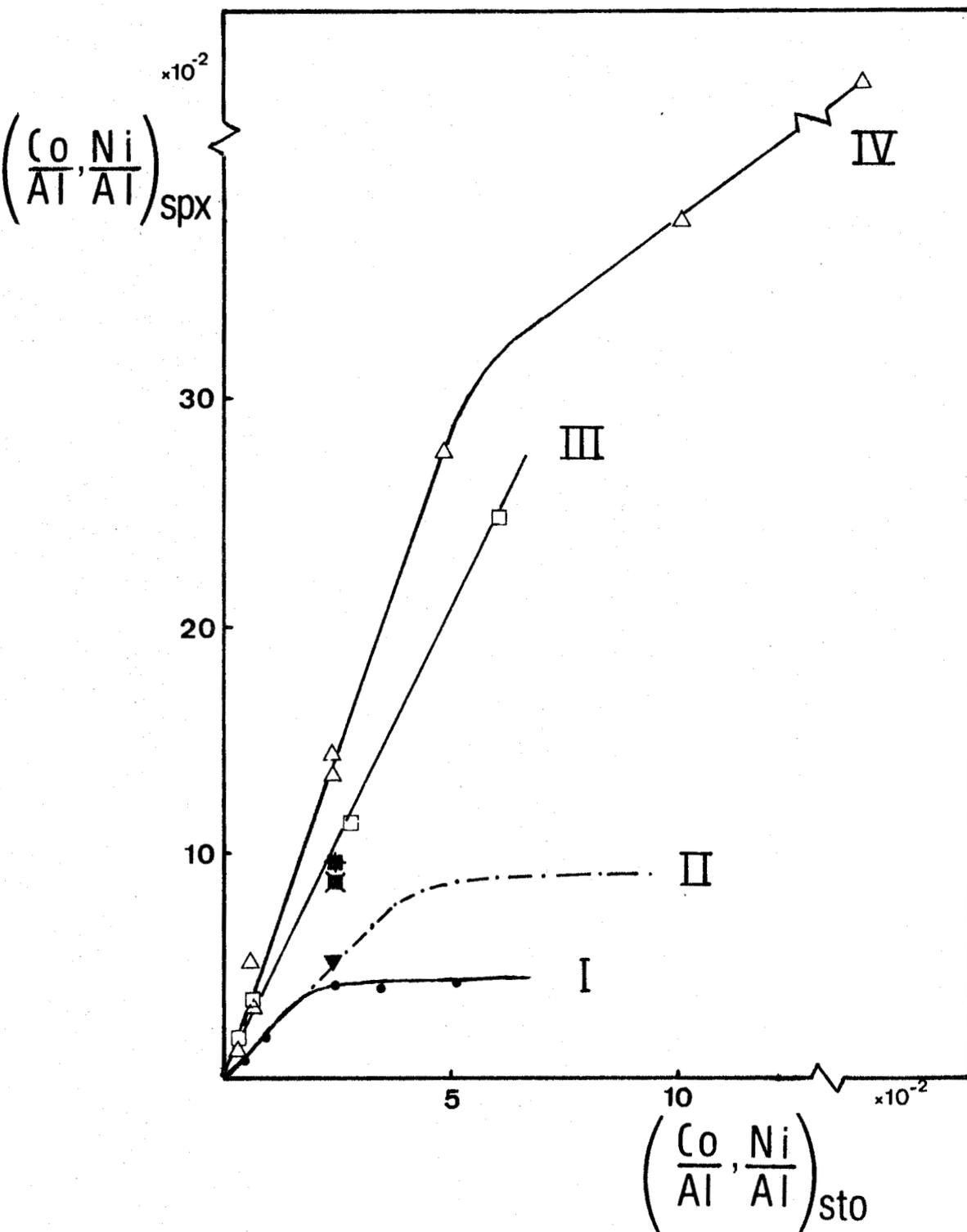


FIGURE 12 : Réponses photoélectroniques $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Al}}\right)_{\text{SPX}}$ et $\left(\frac{\text{Co}}{\text{Al}}\right)_{\text{SPX}}$ en fonction des taux de nickel et de cobalt déposés sur l'alumine exprimés par les rapports stoechiométriques $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Al}}\right)_{\text{Sto}}$ et $\left(\frac{\text{Co}}{\text{Al}}\right)_{\text{Sto}}$.

- courbe I - échantillons $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ I
- ▼ échantillon $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ II (Co1)
- courbe II - courbe représentant le recouvrement de l'oxyde de cobalt sur l'alumine II (extrapolée à partir de la courbe I).
- courbe III - NiMo1 à NiMo4
- △ courbe IV - Ni1 à Ni6
- ★ HR 306
- HR 346



où T , Λ et σ sont des facteurs définis précédemment et K_M représente l'effet perturbateur d'une couche couvrante de M d'épaisseur d sur les photoélectrons issus du niveau Al_{2p} .

$$K_M \text{ s'écrit : } K_M = \exp\left(-\frac{d}{\sin\theta \Lambda_{AL/M}}\right)$$

Afin de comparer les résultats du cobalt et du nickel, nous pouvons écrire le rapport théorique des pentes des deux droites I et IV (figure 12) :

$$\frac{P_{Ni}}{P_{Co}} = \frac{T_{Ni}(E)}{T_{Co}(E)} \cdot \frac{\Lambda_{Ni}(E)}{\Lambda_{Co}(E)} \cdot \frac{\sigma_{Ni}}{\sigma_{Co}} \cdot \frac{K_{Co}}{K_{Ni}}$$

- . Les variations du facteur de transmission T en fonction de l'énergie cinétique ne sont pas connues pour notre spectromètre. Cependant, comme les énergies cinétiques des électrons Ni_{2p} et Co_{2p} sont voisines - la différence est de 75 eV - on peut estimer que le rapport $\frac{T_{Ni}(E)}{T_{Co}(E)}$ sera très proche de 1.
- . L'effet perturbateur de la couche couvrante qui est déjà très faible dans le cas d'une monocouche sera identique pour le nickel et le cobalt, d'où $\frac{K_{Co}}{K_{Ni}} \sim 1$.
- . Pour une énergie incidente de 1487 eV, les valeurs des sections de capture sont les suivantes (59) :

$$\sigma_{Ni_{2p_{1/2}}} = 7,57 \quad ; \quad \sigma_{Ni_{2p_{3/2}}} = 6,54$$

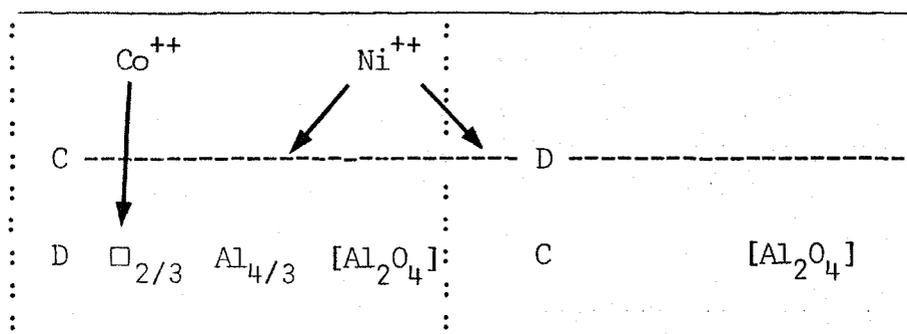
Sachant que la valeur expérimentale de $\frac{P_{Ni}}{P_{Co}}$ est de l'ordre de 2,5, nous déduisons :

$$\frac{\Lambda_{Ni}(E)}{\Lambda_{Co}(E)} \approx 2,2$$

L'effet perturbateur de l'environnement est donc différent pour les photoélectrons issus des atomes cobalt et nickel, ce qui indique que les localisations superficielles de ceux-ci sont différentes.

Interprétons ces résultats en les reliant au modèles d'alumine γ proposé par LIPPENS et SCHUIT. Lorsque des ions métalliques sont déposés sur l'alumine, deux cas peuvent se présenter : occupation de la dernière couche exposée de l'alumine ou formation d'une nouvelle couche en croissance épitaxiale au-

dessus de cette couche terminale (40). Ici les ions Co^{++} occupent des sites tétraédriques enfoncés dans la couche externe de l'alumine (20), donc à faible réponse S.P.X., alors que les ions Ni^{++} occupent des sites tétraédriques et octaédriques dans une couche située "au-dessus" de l'alumine, avec une réponse S.P.X. beaucoup plus élevée. Ceci est à comparer avec des résultats obtenus (60) sur des spinelles bien définis par spectroscopie de diffusion d'ions (I.S.S. : Ion Scattering Spectroscopy), une technique extrêmement sensible pour étudier les surfaces ; on montre l'absence complète d'ions cobalt à la surface du spinelle normal CoAl_2O_4 et un signal considérable de nickel pour le composé NiAl_2O_4 . Ainsi les cations cobalt en position tétraédrique ont tendance à se localiser sous la surface et les photoélectrons émis sont donc soumis à un effet d'écran plus important que ceux issus des ions Ni^{++} . Ce résultat est d'ailleurs confirmé par une étude comparative S.P.X. et I.S.S. d'échantillons $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (61).



2 - ETUDE DES CATALYSEURS $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (II) DE PREPARATION LABORATOIRE

2.1. ECHANTILLONS CALCINES A 500°C

2.1.1. Résultats S.P.X. :

Les résultats obtenus sur des échantillons à taux de molybdène constant et de nickel variable ($\text{NiMo}1$ à $\text{NiMo}4$) sont discutés comme précédemment :

- La réponse photoélectronique du molybdène $\left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}\right)_{\text{SPX}}$ est constante quel que soit le taux de nickel. Elle est égale à $1,4 \pm 0,1$, cette valeur étant située correctement sur la droite de dispersion des composés $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (figure 7). Les spectres au niveau du $\text{Mo}3d$ sont tous identiques à celui de l'échantillon sans nickel $\text{Mo}3$ (figure 5).

- La réponse du nickel $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Al}}\right)_{\text{SPX}}$ varie linéairement avec la quantité de nickel déposé (figure 12, courbe III). La pente de cette droite de recouvrement est nettement inférieure à celle obtenue pour les composés $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ce qui est dû à un environnement électronique différent.
- Les spectres des échantillons NiMo1 à 4 au niveau du Ni2p (figures 8 et 9) sont très semblables à ceux des composés sans molybdène, avec des maximums apparents très proches de ceux du NiAl_2O_4 et NiMoO_4 (tableau III).

Ces observations montrent que la monocouche de molybdène n'est pas grandement affectée par la présence du promoteur nickel. Celui-ci se disperse bien sur le support déjà imprégné de molybdène.

2.1.2. Résultats Raman :

La spectroscopie Raman permet de distinguer les deux phases de NiMoO_4 , dont la différence porte sur la localisation du molybdène. Celui-ci est situé en sites tétraédriques dans la phase (a), obtenue à haute température (420°C) et en sites octaédriques dans la phase (b). Les conclusions qui peuvent être déduites des expériences Raman menées sur les composés NiMo1 et NiMo4 sont les suivantes :

- Pour les échantillons à faible taux de nickel (NiMo1 et 2), les ions se comportent comme s'ils étaient déposés seuls sur l'alumine : il existe une phase polymolybdate et une phase "nickel superficiel" sans interaction mutuelle.
- Quand le taux de nickel augmente, les spectres deviennent mieux définis, montrant la présence d'une phase (a) NiMoO_4 surtout pour le composé NiMo4. Cette phase n'a pas été observée par KNOZINGER et coll. (62), probablement parce qu'ils ont étudié seulement des échantillons à faible taux de nickel (3% de NiO).

2.1.3. Conclusion :

En conclusion, le nickel est bien dispersé sur le support Al_2O_3 déjà imprégné de molybdène ; le recouvrement du nickel s'effectue d'abord indépendamment du molybdène. Aux teneurs plus élevées en nickel, la forte interaction entre nickel et molybdène favorise la formation d'une phase (a) NiMoO_4 au détriment des chaînes de polymolybdate précédemment décrites.

2.2. EFFETS DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION

La température de calcination des échantillons après imprégnation est un paramètre important de la préparation de catalyseurs ; il peut en particulier modifier la nature et la répartition des espèces en surface. Pour vérifier ce point, nous avons analysé 5 échantillons de composition identique à celle du NiMo3 et calciné à des températures variant de 350 à 550°C (NiMo3_{α-ε}, tableau I). Les réponses du molybdène et du nickel restent sensiblement constantes par ces traitements thermiques et donc la répartition des espèces n'est pas modifiée par la température de calcination dans cette gamme 350-550°C. Les spectres photoélectroniques sont également semblables, mais puisque les positions respectives des pics de NiAl₂O₄ et NiMoO₄ sont très proches, ceci ne permet pas de conclure à toute absence de réarrangement des espèces nickel. Cependant les spectres Raman ne présentent aucune raie caractéristique de NiO ou de NiAl₂O₄, ce qui laisse à penser que ces échantillons ont tous des structures très semblables.

Donc la répartition et la nature des espèces sur le catalyseur NiMo3 sont insensibles à la température de calcination dans la gamme 350- 550°C.

3 - COMPARAISON AVEC DES CATALYSEURS INDUSTRIELS -

3.1. RESULTATS ET DISCUSSION

Il paraît intéressant de confronter les conclusions précédentes avec des résultats obtenus sur des catalyseurs industriels réels. Nous disposons de deux catalyseurs fabriqués par PROCATALYSE ayant un taux de MoO₃ de 14% et un taux de promoteur CoO (HR 306) ou NiO (HR 346) de 3% (tableau I).

Le HR 306 présente un doublet de molybdène moyennement résolu (Mo3d5/2 situé à 233 eV) tout à fait analogue à celui obtenu pour les échantillons Mo3, NiMo3, ainsi que HR 346 (figure 5). Le pic du cobalt au niveau 2p3/2, situé à 780,7 eV, avec un satellite autour de 787 eV, est caractéristique d'espèces Co⁺⁺, sans que nous puissions préciser l'environnement (tétraédrique ou octaédrique). La réponse photoélectronique du cobalt (figure 12) est nettement supérieure à celle obtenue pour l'échantillon sans molybdène (Co1), mais se place juste sur la courbe de recouvrement des NiMo1 à 4.

Le spectre Raman du HR 306, assez similaire à ceux déjà obtenus pour les catalyseurs supportés sur Al₂O₃(L) met en évidence une interaction entre le cobalt et le molybdène ; le cobalt occupe alors des sites octaédriques ; il n'est donc pas

étonnant que la réponse photoélectronique du cobalt soit supérieure à celle obtenue pour l'échantillon sans molybdène (Co1), pour lequel le cobalt n'occupait que des sites tétraédriques.

Les espèces nickel de l'échantillon HR 346 sont bien dispersées puisque la réponse photoélectronique est située sur la courbe de recouvrement obtenue pour les NiMo1 à 4 ; celle-ci est donc inférieure à celle de l'échantillon Ni3 sans molybdène. En résumant, les réponses $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Al}}\right)_{\text{SPX}}$ et $\left(\frac{\text{Co}}{\text{Al}}\right)_{\text{SPX}}$, des systèmes mixtes nickel ou cobalt/molybdène/ Al_2O_3 sont identiques, inférieures à celle du nickel déposé seul sur l'alumine, supérieures à celle du cobalt déposé seul sur l'alumine. Alors que les comportements du nickel et du cobalt sont très différents quand ils sont seuls sur l'alumine, les deux cations se disposent de façon similaire quand ils sont déposés avec le molybdène.

Cependant, les spectres photoélectroniques du HR 346 au niveau du Ni2p sont plus larges que ceux du NiMo3 de même composition et peuvent être déconvolués en deux composantes : l'une due à une espèce type NiAl_2O_4 ou NiMoO_4 , l'autre à une plus faible énergie de liaison due à une espèce type NiO ; mais cette dernière espèce ne peut exister qu'en couches d'épaisseur inférieure à 20 ou 30 Å puisque la réponse photoélectronique du nickel montre que l'échantillon est bien dispersé.

De plus, les spectres Raman enregistrés grâce à la microsonde "MOLE" montrent que cet échantillon est très hétérogène. Certains grains donnent des spectres identiques à ceux obtenus pour NiMo3 et 4 ((a)NiMoO₄ et polymolybdate) ; pour d'autres on n'observe qu'une seule raie attribuée à une espèce nickel répartie indépendamment sur le support (déjà détectée pour Ni3 et Ni4), mais la présence de NiO massique n'est pas détectée, ce qui confirme que cette phase NiO est bien dispersée sur le support. Après une calcination à 660°C, l'échantillon apparaît plus homogène à l'analyse Raman, la phase "NiO" disparaît et la réponse photoélectronique $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Al}}\right)_{\text{SPX}}$ est diminuée de 80%, ce qui indique que ce traitement thermique a favorisé la migration du nickel dans le réseau de l'alumine.

3.2. CONCLUSION

Deux points principaux sont à retenir :

- Dans les catalyseurs industriels HR 306 et HR 346, cobalt et nickel ont un comportement semblable, ce qui n'était pas le cas pour les cations déposés seuls sur l'alumine.
- Le HR 346 comporte une faible proportion d'une phase NiO bien dispersée.

CHAPITRE III

-§-§-§-§-§-

ETUDE DU MOLYBDÈNE, COBALT ET NICKEL
DANS LA PHASE ACTIVE DES CATALYSEURS

1 - INTRODUCTION -

Les catalyseurs "NiMo" et "CoMo", durant l'acte catalytique de désulfuration d'une charge, sont dans un état sulfuré. Le précurseur oxyde est lui-même actif, mais son activité évolue en fonction du temps selon l'avancement de son état de sulfuration. Il est donc d'usage courant d'activer le catalyseur dans le réacteur par une sulfuration préalable.

Afin de mieux connaître les mécanismes et les sites actifs de la réaction d'HDS, il est opportun d'étudier le catalyseur dans sa forme de travail, d'autant plus que l'étape d'activation peut complètement bouleverser la structure superficielle du catalyseur. Cependant, la structure finale est fortement influencée par celle du précurseur oxyde ; c'est pourquoi une caractérisation détaillée de l'oxyde était tout aussi indispensable.

Nous discuterons donc essentiellement l'état chimique des ions molybdène, cobalt, nickel et soufre ainsi que la répartition des espèces à la surface du support en fonction :

- de la réduction par l'hydrogène à différentes températures,
- de l'interaction du thiophène avec le catalyseur oxyde ou préréduit,
- des différentes méthodes de sulfuration.

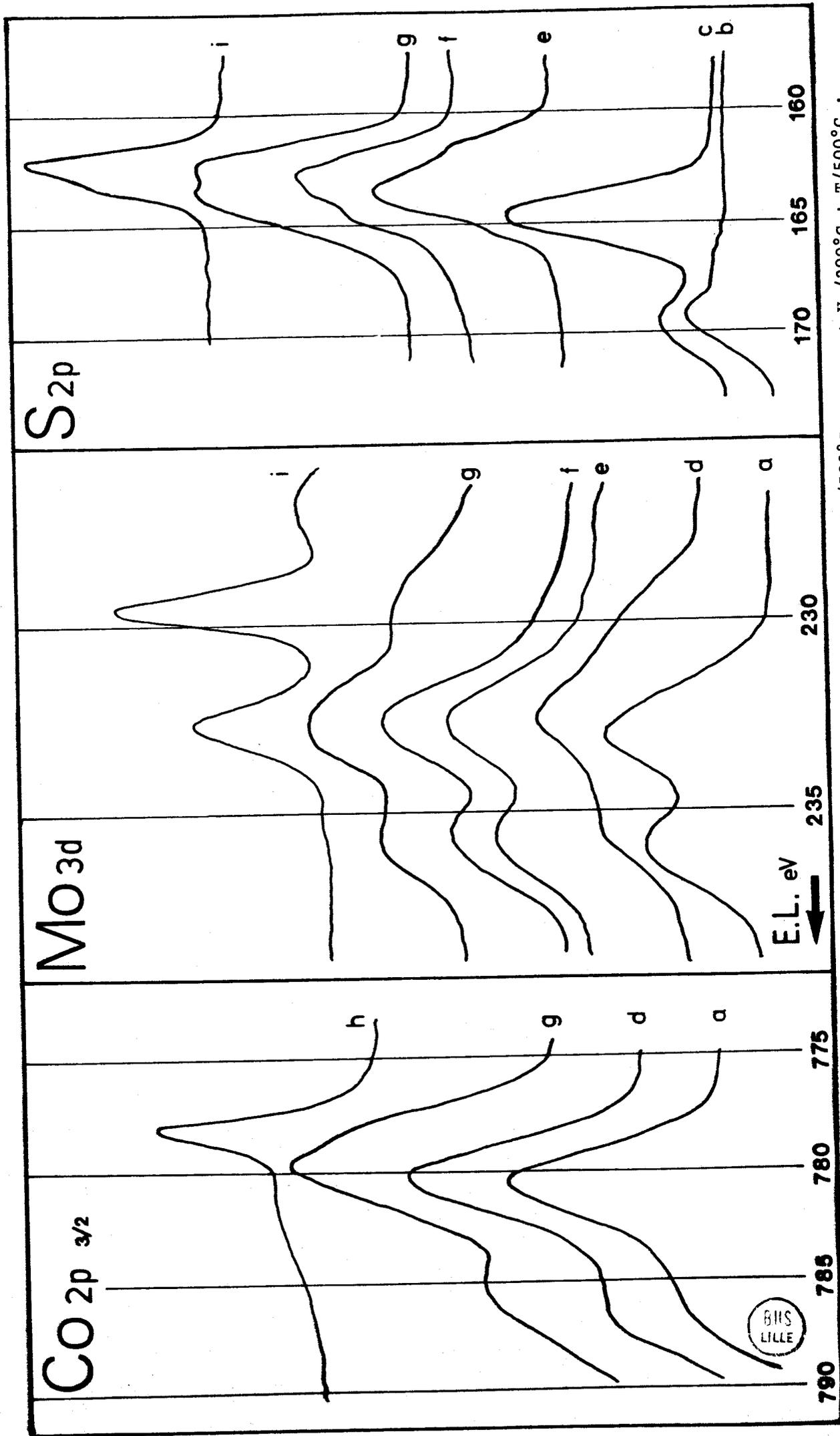
2 - REDUCTION -

La réduction d'échantillons Mo/Al₂O₃ et Co-Mo/Al₂O₃ a déjà été étudiée au laboratoire par gravimétrie et R.P.E. (40, 65).

La technique S.P.X. permet d'apporter quelques informations supplémentaires sur l'état chimique des espèces superficielles dans ces catalyseurs.

Le cobalt dans les échantillons Co1 et HR 306 n'est pas réductible par l'hydrogène à 500°C alors que le spectre du molybdène dans le HR 306 est modifié (figure 13) : on note l'apparition d'un épaulement situé à 230 eV et la disparition de la vallée entre les raies du doublet Mo_{3d3/2} 5/2, ce qui indique que trois espèces sont présentes : Mo^{VI}, Mo^V, Mo^{IV}. Dans le HR 346 réduit à 300°C, le nickel n'est pas modifié, le molybdène étant faiblement réduit ; par contre, un pic de

FIGURE 13 : Spectres photoélectroniques aux niveaux Co2p^{3/2}, Mo3d, S2p pour le catalyseur HR 306, réduit par l'hydrogène et en interaction avec le thiophène, et pour des composés de référence.



a - Précurseur oxyde ; b - Alumine support ; c - a + Thiophène (T) ; d - a + H₂/500°C ; e - a + H₂/300°C + T/500°C ;
f - a + H₂/400°C + T/500°C ; g - a + H₂/500°C + T/500°C ; h - Co₉S₈ ; i - MoS₂

faible intensité attribuable à du Ni^0 apparaît pour l'échantillon réduit à 600°C .

Dans le précurseur oxyde, comme dans l'alumine support, on observe un signal de soufre $\text{S}2\text{p}$ situé vers $168,9 \text{ eV}$, de faible intensité, attribuable à l'ion sulfate. Cette raie disparaît complètement lorsqu'on soumet le catalyseur à un traitement sous hydrogène à 500°C . Ce résultat avait déjà été obtenu par infra-rouge : on observe une bande à 1100 cm^{-1} (sulfate monodenté) qui disparaît complètement après traitement thermique sous hydrogène (66).

3 - CHIMISORPTION DE THIOPHENE -

3.1. SUR LE PRECURSEUR OXYDE

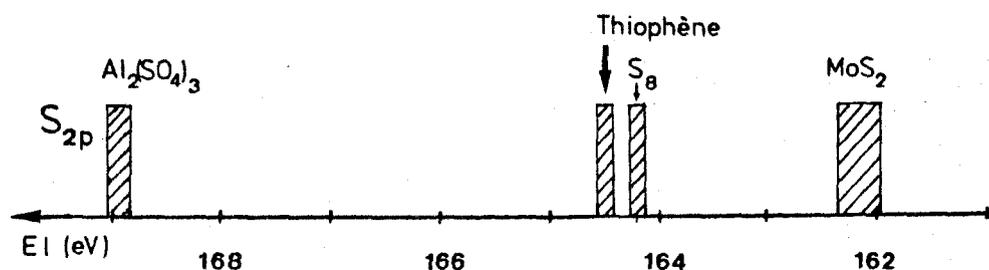
L'interaction du thiophène avec le précurseur oxyde HR 306 ne modifie pas les spectres du cobalt et du molybdène. On note seulement l'apparition d'une raie $\text{S}2\text{p}$ à $164,6 \text{ eV}$ (figure 13) ; cette énergie de liaison dans le cas du thiophène pur étant précisément de $164,6 \text{ eV}$, la surface est donc recouverte de thiophène physisorbé ou chimisorbé sans interaction électronique entre le soufre et le support. Récemment, des résultats de cinétique (67) et d'échange d'hydrogène/deutérium (68) ont montré que la chimisorption du thiophène sur le catalyseur s'effectuait plutôt par une des liaisons C-C adjacentes au S. Dans ce cas, la modification énergétique des niveaux du S serait très faible, ce qui est en accord avec nos observations.

3.2. SUR LE CATALYSEUR PREREDUIT

L'admission de thiophène à 500°C après une préréduction par l'hydrogène à $300, 400$ ou 500°C nous montre (figure 13) :

- l'apparition d'une composante $\text{Mo}3\text{d}5/2$ vers 229 eV d'autant plus intense que la température de réduction est plus élevée,
- l'apparition d'un épaulement pour la raie $\text{Co}2\text{p}3/2$ située à $778 \pm 0,2 \text{ eV}$
- un signal $\text{S}2\text{p}$ complexe présentant manifestement trois composantes dont la répartition est fonction du prétraitement vers $162,3 \pm 0,3 \text{ eV}$, $163,3 \pm 0,2 \text{ eV}$ et enfin $164,5 \pm 0,2 \text{ eV}$. Les deux raies extrêmes correspondent respectivement à un sulfure de type MoS_2 et au thiophène chimisorbé comme dans le cas précédent ; la raie centrale correspond vraisemblablement à du thiophène chimisorbé avec une forte interaction entre le soufre et le catalyseur.

FIGURE 14 : Déplacements chimiques des raies du soufre au niveau 2p (ref. 31,97).



Cette espèce intermédiaire fortement adsorbée serait le précurseur de l'hydrogénolyse de la liaison C-S du thiophène ; en absence d'hydrogène, elle bloquerait le processus de sulfuration du catalyseur.

Puisque le traitement par l'hydrogène ne réduit que le molybdène en laissant le cobalt inchangé, il est raisonnable d'admettre que les sites de chimisorption du thiophène sont les ions molybdène préréduits.

4 - ETUDE DE DIFFERENTES SULFURATIONS -

Les caractéristiques des différentes sulfurations sont brièvement rappelées :

- sulfuration I H_2/H_2S (85-15) 400°C
- sulfuration II H_2/H_2S (97-3) 350°C
- sulfuration III H_2/H_2S (90-10) 400°C
- sulfuration IV $DMDS/toluène/cyclohexane(2-20-78)$ 350°C 60 bars
- sulfuration par le mélange H_2 /thiophène

4.1. ETAT DU MOLYBDENE

4.1.1. Bibliographie et présentation de différents modèles :

Le molybdène est l'élément prépondérant dans la catalyse d'HDS et de nombreux auteurs s'accordent pour affirmer que le molybdène actif est dans une phase sulfurée. Mais il y a désaccord pour décrire le système actif : formation de cristallites de MoS_2 , Mo^{IV} sulfuré en monocouche... Le pourcentage de molybdène touché par la sulfuration ainsi que le taux de soufre présent sur le catalyseur sont également sujets à controverses.

Selon MARTINEZ et Coll. (69), la monocouche de molybdène est détruite par sulfuration et transformée en cristallites de MoS_2 . DECLERCK-GRIMEE et Coll. (58) font état d'une sulfuration totale du molybdène par un traitement $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ à 400°C . DE BEER et Coll. (70) mesurent pour un $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ un rapport stoechiométrique $\frac{\text{S}}{\text{Mo}}$ de 2,4, indiquant que molybdène et cobalt sont sulfurés complètement. MASSOTH (4) critique ce résultat en montrant qu'un taux de soufre important peut être dû à l'adsorption d' H_2S sur le catalyseur. DELANNAY et Coll. (71) ont montré récemment par microscopie haute résolution la présence de cristallites de MoS_2 sur un catalyseur présulfuré à 600°C et utilisé à haute pression. Contrairement à ces résultats, MITCHELL (72) et MASSOTH (73) affirment que la sulfuration du molybdène est incomplète et le taux de soufre inférieur au taux théorique de sulfuration totale des espèces. OKAMOTO et Coll. (74) proposent que les sites actifs d'hydrogénolyse du thiophène soient une monocouche sulfurée admettant un rapport $\frac{\text{S}}{\text{Mo}}$ voisin de 1, le cobalt évitant le frittage du molybdène (75,76,77).

Cet éventail de résultats contradictoires n'est pas si surprenant connaissant la grande diversité d'une part de la nature des échantillons et d'autre part des conditions de sulfuration.

Finalement pour résumer les conclusions de la littérature, trois modèles de disposition superficielle du molybdène peuvent être proposés, indépendamment de la localisation des ions du promoteur. Nous comparerons ensuite nos résultats avec ces modèles.

A) Modèle massique : Dans ce modèle, $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-S}$ est engagé dans une structure massique de MoS_2 répartie en amas sur la surface de l'alumine. Il peut éventuellement rester une certaine fraction de Mo^{VI} lié à la surface du support. Si les grains de MoS_2 ont des dimensions supérieures à celles du libre parcours moyen des électrons dans le solide (20 à 25 Å pour l'énergie cinétique correspondante (Cf. chapitre I, pages 4,5) on doit s'attendre à ce que le rapport d'intensité $\left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}\right)_{\text{SPX}}$ soit plus faible que celui déterminé dans le cas de l'oxyde bien dispersé sur la surface du support. Le rapport molaire théorique $\left(\frac{\text{S}^{\text{--}}}{\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-S}}\right)$ est alors égal à 2 pour des échantillons $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

B) Modèle monocouche : C'est celui qui est proposé par LIPSCH, SCHUIT et GATES (3,10,78) pour le précurseur oxyde. La monocouche préexistant sur le catalyseur n'est pas détruite par sulfuration. Les oxygènes terminaux étant simplement remplacés par des soufres. Le rapport d'intensité $\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}$ doit rester identique à celui mesuré pour l'oxyde.

Ce modèle ne permet pas une addition de plus d'un S par Mo sans rupture de la monocouche : le rapport molaire théorique ($\frac{S^{--}}{Mo^{IV-S}}$) doit être de l'ordre de 1.

C) Modèle en chaînes : C'est une modification du précédent, décrite par MASSOTH (4). Le précurseur oxyde n'est plus constitué d'une monocouche bidimensionnelle de Mo, mais de chaînes attachées à l'alumine. Le rapport $(\frac{Mo}{Al})_{SPX}$ est toujours identique à celui de l'oxyde, mais le nombre de S par Mo peut être supérieur à 1 : $1 < \frac{S^{--}}{Mo^{IV-S}} < 2$.

Les différentes caractéristiques de ces modèles sont résumées dans le tableau IV.

Nous nous heurtons, à ce niveau, à une difficulté majeure concernant les mesures quantitatives des espèces en surface. Dans le précurseur oxyde, le molybdène est essentiellement dans deux états d'oxydation Mo^{VI} et Mo^V (4,79) dans des environnements octaédriques et tétraédriques. Par réduction et sulfuration, on peut également obtenir Mo^{IV} dans un environnement oxyde (type MoO_2) ou sulfure (type MoS_2) ou, éventuellement, oxysulfure. Ceci revient donc à décomposer le spectre expérimental de $Mo3d\ 3/2\ 5/2$ en au moins quatre doublets. De plus, une raie du soufre (niveau $2s$) est intégrée à ce massif. Pour ces cas relativement simples, des déconvolutions ont été tentées et présentées dans la littérature (80). Dans ce travail, nous avons seulement tenté d'isoler la composante due à Mo^{IV-S} qui a l'énergie de liaison la plus faible de l'ensemble du massif expérimental. Ceci nous a donc permis de calculer la fraction $(\frac{Mo^{IV-S}}{Mo\ total})_{SPX}$ et le rapport entre l'aire du pic S_{2p} de l'espèce S^{--} et l'aire du doublet correspondant à Mo^{IV-S} :

$$(\frac{S^{--}}{Mo^{IV-S}})_{SPX}$$

En fonction de ces données, nous pouvons maintenant présenter et discuter nos résultats.

TABLEAU IV

Caractéristiques des différents modèles de répartition dumolybdène sur le support pour des échantillons Mo/Al₂O₃ sulfurés

MODELES	Massique	$\left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}\right)_S^a < \left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}\right)_{\text{OX}}^b$	$\frac{S^{--c}}{\text{Mo}^{\text{IV}}-S} \approx 2$
	Monocouche	$\left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}\right)_S \approx \left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}\right)_{\text{OX}}$	$\frac{S^{--}}{\text{Mo}^{\text{IV}}-S} \approx 1$
	En chaînes	$\left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}\right)_S \approx \left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}\right)_{\text{OX}}$	$1 < \frac{S^{--}}{\text{Mo}^{\text{IV}}-S} < 2$

a : Intensité SPX du pic du Mo rapportée à celle du pic de l'Al pour l'échantillon sulfuré.

b : Intensité SPX du pic du Mo rapportée à celle du pic de l'Al pour le précurseur oxyde.

c : Rapport théorique du nombre de S (type S⁻⁻) par Mo (type Mo^{IV}-S).

4.1.2. Etude de la série à taux de molybdène variable (Mo1 à Mo4) sulfurée par la méthode II :

Les spectres de la série Mo1 à Mo4 sulfurée par la méthode II montrent au niveau du Mo3d un épaulement attribuable à du Mo^{IV} type MoS₂ et dont l'intensité augmente de Mo1 à Mo4. Ainsi, pour l'échantillon Mo3 (figure 15.b), cette espèce représente environ 40% de l'ensemble du molybdène. Deux raies sont observées au niveau du doublet non résolu 2p_{1/2} 3/2 du soufre : l'une importante vers 162,5 eV est caractéristique d'un sulfure S⁻⁻ type MoS₂ ; l'autre autour de 168,5 eV, plus large et de plus faible intensité, attribuable à un sulfate, est présente surtout dans le cas des échantillons Mo1 et Mo2.

La Figure 16 représente les variations du rapport d'intensité des pics S.P.X. $\left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}\right)_{\text{SPX}}$ en fonction du taux de molybdène déposé sur l'alumine $\left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}\right)_{\text{Sto}}$

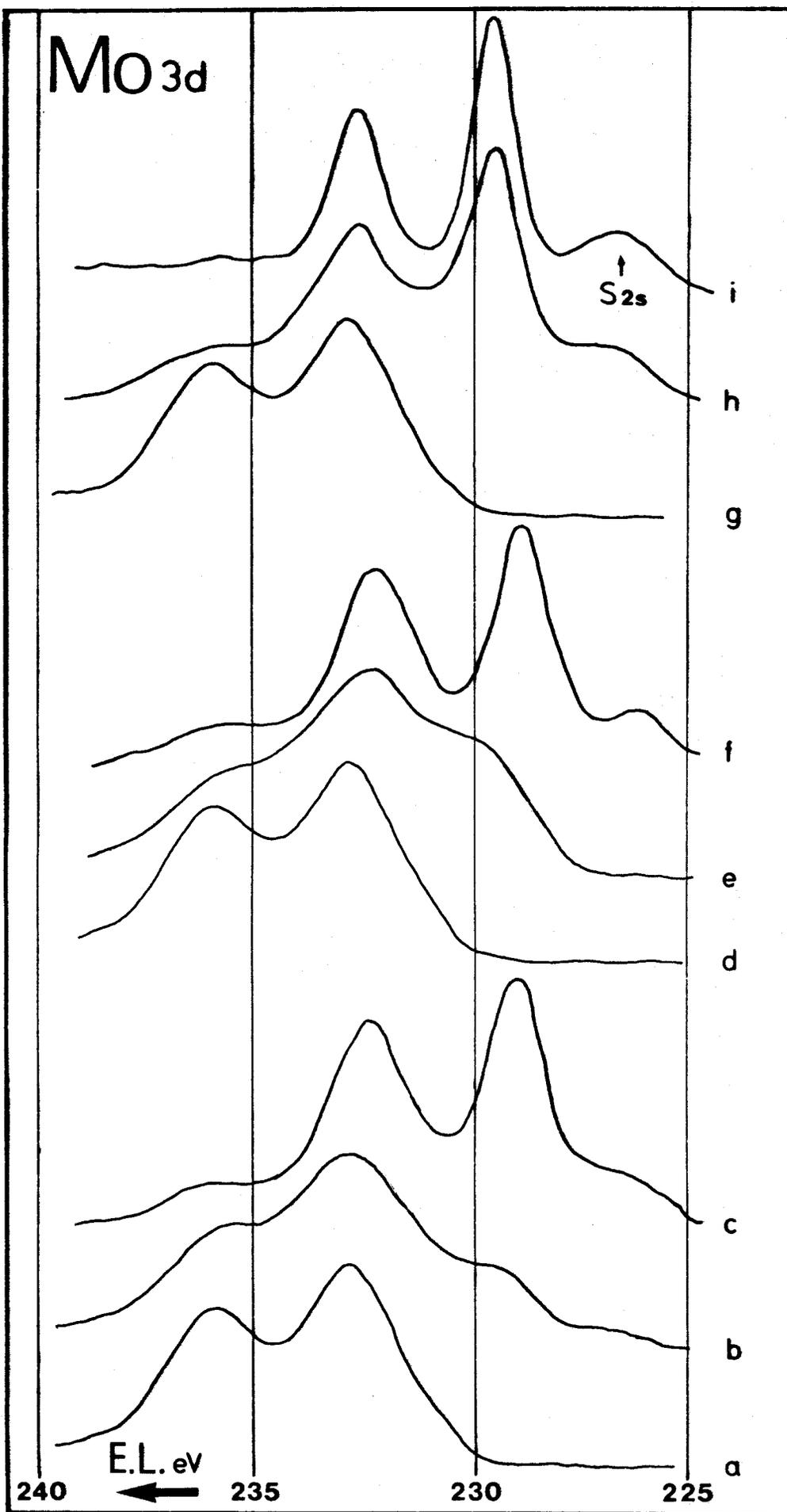


FIGURE 15 : Spectres photoélectroniques du molybdène au niveau 3d

- a - Echantillon Mo3 précurseur oxyde ; b - Mo3 sulfuré par la méthode II
- c - Mo3 sulfuré par la méthode I ; d - Catalyseur HR 306 précurseur oxyde
- e - HR 306 - H₂/500°C ; f - HR 306 - sulfuré par la méthode I
- g - Catalyseur HR 346 précurseur oxyde ; h - HR 346 sulfuré par la méthode IV ; i - MoS₂



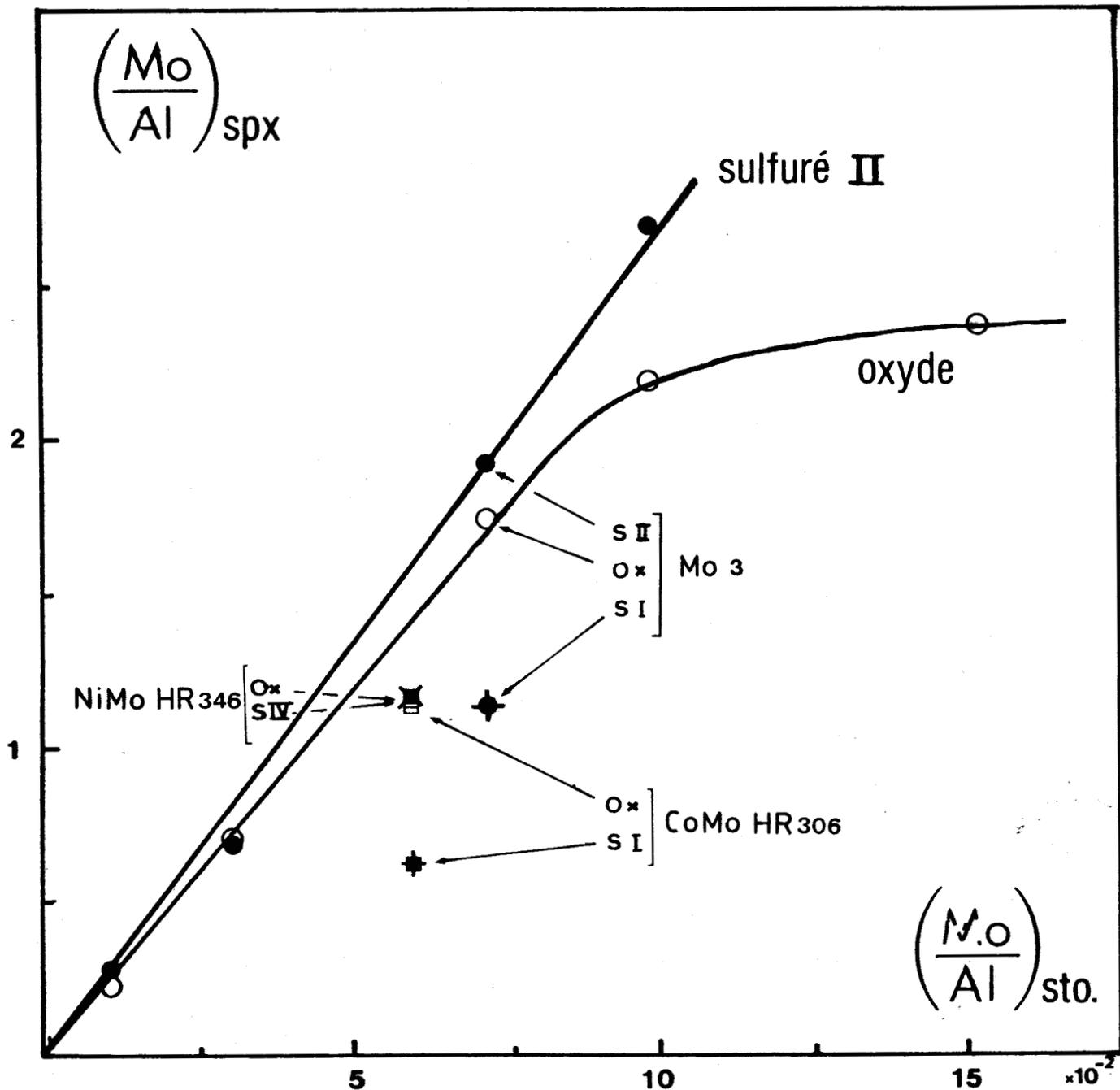


FIGURE 16 : Rapport des réponses photoélectroniques du molybdène et de l'aluminium en fonction du taux de molybdène déposé sur l'alumine pour les échantillons Mo1 à Mo4, HR 306 et HR 346, précurseurs oxydes et sulfurés par différentes méthodes.

Ox : précurseur oxyde

SI : échantillon sulfuré par la méthode I



pour la série Mo1 à Mo4, à l'état oxyde et après sulfuration par la méthode II. Pour les échantillons sulfurés, on observe une droite dont la pente est proche de celle observée pour les oxydes ; cette sulfuration laisse inchangés les rapports photoélectroniques $\left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}\right)_{\text{SPX}}$. En se référant aux différents modèles présentés précédemment, on déduit que le modèle A est inadéquat pour décrire l'état de surface obtenu ici. La monocouche de molybdène n'est donc pas détruite par ce type de sulfuration.

Remarque : Notons que pour le Mo4, le rapport $\left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}\right)_{\text{SPX}}$ est nettement supérieur pour le sulfure que pour l'oxyde. Ce phénomène peut s'expliquer de la façon suivante : pour l'oxyde Mo4, le début d'inflexion de la droite de recouvrement est dû à la formation d'agrégats de MoO_3 . Le MoS_2 ayant une structure lamellaire, il est possible que les grains de MoO_3 se disloquent par sulfuration pour former des couches multidimensionnelles de plus faible épaisseur que le diamètre des grains de l'oxyde, faisant ainsi apparaître à l'analyse S.P.X. des ions molybdène préalablement cachés.

Nous avons observé, pour les échantillons Mo1 et Mo2, des ions Mo^{VI} en sites tétraédriques et octaédriques de l'alumine ($\text{Mo}[\text{T}]$ et $\text{Mo}[\text{O}]$). Dans le composé Mo3, le molybdène était essentiellement sous forme polymolybdate, le MoO_3 massique n'apparaissant qu'à partir du Mo4. Or, le pourcentage d'ions Mo^{VI} transformés en Mo^{IV} n'est que de 20% environ pour le composé Mo1, alors que le taux de sulfuration est plus important pour le reste de la série. L'échantillon Mo1 étant constitué partiellement de $\text{Mo}[\text{T}]$, il semble donc que les ions Mo^{VI} localisés dans ces sites tétraédriques soient peu ou pas sulfurables dans ces conditions. Ce phénomène a également été observé par Spectroscopie Raman (81). De plus, des raies attribuables à des sulfates sont observées pour Mo1 et Mo2 ; elles ne peuvent s'expliquer que par réoxydation de sulfures par l'oxygène. Ces échantillons ont en effet été au contact de l'air pendant un court instant et à basse température quand ils ont été sortis du réacteur pour être conditionnés sous atmosphère d'argon. Ces sites difficilement sulfurables seraient donc facilement réoxydables. Le $\text{Mo}[\text{O}]$ de la structure polymolybdate se sulfure plus facilement ainsi que la phase massique MoO_3 , laquelle se transforme en MoS_2 , tout au moins pour la profondeur analysée par S.P.X. (certains auteurs ont signalé que l'oxyde pur MoO_3 se sulfurait difficilement et seulement sur quelques couches atomiques (70)).

Les rapports $(\frac{S^{--}}{Mo^{IV-S}})$ (tableau V) ne sont pas constants et décroissent

de Mo1 à Mo4. La valeur approximative calculée pour Mo1 est 0,6, celle de MoS₂ pur étant égale à 0,44 ; or, nous venons de constater qu'il n'existe pas de MoS₂ massique sur cette surface, mais plutôt des molybdène liés encore à l'alumine par des ponts oxygène, il est donc curieux de trouver un taux de soufre supérieur à celui de MoS₂ ; ceci peut être dû à une chimisorption d'espèces sulfurées sur l'alumine (82). Pour cet échantillon Mo1 la quantité de soufre calculée à partir des mesures S.P.X. est $6,2 \cdot 10^{-3}$ g par gramme d'alumine. La quantité de soufre présente sur l'alumine II sulfurée par la méthode I a été évaluée par DHAINAUT (66) à $7,5 \cdot 10^{-3}$ g ; notons que cette sulfuration I s'effectue à plus haute température que la sulfuration II et surtout avec un mélange plus riche en hydrogène sulfuré (15% contre 3%). La présence de seulement $1,5 \cdot 10^{-3}$ g de soufre par gramme d'alumine ramènerait le rapport $(\frac{S^{--}}{Mo^{IV-S}})$ pour le Mo1 à une valeur de l'ordre de 0,3 (en ne considérant que le soufre S⁻⁻ lié au Mo^{IV}). Donc, nous constatons que pour les échantillons de cette série Mo1 à Mo4, la monocouche de molybdène n'est pas détruite par la sulfuration II. De plus, il est clair que le molybdène se sulfure plus facilement en position octaédrique que tétraédrique.

TABLEAU V

	Echantillons				
	Mo1	Mo2	Mo3	Mo4	MoS ₂
M _S (g) a)	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$22 \cdot 10^{-3}$	$26 \cdot 10^{-3}$	$56 \cdot 10^{-3}$	-
$(\frac{S^{--}}{Mo^{IV-S}})$ b) SPX	0,6	0,45	0,35	0,2	0,44

a) Masse de soufre présente par gramme d'alumine, calculée à partir des mesures S.P.X.

b) Rapport d'intensité de la raie du S⁻⁻ (niveau 2p) à celle du Mo (niveau 3d) en ne prenant que la composante Mo^{IV}.

4.1.3. Etude des effets de différentes sulfurations :

Nous avons comparé les effets de différentes sulfurations pour des échantillons à taux de molybdène identique, à savoir Mo3, HR 306 et HR 346.

Les sulfurations I et IV transforment respectivement 90 et 80% du molybdène en Mo^{IV} (figure 15f et h) contre 30% seulement pour la sulfuration II (figure 15b). La raie du soufre est unique à 162,1 eV, celle du Mo^{IV} au niveau 3d5/2 est située vers 229 eV et le doublet 3/2 5/2 est bien résolu pour les échantillons soumis aux sulfurations I et IV.

Le tableau VI présente les différents résultats : les rapports d'intensité S.P.X. $(\frac{\text{S}}{\text{Mo}^{\text{IV}}})_{\text{SPX}}$ permettent de calculer par rapport à MoS_2 le rapport molaire $(\frac{\text{S}}{\text{Mo}})$, qui peut alors être comparé aux rapports molaires théoriques de sulfuration totale présentés dans les différents modèles. Pour des échantillons $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (oxyde de molybdène déposé seul sur l'alumine), ce dernier rapport $(\frac{\text{S}^{\text{--}}}{\text{Mo}^{\text{IV}}-\text{S}})$ est égal à 2. Dans le calcul de ce rapport théorique pour les catalyseurs $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, il faut tenir compte des atomes de soufre liés au cobalt ou au nickel. Pour le catalyseur HR 306 sulfuré par la méthode I, en évaluant, au vu des spectres photoélectroniques, que 50% des ions $\text{Co}^{\text{++}}$ -oxyde sont transformés en Co_9S_8 , on trouve un rapport $\frac{\text{S}}{\text{Mo}^{\text{IV}}-\text{S}}$ théorique de 2,2. Cette évaluation, effectuée à partir d'un taux de transformation des ions $\text{Ni}^{\text{++}}$ -oxyde en NiS d'environ 70%, conduit à une valeur théorique de 2,35.

Pour que ce raisonnement soit valable, nous faisons l'hypothèse d'une part que la totalité du soufre présent sur ce catalyseur l'est sous forme de sulfure $\text{S}^{\text{--}}$, ce qui est évident sur ces échantillons d'après les spectres photoélectroniques et, d'autre part, que la totalité du soufre est liée au Mo^{IV} . Nous venons de voir que la quantité de soufre liée à l'alumine ne pouvait être que très faible ($1 \text{ à } 2 \cdot 10^{-3} \text{ g/gAl}_2\text{O}_3$) et donc négligeable par rapport à la quantité de soufre présente sur l'échantillon Mo3. Afin de s'assurer que les ions Mo^{VI} ne fixent pas des quantités importantes de soufre, discutons les variations des rapports $(\frac{\text{S}^{\text{--}}}{\text{Mo}^{\text{total}}})_{\text{SPX}}$ et $(\frac{\text{S}}{\text{Mo}^{\text{IV}}})_{\text{SPX}}$, obtenus pour le composé Mo3 sulfuré par les méthodes I et II (tableau VI) ; alors que les quantités $(\frac{\text{S}^{\text{--}}}{\text{Mo}^{\text{total}}})_{\text{SPX}}$, qui traduisent le taux de sulfuration, sont très différents (0,09 contre 0,31), les rapports $(\frac{\text{S}}{\text{Mo}^{\text{IV}}})_{\text{SPX}}$ sont voisins. D'autre part, des valeurs comprises entre 0,35 et 0,42 ont également été calculées pour différents essais de sulfuration par des mélanges hydrogène/thiophène sur le catalyseur HR 306. La relative stabilité de ce rapport $(\frac{\text{S}^{\text{--}}}{\text{Mo}^{\text{IV}}})_{\text{SPX}}$ semble indiquer qu'il existe à la surface d'un échantillon sulfure, quel que soit le mode de sulfuration, une entité $\text{Mo}^{\text{IV}}-\text{S}$ de composition relativement bien

TABLEAU VI

		$\left(\frac{\text{Mo}^{\text{IV}}}{\text{Mo total}}\right) \text{SPX}$	$\left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}\right) \text{SPX}$	a) $\left(\frac{\text{S}^{\text{--}}}{\text{Mo total}}\right) \text{SPX}$	b) $\left(\frac{\text{S}^{\text{--}}}{\text{Mo}^{\text{IV}}}\right) \text{SPX}$	c) $\left(\frac{\text{S}^{\text{--}}}{\text{Mo}^{\text{IV}}}\right) \text{calculé SPX}$	d) $\left(\frac{\text{S}^{\text{--}}}{\text{Mo}^{\text{IV}}}\right) \text{calculé théorique}$
Mo3	oxyde	0	1,75	-	-	-	-
Mo3	S I e)	~ 0,90	1,15	0,31	0,35	1,6	2
Mo3	S II	~ 0,30	1,9	0,09	0,30	1,4	2
HR 306	oxyde	0	1,1	-	-	-	-
HR 306	S I	~ 0,90	0,55	0,47	0,52	2,35	2,2
HR 346	oxyde	0	1,15	-	-	-	-
HR 346	S IV	~ 0,80	1,15	0,36	0,45	2,05	2,35
MoS ₂		1	-	0,44	0,44	2	2

a) Rapport des intensités des pics du S⁻⁻ (niveau 2p) et du Mo total (niveau 3d3/2 5/2)

b) Rapport des intensités des pics du S⁻⁻ et du Mo^{IV}-S

c) Rapport stoechiométrique calculé à partir de b) en choisissant MoS₂ comme référence

d) Rapport théorique de sulfuration totale (Pour le HR 306 et HR 346 voir texte)

e) SI : sulfuré par la méthode I

définie et se formant en plus ou moins forte proportion selon les conditions de sulfuration ; il est clair alors que, dans ce cas, le soufre ne se fixe pas sur le Mo^{VI}.

Après ces remarques préliminaires, Nous pouvons aborder la discussion des effets des différentes sulfurations.

- La sulfuration I entraîne une diminution du rapport $\left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}\right) \text{SPX}$ environ d'un facteur 2 pour les échantillons Mo3 et HR 306. Si l'on se réfère aux modèles présentés précédemment, le seul qui permette de rendre compte de ce phénomène est le modèle A (modèle massique). La formation de grains de MoS₂ est donc certaine dans ce cas. Cependant, le Mo3 admet un rapport $\left(\frac{\text{S}^{\text{--}}}{\text{Mo}^{\text{IV}}}\right) \text{calc.}$ égal à 1,6 (rapport calculé à partir des mesures S.P.X., cf. tableau VI), alors que si tout le Mo^{IV} était engagé dans cette structure massique de MoS₂, nous aurions dû obtenir 2. Il existe donc un certain pourcentage de Mo^{IV} qui n'est pas sous forme MoS₂ mais reste attaché au support conformément aux modèles B et C. Quant au catalyseur HR 306, le rapport $\left(\frac{\text{S}^{\text{--}}}{\text{Mo}^{\text{IV}}}\right) \text{calc.}$ (tableau VI) est légèrement supérieur

au rapport théorique (2,35 au lieu de 2,2) ; le molybdène est alors engagé entièrement sous forme MoS_2 , la différence entre les deux valeurs pouvant être due soit à l'imprécision relative de ces évaluations, soit dans ce cas particulier à la chimisorption d'entités sulfurées à la surface du catalyseur, comme cela a déjà été mentionné dans la littérature (4).

Ainsi, les échantillons Mo_3 et HR 306, qui ne diffèrent que par la présence de cobalt pour le HR 306, n'ont pas le même comportement vis-à-vis de cette sulfuration. Le HR 306 est totalement sulfuré tandis que le Mo_3 ne l'est que partiellement. Un des effets du promoteur cobalt serait donc de faciliter la sulfuration du molybdène.

- La sulfuration II est très différente de la précédente. Le rapport $\left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}\right)_{\text{SPX}}$ ne varie pas au cours de ce traitement, ce qui exclut une représentation superficielle du type modèle A. Le rapport $\left(\frac{\text{S}}{\text{Mo}^{\text{IV}}}\right)$ est égale à 1,6, ce qui n'est pas conforme non plus au modèle B. Seul le modèle C, ou l'utilisation conjointe des deux modèles B et C, peut rendre compte des résultats obtenus. Donc, la monocouche du précurseur oxyde, qui est plutôt monodimensionnelle, n'est pas détruite par ce type de sulfuration.

- La sulfuration IV a été testée sur le catalyseur HR 346. Quoique le molybdène soit transformée à 80% en Mo^{IV} (figure 15h), les rapports $\left(\frac{\text{Mo}}{\text{Al}}\right)_{\text{SPX}}$ de l'échantillon avant et après traitement sont identiques ; le rapport $\left(\frac{\text{S}}{\text{Mo}^{\text{IV}}}\right)_{\text{calc. SPX}}$ étant compris entre 1 et 2, c'est comme dans le cas précédent le modèle C (ou C + B) qui est adéquat pour décrire le type de structure superficielle obtenue.

Remarques :

- La présence de MoS_2 massique en faible quantité dans cet échantillon industriel n'est cependant pas totalement exclue. Dans le précédent raisonnement, nous nous sommes appuyés en effet sur l'hypothèse selon laquelle dans le précurseur oxyde le molybdène est bien dispersé sur le support. Or, nous avons montré au chapitre II que ceci était vrai pour le composé Mo_3 , mais que le catalyseur HR 346 présentait quelques hétérogénéités éventuellement dues à des phases NiO ou MoO_3 massique. Il est clair que des petits agrégats de MoO_3 se transformeraient alors en MoS_2 massique.

- Il faut noter que ces sulfurations laissent toujours 10 à 20% de molybdène à l'état d'oxyde. Or, nous avons conclu précédemment que le Mo^{VI} localisé en sites tétraédriques était difficilement sulfurable. Il est donc raisonnable de penser que ces ions Mo^{VI} présents à la surface des catalyseurs sulfurés sont placés en sites tétraédriques, et que ce sont ceux qui ont été fixés les premiers sur le support ; il est possible également que ces ions appartiennent partiellement à une phase de molybdate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ où le molybdène a une géométrie tétraédrique. D'après DE BEER et SCHUIT (83), ces ions Mo^{VI} résiduels constitueraient des sites d'hydrogénation.

- La sulfuration par un mélange hydrogène/thiophène : nous avons étudié l'effet qualitatif et quantitatif de la sulfuration par un mélange hydrogène/thiophène à 500°C sur le catalyseur HR 306 préréduit à différentes températures. Au niveau de la nature des espèces formées par cette sulfuration, les résultats sont semblables à ceux déjà obtenus avec les autres méthodes. Nous avons suivi le taux de sulfuration du catalyseur en fonction de deux paramètres : le rapport des pressions partielles du thiophène et de l'hydrogène $\frac{P_{\text{T}}}{P_{\text{H}_2}}$ et la température de préréduction du catalyseur sous hydrogène. En ordonnée de la figure 17 est représenté le rapport $\left(\frac{\text{S}}{\text{MO}}\right)_{\text{SPX}}$ défini comme étant l'aire du signal SPX du soufre (niveau 2p) rapportée à celle du molybdène (la totalité du massif au niveau 3d). Nous constatons que ces différents traitements sont moins "efficaces" que la sulfuration I. En deuxième lieu, il apparaît nettement que la température de préréduction est d'une importance capitale pour sulfurer suffisamment le catalyseur, l'optimum étant obtenu pour une préréduction à 400°C. Ceci est d'ailleurs en accord avec les résultats catalytiques : les performances des catalyseurs sont diminuées par des préréductions supérieures ou égales à 500°C. La présence d'un maximum pour les faibles pressions partielles de thiophène dans la courbe de sulfuration des catalyseurs préréduits à 300, 400 ou 500°C signifie que, pour obtenir un taux de sulfuration important, il faut utiliser un mélange suffisamment riche en hydrogène réducteur.

BUS
LILLE

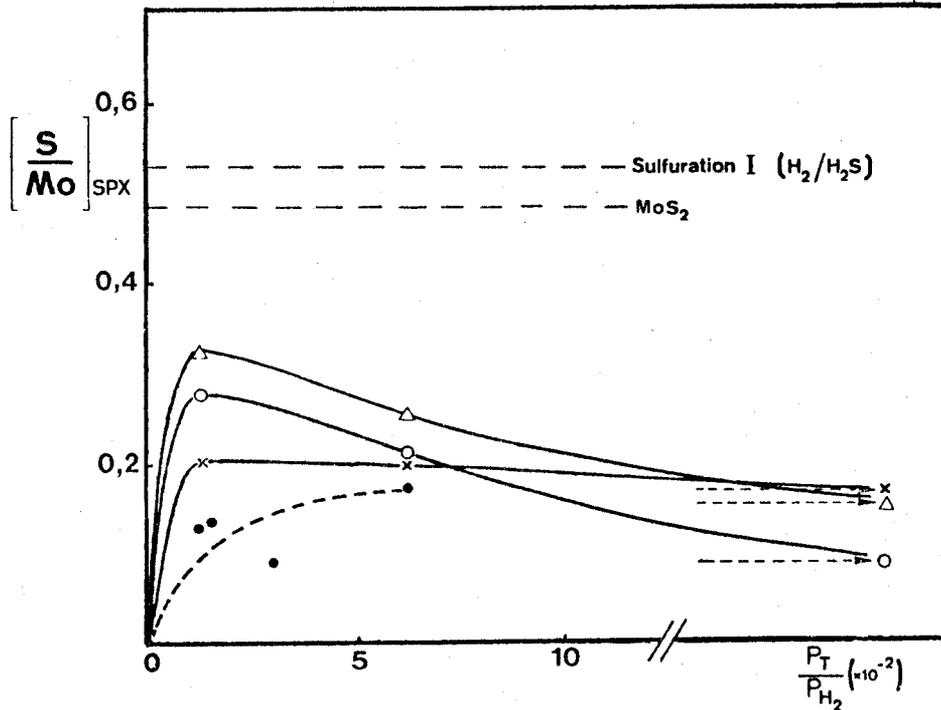


FIGURE 17 : Variation du rapport d'intensité $\left(\frac{S}{Mo}\right)_{SPX}$ mesuré sur les catalyseurs préréduits et sulfurés par un mélange H_2 /thiophène en fonction des rapports des pressions partielles P_T/P_{H_2} .

Température de préréduction sous hydrogène :

o : 300°C ; Δ : 400°C ; X : 500°C ; • : 600°C



4.2. L'ETAT DU COBALT

4.2.1. Bibliographie :

Si la littérature présente des désaccords sur la structure du molybdène dans les catalyseurs sulfurés, l'état chimique du promoteur cobalt ne fait pas non plus l'unanimité des auteurs : le cobalt est-il sulfuré en Co_9S_8 , réduit à l'état métallique ? Reste-t-il partiellement sous forme Co^{++} -oxyde ?

Dans une étude par S.P.X. d'une série de catalyseurs "CoMo" supportés sur alumine et carbone, BRINEN et ARMSTRONG (84) montrent que le traitement $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ conduit à du cobalt métallique puisque le rapport $\frac{\text{S}}{\text{Mo}}$ est constant quel que soit le rapport atomique $\frac{\text{Co}}{\text{Mo}}$. Par contre la phase CoMoO_4 dans les mêmes conditions se sulfure en Co_9S_8 et MoS_2 . OKAMOTO et Coll. (74) concluent également à la présence de Co^0 , tandis que pour DECLERCK-GRIMEE et Coll. (58), le cobalt est réduit à l'état Co^0 sur un échantillon $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfuré, mais est sulfuré en Co_9S_8 sur un $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. MASSOTH (85) considère également qu'il y a formation de cobalt métal, la diffusion plus facile de l'hydrogène dans le solide, modifiant le rapport des pressions partielles du mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$. Cependant, dans les catalyseurs supportés sur alumine, une partie du cobalt seulement est transformée, l'autre restant sous forme Co^{++} , engagée avec l'alumine (69,58) ; mais lorsque le support est du graphite le cobalt est complètement transformé en Co_9S_8 (86). Pour les catalyseurs non supportés à base de Co_3O_4 ou même les catalyseurs comprenant une phase massique Co_3O_4 , il est admis que le sulfure Co_9S_8 est formé (87).

Il est vrai que par SPX la différenciation entre Co^0 et Co_9S_8 est délicate puisque la séparation entre les deux raies n'est que de 0,7 eV (figure 11, chapitre II). De plus, les signaux du Co^0 et du Co_9S_8 ont deux autres caractéristiques semblables : l'absence de satellite (contrairement à CoO) et un écart entre les niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ de 15 eV environ (16 eV pour CoO).

4.2.2. Résultats et discussion :

Nos résultats montrent que la sulfuration I dont les conditions sont relativement sévères, affecte assez peu l'échantillon Co1, puisque 20% seulement du cobalt est transformé (épaulement vers 778 eV au niveau $2p_{3/2}$, figure 18c). Le pic du soufre correspond à l'énergie de liaison d'un sulfure (vers 162 eV), avec des traces de sulfate (vers 168 eV). Le Co1 est donc partiellement sulfurable, alors que nous avons remarqué précédemment qu'il n'était pas réductible ; ceci a déjà été observé dans la littérature (88,89). Sur la base de ces résultats et de notre carac-

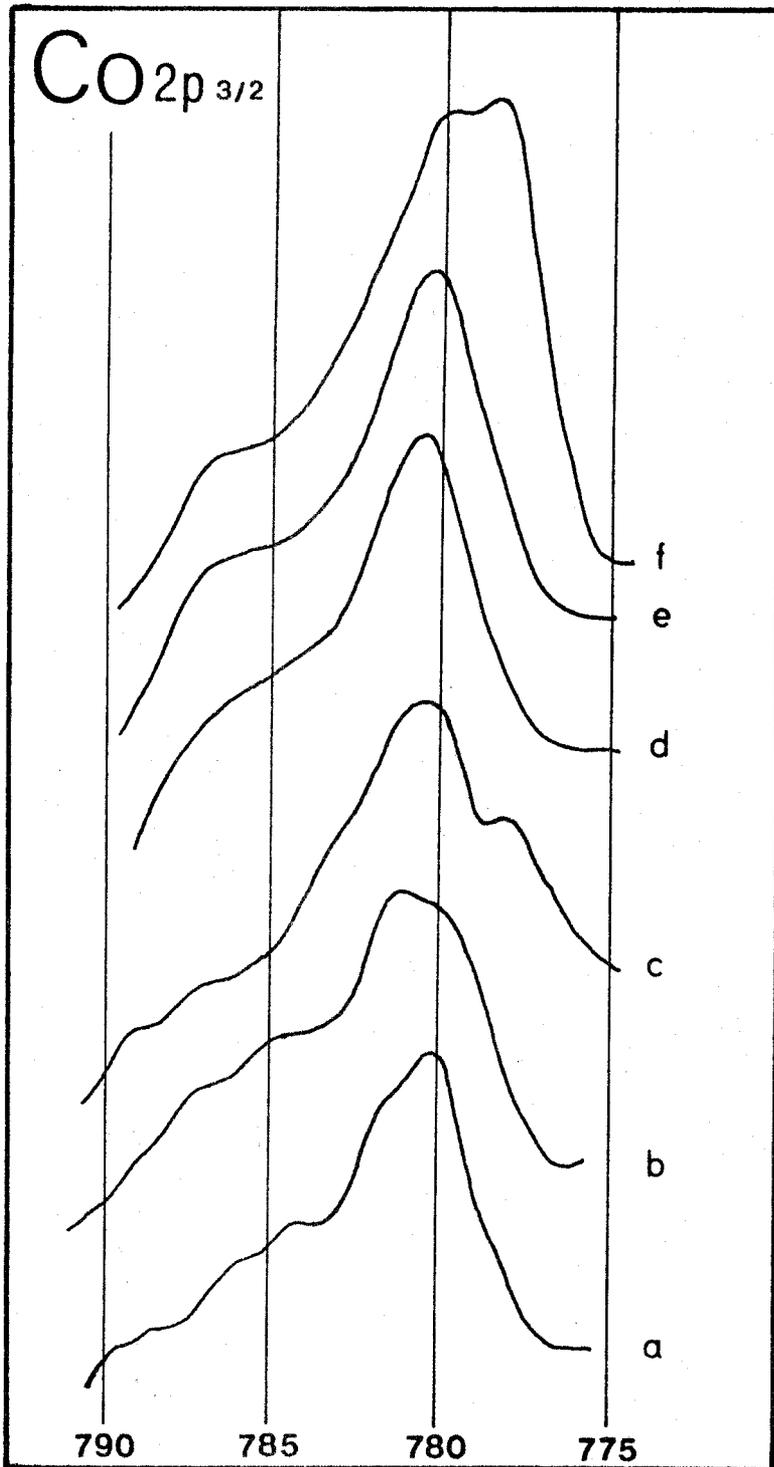


FIGURE 18 : Spectres photoélectroniques du cobalt au niveau 2p_{3/2}

- a - Echantillon CoI - précurseur oxyde
- b - CoI H₂/500°C
- c - CoI sulfuré par la méthode I
- d - HR 306 précurseur oxyde
- e - HR 306 H₂/500°C
- f - HR 306 sulfuré par la méthode I

térisation du précurseur oxyde étudiée au chapitre II, la structure du Co-1 semble être composée de deux entités distinctes :

- Un Co non réductible ni sulfurable, occupant des sites tétraédriques à la surface et (ou) dans le réseau de l'alumine. Cette phase a les mêmes propriétés que l'aluminate de cobalt CoAl_2O_4 , à ceci près que le nombre de Co par Al est beaucoup plus faible (environ 0,02 Co par Al).
- Un Co non réductible mais sulfurable en plus faible proportion (environ 20%). Ce cobalt est localisé en surface dans l'échantillon sulfuré ; mais avant la sulfuration, il se trouvait soit en surface soit en profondeur du support ; dans ce dernier cas, la sulfuration l'aurait fait migrer vers la surface.

Il est évident que cette répartition n'est pas générale pour tous les échantillons de cobalt déposé sur alumine, car il peut exister également une troisième espèce : l'oxyde massif Co_3O_4 . Cette phase serait d'ailleurs réductible par l'hydrogène en Co^0 (90), ce qui prouve qu'elle n'existe pas sur Co1. Dans le cas du catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (HR 306), le cobalt n'est pas réductible non plus, mais se sulfure à environ 50% par la méthode I (figure 18f). Donc, à conditions de sulfuration égales, le cobalt est beaucoup moins sulfuré dans le $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ que dans le $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, phénomène déjà observé dans la littérature (70). Or nous savons que le cobalt déposé sur une alumine déjà recouverte de molybdène occupe les deux sortes de sites : tétraédriques et octaédriques. Là encore, nous concluons à la présence de deux sortes de cobalt :

- Un cobalt non réductible, non sulfurable, occupant des sites tétraédriques du support. Cette phase ne représente plus que 50% du total. La présence du molybdène a modifié l'aspect superficiel de l'alumine, probablement en occupant déjà certains sites tétraédriques.
- Un cobalt non réductible, mais sulfurable, localisé en sites octaédriques dont le pourcentage par rapport au total du cobalt passe de 20 à 50% environ.

4.2.3. Conclusion :

Les deux sortes de sites occupés par le cobalt à la surface de l'alumine ont donc des réactivités différentes :

- cobalt en sites tétraédriques inerte vis-à-vis de la réduction et de la sulfuration,
- cobalt en sites octaédriques : sulfurable mais non réductible.

Ces conclusions sont en accord avec les résultats obtenus par MASSOTH (87,89).

Ce cobalt en sites octaédriques, qui est transformé par sulfuration, n'engendre néanmoins pas d'espèce massique puisque le rapport d'intensité $\left(\frac{\text{Co}}{\text{Al}}\right)_{\text{SPX}}$ mesuré par S.P.X. reste constant. Sa dispersion n'est donc pas modifiée ; ce point écarte d'ailleurs l'hypothèse selon laquelle l'espèce formée par sulfuration serait du cobalt métallique ; en effet, ce Co^0 présent à la surface migrerait très facilement pour former des grains de métal.

4.3. L'ETAT DU NICKEL

4.3.1. Bibliographie :

La bibliographie des études menées par S.P.X. sur des composés du nickel et du soufre est peu étendue. Jusqu'à présent on relève, dans la littérature, trois études par S.P.X. de catalyseurs d'hydrotraitement sulfurés avec un promoteur nickel : l'une concerne des Ni-W/ Al_2O_3 (48), les deux autres, récentes, des Ni-Mo/ Al_2O_3 (91,92).

Le tableau III (chapitre II) représente les valeurs des énergies de liaison pour les composés du nickel. Ces valeurs sont toutefois sujettes à caution dans la mesure où les espèces sulfurées du nickel sont mal définies. Une étude récente (93) effectuée sur des composés massiques Ni_xS_y étudiés en diffraction R.X. a mis en évidence une grande gamme de composés. De plus, la structure superficielle vue par S.P.X. peut ne pas refléter les propriétés massiques, en particulier à cause d'une partielle oxydation superficielle des composés. Ainsi un échantillon commercial de NiS, sulfaté en surface, s'est révélé être inutilisable comme référence.

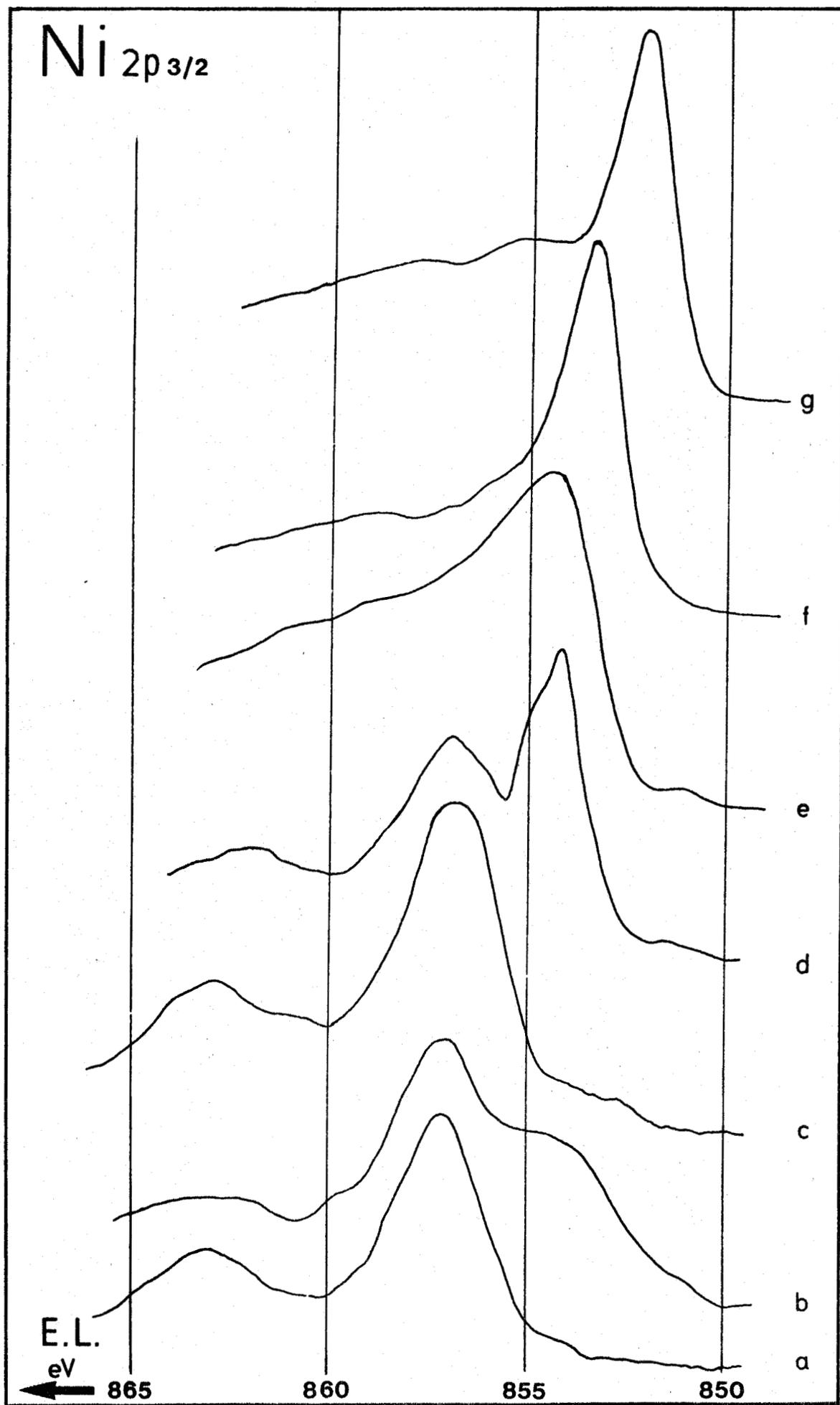
L'identification des espèces de nickel dans le catalyseur sulfuré pose les mêmes types de problèmes que pour le cobalt, à savoir la difficulté de distinguer entre le métal et le (ou les) sulfure(s), car les énergies de liaison sont proches ; néanmoins les déplacements chimiques sont en général plus importants que pour le cobalt ; par exemple pour le niveau 2p_{3/2} entre le métal et l'oxyde supporté, il est de 2,3 eV pour le cobalt et de 3,8 eV pour le nickel.

4.3.2. Résultats et discussion :

Nos résultats concernant des échantillons de référence ne permettent pas de lever les incertitudes de la littérature et par conséquent les conclusions issues de l'observation des spectres S.P.X. des catalyseurs Ni-Mo/Al₂O₃ (Fig.19) sulfurés seront très limitées. L'échantillon NiS₂ commercial présente des raies vers 162,1 eV pour le soufre (niveau 2p) et 854,3 eV pour le nickel (niveau 2p_{3/2} -figure 19). Cependant, un sulfure de nickel préparé au laboratoire présente une raie fine à 853,4 eV au niveau Ni2p_{3/2} accompagnée d'aucun satellite et cet échantillon s'est révélé être en diffraction X un mélange de NiS et NiS₂, sans qu'on puisse savoir qu'elle est l'espèce réellement présente en surface. Le molybdate de nickel NiMoO₄ sulfuré par la méthode III présente un spectre assez mal défini au niveau Ni2p_{3/2}, traduisant la présence de plusieurs espèces sulfurées du nickel. Il est donc clair que le système nickel-soufre est plus complexe que dans le cas du cobalt et qu'un important travail de caractérisation d'échantillons modèles reste encore à effectuer.

Les spectres de la série des échantillons Ni1 à Ni4 sulfurés par la méthode II montrent au niveau du soufre (niveau 2p) un pic important attribuable à une espèce sulfate ; ces composés ont donc subi une oxydation superficielle, vraisemblablement lors de leur conditionnement à la sortie du réacteur, ce qui illustre l'extrême sensibilité à l'oxygène des composés sulfurés du nickel. Nous n'avons donc pu étudier valablement ces échantillons.

Il semble cependant intéressant de comparer, en premier lieu, le comportement du cobalt et du nickel déposé seul sur l'alumine vis-à-vis de la sulfuration. Pour ce faire, nous avons donc traité l'échantillon Ni3 par la sulfuration III. L'absence de pic de sulfate sur les spectres du soufre prouve qu'il n'y a pas eu d'oxydation superficielle durant le transfert de l'échantillon entre le réacteur et le spectromètre. Environ la moitié du nickel est transformée en sulfure (Fig.19b) alors que l'échantillon Co1, à teneur en métal déposée équivalente, a un taux de cobalt transformé par sulfuration d'environ 20%. Ceci illustre donc bien les différences entre les sites occupés par le cobalt et le nickel déposés seuls sur

FIGURE 19 : Spectres photoélectroniques du nickel au niveau 2p_{3/2}

a - Echantillon Ni₃ précurseur oxyde ; b - Ni₃ sulfuré par la méthode III ;
 c - Catalyseur industriel HR 346 précurseur oxyde ; d - HR 346 sulfuré par la
 méthode IV ; e - NiS₂ commercial ; f - Ni_xS_y (voir texte) ; g - Ni⁰

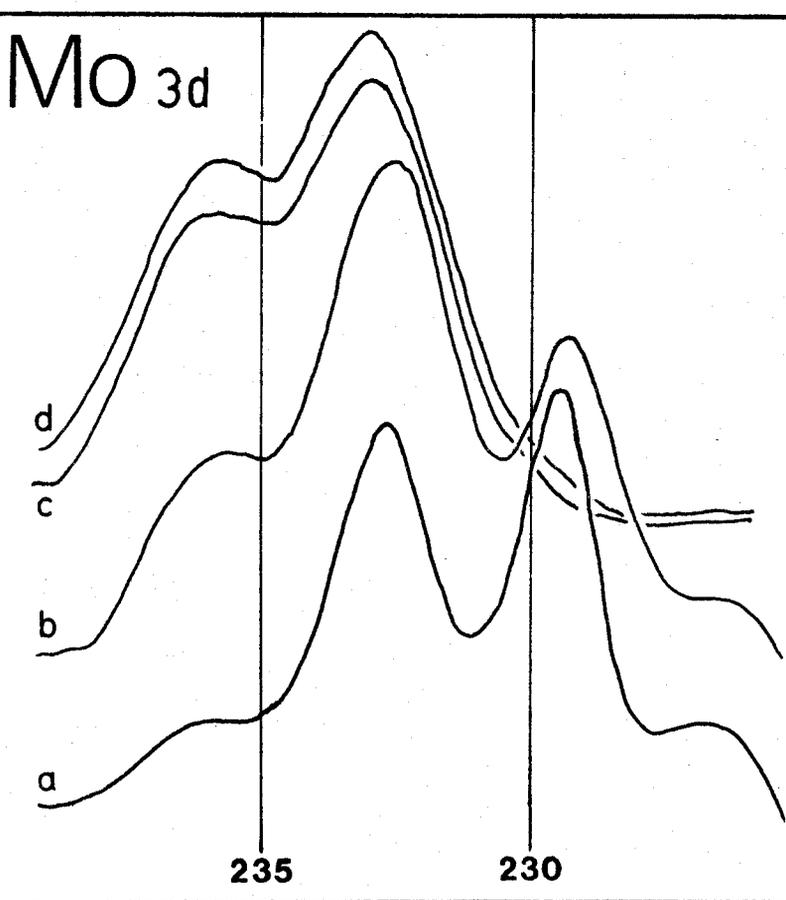
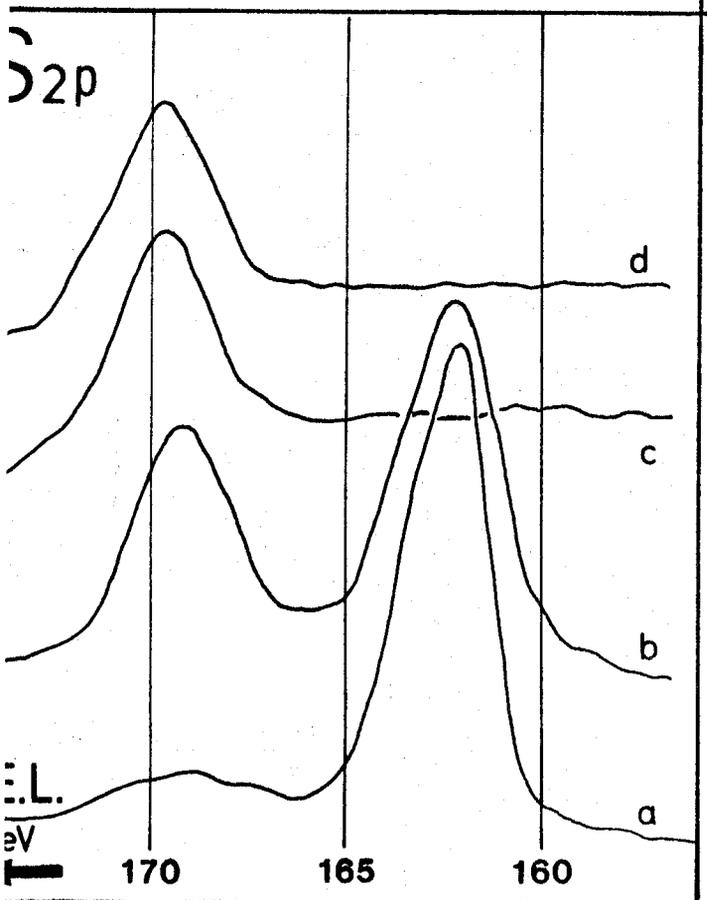
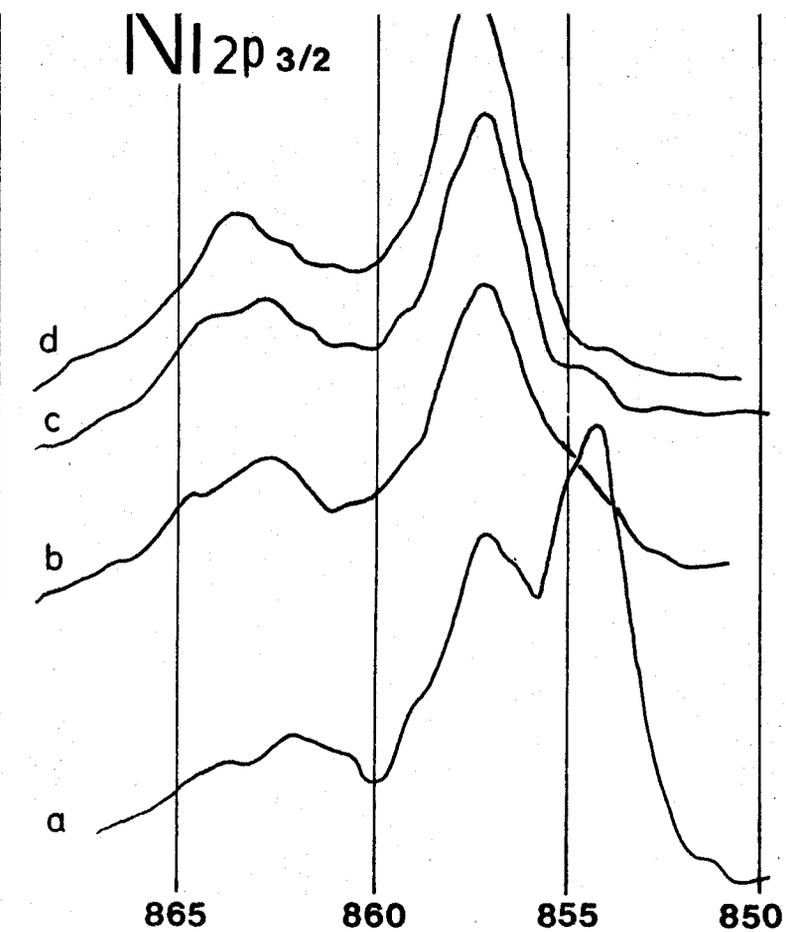
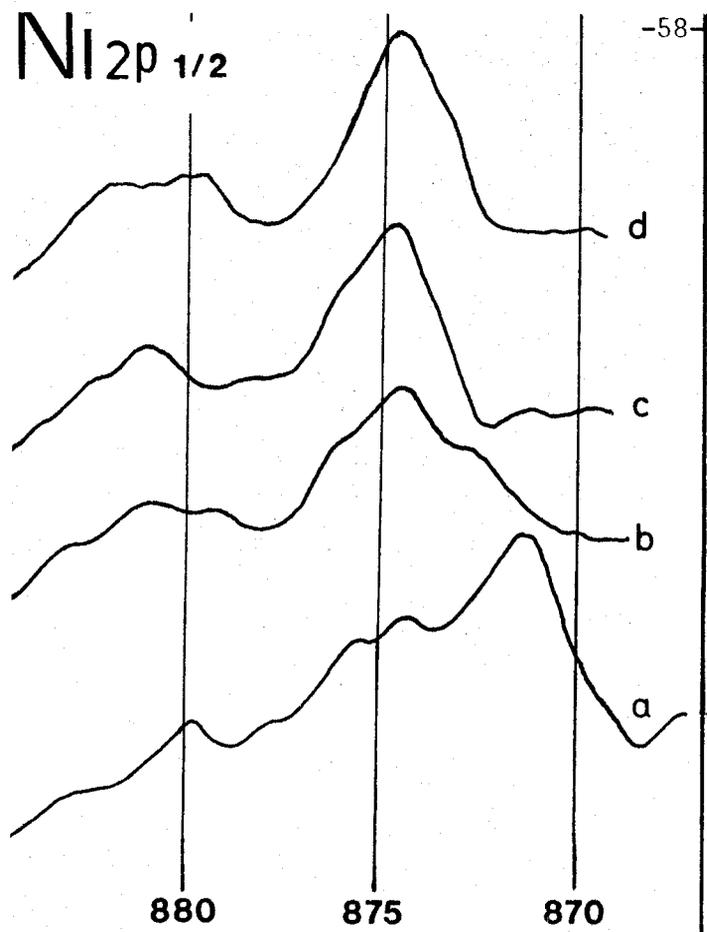
l'alumine et la réactivité de ces sites : le cobalt occupe essentiellement des sites tétraédriques inertes à la sulfuration, alors que le nickel occupe également des sites octaédriques.

En présence de molybdène (cas du catalyseur industriel HR 346), environ 70% du nickel est transformé par la sulfuration IV. C'est assez surprenant puisque l'on avait montré que la proportion de nickel en sites tétraédriques était plus importante pour le Ni-Mo/Al₂O₃ que pour le Ni/Al₂O₃. Mais on note également que le rapport $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Al}}\right)$ mesuré par S.P.X. pour le HR 346 est augmenté par le processus de sulfuration (0,16 pour l'oxyde contre 0,24 pour le sulfure). Ceci s'explique par la migration du nickel de l'intérieur du réseau de l'alumine vers la surface. CORNET et Coll. (94) avaient déjà observé, par une méthode d'extraction chimique sur des échantillons Ni/Al₂O₃ un phénomène similaire : la quantité de nickel extractible sur l'échantillon sulfuré est supérieure à celle de l'oxyde et la différence est fonction des conditions de calcination et de sulfuration.

5 - OXYDATION D'UN CATALYSEUR SULFURE -

Le coke, déposé sur la surface d'un catalyseur d'hydrodésulfuration, affecte l'activité catalytique. Dans un réacteur industriel, le catalyseur doit donc être régénéré par combustion. En vue de connaître l'état de surface d'un catalyseur ainsi régénéré, nous avons étudié les effets d'un traitement thermique à 120, 300 et 500°C sous oxygène sur le catalyseur industriel HR 346 sulfuré.

La figure 20 présente les spectres photoélectroniques obtenus. Après un traitement à 120°C, apparaît une nouvelle raie S2p à 168,5 eV attribuable à des ions sulfate, tandis qu'on note sur les spectres du nickel et du molybdène la disparition partielle des signaux dus aux sulfures de nickel et de molybdène ; l'oxydation des ions sulfure en sulfate n'est que partielle. Le rapport d'intensité $\left(\frac{\text{S}}{\text{Al}}\right)_{\text{SPX}}$ (tableau VII) dont la valeur était de 0,36 avant traitement oxydant, est alors de 0,32 indiquant que le taux de soufre global du catalyseur est peu modifié. Après des traitements à 300 et 500°C, il est clair que le sulfure a totalement disparu. Ces deux échantillons sont d'ailleurs de couleur bleue comme le précurseur oxyde, alors que le précédent était gris et le catalyseur sulfuré noir. Les rapports d'intensité $\left(\frac{\text{S}}{\text{Al}}\right)_{\text{SPX}}$ prennent des valeurs respectives de 0,11 et 0,09 indiquant qu'environ les 2/3 du soufre ont quitté la surface, vraisemblablement sous forme de SO₂, entre 120 et 300°C. La dispersion des espèces molybdène et nickel est peu affectée



RE 20 : Spectres photoélectroniques du nickel (niveaux 2p_{1/2} et 2p_{3/2}) du soufre (niveau 2p) et du molybdène (niveau 3d) du catalyseur HR 346 sulfuré puis réoxydé.

- a - HR 346 sulfuré par la méthode IV
- b - a + O₂/120°C
- c - a + O₂/300°C
- d - a + O₂/500°C



par ces traitements : les valeurs des rapports $(\frac{Mo}{Al})_{SPX}$ et $(\frac{Ni}{Al})_{SPX}$ reviennent à celles mesurées sur le précurseur oxyde après l'oxydation à 500°C. Un traitement à 500°C sous oxygène laisse donc sur la surface d'un catalyseur industriel sulfuré une certaine quantité d'ions sulfate inférieure à la quantité d'ions sulfure initiale.

TABLEAU VII

Intensités des raies photoélectroniques du soufre (sulfate et sulfure), nickel et molybdène rapportées à celle de l'aluminium pour le catalyseur industriel HR 346 sulfuré et oxydé à 120, 300 et 500°C

Echantillon HR 346	$\frac{SO_4^{--}}{Al}$ a)	$\frac{S^{--}}{Al}$ b)	$\frac{S}{Al}$ c)	$\frac{Ni}{Al}$ d) (10^{-2})	$\frac{Mo}{Al}$ e)
Sulfuré	~ 0	0,36	0,36	9,7	1,2
O ₂ /120°C	0,12	0,20	0,32	6,7	1,1
O ₂ /300°C	0,11	~ 0	0,11	6,6	1,0
O ₂ /500°C	0,09	~ 0	0,09	10	1,3

a) raie du soufre au niveau 2p, contribution des ions sulfate (raie de l'aluminium au niveau 2p).

b) raie du soufre au niveau 2p, contribution des ions sulfure

c) a + b

d) raie du nickel au niveau 2p1/2

e) raie du molybdène au niveau 3d (doublet 3/2 5/2)

6 - CONCLUSION -

Les principaux résultats présentés dans ce chapitre sont les suivants :

- La réduction d'un catalyseur CoMo par l'hydrogène à 500°C transforme incomplètement les ions Mo^{6+} en ions Mo^{4+} , alors que le cobalt reste intouché.
 - L'admission de thiophène sur le catalyseur préréduit fait apparaître une espèce fortement chimisorbée, intermédiaire dans la sulfuration du catalyseur.
 - C'est la préréduction à 400°C sous hydrogène qui permet d'avoir le meilleur taux de sulfuration en utilisant un mélange hydrogène-thiophène riche en hydrogène. Le taux de sulfuration reste néanmoins beaucoup plus faible que celui obtenu par les sulfurations I et IV.
 - Il est clair que la structure d'un catalyseur sulfuré doit être discutée en fonction de la méthode de sulfuration : dans certains cas, le molybdène reste disposé en monocouche, dans d'autres la monocouche est détruite.
 - Le molybdène, le cobalt et le nickel localisés dans des sites octaédriques se sulfurent plus facilement que ceux situés en sites tétraédriques.
-

C O N C L U S I O N

-§-§-§-§-§-

1 - STRUCTURE DU MOLYBDENE DEPOSE SUR ALUMINE γ -

Nos résultats confirment que le molybdène se dépose en monocouche sur l'alumine γ ; nous avons de plus montré que le recouvrement était analogue pour deux alumines γ d'aire spécifique différente.

2 - COMPORTEMENT COMPARE DU COBALT ET DU NICKEL -

Le cobalt et le nickel déposés seuls sur l'alumine ont un comportement différent ; lorsqu'ils sont déposés sur un support déjà imprégné de molybdène, leur répartition dans les sites devient similaire.

Il est connu qu'un catalyseur " $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ " préparé par imprégnation successive du cobalt puis du molybdène est peu actif vis-à-vis de l'hydrodésulfuration ; en effet, la presque totalité du cobalt étant engagée dans une phase très stable de type aluminate, il y a très peu de cobalt en sites octaédriques et donc le rôle possible de promotion par le cobalt est faible. Quand le molybdène est déposé en premier, il va occuper d'abord des sites tétraédriques, puis octaédriques ; à son tour le cobalt viendra occuper les sites tétraédriques qui auront été laissés vacants par le molybdène, le reste allant en sites octaédriques ; le nickel a dans ce cas le même comportement.

Cependant un catalyseur " $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ " préparé en déposant d'abord le nickel, puis le molybdène, a, vis-à-vis de l'hydrogénolyse du thiophène, une activité égale, voire supérieure, au catalyseur préparé dans l'ordre inverse (92,98). Nous n'avons pas en effet, comme dans le cas du cobalt, ce phénomène de blocage des ions du promoteur dans les sites tétraédriques ; le nickel, contrairement au cobalt, peut donc jouer son rôle de promoteur même lorsqu'il est déposé en premier sur l'alumine.

3 - REACTIVITE DES SITES VIS-A-VIS DE LA SULFURATION -

Dans le cas d'échantillons où l'oxyde est seul sur l'alumine, nous avons montré que :

- 1° - Le molybdène tétraédriquement coordonné des échantillons Mo1 à Mo4 est également peu sensible à un traitement sulfurant.
- 2° - Le cobalt localisé dans des sites tétraédriques est difficilement sulfurable.

- 3° - Le nickel qui occupe aussi des sites octaédriques admet un taux de sulfuration plus important. Donc, pour les cations molybdène, cobalt et nickel, la réactivité des sites octaédriques vis-à-vis de la sulfuration est bien supérieure à celle des sites tétraédriques.

4 - VALIDITE DES DIFFERENTS MODELES DE DESCRIPTION DES CATALYSEURS SULFURES -

Pour décrire la structure des catalyseurs sulfurés, différents modèles ont été proposés dans la littérature ; ceux-ci peuvent être classés en deux groupes selon que la monocouche de molybdène est transformée en phase massique ou non :

. Modèles à phase massique :

- Le modèle d'intercalation (DE BEER et SCHUIT (83)) : le système est décrit comme comportant une phase massique MoS_2 , le cobalt venant s'intercaler dans des lacunes octaédriques situées sur les faces du réseau MoS_2 .
- Le modèle synergique (DELMON (95,96)) : deux phases séparées MoS_2 et Co_9S_8 sont formées, le rôle promoteur du cobalt intervenant à l'interface entre ces deux phases.
- Le modèle des sulfures mixtes (JACQUIN (7)) : la phase active serait constituée de sulfures mixtes de cobalt et de molybdène.

. Modèles de monocouche (MASSOTH (4,73)) :

La monocouche molybdénique n'est pas détruite par sulfuration, le rôle promoteur du cobalt reste encore obscur.

Notre objet n'est pas de critiquer la validité de ces différents modèles les uns par rapport aux autres car nous ne disposons pas d'éléments suffisants dans ce travail.

Cependant, les résultats que nous avons obtenus montrent à l'évidence que les structures superficielles des catalyseurs sulfurés diffèrent selon le mode de préparation du précurseur oxyde et la procédure de sulfuration.

Ainsi, DELMON et Coll. (71) ont montré récemment la présence de multicouches de MoS_2 à la surface d'un catalyseur, ce qui n'est pas si surprenant compte tenu d'une sulfuration effectuée par H_2S à 600°C pendant 6 heures. De même, le ca-

talyseur HR 306 sulfuré par la méthode I sera certainement mieux décrit par un des modèles du groupe I, puisque nous avons constaté la formation d'une phase massive MoS_2 . Par contre, seul le modèle de MASSOTH permet de bien rendre compte de la structure monocouche du catalyseur HR 346 sulfuré par la méthode IV.

Puisque les deux types de modèle, "massique" et "monocouche", peuvent décrire la surface de catalyseurs actifs en HDS, le rôle du promoteur, cobalt ou nickel, doit pouvoir s'expliquer aussi bien dans un modèle que dans l'autre.

B I B L I O G R A P H I E

-§-§-§-§-§-

- (1) S.C. SCHUMAN et H. SHALIT, *Catal. Rev.* 4, 245 (1970).
- (2) P.C.H. MITCHELL, "The Chemistry of some Hydrodesulphurisation Catalysts containing Molybdenum", Climax Molybdenum Co, London (1967).
- (3) G.C.A. SCHUIT et B.C. GATES, *A.I.Ch.E. Journal* 19, 417 (1973).
- (4) F.E. MASSOTH, *Adv. Catal.* 27, 265 (1978).
- (5) J.R. KATZER et R. SIVASUBRAMANIAN, *Catal. Rev.* 20, 155 (1979).
- (6) P. GRANGE, *Catal. Rev.* 21, 135 (1980).
- (7) J.F. LE PAGE "Catalyse de Contact", Edit. Technip., Paris (1978).
- (8) W. RIPPERGER et W. SAUM, *J. Less. Comm. Met.* 54, 353 (1977).
- (9) Y.T. SHAH et D.C. CRONAUER, *Catal. Rev.* 20, 209 (1979).
- (10) B.C. GATES, J.R. KATZER et G.C.A. SCHUIT, "Chemistry of Catalytic Processes", Mc.Graw Hill, New-York (1979).
- (11) I. LINDAU et W.E. SPICER, *J. Electr. Spectr.* 3, 409 (1974).
- (12) M. REYNAUD, *Thèse de 3ème Cycle*, Lyon (1979).
- (13) G. HOLLINGER, *Thèse d'Etat*, Lyon (1979).
- (14) J. GRIMBLOT, J. POMMERY et J.P. BEAUFILS, *J. Less. Common. Met.* 36, 381 (1974).
- (15) V.M. AKIMOV, A.A. SLINKIN, L.D. KRETALOVA et A.M. RUBINSHTEIN, *Iz. Akad. Nauk. SSSR* 4, 624 (1960).
- (16) J. MEDEMA, C. VAN STAM, V.H.J. DE BEER, A.J.A. KONINGS et D.C. KONINGSBERGER, *J. Catal.* 53, 386 (1978).
- (17) S. GELLER, *Acta Cryst.* 15, 1195 (1962).
- (18) B. SOMBRET, P. DHAMELINCOURT, F. WALLART, A.C. MULLER, M. BOUQUET et J. GROSMANGIN, *J. Raman Spectr.* 9, 5, 291 (1980).

- (19) E. PAYEN, J. BARBILLAT, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE, *Spectr. Lett.* 11, 997 (1978).
- (20) J. GRIMBLOT, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS, *J. Electron. Spectrosc.* 8, 437 (1976).
- (21) K.S. KIM, W.E. BAITINGER, J.W. AMY et N. WINOGRAD, *J. Electron. Spectrosc.* 5, 351 (1974).
- (22) C. TENRET-NOEL, J. VERBIST et Y. GOBILLON, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* 1, 255 (1976).
- (23) W.E. SWARTZ Jr. et D.M. HERCULES, *Anal. Chem.* 43, 1774 (1971).
- (24) E.L. APTEKAR, M.G. CHUDINOV, A.M. ALEKSEEV et V. KRYLOV, *React. Kin. Catal. Lett.* 1, 493 (1974).
- (25) A. CIMINO et B.A. DE ANGELIS, *J. Catal.* 36, 11 (1975).
- (26) F. LEPAGE, P. BAILLIF et J. BARDOLLE, *Le Vide* 30, A 100 (1975). *C.R. Acad. Sci. C* 280, 1089 (1975).
- (27) S.O. GRIM et L.J. MATIENZO, *Inorg. Chem.* 14, 1014 (1975).
- (28) J. HABER, W. MARCZEWSKI, J. STOCH et L. UNGIER, *Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem.* 79, 970 (1975).
- (29) G.C. STEVENS et T. EDMONDS, *J. Catal.* 44, 488 (1976).
- (30) G.C. STEVENS et T. EDMONDS, *J. Catal.* 37, 544 (1975).
- (31) T.A. PATTERSON, J.C. CARVER, D.E. LEYDEN et D.M. HERCULES, *J. Phys. Chem.* 80, 1700 (1976).
- (32) T. EDMONDS et P.C.H. MITCHELL, *J. Catal.* 64, 491 (1980).
- (33) H. UEDA et N. TODO, *Bull. Chem. Soc. Japan* 48, 1146 (1975).
- (34) J. SONNEMANS et P. MARS, *J. Catal.* 31, 209 (1973).
- (35) H. JEZIOROWSKI et H. KNOZINGER, *J. Phys. Chem.* 83, 1166 (1979).
- (36) F.R. BROWN, L.E. MAKOVSKY et K.H. RHEE, *J. Catal.* 50, 162 (1977).
- (37) C.P. CHENG et G.L. SCHRADER, *J. Catal.* 60, 276 (1979).
- (38) B.C. LIPPENS, *Ph. D. Thesis, Delft (Pays-Bas)* (1961).
- (39) G.C.A. SCHUIT et B.C. GATES, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 19, 417 (1973).
- (40) J. GRIMBLOT, *Thèse d'Etat, Lille* (1977).
- (41) M. LO JACONO et M. SCHIAVELLO, "Preparation of Catalysts", B. DELMON et Coll. Ed. Elsevier, Amsterdam, p. 473 (1976).

- (42) H. LAFITAU, E. NEEL et J.C. CLEMENT, "Preparation of Catalysts", B. DELMON et Coll., Ed. Elsevier, Amsterdam, p. 392 (1976).
- (43) J. BACHELIER, J.C. DUCHET et D. CORNET, *Bull. Soc. Chim. Fr.* I, 112 (1978).
- (44) J.C. VEDRINE, G. HOLLINGER et T.M. DUC, *J. Phys. Chem.* 82, 1515 (1978).
- (45) N.N. GREENWOOD, "Ionic Crystals Lattice Defects and non Stoichiometry", Butterworth & Co, Publ. (1968).
- (46) K.S. KIM et N. WINOGRAD, *Surf. Sci.* 43, 625 (1974).
- (47) N.S. McINTYRE et M.G. COOK, *Anal. Chem.* 47, 2208 (1975).
- (48) K.T. NG et D.M. HERCULES, *J. Phys. Chem.* 80, 2094 (1976).
- (49) H. VINEK et M. EBEL, *Z. Phys. Chem. Neue Folge.* 99, 145 (1976).
- (50) P. LORENZ, J. FINSTER, G. WENDT, J.V. SALYN, E.K. ZUMADILOV et V.I. NEFEDOV, *J. Electron. Spectrosc.* 16, 267 (1979).
- (51) T. DICKINSON, A.F. POVEY et P.M.A. SHERWOOD, *J. Chem. Soc. F.I.* 73, 327 (1977).
- (52) G.E. CONNER, *J. Vac. Sci. Technol.* 15, 2 (1978).
- (53) J.K. GIMZEWSKY, B.D. PADALIA et S. AFROSSMAN, *J. Catal.* 55, 250 (1978).
- (54) T.L. BARR, *J. Phys. Chem.* 82, 1801 (1978).
- (55) R.B. SHALVOY, P.J. REUCROFT et B.H. DAVIS, *J. Catal.* 56, 336 (1979).
- (56) P. MARCUS, J. OUDAR et I. OLEFJORD, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* 4, 63 (1979).
- (57) T.J. CHUANG, C.R. BRUNDLE et D.W. RICE, *Surf. Sci.* 59, 413 (1976).
- (58) R.I. DECLERCK-GRIMEE, P. CANESSON, R.M. FRIEDMAN et J.J. FRIPIAT, *J. Phys. Chem.* 82, 889 (1978).
- (59) J.H. SCOFFIELD, *J. Electron. Spectrosc.* 8, 129 (1976).
- (60) M. SHELEF, M.A.Z. WHEELER et H.C. YAO, *Surf. Sci.* 47, 697 (1975).
- (61) M. WU, R. CHIN et D.M. HERCULES, *Spectrosc. Lett.* 11, 615 (1978).
- (62) H. KNOZINGER, H. JEZIOROWSKI et E. TAGLAUER, 7ème Congrès International sur la Catalyse, A 42, Tokyo (1980).
- (63) J. GRIMBLLOT et J.P. BONNELLE, *J. Electron. Spectrosc.* 9, 449 (1976).
- (64) J.P. BONNELLE, J. GRIMBLLOT et A. D'HUYSSER, *J. Electron. Spectrosc.* 7, 151 (1976).
- (65) C.F. AISSI, *Thèse de 3ème Cycle*, Lille (1975).
- (66) E. DHAINAUT, *Thèse Docteur Ingénieur*, Lyon (1980).

- (67) F. BEHBAHANY, Z. SHEIKREAZI, M. DJALALI et S. SALAJEGHEH, *J. Catal.* 63, 285 (1980).
- (68) H. KWART, G.C.A. SCHUIT et B.C. GATES, *J. Catal.* 61, 128 (1980).
- (69) N.P. MARTINEZ, P.C.H. MITCHELL et J. CHIPLUNKER, *J. Less. Common. Met.* 54, 333 (1977).
- (70) V.H.J. DE BEER, C. BEVELANDER, T.H.M. VAN SINT FIET, P.G.A.J. WERTER et C.H. AMBERG, *J. Catal.* 43, 68 (1976).
- (71) F. DELANNAY, P. GAJARDO, P. GRANGE et D. DELMON, *J.C.S. Faraday I*, 76, 988 (1980)
- (72) P.C.H. MITCHELL et F. TRIFIRO, *J. Catal.* 33, 350 (1974).
- (73) F.E. MASSOTH, *J. Catal.* 36, 164 (1975).
- (74) Y. OKAMOTO, H. NAKANO, T. SHIMOKAWA et S. TERANISHI, *J. Catal.* 50, 447 (1977).
- (75) Y. OKAMOTO, H. TOMIOKA, T. IMANAKA et S. TERANISHI, *Chem. Lett.* 381 (1979).
- (76) Y. OKAMOTO, T. IMANAKA et S. TERANISHI, *J. Catal.* 65, 448 (1980).
- (77) Y. OKAMOTO, H. TOMIOKA, T. IMANAKA et S. TERANISHI, 7th Cong. Catal., A-43, Tokyo (1980).
- (78) J.M. J.G. LIPSCH et G.C.A. SCHUIT, *J. Catal.* 15, 179 (1969).
- (79) A. LYCOURGHOTIS, C. DEFOSSE, F. DELANNAY et B. DELMON, *J.C.S. Faraday I*, 76, 2052 (1980).
- (80) D.S. ZINGG, L.E. MAKOVSKY, R.E. TISCHER, F.R. BROWN et D.M. HERCULES, *J. Phys. Chem.* 84, 2898 (1980).
- (81) E. PAYEN, Communication personnelle (1981).
- (82) C. MEYER et J. BASTICK, *Bull. Soc. Chim. F. I*, 463 (1969).
- (83) V.H.J. DE BEER, G.C.A. SCHUIT, "Preparation of Catalysts", B. DELMON et Coll. Ed. Elsevier, Amsterdam, p. 343 (1976).
- (84) J.S. BRINEN et W.D. ARMSTRONG, *J. Catal.* 54, 57 (1978).
- (85) F.E. MASSOTH, *J. Catal.* 54, 450 (1978).
- (86) M. BREYSSE, B.A. BENNETT, D. CHADWICK, à paraître.
- (87) K.S. CHUNG, F.E. MASSOTH, *J. Catal.* 64, 332 (1980).
- (88) H. TOPSØE B.S. CLAUSEN, N. BURRIESCI, R. CANDIA et S. MORUP, 2nd Int. Symp. Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Louvain-la-Neuve (Belgique) E-3 (1978).
- (89) K.S. CHUNG et F.E. MASSOTH, *J. Catal.* 64, 320 (1980).

- (90) J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* 1, 311 (1976).
- (91) G.M. BANCROFT, R.P. GUPTA, A.H. HARDIN et M. TERNAN, *Anal. Chem.* 51, 13 (1979).
- (92) R. BADILLA-OHLBAUM et D. CHADWICK, Proc. 7th Int. Congr. Catal., B 33, Tokyo, (1980).
- (93) K.C. PRATT, J.V. SANDERS et N. TAMP, *J. Catal.* 66, 82 (1980).
- (94) J. BACHELIER, J.C. DUCHET et D. CORNET, *Bull. Soc. Chim. F I*, 221 (1979).
- (95) J.M. ZABALA, N. MAINIL, P. GRANGE et B. DELMON, *React. Kin. Cat. Lett.* 3, 3, 285 (1975).
- (96) B. DELMON, *Bull. Soc. Chim. B*, 88, 12, 979 (1979).
- (97) B.J. LINDBERG, K. HAMRIN, G. JOHASSON, U. GELIUS, A. FAHLMAN, C. NORDLING et K. SIEGBAHN, *Phys. Scripta* 1, 286 (1970).
- (98) J. LAINE, K.C. PRATT et D.L. TRIMM, *J. Chem. Tech. Biotech.* 29, 397 (1979).

Certains résultats présentés dans ce mémoire ont fait l'objet de deux publications :

- Etude par spectroscopie de photoélectrons induits par Rayons X de l'interaction du thiophène avec un catalyseur d'hydrodésulfuration de type Co-Mo-Al₂O₃
P. DUFRESNE, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE, *Bull. Soc. Chim. F. I-89* (1980).
- Study of Ni-Mo- γ Al₂O₃ catalysts by X-ray photoelectron and Raman spectroscopy : comparison with Co-Mo- γ Al₂O₃ catalysts.
P. DUFRESNE, E. PAYEN, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE, soumis au *Journal of Physical Chemistry*.

A N N E X E

-S-S-S-S-S-

PRESENTATION ET CONJONCTURE ACTUELLE DE L'HYDROTRAITEMENT

-§-§-§-§-§-§-

Les procédés d'hydrotraitement utilisés déjà depuis de nombreuses années doivent être maintenant adaptés à la nouvelle conjoncture pétrolière. La valorisation des fractions lourdes est devenue une nécessité économique et il nous a semblé important de situer la place croissante de l'hydrotraitement dans les procédés de raffinage.

-§-§-§-§-§-

S O M M A I R E

-§-§-§-§-§-§-§-

1 - LE PETROLE -

- 1.1. PRESENTATION
- 1.2. LE SOUFRE
- 1.3. ATOMES AUTRES QUE LE SOUFRE

2 - LE RAFFINAGE -

- 2.1. AVANT LA CRISE PETROLIERE DE 1973
 - 2.1.1. L'objet du raffinage
 - 2.1.2. La désulfuration
- 2.2. APRES LA CRISE PETROLIERE DE 1973
 - 2.2.1. L'augmentation des prix du brut
 - 2.2.2. Structure du marché des produits pétroliers
 - 2.2.3. Nature des réserves pétrolières
 - 2.2.4. Normes de pollution atmosphérique

3 - L'HYDROTRAITEMENT -

- 3.1. L'HYDRODESULFURATION (HDS)
- 3.2. CATALYSEURS CLASSIQUES
- 3.3. L'HYDRODÉS AZOTATION (HDN) - NOUVEAUX CATALYSEURS
- 3.4. DEMETALLATION
- 3.5. BESOINS EN CATALYSEUR

4 - ASPECT INDUSTRIEL ET ECONOMIQUE -

- 4.1. SCHEMA SIMPLE DE RAFFINERIE
- 4.2. SCHEMA INCLUANT LA CONVERSION DES PRODUITS LOURDS

BIBLIOGRAPHIE

1 - LE PETROLE -

1.1. PRESENTATION

Les combustibles fossiles, charbon, schistes bitumineux, pétrole, gaz proviennent de la dégradation de la matière végétale et animale. Si leur aspect physique est bien différent, leur similitude génétique est illustrée par l'analyse élémentaire. Le tableau I présente des valeurs indicatives de la composition atomique de différents combustibles.

TABLEAU I

Analyse élémentaire de différents combustibles typiques

	C	H	S	N	O
Pétrole ^a lourd	86,4	11,2	2	0,4	0,3
Schistes ^b bitumineux	80,5	10,3	1	2,4	5,8
Sables ^c asphaltiques	83,3	10,3	4,9	0,4	11
Charbon ^d	75 à 95	5	0,5 à 7	1 à 1,8	5 à 20

a : Pétrole El Palito, assez représentatif d'un pétrole lourd moyen (ref. 1)
(les compositions atomiques peuvent être très variables selon l'origine du brut)

b : Moyenne effectuée sur 10 échantillons (ref. 1)

c : Ref. 2

d : Valeurs mesurées sur 6 échantillons américains

La distillation d'un brut permet de séparer différentes fractions qui sont, en allant des légers vers les lourds : gaz incondensables, essences légères, naphta, kérosène, gasole, fuel-oil (3) (cf. figure 1). La coupe de point d'ébullition supérieure à 350°C, qui constitue le résidu atmosphérique, est appelée fraction lourde ; sa densité est voisine de 1 ; elle peut être encore fractionnée par une distillation sous vide qui laisse un "Résidu sous vide" de point d'ébullition supérieur à 550°C.

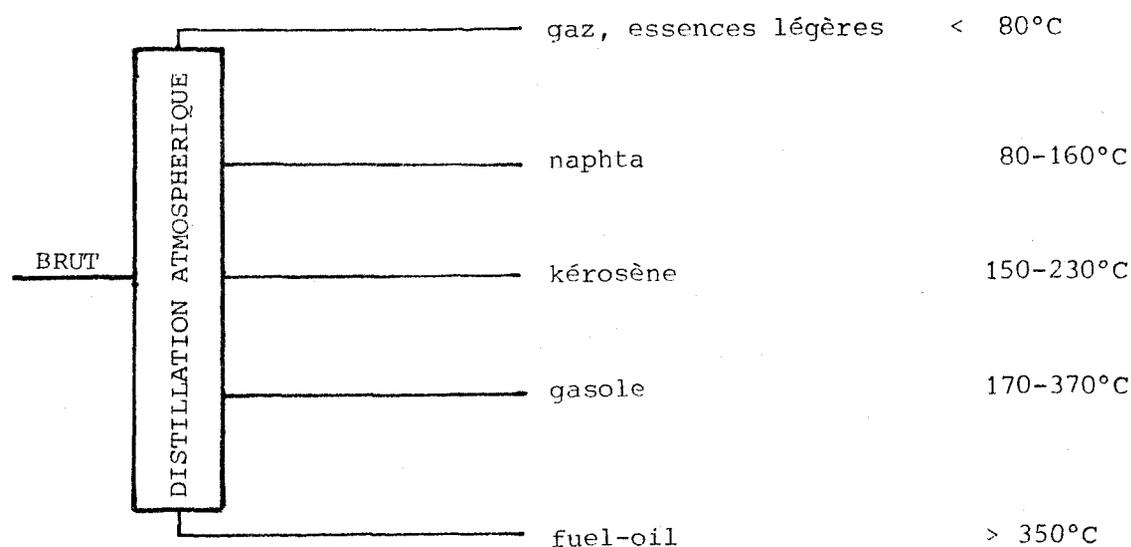


FIGURE 1 : Fractions pétrolières en fonction des points d'ébullition

La quantité de résidu atmosphérique soutirée en bas de la tour de distillation varie beaucoup selon la nature du brut distillé. Le tableau II (4) montre ainsi que, pour un pétrole tel que l'"Arabe léger" qui représente assez bien les propriétés moyennes des bruts importés en France ces dernières années (5), le pourcentage de Résidu atmosphérique est inférieur à 50% alors qu'il atteint presque 90% pour les huiles lourdes du Venezuela.

TABLEAU II

Caractéristiques de résidus atmosphériques (ref. 4)

	MURBAN	ARABE	ROMASHKINO	BUZURGAN	EL PAO
	ABU DHABI	LEGER	U.R.S.S.	IRAK	VENEZUELA
Pourcentage en poids/brut	38,5	43,5	51,5	60,6	86,9
Densité (20°C)	0,914	0,955	0,957	1,014	1,034
Viscosité (100°C cSt)	12,8	27,2	36,0	725	1420
Soufre (%)	1,63	3,0	2,75	5,4	4,0
Ni + V (ppm)	3	39	120	200	700

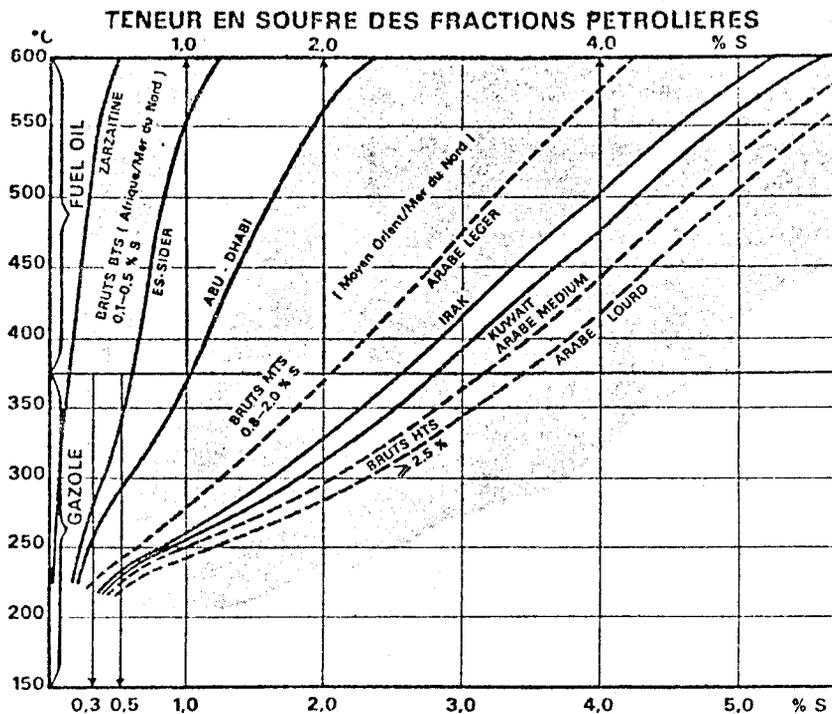
Le pétrole contient des composés hétéroatomiques, soufrés, azotés, oxygénés en quantités notables.

1.2. LE SOUFRE

La teneur moyenne en soufre des pétroles extraits ces dernières années est de l'ordre de 1,5% en poids (6). Celle-ci varie avec l'origine du brut et la nature de la coupe pétrolière, comme le montre la figure 2.

Les bruts africains sont en général assez pauvres en soufre (0,4% environ : Lybie, Nigéria), tandis que ceux du Moyen-Orient sont plus riches (1 à 2,5%). La teneur la plus élevée actuellement connue est celle du brut "Rozel Point" (Utah-U.S.A.) qui est de 14% (7).

FIGURE 2 : (Ref. 6)



Dans les coupes légères, on trouve essentiellement des composés de type thiol, sulfure, disulfure, thiophène ; dans les fractions lourdes d'autres familles ont été identifiées : benzothiophène, dibenzothiophène, naphthobenzothiophène, benzodibenzothiophène (tableau III).

1.3. ATOMES AUTRES QUE LE SOUFRE

Il y a également des quantités importantes de composés contenant de l'azote, de l'oxygène, ainsi que des métaux, surtout nickel et vanadium.

D'une manière générale pour un pétrole, on peut estimer que la teneur moyenne en azote représente le dixième ou le vingtième de la teneur en soufre et que la teneur en oxygène est voisine du cinquième de la teneur en soufre (5). Cette règle est empirique et les chiffres du tableau V montrent que la réalité peut s'écarter notablement de ces estimations moyennes. La teneur en azote peut être importante puisque, par exemple pour le résidu GASH SARAN, elle s'approche de 1%.

TABLEAU III : Composés sulfurés contenus dans le pétrole (Ref. 3)

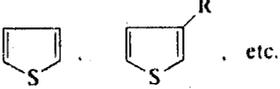
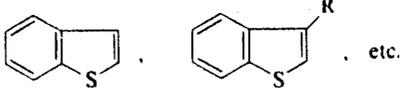
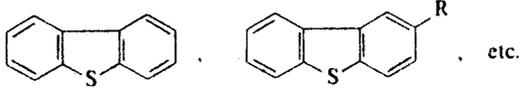
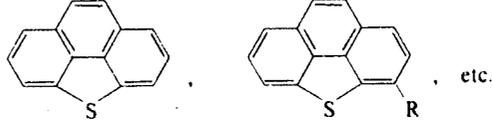
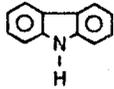
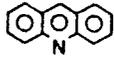
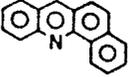
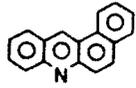
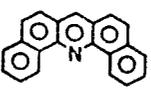
Compound class	Structure
Thiols (mercaptans)	RSH
Disulfides	RSSR'
Sulfides	RSR'
Thiophenes	 etc.
Benzothiophenes	 etc.
Dibenzothiophenes	 etc.
Benzonaphthothiophenes	 etc.
Benzo[def]dibenzothiophenes	 etc.

TABLEAU IV : Composés azotés trouvés dans le pétrole, les schistes bitumineux et les charbons liquéfiés^a (Ref. 2)

Compound	Formula	Structure
Nonheterocyclic compounds:		
Aniline	$C_6H_5NH_2$	
Pentylamine	$C_5H_{11}NH_2$	
Nonbasic heterocyclic compounds:		
Pyrrole	C_4H_5N	
Indole	C_8H_7N	
Carbazole	$C_{12}H_9N$	
Basic heterocyclic compounds:		
Pyridine	C_5H_5N	
Quinoline	C_9H_7N	
Indoline	C_8H_9N	
Acridine	$C_{13}H_9N$	
Benz(a)acridine	$C_{17}H_{11}N$	
Benz(c)acridine	$C_{17}H_{11}N$	
Dibenz(c, h)acridine	$C_{21}H_{13}N$	

BUS LILLE

a) Les charbons contiennent aussi ces molécules aromatiques avec des substituants méthyl et éthyl

TABLEAU V

Caractéristiques de Résidus sous vide (550°C+) (Ref. 5)

	ARABE LEGER	KOWEIT	GASH SARAN	BUZURGAN
Densité	1,003	1,021	1,025	1,051
Viscosité (100°C) (cst)	345	1105	2460	3355
Soufre (%)	4,05	5,35	3,30	6,20
Azote (%)	0,29	0,38	0,80	0,45
Nickel ppm	19	33	120	76
Vanadium ppm	61	87	310	233

En ce qui concerne les combustibles non conventionnels, le tableau I montre que les sables asphaltiques contiennent beaucoup de soufre (près de 5%) et peu d'azote contrairement aux schistes bitumineux qui ont en moyenne 2,4% d'azote et 1% de soufre. De plus, le charbon étant riche en azote, les produits synthétiques de liquéfaction du charbon le seront également.

L'essentiel de l'azote contenu dans ces charges est trouvé dans des composés hétérocycliques, non basiques (pyrrole, indole, carbazole...) et basiques (pyridine, indoline, quinoline, acridine, benzacridine, dibenzacridine...) (tableau IV).

Le nickel et le vanadium sont contenus essentiellement dans les fractions pétrolières très lourdes. Ainsi, un Résidu Moyen Orient peut contenir 100 ppm de (Ni + V), alors que la fraction gasole distillée du même brut en a moins de 1 ppm (3). La teneur en métal d'un Résidu Atmosphérique de Brut Lourd (EL PAO du Venezuela) peut approcher 0,1% en poids (cf. tableau III).

Donc, les pétroles classiques et, a fortiori, les pétroles non conventionnels, contiennent des composés autres que des hydrocarbures dont l'élimination partielle est une des fonctions de l'industrie du raffinage.

2 - LE RAFFINAGE -

2.1. AVANT LA CRISE DE 1973

2.1.1. L'objet du raffinage :

L'objet du raffinage est de traiter les différents bruts extraits pour les transformer en une série de produits demandés sur le marché, un des impératifs étant d'ajuster la production à la demande.

On peut dire, en simplifiant quelque peu la réalité, qu'avant 1973 une raffinerie était constituée essentiellement d'une tour de distillation ; les fractions pétrolières qui en sortaient étaient éventuellement traitées en désulfuration et en reformage. L'ajustement demande/production était surtout réalisé en faisant varier la nature des bruts à l'entrée de la raffinerie.

Le schéma fonctionnait car :

- il se trouvait que la demande en fractions légères et moyennes correspondait bien à l'offre, comme le montre le tableau VI,
- la flexibilité était assurée en faisant varier les sources d'approvisionnement qui étaient nombreuses,
- il n'était pas économiquement de valoriser les fuels ; ceux-ci étaient donc soit pyrolysés, soit encore utilisés en mélange avec d'autres coupes, soit surtout brûlés dans les installations industrielles ou les centrales thermiques.

TABLEAU VI (ref. 9)

Comparaison des quantités de produits pétroliers fournies par un brut IRAQ et de la demande du marché français (1960)

	BRUT IRAQ	DEMANDE DU MARCHÉ (1960)
Essence	31	27
Lampant	7	2
Gasole-Fuel domestique	25	29
Fuel léger et lourd	37	42
	100	100

2.1.2. La désulfuration :

L'élimination du soufre des coupes pétrolières est une nécessité à plusieurs titres : les charges de reformage ne peuvent tolérer des taux de S supérieurs à 1 ppm sous peine d'emprisonnement rapide des catalyseurs au platine. De plus, les molécules sulfurées sont la cause principale de la corrosion des unités de raffinage et de l'odeur des coupes pétrolières ; enfin, la combustion des molécules sulfurées dégage du dioxyde de soufre SO₂ qui est un dangereux polluant atmosphérique.

Deux types d'installation sont utilisés : l'adoucissement MEROX et l'hydrodésulfuration (HDS) :

- Le raffinage MEROX est un procédé utilisé pour les coupes légères peu chargées en soufre. Son principe est l'oxydation catalytique des mercaptans en catalyse homogène. On réalise la réaction $RSH \xrightarrow{O_2} R-S-R$, ce qui fait augmenter le point de distillation du mélange. Lorsque les charges à traiter sont légères, on associe l'unité d'oxydation à une unité d'extraction directe des mercaptans ; l'oxydation n'est alors réalisée que sur la fraction non extraite. Ce procédé a l'avantage de ne pas hydrogéner inutilement les charges, de ne pas consommer d'hydrogène et d'être peu coûteux ; mais, excepté pour ces unités d'extraction, la teneur en soufre ne varie pas et seuls les problèmes de corrosion sont résolus.
- L'HDS est un procédé catalytique de transformation des molécules sulfurées en sulfure d'hydrogène par action de l'hydrogène. La fonction des unités d'HDS dépasse la simple désulfuration : l'élimination partielle de l'azote et de l'oxygène est également réalisée et le catalyseur joue aussi un rôle de filtre vis-à-vis des impuretés. Un schéma d'installation sera présenté plus loin.

2.2. APRES LA CRISE PETROLIERE DE 1973

La crise brutale de 1973 a complètement bouleversée les données économiques et techniques du traitement des bruts et il a fallu repenser les schémas classiques du raffinage.

2.2.1. L'augmentation des prix du brut :

Les prix du marché pétrolier ont connu de très vives augmentations ; ainsi, le baril* de brut est passé de 2,1 \$ à 25,2 \$ en moyenne entre janvier 70 et janvier 80 (figure 3).

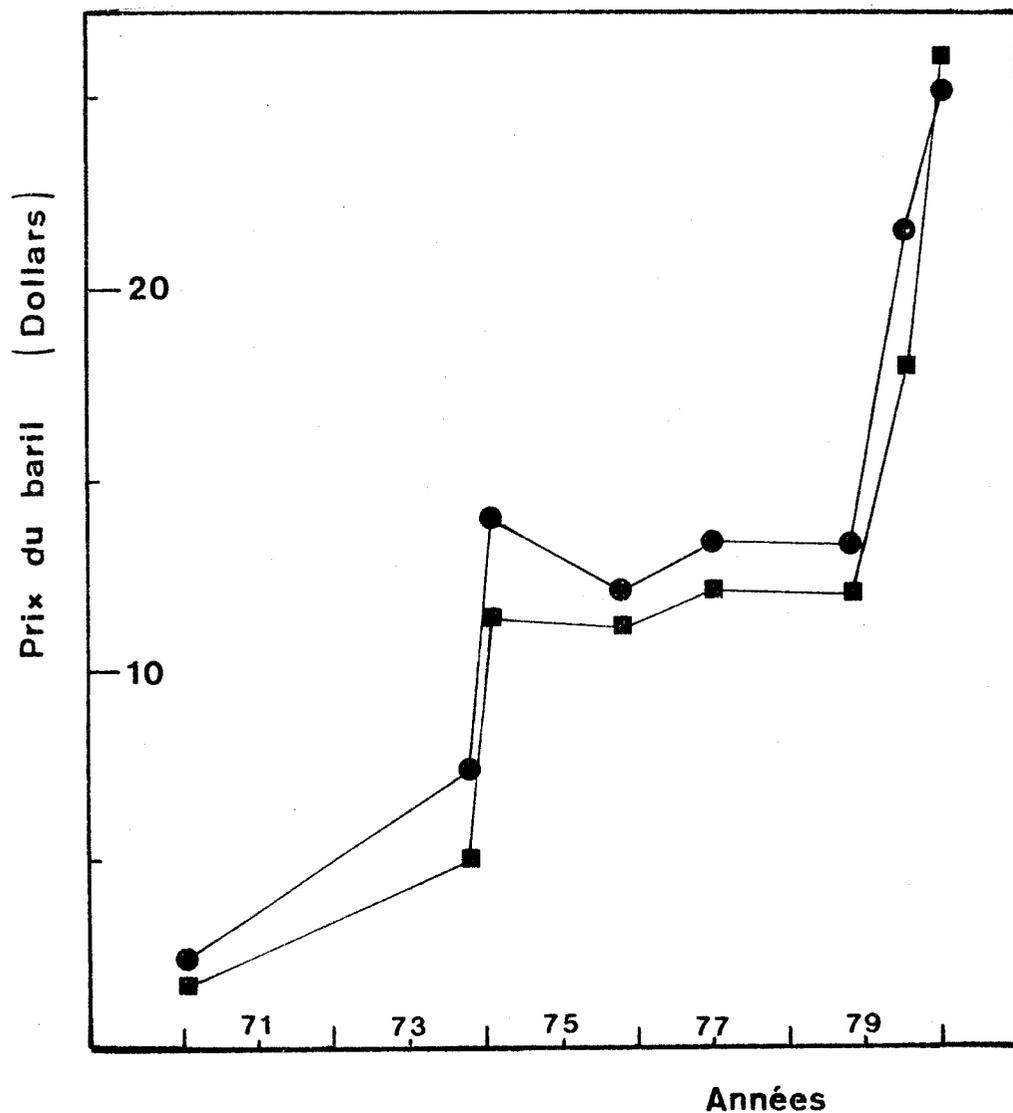


FIGURE 3 : Evolution des prix du brut entre janvier 1970 et janvier 1980 (ref. 9)

■ Arabe léger

● Brut moyen (prix moyen calculé à partir de 5 bruts : Arabie, Koweït, Algérie, Lybie et Nigéria).

* un baril = 158,894 litres

Cette augmentation des prix a entraîné une diminution de la demande en produits pétroliers, par rapport aux prévisions d'avant 1973, qui s'est traduit par une sous-utilisation des capacités de raffinage.

Elle a également entraîné des changements progressifs dans les modes de production énergétique, le charbon et surtout le nucléaire venant concurrencer le pétrole. Le fuel lourd, qui était jusqu'alors surtout brûlé dans les centrales thermiques, va donc se trouver en excédent sur le marché et devra donc être mieux valorisé.

2.2.2. Structure du marché des produits pétroliers :

En plus de cette situation excédentaire en fuel lourd, il se trouve que la structure de la demande se modifie. Des prévisions datant de 1977 (tableau VII, ref. 10) montrent que la part (Essence + Naphta) sur le total du brut distillé doit passer entre 1975 et 1985 de 19,6% à 27,5%. Il faudra donc convertir l'excédent de produits lourds pour combler le déficit en produits légers.

TABLEAU VII

Structure de la demande en produits pétroliers* (Ref. 10)

	CARBURANTS AUTO	CARBURANTS AUTO + BASES PETROCHIMIQUES	KEROSENE + GASOLE MOTEUR + FUEL-OIL DOMESTIQUE	FUEL-OIL LOURD
France 1975 ^a	14,8	19,6	37,3	30,3
France 1980 ^b	15,1	22,8	36,2	27,6
France 1985 ^b	17,3	27,5	34,9	22,4
CEE 1975 ^a	14,3	20,4	34,4	32,4
CEE 1980 ^b	14,3	23,2	32,8	31,2
CEE 1985 ^b	14,5	25	31,8	30,2

* en pourcentage par rapport au traitement de brut pour la demande intérieure uniquement
a: chiffres réels

b: estimations de 1977

2.2.3. Nature des réserves pétrolières :

Le contexte du raffinage est également modifié par l'épuisement relatif des réserves en pétrole conventionnel.

Cette question du niveau des réserves est assez difficile à appréhender puisque les réponses possibles dépendent de facteurs aussi divers et aussi difficiles à apprécier que l'évolution économique mondiale, les progrès techniques, le niveau des prix ou bien encore les politiques des pays producteurs et des pays consommateurs. On peut distinguer les réserves prouvées et les réserves potentielles. Les premières, établies avec certitude, sont évaluées à 90 Milliards de tonnes (11). Ce sont les quantités de pétrole existant dans les gisements connus, pouvant être extraits dans des conditions rentables en utilisant la technologie existante. La consommation mondiale étant de 3 Milliards de tonnes/an et en prenant l'hypothèse d'une augmentation de 3% an, ces réserves prouvées seront épuisées d'ici 22 années environ (base 1980). Les réserves potentielles sont des quantités de pétrole qui restent encore à découvrir. Globalement, toutes ces réserves ont été estimées grâce aux travaux de la Conférence Mondiale de l'Energie à 260 Milliards de tonnes. Dans l'hypothèse d'une croissance des besoins en pétrole de 3% par an jusqu'à l'an 2000 et de 2% par la suite, ce volume représente près de 50 années de consommation mondiale.

L'appauvrissement des réserves de brut conventionnel, ainsi que des problèmes politiques d'approvisionnement ont contraint les pays consommateurs à élargir le champ de leur importations et à s'intéresser à des pétroles plus lourds, plus difficiles à exploiter et à traiter. Mais il est bien certain que ce phénomène a été brusquement accéléré par les augmentations de prix de vente pratiqués par les pays producteurs, ce qui a permis d'ouvrir l'exploitation de gisements jugés auparavant peu rentables*.

* *La récupération assistée.* Une partie seulement du pétrole existant dans les gisements peut être ramenée à la surface. Ce pourcentage appelé taux de récupération primaire est en moyenne de l'ordre de 20 à 25%. Les méthodes de récupération secondaire consistant en l'injection de vapeur d'eau sous pression ou réinjection des gaz dans les gisements permettent d'atteindre actuellement un taux de 30 à 35%. Des recherches importantes sont entreprises actuellement concernant la "récupération assistée du pétrole" qui permettraient de porter le taux d'extraction à 40%. Mais on ne peut pas encore préjuger de la composition de ces quantités de pétrole supplémentaires provenant de la récupération assistée.

A ces réserves prouvées et potentielles, on peut ajouter celles constituées par le pétrole non conventionnel des schistes bitumineux et des sables asphaltiques, estimables globalement à 600 Milliards de tonnes. Dans ces réserves, on retrouve (dans un ordre croissant de coût d'exploitation) :

- la bande pétrolifère de l'ORENOQUE (VENEZUELA) ; gisement considérable d'un pétrole très lourd (le résidu atmosphérique représente près de 90% du brut, cf. tableau II),
- les sables asphaltiques de l'ATHABASCA (CANADA), déjà en exploitation,
- les schistes bitumineux, encore plus difficiles à exploiter et à valoriser puisque la proportion d'huile récupérable dans la roche est faible : 50 kg/tonne de roche pour les schistes français, 100 à 180 kg/tonne pour le gisement de GREEN RIVER SHALE (U.S.A.) et 200 à 300 kg/tonne pour les schistes ESTONIENS (U.R.S.S.).

La France n'importe pas pour l'instant de pétrole aussi lourd que, par exemple, le "EL PAO" du VENEZUELA (cf. tableau II), mais elle projette de le faire dans les prochaines années.

Les raffineurs devront donc traiter dans un prochain avenir des charges de plus en plus lourdes, ce qui pose un certain nombre de problèmes ; entre autre, viscosité, taux de soufre, taux d'azote, taux de métaux (nickel et vanadium), présence d'asphaltènes*, présence de molécules lourdes hétéroatomiques peu réactives.

2.2.4. Normes de pollution atmosphérique :

Un dernier élément vient s'ajouter aux précédents pour renforcer l'importance actuelle et future de l'élimination du soufre et de l'azote dans les fractions pétrolières, c'est la pollution atmosphérique.

. LE SOUFRE : Si la désulfuration des charges de reformage est nécessaire industriellement pour protéger les coûteux catalyseurs à base de platine, c'est pour des raisons écologiques que le soufre des gasoles et des fuels doit être éliminé. La fraction 350⁺ d'un brut classique contient 97,5% de la quantité totale de soufre et un des usages importants de cette fraction est la combustion dans les installations industrielles ; or les molécules sulfurées brûlent en

* Les asphaltènes constituent une fraction pétrolière non distillable définie en général par certains critères de solubilité : soluble dans le diméthylformamide, le benzène, insoluble dans un hydrocarbure linéaire (heptane). Ils renferment des quantités importantes de métal et leur structure moyenne est encore mal connue.

dégageant du dioxyde de soufre SO_2 qui est un dangereux polluant atmosphérique. Une étude effectuée en 1973 montrait qu'en Europe la quantité de soufre rejetée à l'atmosphère cette année là était de l'ordre de 7,5 Millions de tonnes/an (désulfuration des légers seulement) et qu'elle n'aurait été que de 1,7 Millions de tonnes/an si la teneur en soufre de la coupe 350⁺ avait été réduite à 0,5% (12).

Les taux limites de soufre autorisés dans les différentes coupes pétrolières ont été révisés en baisse ces deux dernières années. En France, le gasole et le fuel-oil léger sont limités à 0,3% de S depuis le 1er octobre 1979 (auparavant 0,5%), et les fuels-oils moyens et lourds ne doivent pas dépasser respectivement 2 et 4%. Ces normes varient selon les pays, même à l'intérieur de la C.E.E. : en BELGIQUE et en ALLEMAGNE, les normes sont identiques pour les légers, plus sévères pour les lourds, alors qu'en HOLLANDE et GRANDE-BRETAGNE, les taux autorisés sont plus élevés (13). A ces taux limites, il faut ajouter d'autres mesures locales ou nationales règlementant l'utilisation des fuels lourds dans les fours industriels ou les centrales thermiques selon différents critères, tels que : densité d'utilisateurs de fuel lourd, concentration industrielle, densité de population autour de l'installation, climat... Ainsi, en Basse-Seine la teneur atmosphérique en SO_2 est contrôlée en continu et les dépassements par rapport à une certaine valeur limite sont notifiés aux responsables d'installation qui doivent alors brûler un fuel basse teneur en S ; lorsque le taux de SO_2 redescend, ils peuvent réalimenter en fuel haute teneur en S.

. L'AZOTE : La raison première de la déazotation est sans doute d'origine industrielle ; en effet les molécules azotées basiques contenues dans les charges lourdes d'un craquage catalytique empoisonnent les catalyseurs acides. Il y a également une raison écologique puisque la combustion de ces molécules azotées provoque l'émission des dangereux oxydes d'azote NO_x . En France, il n'existe pas encore à ce jour de normes de teneur en azote dans les fuels, mais des discussions sont en cours à ce propos.

Il faut ajouter que les grosses molécules azotées aromatiques sont supposées être cancérigènes et c'est une des raisons pour lesquelles la déazotation notamment des liquides synthétiques (charbon, schistes) risque d'être nécessaire (2).

Tous ces éléments, à savoir :

- l'augmentation du prix du brut,
- la nouvelle structure de la demande,
- le changement des les sources d'approvisionnement,
- les normes de pollution atmosphérique

imposent des changements dans la structure du raffinage.

Des installations de conversion des lourds sont nécessaires, dans lesquelles les unités d'hydrodésulfuration et hydrotraitement en général auront une place importante.

3 - L'HYDROTRAITEMENT -

L'hydrotraitement désigne l'ensemble des réactions catalytiques effectuées en présence d'hydrogène ; plusieurs réactions se concurrencent lors de l'hydrotraitement d'une charge pétrolière : hydrodésulfuration (HDS), hydrodésazotation (HDN), hydrodéoxygénation (HDO), hydrodémétallation (HDM), hydrocracking (HDC), hydrogénation, hydrodéaromatisation (HDA). Mais les conditions réactionnelles et les catalyseurs sont optimisés pour obtenir en priorité l'une (ou éventuellement plusieurs) de ces réactions.

3.1. L'HYDRODESULFURATION (HDS)

L'HDS, la plus importante de toutes ces réactions, transforme catalytiquement les molécules sulfurées en sulfure d'hydrogène et hydrocarbures. Le schéma de procédé est montré dans la figure 4. Un seul type de réacteur est largement utilisé : le réacteur en lit fixe qui correspond à une technologie simple et qui est bien adapté à l'usage de catalyseurs vieillissant lentement. Le réacteur est traversé par un mélange hydrogène hydrocarbure complètement vaporisé ou partiellement liquide. Dans ce cas il faut se préoccuper du bon écoulement de la phase liquide ruisselante à travers le lit. Les contraintes du traitement des pétroles non conventionnels amèneront probablement d'autres types de réacteurs plus adaptés à la faible durée de vie des catalyseurs. Les purges des unités d'hydrodésulfuration sont généralement envoyées à une unité centrale qui assure l'extraction de l'hydrogène sulfuré par les amines. Le flux gazeux riche en H_2S est utilisé dans une unité CLAUSS pour la production de soufre. Les conditions opératoires, indiquées dans le tableau VIII, montrent que la sévérité du traitement augmente avec la lourdeur de la charge.

Les réactions catalytiques d'hydrogénolyse de molécules sulfurées sont connues depuis longtemps. Cependant, le développement du procédé demandait la disposition en raffinerie de quantités notables d'hydrogène sous pression. Sous la demande croissante du marché en carburant automobile, les raffineurs ont mis en place des unités de reformage qui fournissaient en produit secondaire de l'hydro-

gène en grosses quantités. Le développement du reformage vers les années 1950 a été suivi de très près par celui de l'HDS, en remplacement du procédé à l'acide sulfurique qui laissait des boues de plus en plus embarrassantes au fur et à mesure que se développaient les capacités de raffinage. Le reformage a donc permis le développement de l'HDS, mais en contre partie a exigé des charges tout à fait exemptes de soufre (teneur inférieure à 1 ppm) pour protéger ses catalyseurs.

TABLEAU VIII

Conditions opératoires moyennes de l'hydrodésulfuration (ref. 3)

CONDITIONS	CHARGE		
	DISTILLAT (léger)	RESIDU (lourd)	CHARBON
Température (°C)	300-400	340-425	400-460
Pression (atm.)	35-70	55-170	135-270
V.V.H.* (h ⁻¹)	2-10	0,2-1	~ 1
Durée de vie du catalyseur (années)	~ 10	1/2-1	non déterminé

* Vitesse Volumique Horaire : volume de charge par volume de catalyseur et par heure

3.2. CATALYSEURS CLASSIQUES

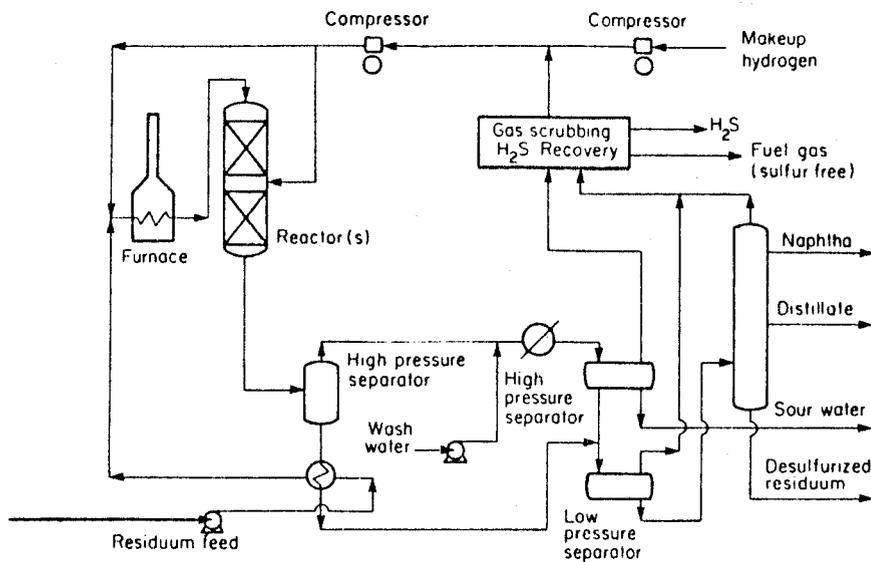
Les catalyseurs les plus couramment utilisés associent les sulfures des métaux des groupes VI et VIII de la classification périodique déposés sur un support, généralement une alumine γ de grande surface spécifique. Les performances des catalyseurs usuels sont rassemblés dans le tableau IX. Les catalyseurs à base de cobalt et de molybdène sont les plus actifs pour la désulfuration, mais peu efficaces pour la désazotation. Les catalyseurs Nickel-Molybdène possèdent une bonne activité pour la désazotation et l'hydrogénation des composés aromatiques. Ces catalyseurs Nickel-Tungstène, du fait de leur prix et de leurs propriétés, sont surtout utilisés pour l'hydrogénation de coupes aromatiques sulfurées. Il existe de nombreuses combinaisons de ces différentes métaux, par exemple les "Ni-Co-Mo-W" de la

TABLEAU IX

Les catalyseurs d'hydrotraitement (Ref. 14)

		REACTIONS PROMUES		
		HDS	HDN	HDA*
PROPRIETES DES ASSOCIATIONS METALLIQUES	Co-Mo-Al ₂ O ₃ (sulfuré)	++++	++	+
	Ni-Mo-Al ₂ O ₃ (sulfuré)	+++	+++	++
	Ni-W-Al ₂ O ₃ (sulfuré)	++	++	++++
		* HDA : hydrodésaromatisation		
COMPOSITION CHIMIQUE CLASSIQUE	CoO ou NiO	2 à 4%		
	MoO ₃	12 à 15%		
	Al ₂ O ₃	86 à 81%		
PROPRIETES TEXTURALES	Surface	150 à 320 m ² /g		
	Porosité	35 à 65 cm ³ /100g		

Schéma d'un procédé d'hydrodésulfuration (3)



SHELL (15). Cependant, l'HDS étant la finalité jusqu'ici la plus importante, le catalyseur le plus utilisé était le "Co-Mo".

3.3. L'HYDRODESAZOTATION (HDN) - NOUVEAUX CATALYSEURS -

Le "Co-Mo" risque cependant d'être progressivement remplacé par le catalyseur "Ni-Mo", pour deux raisons :

- 1° - Le prix du cobalt est devenu récemment très élevé. En effet, il est passé d'environ 65 F/kg en 1977-78 à 240 F en 1979-80, alors que le cours du nickel a peu varié : 22 F en moyenne en 1977-78 et 32 F en 1980* (16).
- 2° - Le "Ni-Mo" est plus sélectif pour l'HDN.

Il est évidemment plus intéressant d'effectuer les deux opérations HDS et HDN dans le même réacteur. Mais de nouveaux problèmes surgissent :

- Le "Ni-Mo" n'est pas optimum pour l'HDS.
- Son activité en HDN est due au fait qu'il soit très hydrogénant et que le premier stade de la réaction d'HDN soit la saturation des cycles aromatiques, (l'hydrogénolyse de la liaison C-N est plus difficile que celle de la liaison C-S et ne peut intervenir que sur des molécules azotées saturées).

En conséquence, si, dans un réacteur d'HDS, on veut également désazoter, la pression partielle d'hydrogène devra être augmentée et donc également la consommation d'hydrogène. Ceci pose le problème du bilan hydrogène global de la raffinerie.

3.4. DEMETALLATION

La présence de métaux dans les charges lourdes d'HDS entraîne le bouchage des pores et une rapide désactivation des catalyseurs. Une des solutions pour atténuer cet inconvénient est de disposer un réacteur de garde pour la démétallation, en amont de celui d'HDS et qui admettra un catalyseur de faible prix et de

* Les prix donnés sont les cours "producteurs", le cours "marché libre" pouvant être beaucoup plus élevé.

. Le cours producteur du molybdène était en 1980 de 80 F le kilogramme.

. Le prix du catalyseur industriel HR 306 Procatalyse (Co-Mo-Al₂O₃) est passé de 14 F/kg en 1976 à 34 F/kg en 1980.

configuration poreuse spécialement étudiée pour retenir les métaux (par exemple un Mo-Al₂O₃) ; encore plus simplement ce catalyseur peut être placé dans les lits supérieurs du réacteur d'HDS pour en protéger le coeur.

3.5. BESOINS EN CATALYSEUR

On ne peut néanmoins éviter une désactivation du catalyseur due au dépôt des métaux et à la formation de coke ; dans ce dernier cas le catalyseur peut être régénéré in situ par brûlage. La durée de vie du produit est au moins 10 ans pour l'HDS d'un distillat (tableau VIII), alors qu'elle n'est que de 6 mois à un an pour le traitement d'un lourd. C'est pour cette raison que le tonnage de catalyseur utilisé va augmenter considérablement ces prochaines années. Des prévisions datant de 1978 (17) chiffraient les besoins mondiaux en catalyseurs d'hydrotraitement à 41.300 tonnes/an pour les années 1976-80 et à 73.300 tonnes pour les années 1980/85. Et la progression risque encore d'être plus forte pour les années 1985/90.

Dans la catalyse de l'hydrotraitement, deux thèmes importants sont donc à retenir :

- l'amélioration des performances du "Ni-Mo" pour l'HDS,
- à performances d'HDN égales, la réduction de la consommation d'hydrogène, pour sauvegarder le bilan H₂ de la raffinerie.

4 - ASPECT INDUSTRIEL ET ECONOMIQUE -

Pour terminer cette présentation de l'hydrotraitement dans l'industrie pétrolière, deux schémas de raffinerie, simplifiés à l'extrême, sont présentés. Ils permettent de situer la place de l'hydrotraitement dans une raffinerie et illustrent également l'influence du changement de la conjoncture pétrolière sur l'industrie du raffinage. La structure de la production est également notée, ainsi que quelques données économiques.

4.1. SCHEMA SIMPLE DE RAFFINERIE

Le premier schéma (figure 5a) est représentatif des raffineries construites ces vingt dernières années, spécialement en Europe Occidentale (13). Le modèle est simple, économique, mais assez peu flexible, ne pouvant fonctionner

qu'avec des bruts conventionnels. La distribution des produits obtenus avec deux bruts différents est la suivante :

	ARABE LEGER	GASH SARAN
Produits légers - Gaz	1,6%	1,4%
Essences	17,9%	17,3%
Distillats moyens	35,0%	27,3%
Fuel-oil	43,5%	52,0%

Le coût catalytique est de 0,25 F par tonne de brut et le coût opératoire de 30,8 F (janvier 79), l'investissement étant de 358 Millions de Francs.

4.2. SCHEMA INCLUANT LA CONVERSION DES PRODUITS LOURDS

La nécessité d'une production supérieure en coupes légères et moyennes, liée à l'intérêt de valorisation des résidus, conduit à envisager un autre schéma. A ce niveau, il y a deux possibilités (5) : un hydrotraitement direct du résidu atmosphérique ou une séparation plus poussée des coupes lourdes par distillation sous pression réduite et désasphaltage au solvant, suivis d'hydrotraitement sur les fractions séparées :

- Hydrotraitement direct : le résidu soutiré de la distillation atmosphérique est envoyé directement à l'hydrotraitement. Ce type d'installations existe actuellement au Japon, mais a un coût d'exploitation élevé. On lui préfère l'hydrotraitement indirect.
- Hydrotraitement indirect : l'organigramme, les bilans matières et les caractéristiques des produits obtenus sont indiqués dans la figure 6. La distillation sous vide permet de séparer un gasole, qui est alors hydrotraité, d'un résidu, lequel est envoyé à l'unité de désasphaltage au solvant ; celle-ci permet d'obtenir un asphalte et un raffinat qui est aussi hydrotraité. L'asphalte est soit mélangé aux produits désulfurés, ce qui en détériore alors la "propreté", soit éventuellement valorisé en tant que tel (par exemple par gazéification).

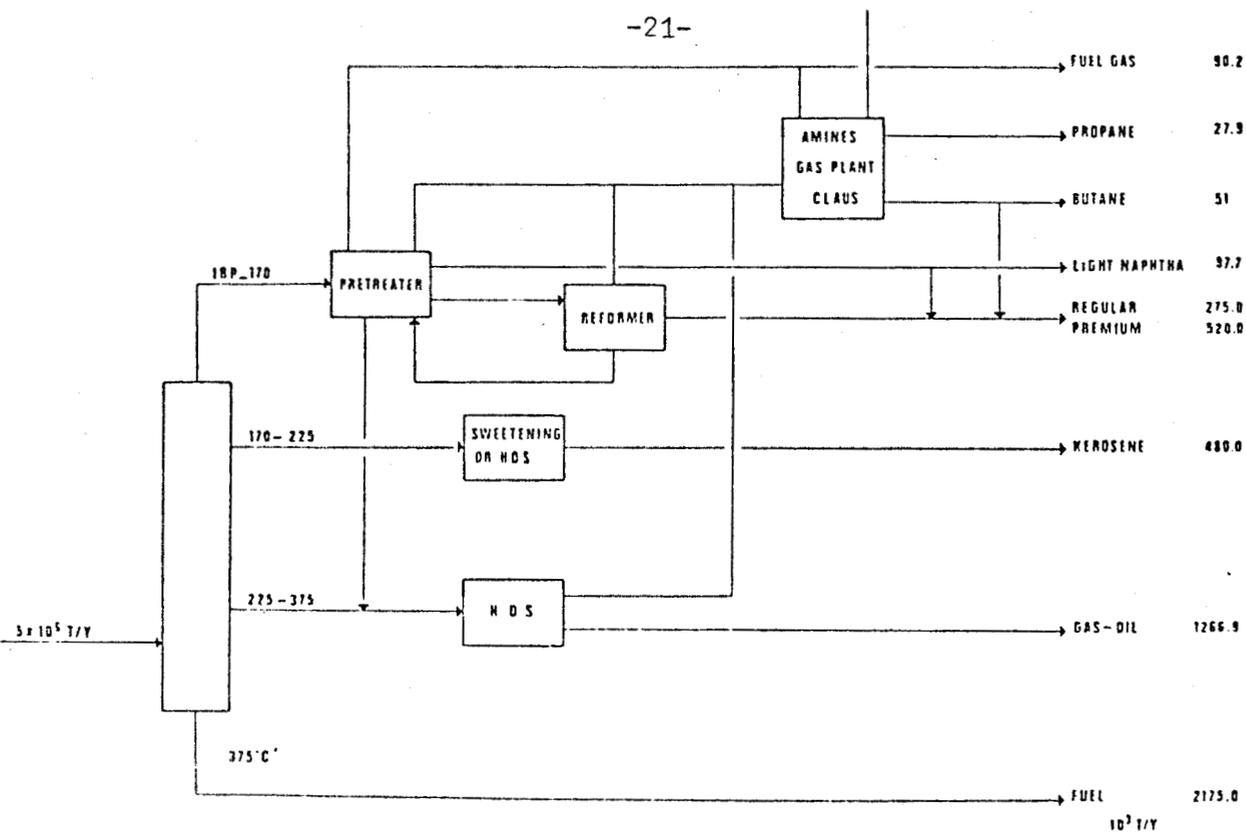


FIGURE 5a : Schéma de raffinerie sans traitement des lourds

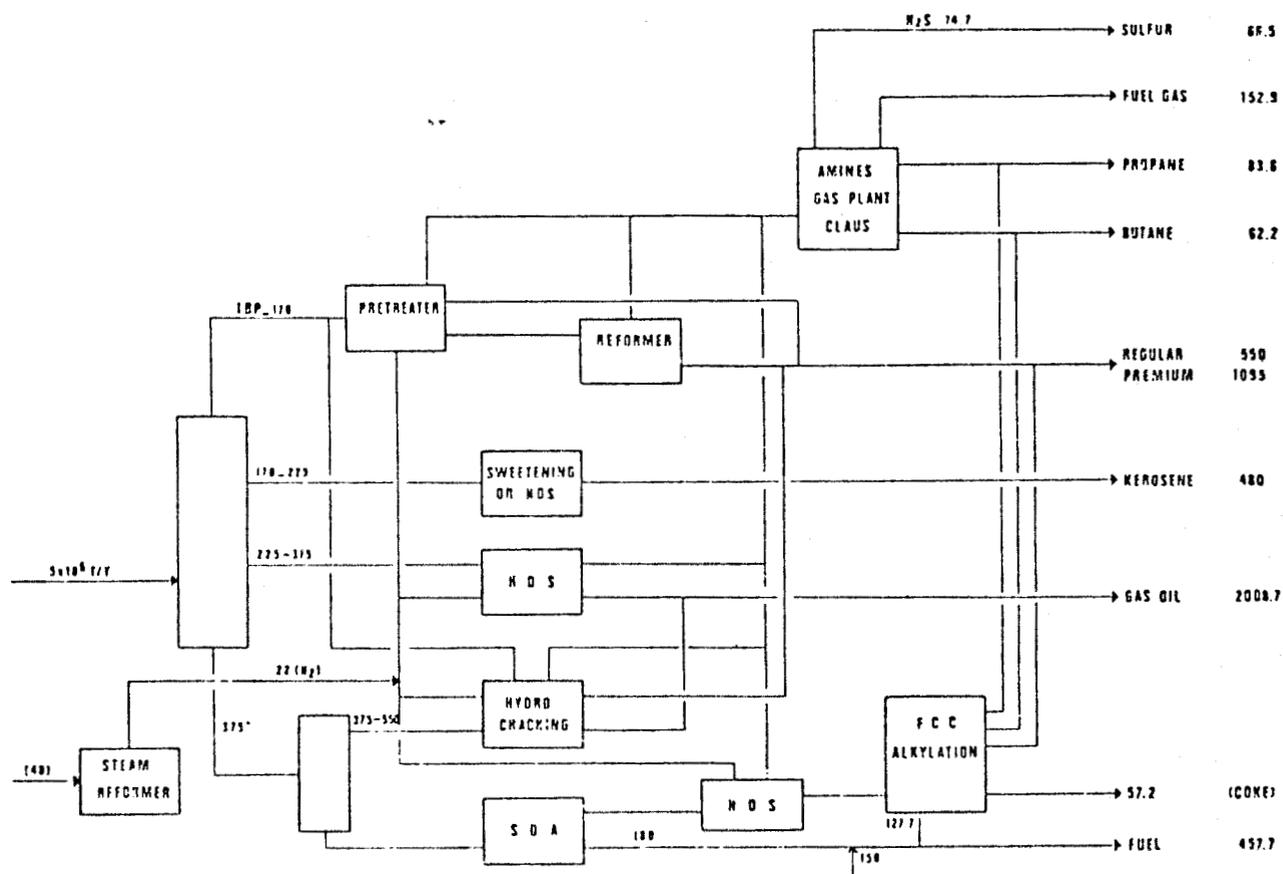
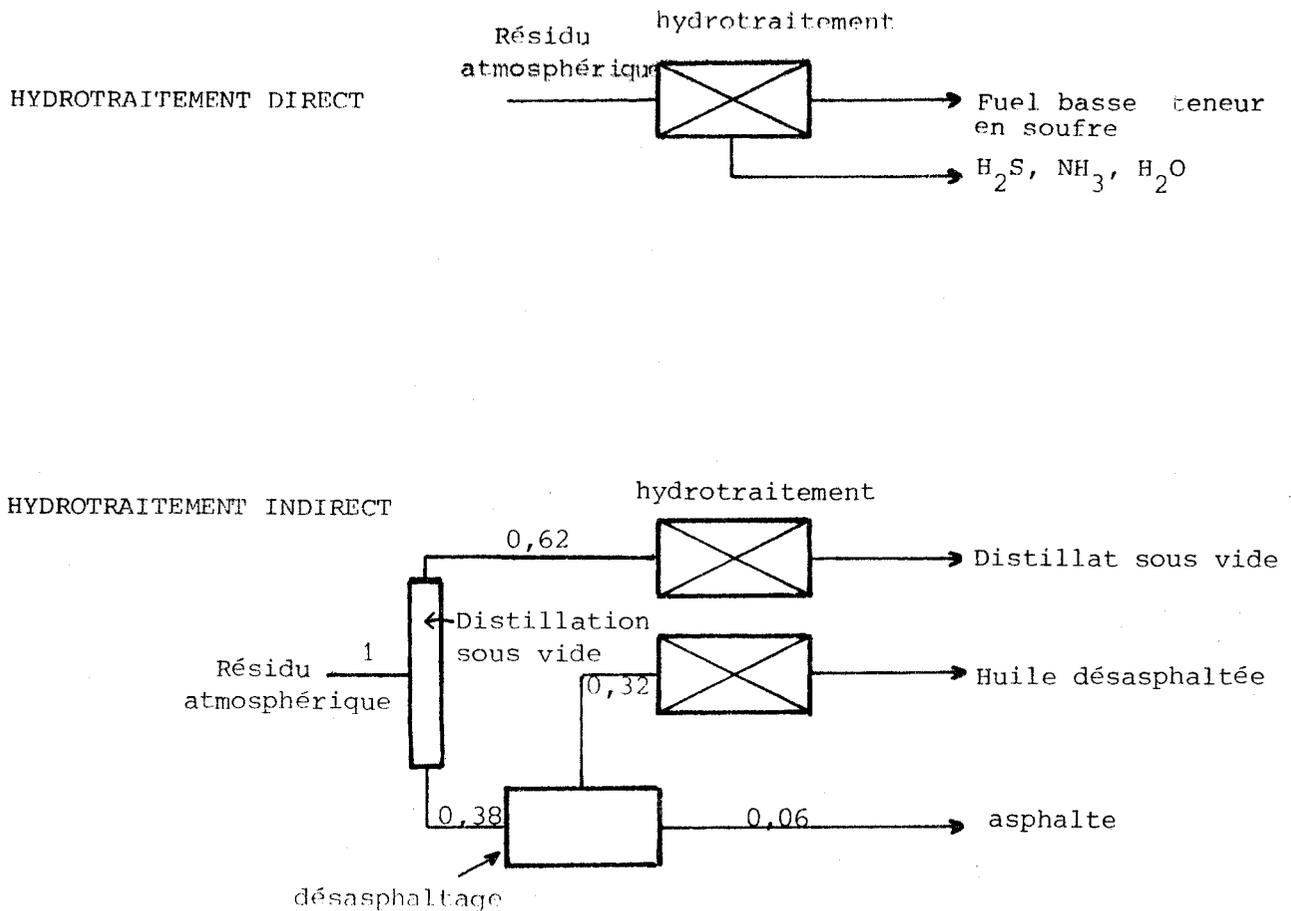


FIGURE 5b : Schéma de raffinerie incluant la conversion des lourds



FIGURE 6 : Schémas d'hydrotraitement



Exemple d'hydrotraitement indirect pour un brut Arabe léger

Charge	Caractéristiques	Elimination	Produit
Distillat sous vide	S = 2,45% N = 800 ppm	95% HDS 40% HDN	S = 0,12% N = 480 ppm
Huile désasphaltée	S = 3,55% N = 2000 ppm	92% HDS 50% HDN	S = 0,28% N = 1000 ppm
Asphalte	S = 5,6% N = 0,85%		



La figure 5b montre un schéma de raffinerie, dessiné par l'Institut Français du Pétrole (13) qui intègre des installations de traitement des lourds. Les résidus de distillation sous vide sont désasphaltés et partiellement hydro-traités et craqués en vue d'obtenir des essences. La production a alors la structure suivante pour le brut "Arabe léger" et pour le brut plus lourd "Gash Saran" :

	: ARABE LEGER :	: GASH SARAN :
Produits légers - Gaz	: 2,9%	: 3,0%
Essences	: 32,9%	: 33,1%
Distillats moyens	: 49,8%	: 43,6%
Fuel-oil	: 9,0%	: 15,2%

Pour l'Arabe léger, la production d'essence passe de 17,9 à 32,9% de la charge tandis que celle du fuel est réduite de 43,5 à 9%. Les objectifs, valorisation des résidus et production accrue de légers et moyens, sont donc bien atteints. Les coûts sont nettement plus élevés : 1,4 F pour le coût catalytique et 92,4 F pour le coût opératoire. L'investissement est également supérieur : 1126 Millions de Francs.

Tous les changements de la conjoncture pétrolière vont entraîner des situations nouvelles auxquelles l'industrie du raffinage devra faire face. La nécessité de convertir les produits lourds ravive l'importance des unités d'hydrotraitement. Les catalyseurs utilisés actuellement ont de bonnes performances vis-à-vis de l'hydrodésulfuration des charges légères, mais sont mal adaptés à l'hydrotraitement de charges plus lourdes.

Dans une récente revue sur l'hydrodéazotation (1), KATZER souhaitait que les catalyseurs d'hydrotraitement, en particulier ceux d'hydrodéazotation, connaissent les mêmes changements que ceux qui ont bouleversé les catalyseurs de craquage vers les années 50, avec l'introduction des zéolites.
