

50376  
1985  
219

50376  
1985  
219

N° d'ordre : 383

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

en vue de l'obtention du titre de

**DOCTEUR - INGENIEUR**

Mention Spectrochimie

par

**Brigitte MOCAER**

Ingénieur HEI



## **HYDRODEMÉTALLISATION DES FRACTIONS LOURDES PÉTROLIÈRES**

Soutenue le 10 Décembre 1985 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	MM.	J.P.	BONNELLE	Président et Rapporteur
		J.	GRIMBLOT	Rapporteur
	Mme	M.	BREYSSE	Examineur
	MM.	T.	DES COURIERES	Examineur
		B.	NEFF	Examineur

A MES PARENTS.....

A PASCAL.....

..... MERCI !

A VOUS

*Les équations n'explorent pas.*

B. RUSSEL

*The Observer*

*Nous avons quelque chose en commun qui est plus fort que nos différences : c'est le besoin de connaître. Les littérateurs appellent ça l'amour de la science. Moi, j'appelle ça la curiosité. Quand elle est servie par l'intelligence, c'est la plus grande qualité de l'homme.*

R. BARJAVEL

*La nuit des temps*

Ce travail a été effectué au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.A CNRS N° 402, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille et de Flandres-Artois.

Je tiens à exprimer à son directeur, M. le Professeur BÖNNELLE, ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée et pour les discussions fructueuses qui ont contribué à l'élaboration de ce travail.

Je suis heureuse de remercier M. J. GRIMBLÖT, Maître de Conférence, pour la compétence et la constante disponibilité avec lesquelles il a suivi ce travail.

Certains échantillons ont été préparés à l'IRC par le groupe sulfure que Mme M. BREYSSE, MM R. FRETÖY, M. LACROIX, J.L. PORTEFAIX et M. VRINAT soient ici remerciés pour leur collaboration.

Je suis heureuse de remercier, M. T. DES COURTIÖRES, Ingénieur de Recherches au Centre de Recherches Elf Solaize, pour la compétence et la disponibilité avec lesquelles il a suivi ce travail.

J'adresse également mes remerciements à M. B. NEFF, Ingénieur de Recherches au CRES et à Mme M. BREYSSE, Directeur de Recherches du CNRS à l'IRC, pour les nombreuses discussions auxquelles ils ont participé et pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer au jury de cette thèse.

Ce travail a été réalisé grâce à un contrat avec la société Elf-France. Je remercie ses représentants pour la confiance qu'ils m'ont accordée en initiant cette thèse et pour m'avoir fourni les moyens de la préparer dans les meilleures conditions.

Les analyses RPE ont été réalisées par M. F. AISSI, qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour sa précieuse collaboration.

Je remercie également MM R. HUBAUT et L.R. LE COUSTUMER pour leur collaboration et les discussions fructueuses que nous avons eues.

Les spectres ISS ont été réalisés par M. L. GENGEMBRE, les spectres Raman par M. E. PAVEN, et les profils de concentrations par M. D. LEMAGUER. Je les remercie vivement pour leur contribution.

Les réalisations mécaniques sont dues à M.M. CLEMENT, qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements.

Je ne saurais oublier la constante disponibilité dont a fait preuve M. D. CLAYES au cours de la réalisation du montage et après, je tiens à l'en remercier.

Je remercie également M. J.C MARCHAL pour les réalisations électroniques, M. P. VANDERHEVDEN pour les travaux photographiques, Mlle H. ZAMOUN et Mme L. SAINLEGER pour leur contribution sympathique et efficace dans la préparation matérielle de ce mémoire.

Je remercie tout particulièrement Mlle C. DESFACHELLE pour sa collaboration sympathique et efficace pour la dactylographie de ce mémoire.

Enfin, à tous les membres du laboratoire pour leurs conseils, leur amitié et leur sympathie, un très grand merci.

## TABLE DES MATIERES

	PAGE
INTRODUCTION.....	1
<u>CHAPITRE I :</u>	
ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
1.1. LES METAUX DANS LES COUPES PETROLIERES.....	3
1.2. LES METALLOPORPHYRINES.....	6
1.2.1. Nomenclature.....	6
1.2.2. Propriétés chimiques.....	10
1.2.3. Propriétés optiques.....	12
1.3. LES CATALYSEURS D'HDM.....	14
1.3.1. Les caractéristiques chimiques.....	14
1.3.2. Les propriétés physiques.....	14
1.3.3. Progrés récents.....	16
1.3.4. Les nodules.....	18
1.3.5. Les argiles.....	18
1.4. LA REACTION D'HDM.....	21
1.4.1. Les conditions opératoires.....	21
1.4.2. La cinétique.....	23
1.4.3. L'adsorption des porphyrines sur le catalyseur.....	26
1.4.4. Le mécanisme réactionnel.....	31
1.5. LE CATALYSEUR APRES TRAVAIL.....	34
1.6. CONCLUSION.....	41
 <u>CHAPITRE II :</u>	
TESTS INDUSTRIELS ET MICROPILOTE.....	43
2.1. TESTS EN UNITES PILOTE DE TYPE INDUSTRIEL.....	43
2.2. ANALYSE DES ECHANTILLONS.....	43
2.2.1. Analyse élémentaire.....	43
2.2.2. Analyse S.P.X.....	47
2.2.3. Conclusions.....	52
2.3. LE MICROPILOTE.....	53
2.3.1. Description de l'appareillage.....	53
a) la zone réacteur.....	55
b) la pompe.....	55
c) le circuit d'hydrogène.....	57

d) le séparateur gaz-liquide.....	57
e) le circuit d'azote.....	58
f) le système de sécurité.....	58
2.3.2. Les conditions opératoires.....	60
a) la série .....	60
b) les série D.....	61
c) la série .....	62

### CHAPITRE III :

CARACTERISATION DU VANADIUM DANS LES COMPOSES DE REFERENCE.....	65
3.1. LES OXYDES SUPPORTES.....	65
3.1.1. Préparation des échantillons.....	65
a) le lit fluidisé.....	65
b) l'imprégnation à sec.....	66
3.1.2. L'analyse S...X.....	69
3.1.3. L'analyse Raman.....	72
3.1.4. Monocouche.....	72
3.2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES SULFURES.....	75
3.2.1. Préparation.....	75
3.2.2. Structures des sulfures de vanadium.....	77
3.2.3. Stabilité sous oxygène.....	78
3.3. LE SULFURE DE VANADIUM MASSIQUE.....	80
3.3.1. Préparation.....	80
3.3.2. Analyse RPE.....	80
a) le thiovanadate décomposé.....	80
b) exposition à l'air.....	80
3.3.3. Analyse S.P.C.....	81
a) le précurseur thiovanadate d'ammonium....	81
b) après décomposition.....	81
3.3.4. Analyse ISS.....	90
3.3.5. Conclusions.....	92
3.4. LES SULFURES DE VANADIUM SUPPORTES.....	93
3.4.1. Préparation.....	93
3.4.2. Série I.....	93
a) l'analyse RPE.....	93
b) l'analyse S.P.X.....	98

3.4.4. La série 0	
a) l'analyse RPE.....	100
b) l'analyse S.P.X.....	100
c) l'analyse ISS et décapages ioniques.....	100
3.4.5. Discussion.....	105

CHAPITRE IV :

ETUDE DE L'HYDRODEMÉTALLISATION DE LA VANADYL OCTAETHYLPORPHYRINE.....	107
4.1. ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.....	107
4.2. RESULTATS S.P.X.....	110
4.2.1. Nature des espèces.....	110
4.2.2. Répartition des espèces.....	114
4.2.3. Evolution à l'air.....	116
4.3. MICROSONDE DE CASTAING.....	119
4.4. RESULTATS RPE.....	122
4.4.1. La porphyrine solide.....	122
4.4.2. Les solutions de porphyrines.....	122
4.4.3. Catalyseurs issus du micropilote.....	122
4.5. CONCLUSIONS SUR LE SOLIDE.....	126
4.6. ANALYSE DES EFFLUENTS.....	129
4.6.1. Détermination des espèces.....	130
4.6.2. Dosage des solutions.....	132
4.7. DISCUSSION - APPROCHE DU MÉCANISME.....	138
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....	141
BIBLIOGRAPHIE.....	143
ANNEXES.....	151
<u>ANNEXE I :</u>	
LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS.....	151
1.1. LE PRINCIPE.....	151
1.2. L'ANALYSE S.P.X.....	151
1.2.1. L'analyse qualitative.....	151
1.2.2. Déplacement chimique.....	151
1.2.3. Détermination de l'énergie de liaison.....	154

1.2.4. Analyse de surface.....	155
1.2.5. Analyse quantitative.....	155
1.2.6. Analyse semi-quantitative.....	156
1.3. CALCUL DE LA TAILLE DES CRISTALLITES.....	157
1.4. DESCRIPTION DE SPECTROMÈTRE.....	159
1.5. MISE EN OEUVRE DE L'ECHANTILLON.....	159

ANNEXE II :

LA TECHNIQUE EXPERIMENTALE RPE.....	161
2.1. LE SPECTROMÈTRE RPE.....	161
2.2. CHOIX DES CONDITIONS D'ENREGISTREMENT DES SPECTRES	161
2.2.1. Amplitude de modulations.....	162
2.2.2. Puissance microonde P.....	162
2.3. EXPLOITATION DES SPECTRES MESURES DE g.....	164
BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES.....	166

INTRODUCTION

Le marché des produits pétroliers se caractérise depuis dix ans par une augmentation des légers notamment de l'essence et une diminution rapide du fuel lourd industriel concurrencé par le charbon et le nucléaire. Dans le même temps les réserves contiennent de plus en plus de bruts dits lourds c'est à dire à faible teneur en produits distillables.

A terme il faudra donc convertir les résidus de brut conventionnel ou les bruts lourds afin d'adapter les ressources au marché. Cependant ces charges sont pauvres en hydrogène et riches en impuretés telles que les métaux (vanadium et nickel), le soufre et l'azote.

L'hydrotraitement, HDT, permet d'augmenter le rapport hydrogène sur carbone et d'éliminer une grande partie des impuretés. Généralement catalytique, il nécessite une optimisation des catalyseurs spécifique de l'objectif recherché :

- hydrodésulfuration (HDS) et hydrodéazotation (HDN)
- hydrodémétallisation (HDM)

L'HDS et l'HDN ont été bien étudiées en particulier sur des charges contenant peu de métaux mais les catalyseurs mis au point sont rapidement désactivés par des dépôts de métaux. Pour des résidus de brut conventionnel ou des bruts lourds riches en métaux, il faut donc une première étape de démétallisation.

Cette première étape, encore mal connue, constitue l'objet de ce travail.

La réaction d'HDM s'effectue souvent vers 400°C sous une pression d'hydrogène de l'ordre de 150 atmosphères avec des ca-

talyseurs de formulation variée. Des argiles naturelles ou des nodules polymétalliques ont parfois été utilisés avec succès. Les catalyseurs que nous utiliserons sont constitués d'un support d'alumine  $\gamma$ , de porosité judicieusement choisie pour pouvoir traiter des molécules lourdes, et sur lequel sont déposés le molybdène avec un "promoteur" cobalt ou nickel. Ces métaux sont sous forme oxyde initialement mais une activation permet de les sulfurer.

Bien qu'un certain nombre de catalyseurs existent sur le marché et donnent satisfaction et que des procédés industriels soient opérationnels, des questions d'ordre fondamental telles que le rôle exact du catalyseur, la répartition des métaux déposés, leur état chimique, leur rôle catalytique éventuel, les réactions mises en jeu dans le processus catalytique, etc..., restent posées. Des études ayant trait à la cinétique, au mécanisme de la réaction et à la nature des catalyseurs sont regroupées dans une première partie bibliographique. On remarquera que peu de travaux portent sur l'analyse du catalyseur après travail. L'étude de la nature des phases déposées constitue donc une approche originale pour la connaissance de l'HDM.

Le vanadium étant le métal le plus abondant, nous avons choisi d'étudier uniquement l'HDM du vanadium (HDV) à partir de charges modèles (chap IV) ou de fractions réelles (chap II). Afin d'obtenir un certain nombre de références nous avons préparé et étudié des composés supportés et massiques à base de vanadium sous forme oxyde et sulfure, (chap III). Les techniques utilisées sont la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X) ou ESCA qui est une méthode qualitative et semi-quantitative particulièrement adaptée à l'analyse des catalyseurs, la résonance paramagnétique électronique (RPE), la microsonde de Castaing, la spectroscopie de vibration par effet Raman et l'ISS (Ion Scattering Spectroscopy). Principes et caractéristiques essentielles de ces techniques sont rappelés dans les annexes.

Chapitre I :

HYDRODEMÉTALLISATION : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

### 1.1. LES METAUX DANS LES COUPES PETROLIERES

Les bruts contiennent une quantité importante d'éléments à l'état de traces. Parmi ceux-ci, les métaux les plus abondants sont le vanadium et le nickel dont les teneurs respectives peuvent atteindre 1200 et 100 ppm pour les bruts les plus chargés; Dans les charges pétrolières, ils existent sous différentes formes mais principalement sous celle de composés organométalliques associés aux asphaltènes.

Ces complexes sont insérés dans un système bidimensionnel composé de cycles aromatiques et de chaînes aliphatiques formant des feuilletts. Ces derniers dont le poids moléculaire varie entre 800 et 3500, constituent la base de la macrostructure. Ils sont liés dans des mailles structurales (5500 - 5900) qui peuvent s'associer pour former des micelles (37000 - 10 000 000) dont le diamètre varie de 100 à 300 Å (1). La figure I.1 met en évidence les différents éléments de la structure. Les métaux sont essentiellement chelatés par l'azote de molécules hétérocycliques de haute masse : les porphyrines. Les métaux non porphyriniques seraient liés à d'autres hétéroéléments (S,O) pour former des complexes dont la structure reste encore mal connue. Les métalloporphyrines sont les seules molécules organiques observées jusqu'à présent (2-4).

Les formes porphyriniques les plus courantes sont les étio-porphyrines (Etiop) et les déorophylloérythroétio-porphyrines (D PEP), (figure I.2). Il est généralement admis que les premières sont d'origine animale et les secondes d'origine végétale.

Le passage précurseur-fossile n'est pas une simple transformation biochimique. Treibs (5) proposa un schéma réactionnel (figure I.3) comprenant sept réactions dont l'ordre dépend des conditions de l'environnement ; il met en évidence la complexité de la transition.

Les métalloporphyrines sont des composés stables, elles

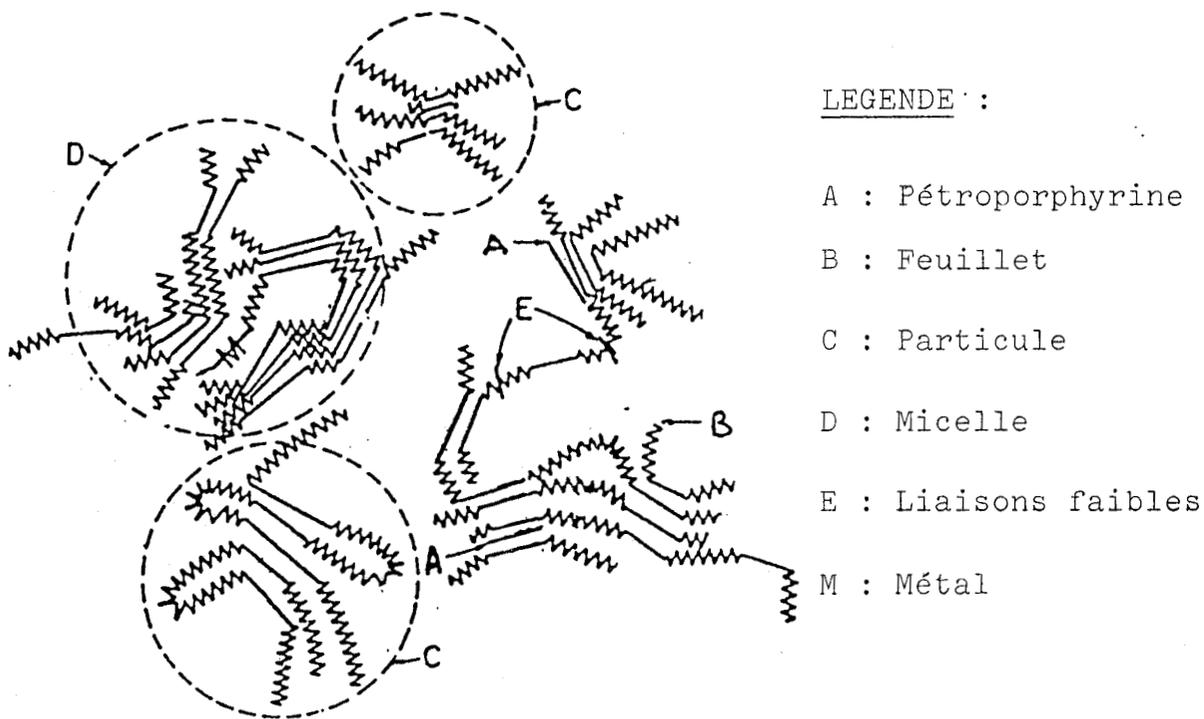


Figure I.1 : MACROSTRUCTURE DES ASPHALTENES (1)

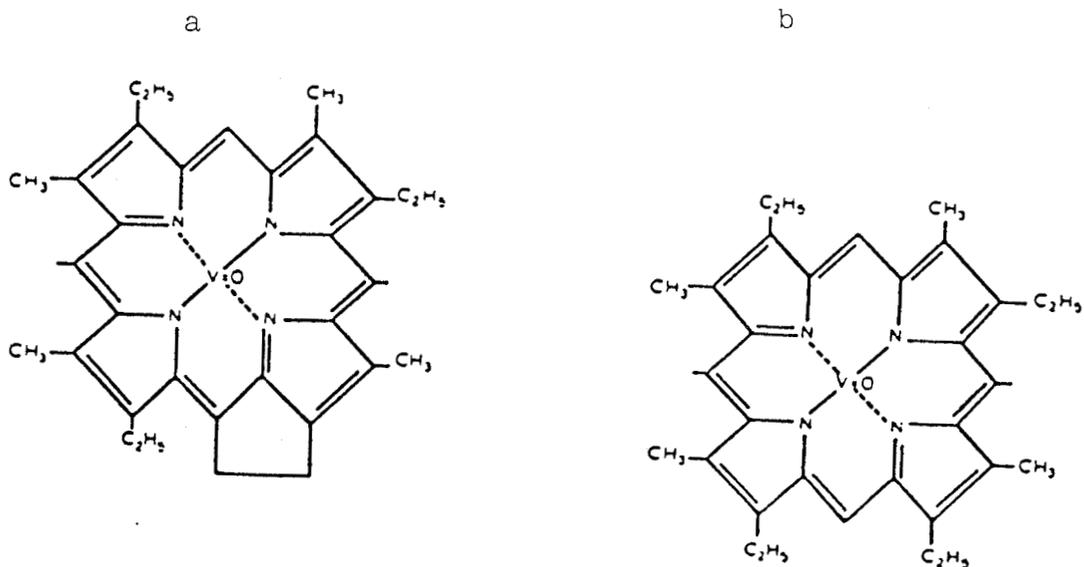


Figure I.2 : STRUCTURE DE LA VANADYL DPEP (a) ET DE LA VANADYL ETIOP (b)

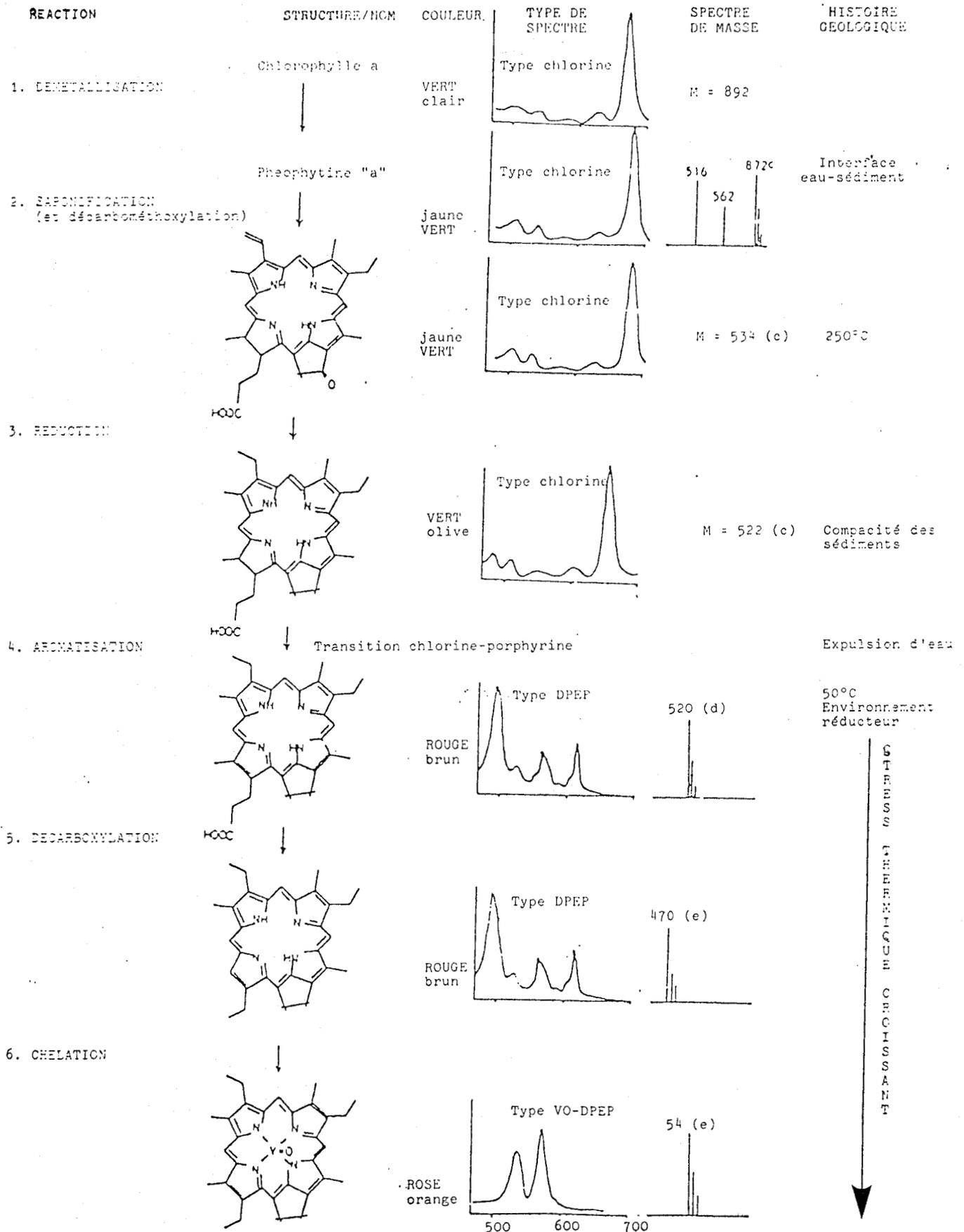


Figure I.3 : REPRESENTATION DU SCHEMA DE TREIBS (5 a-e)

a TREIBS, b STERN et WENDERLEIN, c BAKER,  
d BAKER, RESULTATS NON PUBLIES e BAKER

sont donc les complexes idéaux pour l'étude de l'hydrodémétallisation.

## 1.2. LES METALLOPORPHYRINES

Pour une meilleure compréhension des points que nous aborderons dans la suite de ce travail, nous donnerons dans ce paragraphe la nomenclature de base pour désigner les différents types de porphyrines et intermédiaires et leurs principales caractéristiques chimiques.

### 1.2.1. NOMENCLATURE

L'une des particularités des porphyrines est la très grande diversité structurale du cycle chelatant (porphyne) qui peut être décrit par la figure I.4.

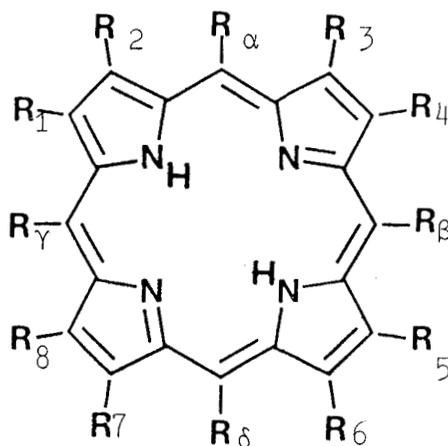


Figure I.4 : SCHEMA GENERAL DES PORPHYRINES

Si les ponts liant deux noyaux pyrroliques sont de types  $-N=$ , les molécules entrent dans la classe des phtalocyanines. Pour les porphyrines, les ponts, ou position méso sont de type  $-CH=(R_{\alpha}, \beta, \gamma, \delta = H)$  ou  $-C(X)=$ . Toutes les combinaisons sont possibles. La diversité est due également à la nature des substituants des noyaux pyrroles,  $R_1$  à  $R_8$ , qui peuvent être :  $H$ ,  $CH_3$ ,  $CH_2-CH_2-COOH$ ... Les substituants  $R_1-R_8$  et  $R_{\alpha}-R_{\delta}$  peuvent aussi former des cycles comme pour la DPEP (figure I.2 a). Dans le tableau

I.1 sont présentés les différents types de porphyrines que nous utiliserons par la suite.

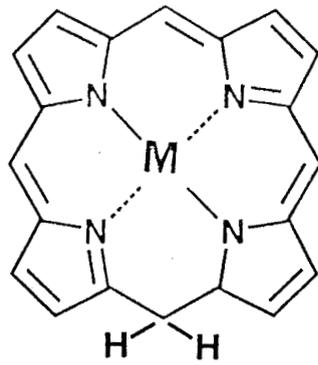
Tableau I.1 = NOMENCLATURE DES PORPHYRINES

Nature des Substituants	Nom de la Porphyrine	Symbole
$R_{\alpha}-R_{\delta} = H$ $R_1-R_3-R_5-R_7 = CH_3$ $R_2-R_4-R_6-R_8 = C_2H_5$	Etioporphyrine	Etiop
$R_{\alpha}-R_{\delta} = H$ $R_1-R_8 = C_2H_5$	Octaéthylporphyrine	OEP
$R_{\alpha}-R_{\delta} = C_6H_5$ $R_1-R_8 = H$	Tétraphénylporphyrine	TPP
$R_{\alpha}-R_{\delta} = (CH_3)C_6H_4$ $R_1-R_8 = H$	Tétra (3 méthylphényl) porphyrine	TMPP

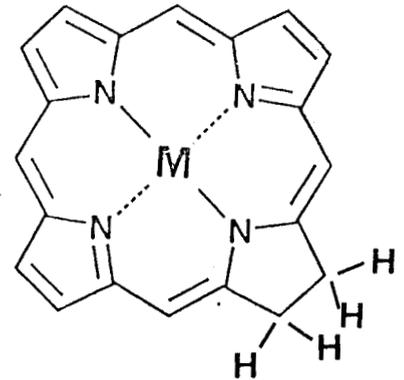
L'hydrogénation de la porphyrine conduit à de nombreux intermédiaires qui diffèrent par la nature et le nombre de liaisons hydrogénées. Les structures sont présentées dans la figure I.5 (6). Les dérivés hydrogénés sont toujours précédés du préfixe désignant la porphyrine initiale.

Dans les métalloporphyrines le métal remplace les deux hydrogènes centraux du ligand et se trouve dans le champ électrostatique symétrique des quatre atomes d'azote avec lesquels il forme quatre liaisons équivalentes ou quasi-équivalentes, de type donneur-accepteur. Dans le cas des pétoporphyrines où l'ion métallique est soit  $Ni^{2+}$  soit  $VO^{2+}$ , l'interaction métal-ligand implique un remplissage des orbitales vacantes de l'atome central par les électrons des atomes d'azote. Le complexe métallique stable qui se forme, est plutôt de type covalent. L'ion métallique

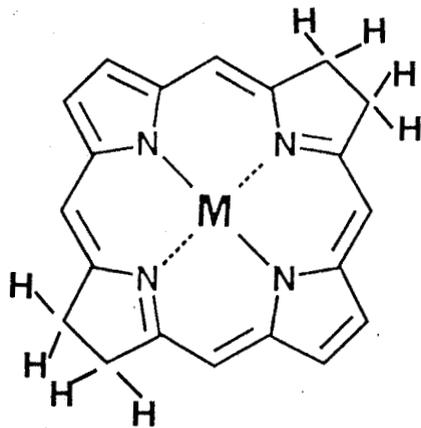
phlorine



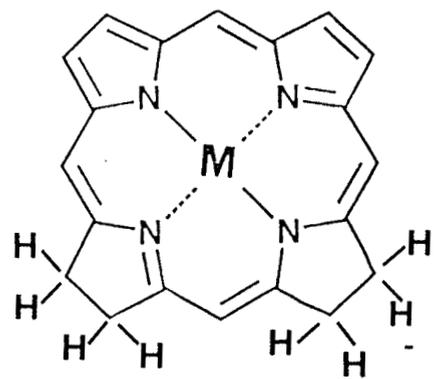
chlorine



bactérochlorine



isobactérochlorine



hexahydporphyrine

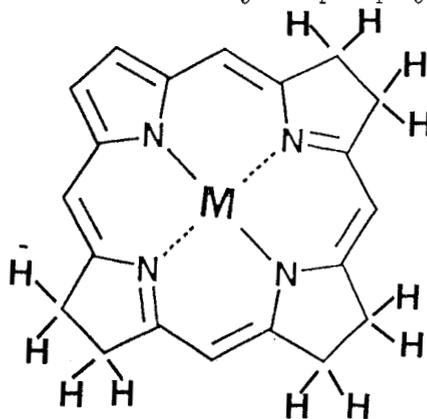


Figure I.5 : DERIVES HYDROGENES D'UNE METALLOPORPHYRINE (6)

appartient en fait au système de conjugaison de la porphyrine qu'il peut stabiliser ou déstabiliser. Par son contact avec les atomes d'azote il influence toute la molécule et modifie toutes les propriétés de la porphyrine (oxydo-réductrices ; acido-basiques ; optiques...)

Le facteur structural le plus important dans la molécule aromatique est la distribution de la charge des électrons  $\pi$  sur les contours de la conjugaison. Une hypothèse de conjugaison (6) avec une symétrie  $D_{2h}$  pour la porphyrine libre est présentée dans la figure I.6.

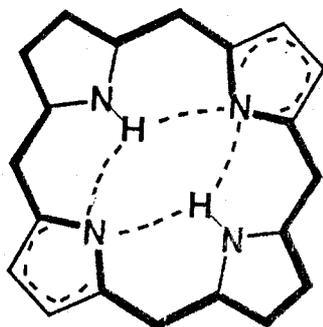


Figure I.6 : CONJUGAISON POSSIBLE POUR UNE PORPHYRINE LIBRE (6)

On a 18 atomes impliqués, soit  $4n+2$  avec  $n=4$ , la règle de Hückel est donc satisfaite. La planéité de la molécule est une condition primordiale pour son caractère aromatique. Les substituants des noyaux pyrroles ou du carbone méso peuvent augmenter l'aromaticité de la molécule.

La principale différence structurale entre les nickel et les vanadyl porphyrines est la position du métal par rapport au plan de la molécule. En effet le nickel est placé dans le plan alors que le vanadium est au dessus de ce plan, (figure I.7), de ce fait la réactivité des molécules ne sera pas la même.



Figure I.7 : SCHEMA FIGURANT LA POSITION DU METAL PAR RAPPORT AU PLAN DE LA PORPHYRINE

### 1.2.2. PROPRIETES CHIMIQUES

Le tableau I.2 obtenu d'après les travaux de S. Järas et coll. (7) met en évidence la très grande stabilité thermique des porphyrines. On remarque que les complexes du nickel sont plus stables que ceux de vanadyle et que les naph-ténates, utilisés comme modèle en raison de leur coût plus faible, sont moins stables que les porphyrines.

Leur faible réactivité vis à vis des acides atteste également de leur stabilité. En effet (8), la VO OEP n'est démétallée ni par l'acide trifluoroacétique (sous reflux, 18 H), ni par l'acide phosphorique 85% (180°C, 1 H) ni par l'acide sulfurique 50% (100°C, 15 mn) mais par HBr-HOAc 100°C, 4 H) et il faut de l'acide sulfurique concentré pour obtenir une démétallisation effective. De même les nickel porphyrines ne sont dissociées que par l'acide sulfurique concentré (6). Le solvant influe également sur la stabilité des porphyrines.

Elles sont insolubles dans l'eau et la limite de solubilité dans les solvants organiques varie selon le type de porphyrines. Le tableau I.3 donne quelques exemples de solubilité.

Tableau I-2 : TEMPERATURES DE DECOMPOSITION POUR  
LES COMPOSES DU NICKEL ET DU VANADIUM

Atmosphère	Substance	Température de décomposition °C
CH <sub>4</sub> Réductrice	Ni Porphyrine	440 (0,5h <sup>(1)</sup> )
	Ni Naphténate	90 ,310 <sup>(2)</sup>
	V Porphyrine	410 (0,5h <sup>(1)</sup> )
	V Naphténate	100 ,205 <sup>(2)</sup>
Air oxydante	Ni Porphyrine	435
	Ni Naphténate	370
	V Porphyrine	360
	V Naphténate	210

(1) Temps de réaction pour une décomposition totale à 500°C

(2) La décomposition des naphténates se fait en deux étapes pour les composés du vanadium 80% de la perte de poids a lieu au cours de la première étape, pour ceux du nickel au cours de la seconde période.

Tableau 1.3 : SOLUBILISATION DES PORPHYRINES

! Porphyrine	: Solvant	: Conditions	: Solubilité en	: Ref
!	:	:	: ppm	!
!Ni EtioP,	:	: t=3H	: 40	!
!VOEtioP,NiTPP:	Nujol	: T=204-315°C	: 20	: 36
!VOTPP	:	:	:	!
!VOEtioP,VOTPP:	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	:	: 2 000	: 45
!NiEtioP,NiTPP:	:	:	:	!
!NiEtioP	: Nujol	: t=3H	: 30	: 53
!NiTMPP	:	: T=204-315°C	: 60	!
!NiTPP	: Nujol	: t=3H	: 20	: 52
!NiTMPP	:	: T=204-315°C	: 120	!
!NiTMPP	: Décaline	: T=140°C	: 57	: 49
!NiEtioP	:	: sous N <sub>2</sub>	: 52	!

### 1.2.3. PROPRIETES OPTIQUES

L'une des méthodes privilégiées pour la caractérisation des porphyrines est la spectrométrie d'adsorption UV-visible puisque les porphyrines sont particulièrement actives dans la

Tableau I-4 : LONGUEURS D'ONDE CARACTERISTIQUES  
DES PORPHYRINES ET DE LEURS DERIVES

Porphyrines	$\lambda$ nm	Ref
Ni Etiop	550-514	9
VO Etiop	570-531	9
Ni Etiochlorine	616	52
VO Etiochlorine	631	38
Etiochlorine	600	38
Ni OEP	558-523	50
VO OEP	572-534	8
Ni TPP	525-420	50
VO TPP	555-430	50
TPP	654-600-543-518	50
Ni TMPP	527	49
Ni TMP chlorine	616-410	52
Ni TMP isobactériochlorine	594-552	49
Ni TMP hexahydroporphyrine	647	49
polypyrroles linéaires	358	49

bande visible et le spectre est très sensible aux modifications structurales.

Les porphynes présentent un spectre à 4 bandes dont les intensités relatives dépendent du type de porphyrines (DPEP, Etio, Rhodo ...). Les spectres des métalloporphyrines ne présentent outre la bande de Soret très intense vers 400 nm et non caractéristique que deux bandes désignées par  $\alpha$  et  $\beta$ ,  $\alpha$  correspondant à la bande de longueur d'onde la plus élevée (9). Les chlorines libres sont caractérisées par une bande intense entre 650-680 nm. Le tableau 1.4 donne les bandes caractéristiques de diverses porphyrines et leurs dérivés.

### 1.3. LES CATALYSEURS D'HDM

#### 1.3.1. LES CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

Les catalyseurs les plus courants sont constitués d'un support d'alumine  $\gamma$  de grande aire spécifique ( $200\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) sur lequel sont déposés des métaux du groupe VB, VIB ou VIII : molybdène, nickel, cobalt, tungstène, vanadium... Les teneurs en métaux du groupe VIB varient de 4 à 15% poids, celles du groupe VIII entre 1 et 10%. La majeure partie des catalyseurs décrits dans la littérature sont à base de molybdène auquel est associé du nickel ou du cobalt. On notera la grande similitude avec les catalyseurs d'HDS, elle s'explique historiquement. Au départ on ne disposait que de catalyseurs d'HDS mais pour éviter une trop grande désactivation par les métaux lors de traitements de bruts plus lourds il a fallu développer des catalyseurs spécifiques.

#### 1.3.2. LES PROPRIETES PHYSIQUES

L'une des particularités d'un catalyseur d'HDM est sa distribution poreuse. En effet, alors que ceux d'HDS ont de petits pores 50-100 Å ou 100-200 Å, (figure I.8), ceux d'HDM possèdent des pores de diamètre supérieur à 150 Å avec une répartition unimodale voire bimodale (10-12). On obtient ainsi une meilleure

Figure I.8 : DISTRIBUTIONS DE TAILLE DE PORES (12)

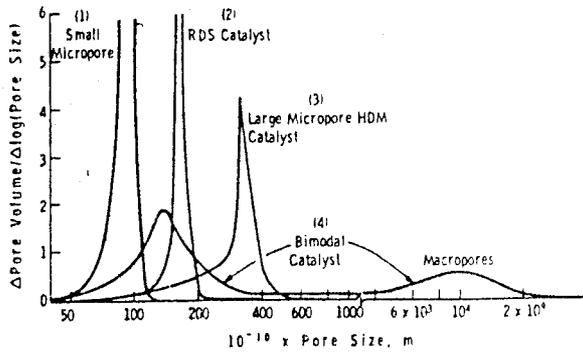


Figure I.9 : CONVERSION EN ASPHALTENES ( $T_A$ ) EN FONCTION DE LA TAILLE RELATIVE DES PORES ( $10^A$ )

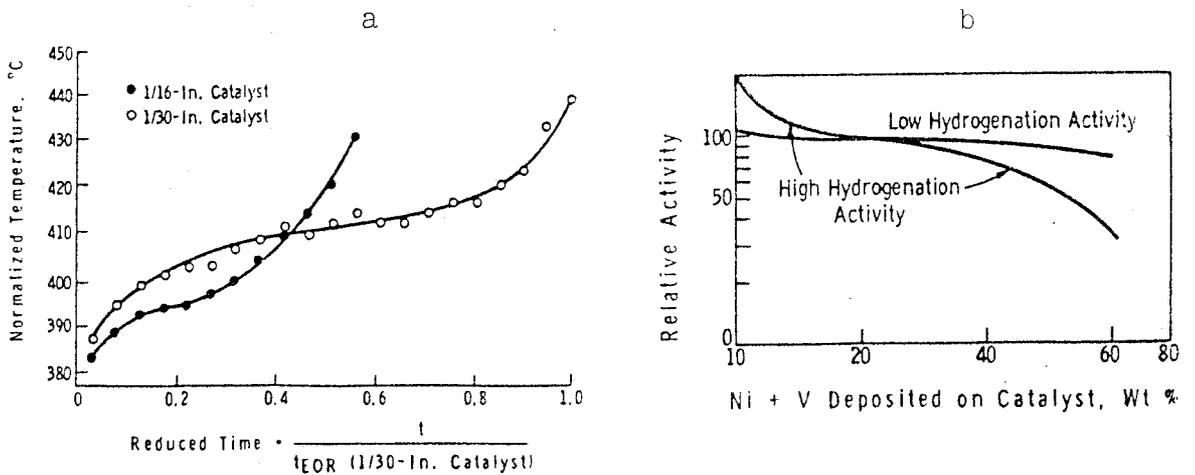
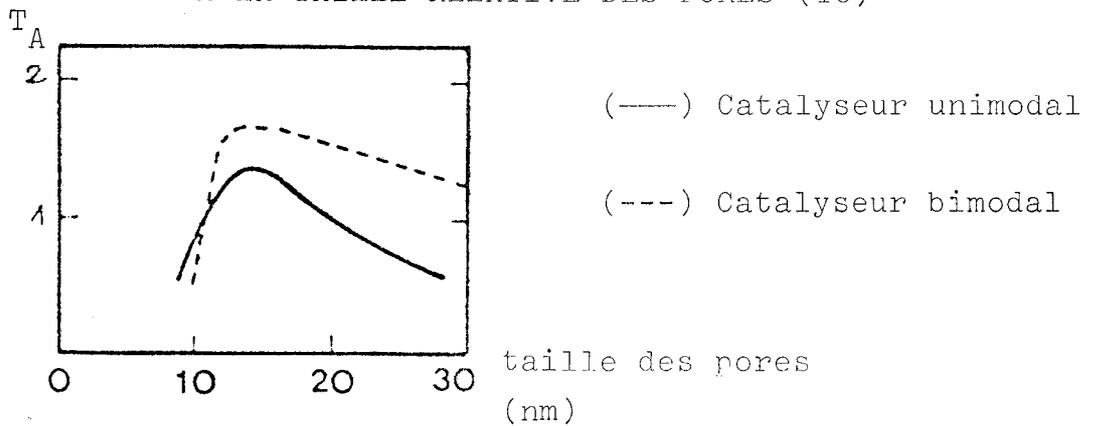


Figure I.10 : DUREE DE VIE D'UN CATALYSEUR

a) selon la taille des pores

b) en fonction de son activité hydrogénante (14)

diffusion des asphaltènes et un meilleur dépôt des métaux. Ce dernier présente un profil plus large, l'encrassement des pores est plus lent (12). Cependant il est impossible d'augmenter la taille des pores sans modifier les propriétés physiques du catalyseur notamment sa résistance à l'écrasement et sa surface spécifique. La taille des pores est donc un compromis entre la résistance à l'encrassement et à l'écrasement. Certains travaux (13) ont montré que l'optimum serait réalisé pour un diamètre moyen de l'ordre de 300 à 500 Å.

Il semble que ces catalyseurs que l'on pourrait qualifier de classiques, tendent à présenter une distribution bimodale (14-16), elle permet de maintenir l'activité plus longtemps (figure I.9) et elle offre une surface spécifique acceptable.

La diminution de la taille des grains et une faible activité d'hydrogénation, (figure I.10), augmentent la durée de vie du catalyseur. L'influence de la diffusion est réduite et la capacité de rétention en métaux accrue bien que l'activité initiale soit plus faible.

### 1.3.3. PROGRES RECENTS

Les métaux se déposent à l'entrée des pores et créent rapidement des limitations diffusionnelles. Pour palier à ce problème l'IFP/Procatalyse (14) a développé un catalyseur à structure dite "oursin" ou "bagues de châtaignes" (figure I.11). Il possède une porosité bimodale et une faible activité craquante donc une bonne résistance au cokage.

Pour diminuer la diffusion intraparticulaire sans augmenter les pertes de charge, (figure I.12), Grace (17) propose une nouvelle forme d'extrudés dénommée "minilith" (figure I.13).

Figure I.11 : CATALYSEUR IFP/PROCATALYSE (14)

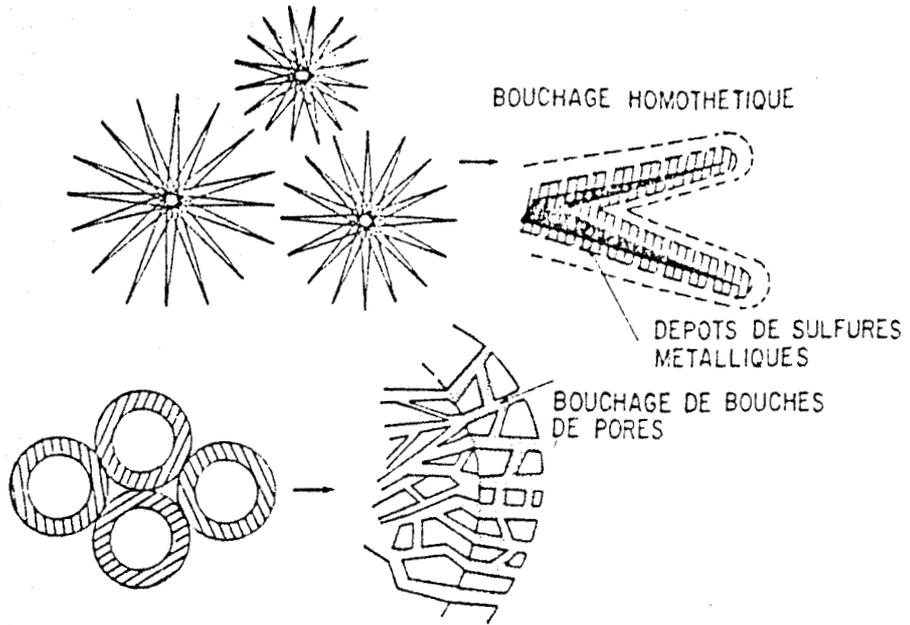


Figure I.12 : PERTES DE CHARGES EN FONCTION DU TYPE DE CATALYSEUR (17)

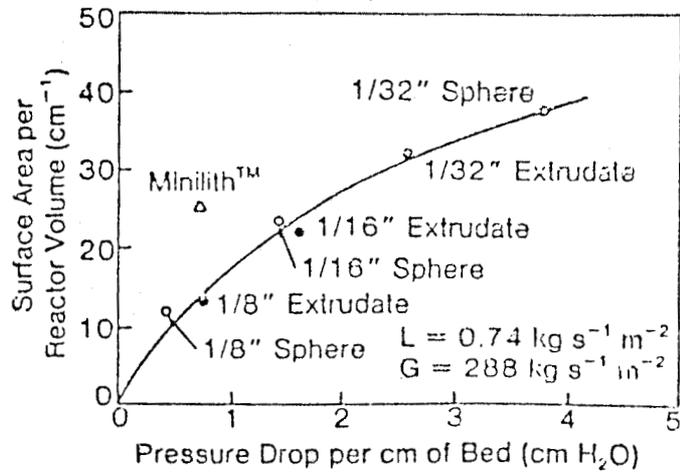
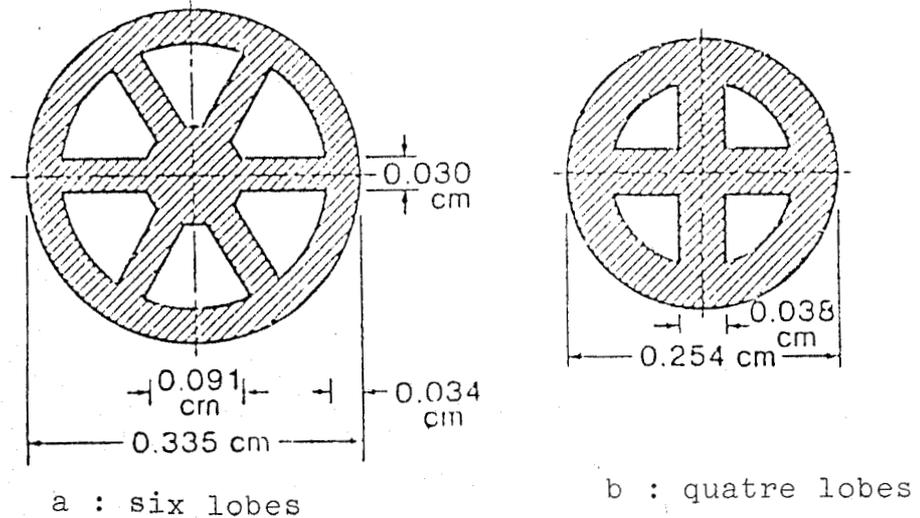


Figure I.13 : CATALYSEUR "MINILITH" DE GRACE (17)



Une autre voie possible de développement des catalyseurs est la recherche de matériaux naturels donc relativement bon marché.

#### 1.3.4. LES NODULES

Parmi ces matériaux les nodules manganésiques ont été largement étudiés (18-23). Le tableau I.5 donne les caractéristiques de plusieurs types de nodules, on notera qu'ils possèdent une grande aire spécifique et une forte teneur en fer. L'étude comparée (18) de ces trois nodules pour la conversion du brut Agha Jari étété à 400°C et 135 bars met en évidence une bonne activité en HDM, figure I.14. Les nodules d'eau douce sont plus actifs que les nodules marins malgré une plus forte teneur en Mo, Ni et Co de ces derniers, par contre la teneur en fer est plus forte pour les nodules d'eau douce. Ce phénomène a été mis en évidence par M. Nitta (23) également.

La comparaison de nodules d'eau douce et d'un  $\text{CoMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ , figure I.15, fait apparaître une activité moindre des nodules mais suffisamment importante pour les considérer comme des catalyseurs d'HDM. Comme pour les  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  la limitation diffusionnelle a été mise en évidence, les particules les plus petites (8-30 mesh) étant les moins actives.

Compte-tenu de leur activité, leur faible coût rend les nodules compétitifs comme catalyseurs d'hydrodémétallisation notamment dans les réacteurs de garde où le catalyseur est changé fréquemment.

#### 1.3.5. LES ARGILES

Une autre source de catalyseurs est constituée par les argiles (silicates de magnésium) telles que la sépiolite ou l'attapulgite utilisés pour remplacer les supports d'alumine. Ces silicates sont choisis pour leur coût peu élevé, leur distribu-

Tableau I-5 : CARACTERISTIQUES DES NODULES

Origine	Océan Pacifique	Océan Atlantique	Lac Michigan
Surface spécifique $m^2 g^{-1}$	230	226	233
Densité des particules $gcm^{-3}$	1,52	1,43	1,49
$\emptyset$ moyen des pore $\text{Å}$	69	73	81
Volume poreux $cm^3 g^{-1}$	0,4	0,41	0,41
Densité réelle $gcm^{-3}$	3,8	3,53	3,75
<u>Analyse Élémentaire % pds</u>			
Mn	28,5	18,8	9,2
Fe	13,9	12,3	35,4
Ni	1,21	0,72	< 0,01
CoO	0,23	0,46	0,04
MoO <sub>3</sub>	0,1	0,1	0,08

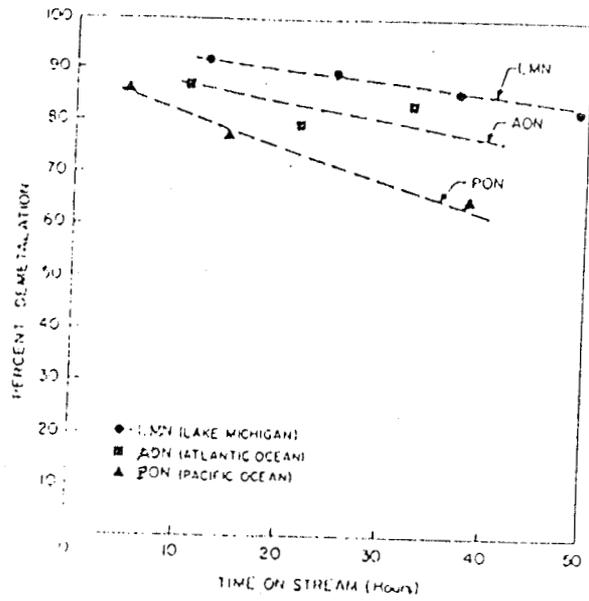


Figure I.14 : ACTIVITE DE DEMETALLISATION DES NODULES (18)

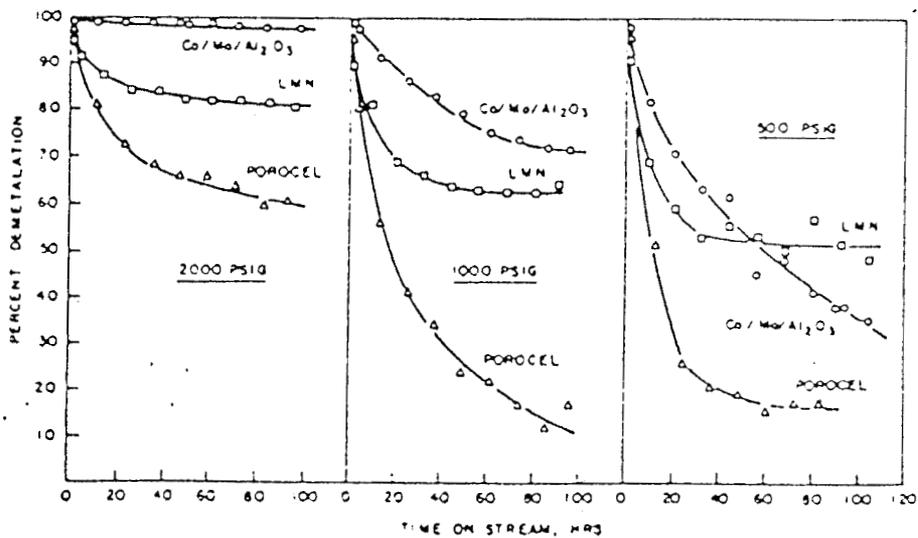


Figure I.15 : HDM DU RESIDU ATMOSPHERIQUE KOWEIT, EFFET DE LA PRESSIE D'HYDROGENE ( T = 413°C H<sub>2</sub>/HC≈1800) (20)

tion poreuse qui s'étend de 10 à 1000 Å et pour leur facilité à échanger le magnésium avec un métal. Les métaux déposés sont ceux des groupes VB, VIB et VIII (Ni, Co, Mo, V, W, Fe, Cu).

Deux brevets de la société Chioyda mettent en évidence les propriétés catalytiques en HDM et HDA (figure I.16) des sépiolites supportant une phase active à base de vanadium (24) et à base de cobalt + molybdène (25). On trouvera les caractéristiques des deux catalyseurs dans le tableau I.6. D'autres travaux (26-28) montrent l'activité des argiles en HDM.

#### 1.4 LA REACTION D'HDM

##### 1.4.1. LES CONDITIONS REACTIONNELLES

L'hydrodémétallisation est un hydrotraitement qui nécessite des températures de l'ordre de 350-450°C et des pressions variant de 100-200 bars. Ces deux paramètres mais également le rapport  $H_2/HC$  (souvent égal à 1000), la vitesse volumique (VVH), les conditions de prétraitement sont ajustés en fonction de plusieurs critères :

- le type de réacteur,
- la nature de la charge,
- la qualité recherchée pour les effluents,
- le catalyseur.

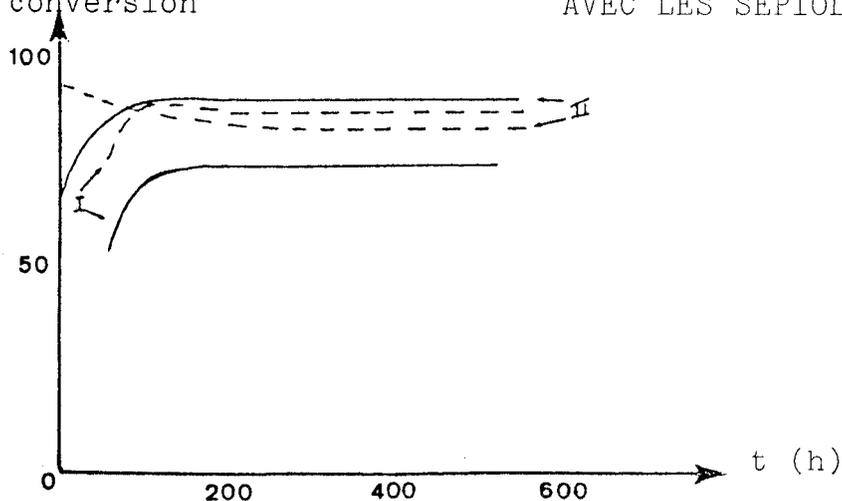
Dans leur article, Thakur et Thomas (10) rappellent que la pression d'hydrogène a un effet favorable sur la démétallisation, comme la température. Celle-ci, cependant, ne doit pas être excessive pour éviter une formation trop importante de coke. Les catalyseurs disponibles sous forme oxyde doivent être sulfurés avant l'injection de la charge afin d'obtenir une phase sulfure stable dans les conditions réactionnelles. Ce traitement peut se faire au moyen de divers procédés :

- par un mélange gazeux  $H_2/H_2S$ ,

Tableau I-6 : CARACTERISTIQUE DES CATALYSEURS A BASE DE SEPIOLITE

	I	II
<u>Propriétés Physiques</u>		
Surface spécifique $m^2 g^{-1}$	89	171
Volume poreux $cm^3 g^{-1}$	0,62	0,79
Diamètre moyen Å	181	-
Masse volumique $g cm^{-3}$	0,15	-
<u>Distribution poreuse %</u>		
0 - 100 Å	6	4
100 - 200 Å	15	12
200 - 400 Å	24	49
> 400 Å	55	35
<u>Composition % pds</u>		
SiO <sub>2</sub>	59,8	48,8
MgO	25,9	18,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6	5,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7	-
CaO	0,5	-
MoO <sub>3</sub>	-	6,9
CoO	-	1,9

Figure I.16 : CONVERSION OBTENUE POUR LE VANADIUM (--) ET LES ASPHALTENES AVEC LES SEPIOLITES I ET II



- en additionnant une charge de gazole d'un composé soufré (diméthylsulfure ou thiophène), c'est la méthode généralement employée,

- en utilisant la charge comme agent sulfurant. Cette méthode est plus longue et conduit à une moins bonne sulfuration que la précédente.

En général les hydrotraitements de résidus utilisent plusieurs réacteurs en série. Le catalyseur est mis en oeuvre :

- soit en lit fixe (30) avec déchargement au bout de 6 mois à 1 an de tout le catalyseur, ou purge régulière du catalyseur usé (lit mobile) (29)

- soit en lit bouillonnant triphasique (H-oil de Hydrocarbon Research Institute ou L-C fining de Lummus)

#### 1.4.2. LA CINÉTIQUE

De nombreuses études cinétiques ont été menées et les ordres de réactions observés diffèrent selon les auteurs, tableau I.7.

Cette disparité entre les résultats s'explique par les différences entre la nature chimique des molécules à déméta-ler et les conditions expérimentales utilisées. On notera que les études portent aussi bien sur des bruts que des charges modèles à base de nickel ou de vanadium et des complexes de nature différente. Or nous verrons dans la suite de ce chapitre (1.4.4.) que ces composés n'ont pas le même comportement lors de la réaction. Les catalyseurs et leurs prétraitements sont aussi très variés.

Cependant, il semble que l'on puisse dégager un modèle cinétique associé à des isothermes d'adsorption de Langmuir où chaque espèce métallique de départ ou intermédiaire suivrait une cinétique d'ordre fractionnaire. L'ensemble conduirait à des ordres globaux plus ou moins élevés selon le nom-

Tableau I.7 : RECAPITULATIF DES ETUDES CINETIQUES

Esèce métallique	Catalyseur	Conditions de réaction	Résultats	Ref
Brut	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Classiques	- ordre 2 par rapport à la concentration en métal	31
Brut	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Classiques	- ordre 1 par rapport à la concentration en métal	32
Brut	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Classiques	- chaque espèce métallique réagit avec un ordre 1 - pseudo-ordre 2 pour la disparition du métal total	33
Brut Agha Jari étété	nodules marins et d'eau douce	400°C 135 bars réacteur dynamique	- ordre 1 par rapport à chaque métal	18
R.A. de Lagamédio ou Koweit	nodules d'eau douce CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	355-400°C 140 bars Autoclave	- à faible conversion : ordre 2 - à forte conversion (>70-80%) : ordre 1 - ordre 1 par rapport à la pression d'H <sub>2</sub> - chaque espèce métallique suit un ordre 1 avec une vitesse différente, donc un ordre global 2	21
Brut	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Classiques	- ordre 1 par rapport à la concentration en métal	34

Tableau I.7 (suite)

Espèce métallique	Catalyseur	Conditions de réaction	Résultats	Ref
Ni EtioP Ni TPP	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	autoclave 288-357°C 42-125 bars	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ordre 1/2 par rapport à la concentration en nickel</li> <li>- l'adsorption des espèces correspond à un isotherme de Langmuir</li> <li>- Ni TPP dépend plus de la pression d'H<sub>2</sub> que Ni Etio</li> </ul>	36
VO EtioP VO TPP	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	autoclave 288-357°C 42-125 bars	<ul style="list-style-type: none"> <li>- jusqu'à 90% de conversion ordre 1/2 pour VO Etio</li> <li>- pas de données fiables pour VO TPP en raison de sa faible solubilité</li> </ul>	36
VO EtioP Ni EtioP	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Réacteur dynamique 288-343°C 41-97 bars	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ordre 1 par rapport à la concentration en métal avec adsorption des espèces selon des isothermes de Langmuir</li> <li>- chaque réaction intermédiaire suit un ordre différent par rapport à la pression d'H<sub>2</sub></li> </ul>	37
VO EtioP	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	autoclave 150-300°C 14-74 bars	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ordre 1 par rapport à VO Etio pour tous les catalyseurs</li> <li>- ordre 2 par rapport à la pression d'H<sub>2</sub> pour Mo et CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> <li>- ordre 1 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> <li>- le modèle cinétique est associé à une adsorption selon les isothermes de Langmuir</li> </ul>	38

bre d'étapes intermédiaires du mécanisme réactionnel.

#### 1.4.3. L'ADSORPTION DES PROPHYRINES SUR LE CATALYSEUR

Afin de mieux appréhender le processus d'HDM certains auteurs ont étudié l'adsorption des porphyrines sur le solide. Il est important de différencier dans ce cas les nickel porphyrines des vanadyl porphyrines du fait de leur structure.

Streusand et Schrader (39) discutent la possibilité d'adsorption par le nickel ou par le noyau porphyrinique : les deux cas de figures se caractérisant par une augmentation des raies Raman. Ils éliminent l'hypothèse d'une éventuelle interaction provoquant la séparation en nickel et porphyrine libre.

Les possibilités d'adsorption pour la vanadyl porphyrine sont plus nombreuses, elle peut se faire :

- soit par l'oxygène terminal qui est une fonction donneuse d'électrons,

- soit par le vanadium accepteur d'électrons. On notera que cette position trans de l'oxygène est de faible accessibilité,

- soit par le macrocycle impliquant l'ensemble des électrons  $\pi$  délocalisés.

Les deux premières éventualités sont proposées par Morales et coll. (40-42). Le tableau I.8 présente l'ensemble de leurs résultats obtenus avec plusieurs types de solides. Il s'agit de mesures d'adsorption et désorption réalisées avec différents solvants. Les solides sont étudiés par RPE, SRD (spectroscopie de réflectance diffuse) (figures I.17-18). Ils en déduisent une adsorption de la porphyrine soit :

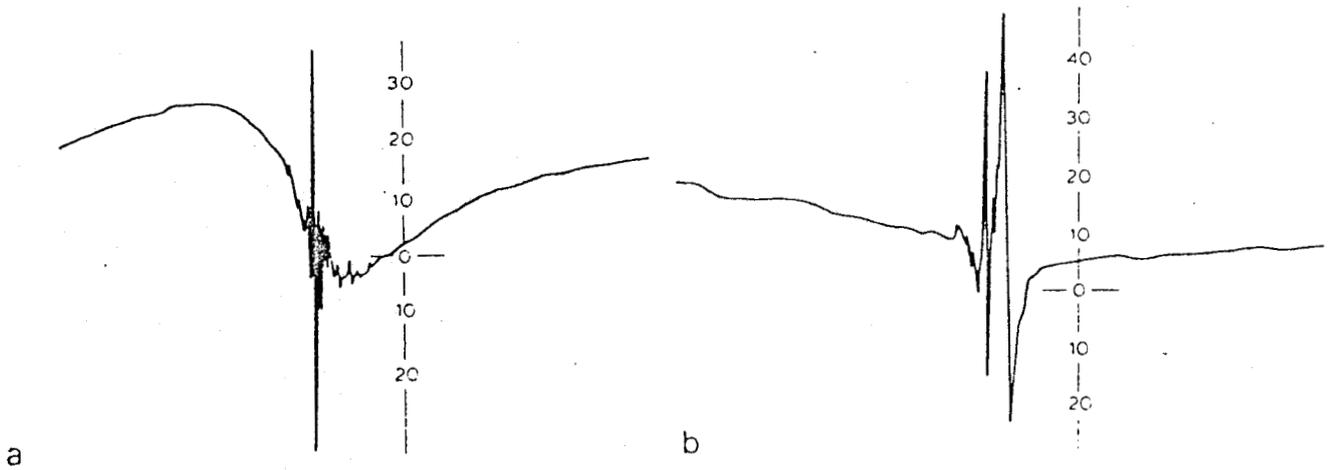


Figure I.17 : SPECTRE RPE DE  $VO^{2+}$  DERIVE DES PORPHYRINES  
 ADSORBES SUR a)  $Al_2O_3$  b)  $CoMo/Al_2O_3$  (41)

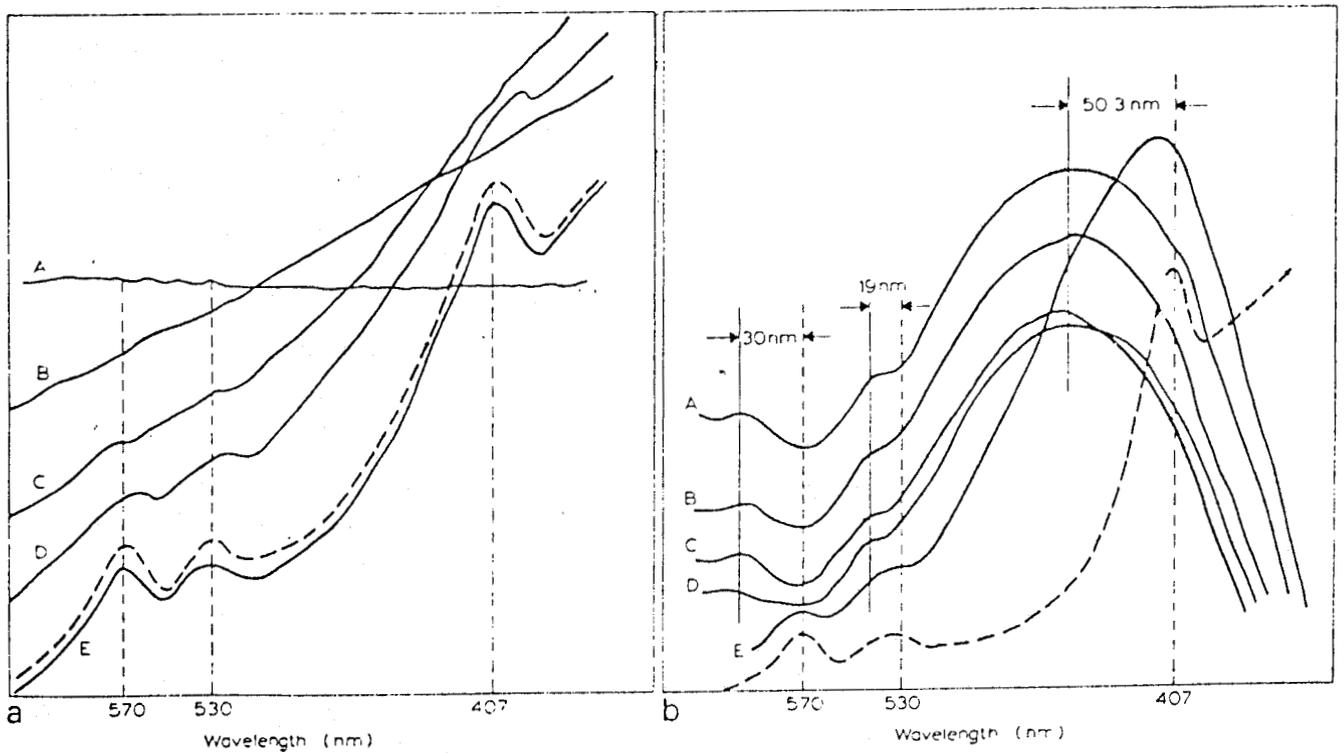


Figure I.18 : SPECTRES DE REFLECTANCE DIFFUSE DE  
 PORPHYRINES ADSORBES SUR (a)  $Al_2O_3$  et (b)  $CoMo/Al_2O_3$  (41)  
 A = 500°C    B = 400°C    C = 300°C    D = 200°C    E = 120°C  
 --- extrait de porphyrine

Tableau I-8 : ADSORPTION ET DESORPTION DES PORPHYRINES A 25°C

Catalyseur	$2S-1$ m g	$\bar{D}$ ° A	Forme	Adsorption at nm <sup>-2</sup>			Desorption % pds (1)			Ref
				C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CN	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CN	
MoO <sub>3</sub>	0,84	5476	-	0,02	0,005	0	0	70	100	41
Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10	1160	-	9 10 <sup>-4</sup>	4 10 <sup>-4</sup>	0	0	55	100	41
γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	252	198	-	3,16	0,08	-	0	97,5	100	40
				63,8	1,55	0				41
CoO-MoO <sub>3</sub> / γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%-15%pds)	255	108	oxyde réduit sulfure	118,6 86,1 107,2	18,1 41 47	0 37,3 44	0 4 2	85 48 35	100 55 40	
MoO <sub>3</sub> /γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15%pds)	260	98	oxyde réduit sulfure	142,1 78,3 96,3	24,1 36,1 45,2	0 32,5 41,5	0 5 2	83 35 25	100 74 65	42
CoO/γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	262	98	oxyde réduit sulfure	94 83,7 84,3	10,8 31,3 36,1	0 30,1 33,1	0 3 2	85 27 30	100 35 31	
SiO <sub>2</sub>	233	198	-	0,54	0,04	-	0	76	100	40

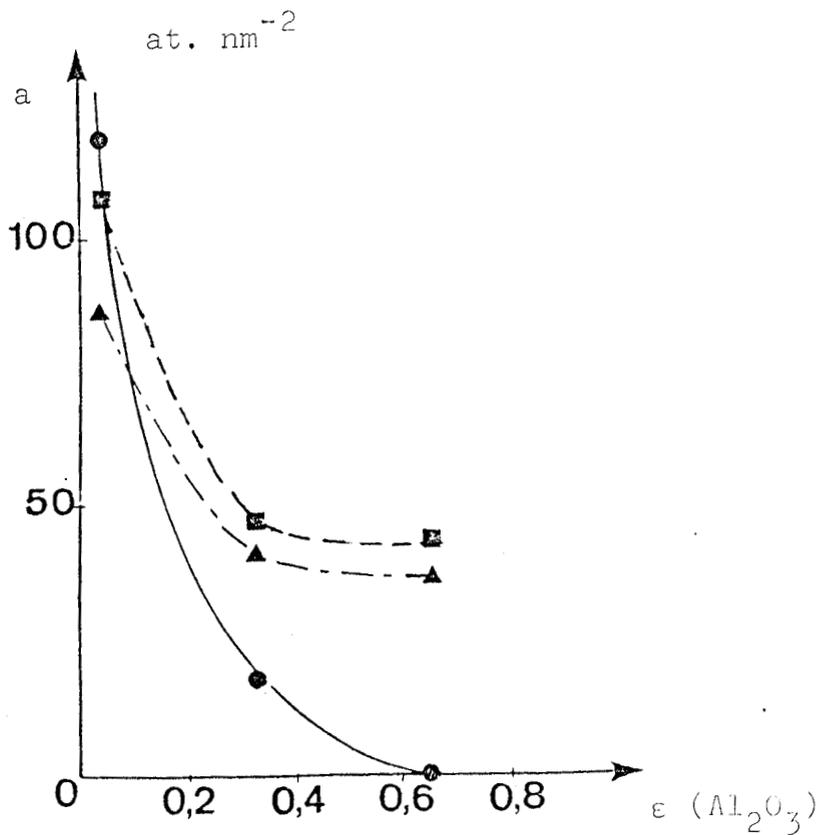
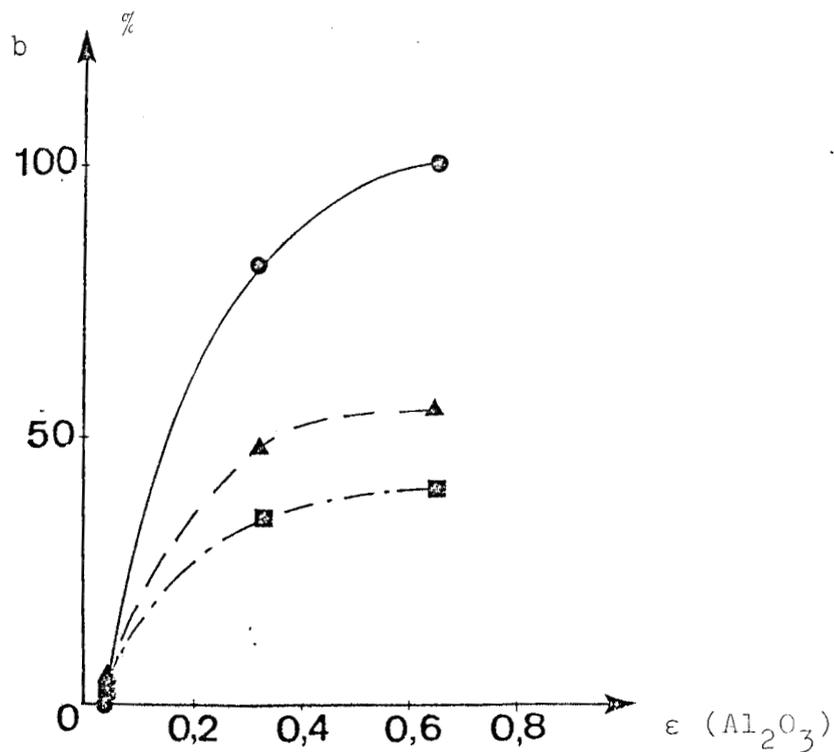
- par le vanadium ce qui nécessite un solide ayant une fonction donneuse d'électrons (EDF) telle que O:, S:, Co, Mo<sup>4+</sup>, Mo<sup>5+</sup>. Ce type d'adsorption ayant lieu pour les sulfures et les catalyseurs réduits avec une forte modification de la structure de résonance mise en évidence par les analyses Raman et RDS,

- par l'oxygène terminal. Il faut dans ce cas une fonction acceptrice d'électrons (EAF) telle que Al<sup>3+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, Co<sup>2+</sup> ou une fonction donneuse de protons (PDF) telle que les hydroxydes de surface. Les fonctions EAF étant plus fortes sur le catalyseur réduit ou sulfuré que sur l'oxyde.

La désorption thermique sur les catalyseurs réduits et sulfurés conduit à la formation de vanadium et de porphyrines libres partiellement hydrogénées. Ce résultat est interprété par la faculté qu'ont les catalyseurs de couper les liaisons N-V, donc de démétalliser.

Nous avons vérifié que dans ce travail, (41,42), les quantités de porphyrine adsorbée sur les catalyseurs étudiés sont très importantes. Il y a donc probablement formation de multicouches et la discussion basée sur des adsorptions spécifiques qui impliquent des sites définis du solide n'apparaît pas très convaincante. La figure I.19 met en évidence l'évolution de l'adsorption et la désorption en fonction du coefficient d'adsorption ( $\epsilon$ ) des différents solvants sur l'alumine (43). Lors de l'adsorption pour les  $\epsilon$  élevés il y a compétition entre le solvant et la porphyrine, lors de la désorption c'est le pouvoir éluant des solvants qui interviendrait.

Il apparaît (figure I.19) que les catalyseurs sulfurés et ceux réduits adsorbent encore les porphyrines avec un solvant tel que l'acétonitrile alors que la forme oxyde n'adsorbe rien. Ceci peut s'expliquer par une différence des sites d'adsorption soit par leur nature soit par leur force.



- oxyde
- ▲ réduit
- sulfure

Figure I.19 : ADSORPTION (a) ET DESORPTION (b) DE PORPHYRINES SUR UN  $CoMo/Al_2O_3$  EN FONCTION DES COEFFICIENTS D'ADSORPTION DES SOLVANTS SUR L'ALUMINE (d'après 42)

Les travaux de Mitchell et coll. montrent que la désactivation d'un catalyseur d'HDS (44) est identique par une phthalocyanine libre ou une vanadylphthalocyanine (figure I.20). De même l'interaction d'une pétroporphyrine métallée (VOEtioP) ou non avec un catalyseur oxyde (45) fait apparaître le signal RPE du molybdène V (figure I.21). Ces faits sont interprétés comme une preuve d'une interaction porphyrine-solide de type accepteur-donneur entre les électrons  $\pi$  délocalisés du noyau porphyrinique et les fonctions acides de Lewis ou de Brønsted du catalyseur. Cette hypothèse serait appuyée par la baisse de lev de l'énergie de la bande de valence de  $\text{MoS}_2$  due à l'interaction de vanadylporphyrines (46).

Il faut noter dans la figure I.20 le comportement très différent des pétroporphyrines. L'étude de l'adsorption de porphyrines d'origine pétrolières ou non (46) sur différents supports met en évidence la différence de comportement des VOTPP non pétrolières qui se démétallisent sur les supports acides alors que les VOEtioP ne subissent aucune modification. Les mesures SPX réalisées après adsorption ne permettent pas de conclure à une forte interaction avec l'azote ou le vanadium. Ils ont montré par ailleurs (47) que les possibilités de coordination du vanadium par la position trans de l'oxygène sont restreintes.

#### 1.4.4. LE MECANISME REACTIONNEL

La compréhension du mécanisme réactionnel de l'HDM ne peut se faire que grâce à l'étude des produits. Pour suivre avec précision l'évolution de la charge, il est nécessaire de travailler avec des systèmes simples, c'est pourquoi les différents auteurs utilisent les porphyrines.

L'ensemble des travaux de Weitkamp (48,49), Rankel (50, 51), Morales (38) et Wei (36,52,53) met en évidence un mécanisme séquentiel :

- 1°) hydrogénation de la porphyrine
- 2°) déshydrogénation, réaction inverse de la première
- 3°) hydrogénéolyse de la molécule et fixation du métal sur le solide.

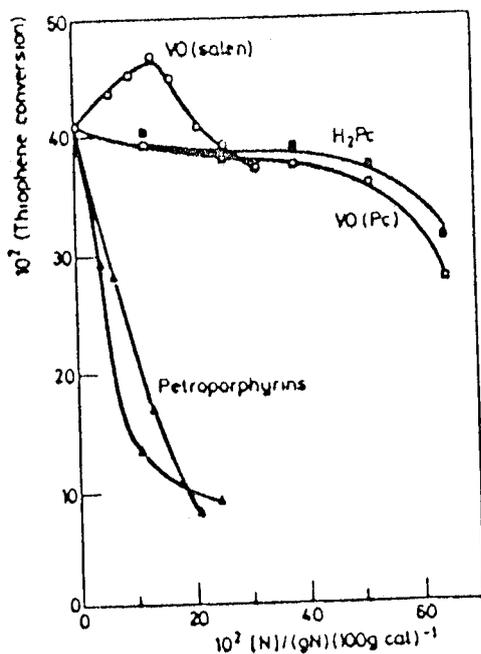


Figure I.20 : EFFET DE COMPOSES DU VANADIUM SUR L'HDS DU THIOPHENE (44)

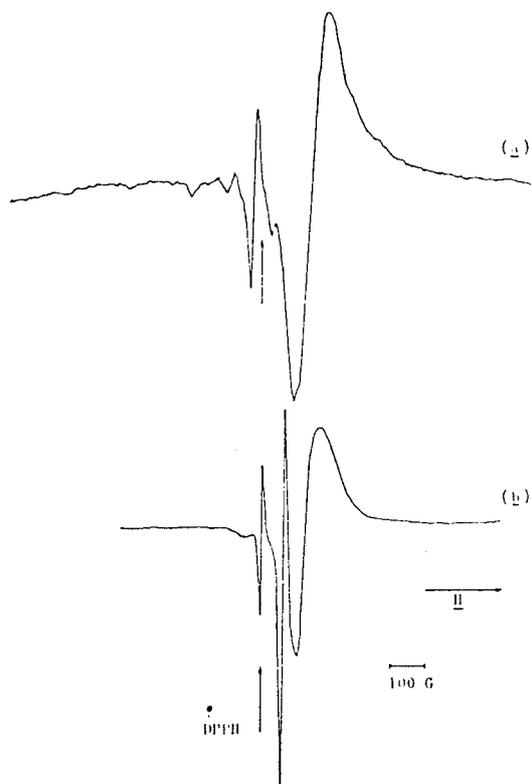


Figure I.21 : SPECTRES RPE DE VOETIOP (a) ET DE H<sub>2</sub> ETIOP (b) SUR UN CATALYSEUR Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (45)

L'hydrogénéolyse est en général l'étape la plus rapide. L'hydrogénation est plus ou moins longue selon le degré de substitution de la porphyrine utilisée puisqu'elle peut subir 3 à 4 hydrogénations successives (52).

Trois types de métallo porphyrines ont été étudiés : l'étioporphyrine (EtioP), la tétraphénylporphyrine (TPP), et la tétra (3 méthylphényl) porphyrine (TMPP).

Dans tous les cas, la comparaison du taux d'HDM et du taux d'HDP (hydrodéporphyrinisation) met en évidence la présence de composés intermédiaires puisque le premier est inférieur au second. L'analyse des effluents par spectrophotométrie UV- visible fait apparaître les bandes caractéristiques de chaque espèce.

Pour les Ni EtioP en présence d'un catalyseur réduit ou sulfuré (48,49) ou oxydé (52) et pour les VO EtioP (38) un seul intermédiaire est détecté, il s'agit de la chlorine métallée. La porphyrine ne subit qu'une seule hydrogénation. L'aromaticité est affaiblie mais la réactivité par attaque électrophile du C en méso est augmentée puisque la densité électronique de celui-ci est accrue. Le mécanisme est proposé figure I.22.

Dans le cas des Ni TMPP plusieurs intermédiaires sont mis en évidence tant en présence d'un catalyseur oxyde (52), réduit (48,49) ou sulfuré (48,49,52). Ces intermédiaires sont identifiés :

- la chlorine et l'isobactéριοchlorine métallées
- la Ni hexahydroporphyrine par Weitkamp
- Ware attribue la troisième espèce observée à un composé Ni-X plus hydrogéné que la Ni hexahydroporphyrine

L'étape d'hydrogénolyse Métal-Azote a lieu à partir de l'isobactéριοchlorine (NiTMPiB) ou de l'hexahydroporphyrine selon Weitkamp, et à partir de NiTMPiB ou Ni-x selon Ware. Les composés hydrogénés réagissent avec les vacances anioniques du molybdène et provoquent la rupture du macrocycle. Les deux mécanismes sont présentés figure 1.23.

Pour la Ni TPP, le mécanisme est semblable à celui de la Ni TMPP (52).

Généralement les analyses de spectromètre UV-visible et/ou de masse permettent d'identifier également des polypyrroles qui correspondent aux produits de dégradation après hydrogénolyse.

Dans sa série d'articles Ware (52) montre que la sulfuration ou l'addition d'iode ou de chlore ont un effet favorable sur l'hydrogénolyse et défavorable sur les sites d'hydrogénation contrairement à l'addition de pyridine, de sodium ou de césium. Webster (53) met en évidence l'inhibition de l'hydrogénation par l'addition des métaux des groupes VIII<sub>1</sub> et VIII<sub>2</sub> et le comportement inverse des catalyseurs lors de l'addition des métaux du groupe VIII<sub>3</sub>. Il est donc possible d'obtenir des catalyseurs spécifiques de l'une ou l'autre des réactions intermédiaires.

A la lumière de ces mécanismes, les phénomènes d'adsorption peuvent être mieux interprétés et l'hypothèse de Mitchell qui considère une interaction initiale par le cycle modifiant son aromacité et sa réactivité apparaît la plus probable.

#### 1.5. LE CATALYSEUR APRES TRAVAIL

L'analyse du catalyseur utilisé permet d'apporter des informations sur le dépôt des métaux mais aussi d'expliquer leur rôle dans le mécanisme.

Lors de l'étude de l'activité d'un catalyseur en fonction

Figure I.22 : MECANISME D'HDM POUR LES Ni ETIOP (52)

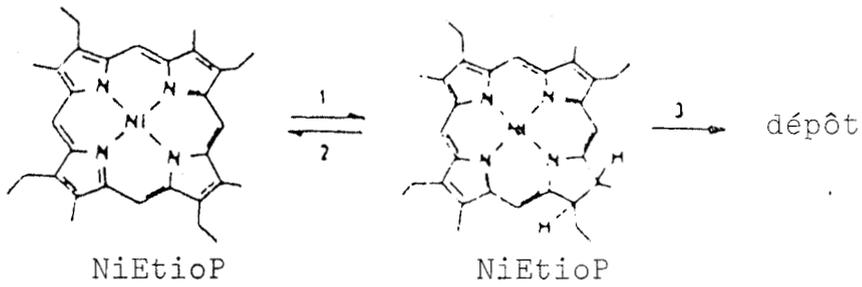
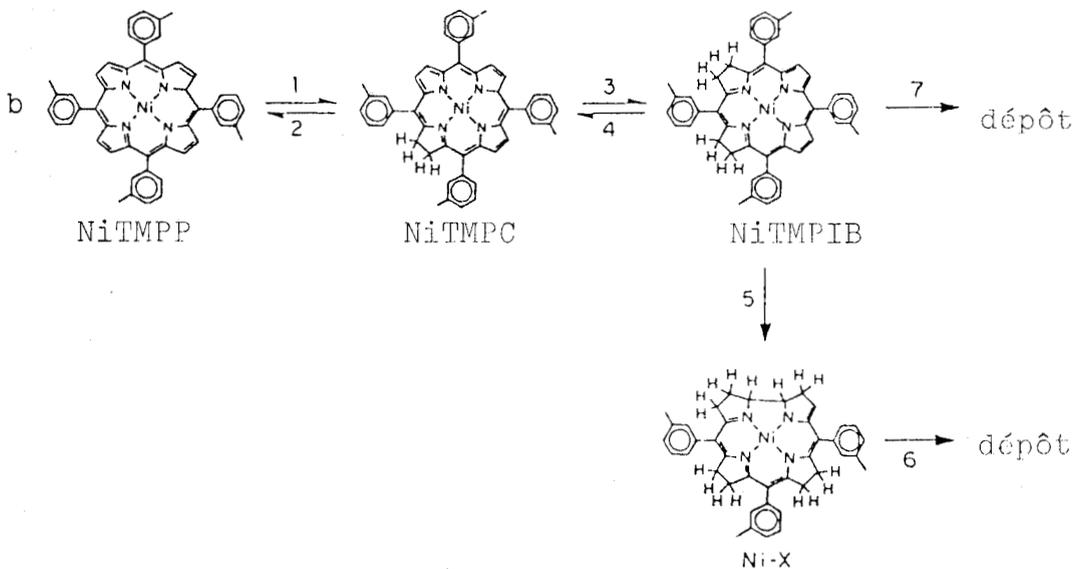
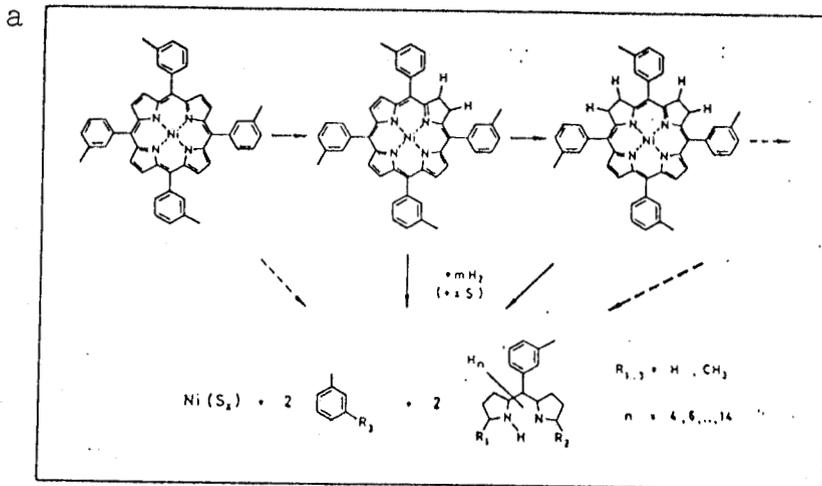


Figure I.23 : MECANISME D'HDM POUR LES Ni TMPP

a) d'après Weitkamp (49)

b) d'après Ware (52)



du temps on observe deux périodes de désactivation : une première rapide et une seconde plus lente. Dantzenberg et coll. (54), Chang et Silvestri (18) attribuent la première phase au dépôt de coke qui atteint rapidement son niveau d'équilibre, la seconde étape correspondrait au dépôt des métaux dont la quantité limite dépendrait des conditions et serait liée à la baisse d'accessibilité des pores. Cette hypothèse est souvent retenue, cependant des travaux récents menés par Weitkamp (49) et Gajardo (55) expliquent différemment ces deux étapes.

Weitkamp qui travaille sur des molécules modèles peu favorables à la formation de coke, met en évidence la présence de 1,8% poids de nickel à la fin de la première étape quelque soit sa durée. Il en déduit la formation d'une monocouche d'espèces de nickel puis la superposition de couches de même nature ayant la même activité, respectivement pour la première et la seconde phase. Il met en avant le rôle autocatalytique des métaux déposés.

Gajardo attribue la première phase à l'ajustement du degré de sulfuration. Le catalyseur sulfuré dans une atmosphère riche en  $H_2S$  perd du soufre sous flux d'hydrogène jusqu'à atteindre un certain équilibre correspondant au rapport  $H_2/H_2S$  des nouvelles conditions.

Si l'interprétation de la première phase prête à discussion, la seconde est expliquée dans tous les cas par l'accumulation des phases métalliques.

Le dépôt des métaux n'est pas uniforme à l'intérieur du catalyseur et le profil en fin de cycle diffère selon la position du catalyseur dans le réacteur (figure I.24). A l'entrée du réacteur le maximum est situé à l'intérieur du catalyseur. En milieu et en fin de lit le maximum se déplace vers l'extérieur pour prendre la forme classique en U (56). Une

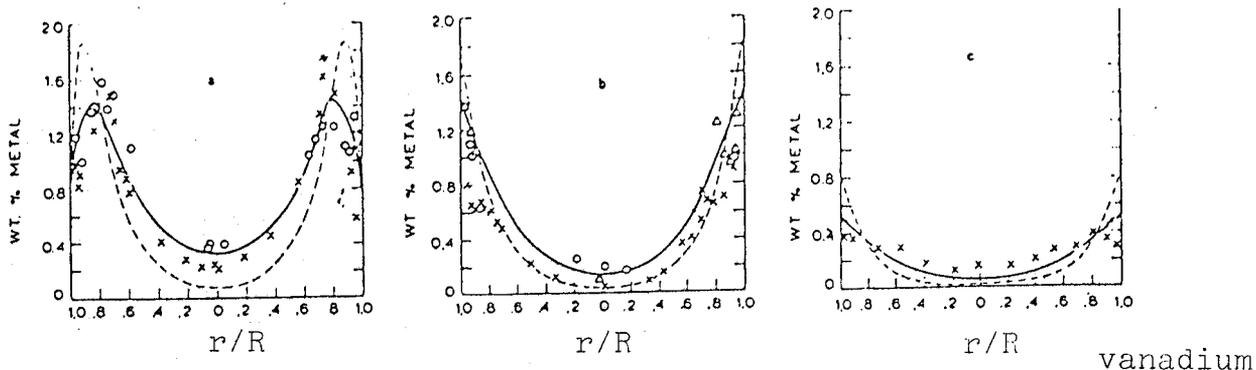


Figure I.24 : PROFILS DE CONCENTRATION DES METAUX EN FONCTION DE LA POSITION DU CATALYSEUR DANS LE REACTEUR (59)

- a) entrée
- b) milieu
- c) sortie du réacteur

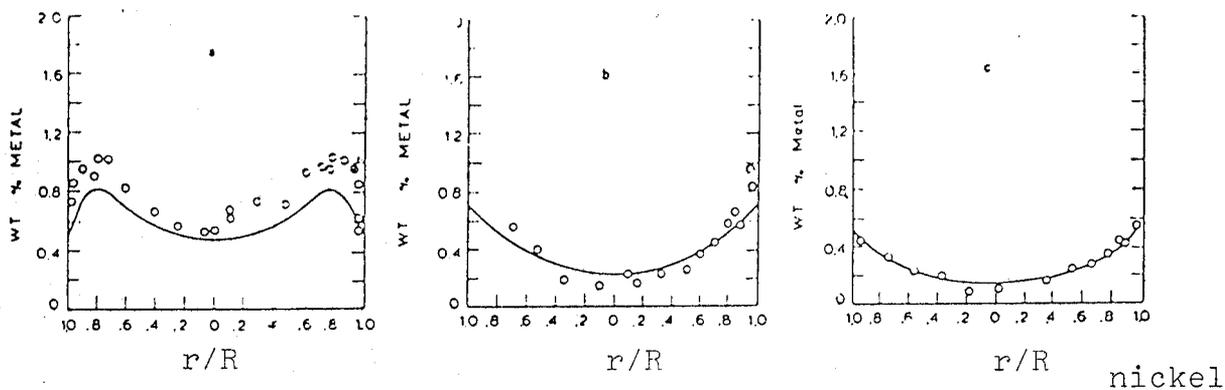
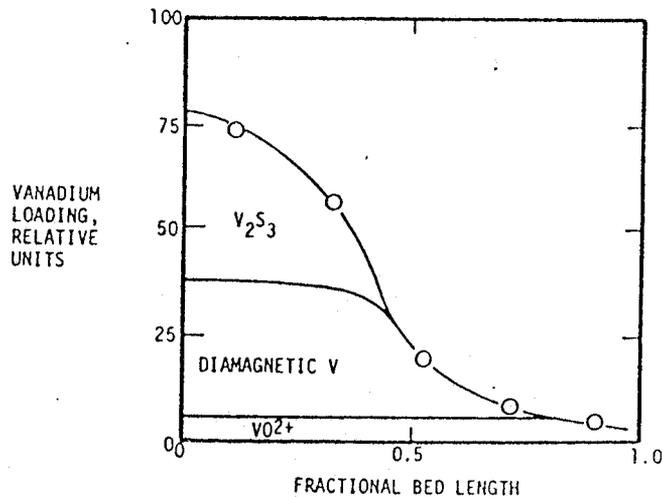


Figure I.26 : DISTRIBUTION ET NATURE DES ESPECES DEPOSEES EN FONCTION DE LA POSITION DANS LE LIT CATALYTIQUE (61-62)



faible pression et une température basse déplace le maximum vers l'intérieur. Ce type de profil a été observé par de nombreux auteurs (57-60) et Ware (52) a obtenu un profil en M avec les TMPP qu'il attribue à l'hydrogénolyse plus lente pour les molécules.

Hung et Wei (36) ont montré par l'analyse des catalyseurs que les espèces métalliques ne se trouvaient pas uniquement sous forme porphyrinique (Tableau I.9)

Tableau I.9 : ANALYSE ELEMENTAIRE DES PORPHYRINES ET DES CATALYSEURS USES.

	Porphyrine	Catalyseur utilisé
Ni : C : H : N	1:6,54:0,55:0,95	1:1,46:0,51:0,31
V : C : H : N	1:7,54:0,63:0,11	1:2:0,68:0,35

Par contre Rankell et coll. ont mis en évidence la présence d'un oxysulfure  $VO_xS_y$  par IR (50) et dans des travaux ultérieurs (51) ils identifient par RMN un sulfure  $V_2S_3$ , Takeuchi et coll. (60) dans une publication récente ont détecté la présence d'un sulfure  $V_3S_4$  sur le catalyseur auquel s'ajoute une seconde espèce dans un état réduit tel que  $V^0$  sur la partie externe du solide. L'analyse RPE met en évidence deux espèces : l'une de type  $V^{4+}$  associée au sulfure et l'autre de type  $VO^{2+}$  qui ne serait pas de nature porphyrinique mais associée à 4 atomes de soufre. Un mécanisme est proposé (figure I.25)

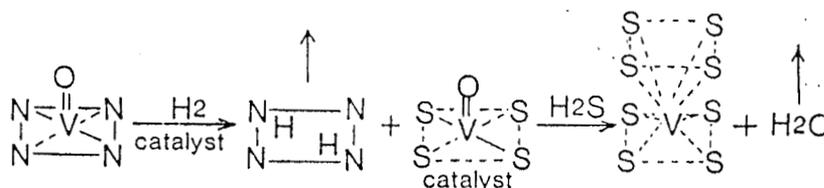


Figure I.25 :

SCHEMA DE FORMATION DU DEPOT D'APRES TAKEUCHI (60)

Ce mécanisme paraît peu probable car il implique la formation d'une porphyrine libre qui n'a jamais été observée. De plus, les catalyseurs ayant vu l'air, sont peut-être partiellement oxydés. Selon Fleisch et coll. (58)  $V_3S_4$  et  $Ni_3S_2$  ou  $Ni_2S$  sont également présents sur le catalyseur utilisé.

Silbernagel et coll. (61,62) suggèrent à partir de mesures RPE-RMN que le vanadium se dépose successivement sous trois formes :

- 1°) Une espèce  $VO^{2+}$  non porphyrinique associée aux défauts du support ;
- 2°) Un vanadium diamagnétique ;
- 3°) Un sulfure de vanadium  $V_2S_3$ .

La première espèce est mise en évidence par RPE : l'analyse des valeurs de  $g$  et  $A$  montre qu'il ne s'agit pas d'un vanadyle porphyrinique mais d'un ion. La RMN met en évidence deux autres espèces : l'une dont le signal est bien défini est  $V_2S_3$ , l'autre au signal moins bien défini serait un vanadium diamagnétique d'une phase amorphe. Ils ont également étudié la répartition des espèces en fonction de la teneur en vanadium.  $VO^{2+}$  apparaît comme une espèce isolée prédominante pour les faibles teneurs, la quantité observée ne dépasse jamais 0,7% en poids. La seconde espèce apparaît pour des teneurs plus fortes de 6 à 10% au maximum, son signal suggère des sites physiquement (et probablement chimiquement) différents. Sa teneur maximum étant malgré tout assez faible, elle correspondrait à une monocouche. La troisième espèce est prédominante pour les très fortes teneurs en V et existe vraisemblablement sous forme de cristallites. La figure I.26 illustre la formation des différentes espèces.

Mitchell et coll. (44) suggèrent que les sulfures de vanadium seraient liées à la décomposition par  $H_2S$  du vanadium

non porphyriniques des bruts. Le vanadium  $V^{3+}$  ( $V_2S_3$ ) se fixerait par un mécanisme d'intercalation avec  $Mo^{4+}$  créant des vacances anioniques. Les porphyrines ne seraient que réduites avec déplacement de l'oxygène terminal mais sans intercalation du soufre. Ils observent également (45) deux signaux RPE après HDS du thiophène, l'un sensible à l'air qu'ils attribuent à une espèce hydrogénée, l'autre serait une VOEtioP adsorbée sur  $MoS_2$ .

Nous constatons que la nature des espèces déposées n'est pas encore bien définie. De même leur rôle et celui des métaux initialement présents sont sujet à controverse.

Nous avons vu que tant pour l'adsorption de porphyrine que pour le mécanisme d'HDM les auteurs font intervenir le molybdène. Son rôle semble certain. Morales et coll. (38,42) obtiennent la même activité pour les catalyseurs  $CoMo/\gamma Al_2O_3$  et  $Mo/\gamma Al_2O_3$  ce qui signifierait que le cobalt n'a pas d'effet promoteur. Mais pourquoi est-il présent dans certaines formulations industrielles ?

Plusieurs auteurs (49,51,55,58,50) mettent en avant le rôle autocatalytique des espèces de nickel et de vanadium déposées, à partir d'un certain niveau du dépôt ( $\approx 10\%$  poids). La période d'activation serait plus longue qu'avec un catalyseur classique, elle correspondrait à l'obtention de la monocouche. Devanneaux et coll. (63) qui mettent en évidence l'activité de l'alumine vierge, suggèrent d'imprégner le support avec une faible teneur en molybdène pour diminuer la phase d'activation. Au contraire Galiasso et coll. (64) montrent qu'il faut nécessairement du molybdène pour la conversion des asphaltènes.

## 1.6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons essayé de présenter les divers travaux sur l'HDM. On constate que certains points tels que la nature des espèces métalliques dans les bruts, les caractéristiques d'un catalyseur spécifique, la cinétique sont bien déterminés et admis de tous. D'autres aspects comme l'adsorption et la nature des espèces déposées sont l'objet de nombreuses discussions. Les hypothèses de mécanisme émises récemment semblent converger vers un même schéma réactionnel qui serait dépendant de l'espèce réagissante.

Chapitre II :  
TESTS INDUSTRIELS ET MICROPILOTE

La première étape de ce travail a consisté à tester des catalyseurs existants sur un pilote "industriel" en utilisant des charges réelles. Les catalyseurs issus de ces tests ont été recueillis et analysés. La complexité des résultats due au système nous a conduit à réaliser les mêmes opérations dans un micropilote en utilisant des charges modèles. Dans ce chapitre, nous évoquerons les résultats obtenus sur les catalyseurs issus du pilote "industriel" et la réalisation du micropilote.

## 2.1. TESTS EN UNITE PILOTE DE TYPE INDUSTRIEL

Nous avons étudié deux catalyseurs A et B issus de tests en unité pilote réalisés au CRES (Centre de Recherches Elf-Solaize). Les caractéristiques des deux catalyseurs sont présentées dans le tableau II.1. Pour chacun d'eux, les conditions de travail différentes sont indiquées dans le tableau II.2. Dans le réacteur ( $V = 200 \text{ cm}^3$ ), le catalyseur, dilué avec de l'inerte (carborundum ou billes de verre), est placé entre deux zones d'inerte. La figure II.1 représente le schéma de l'unité. Grâce à la vanne de soutirage il est possible de prélever des échantillons liquides en cours de tests. Leur analyse permet de calculer des taux de démetallisation en fonction du temps. En fin de test, les catalyseurs sont prélevés en début (d), milieu (m) et fin (f) de lit catalytique.

Pour limiter les risques d'oxydation les prélèvements sont effectués après un rincage au gazole aromatique. Le catalyseur déchargé est ensuite extrait au toluène pendant huit heures au Soxhlet, puis stocké sous atmosphère inerte dans des récipients scellés.

## 2.2. ANALYSES DES ECHANTILLONS

### 2.2.1. ANALYSE ELEMENTAIRE

Le dosage des divers éléments a été réalisé par adsorption atomique, les résultats sont indiqués dans le tableau II.3.

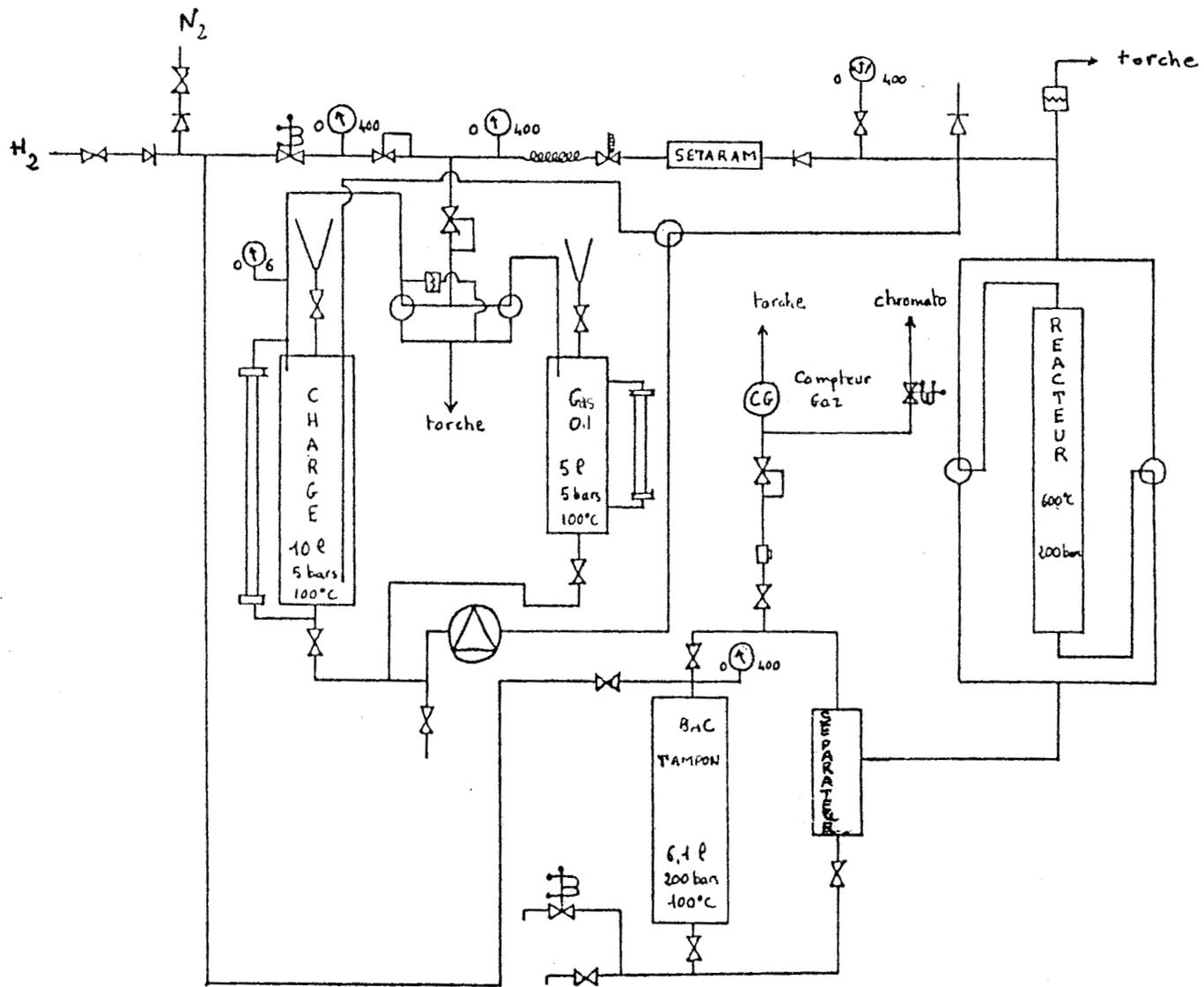


FIGURE II 1 : SCHEMA DE L'UNITE PILOTE INDUSTRIELLE

Tableau II.1 : CARACTERISTIQUES DES CATALYSEURS A ET B

Caractéristiques	A	B
Nature du support	alumine	alumine
teneur en MoO <sub>3</sub> (%pds)	1,8	11
teneur en CoO (%pds)	-	4
teneur en NiO (%pds)	0,5	-
type d'extrudé	billes	quadrilobes
surface spécifique m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	165	200
volume poreux cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	1,05	1,1
densité de remplissage tassé	0,45	0,43

Tableau II.2 : CONDITIONS OPERATOIRES

Conditions		A	B
Charge	nature	D.A.O. Boscan (1)	R.S.V. Safaniya(2)
	teneur en métaux Ni + V (ppm)	440	190
	Gravité API	11,2	6,0
T	(°C)	380	425
P	(°C)	100	150
Mode de circulation des fluides		up-flow	down-flow
H <sub>2</sub> /HC	(H1/1)	1000	1000

(1) huile désasphaltée Boscan

Tableau II.3 : ANALYSE ELEMENTAIRE DES CATALYSEURS (%pds)

	C	S	V	Ni
Ad	5,5	5,5	17,5	1,6
Am	3,4	7	20,4	1,8
Af	3,9	7,4	20,4	1,7
Bd	11,9	11,8	7,2	0,4
Bm	11,1	10,6	6,1	0,6
Bf	10,8	8,9	5,2	0,4

Sur le catalyseur A on observe un léger gradient de concentration entre le début et la fin du lit catalytique. Le début serait moins actif en démétallisation alors que le dépôt en carbone est plus élevé. La teneur en soufre suit qualitativement celle en vanadium.

### 2.2.2. ANALYSE S.P.X.

L'étude S.P.X. a mis en évidence différents points pour les éléments analysés : Vanadium, Nickel, Soufre, Molybdène, Cobalt.

Le vanadium : (figure II.2), les échantillons B présentent deux espèces, la première vers  $513,5 \pm 0,4\text{ev}$  que l'on attribue à un sulfure (65) et la seconde vers  $517,2 \pm 0,4\text{ev}$  que l'on peut attribuer soit à un oxyde soit à un environnement porphyrinique. Les catalyseurs A ne possèdent qu'une espèce située vers  $516,4 \pm 0,2\text{ev}$  dont l'attribution peut être identique à celle de B.

Le nickel : (figure II.3), pour A et B les spectres S.P.X. sont semblables. On relève un maximum vers  $854 \pm 0,5\text{ev}$  qui correspond (66) à un sulfure  $\text{Ni}_x\text{S}_y$  et une traînée pour les énergies de liaisons plus grandes attribuable à des composés oxyde ou de type  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Pour les échantillons A, cette traînée est plus importante probablement en raison de la présence de nickel comme précurseur.

D'après le tableau II.4 on remarque que les rapports atomiques obtenus à partir de l'analyse élémentaire,  $(^n\text{Ni}/^n\text{V})_{\text{dos}}$  et à partir de l'étude S.P.X.,  $(^n\text{Ni}/^n\text{V})_{\text{S.P.X.}}$ , concordent pour le catalyseur A. On aurait donc un dépôt homogène du vanadium et du nickel. Au contraire, dans le cas de B, on serait en présence d'un dépôt préférentiel du nickel en surface, ce qui est en désaccord avec la littérature (56).

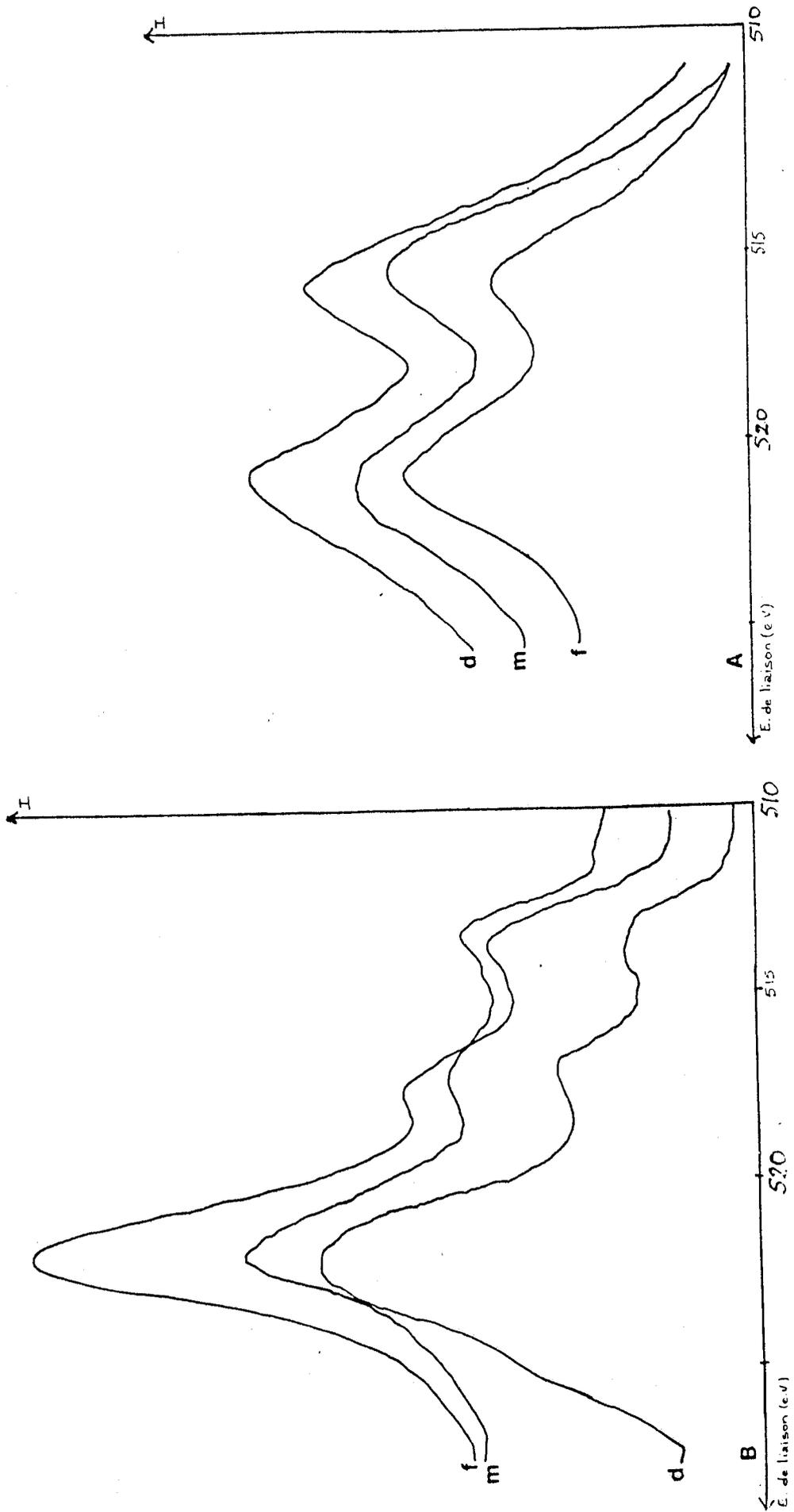


Figure II 2 : SPECTRES SPX du vanadium

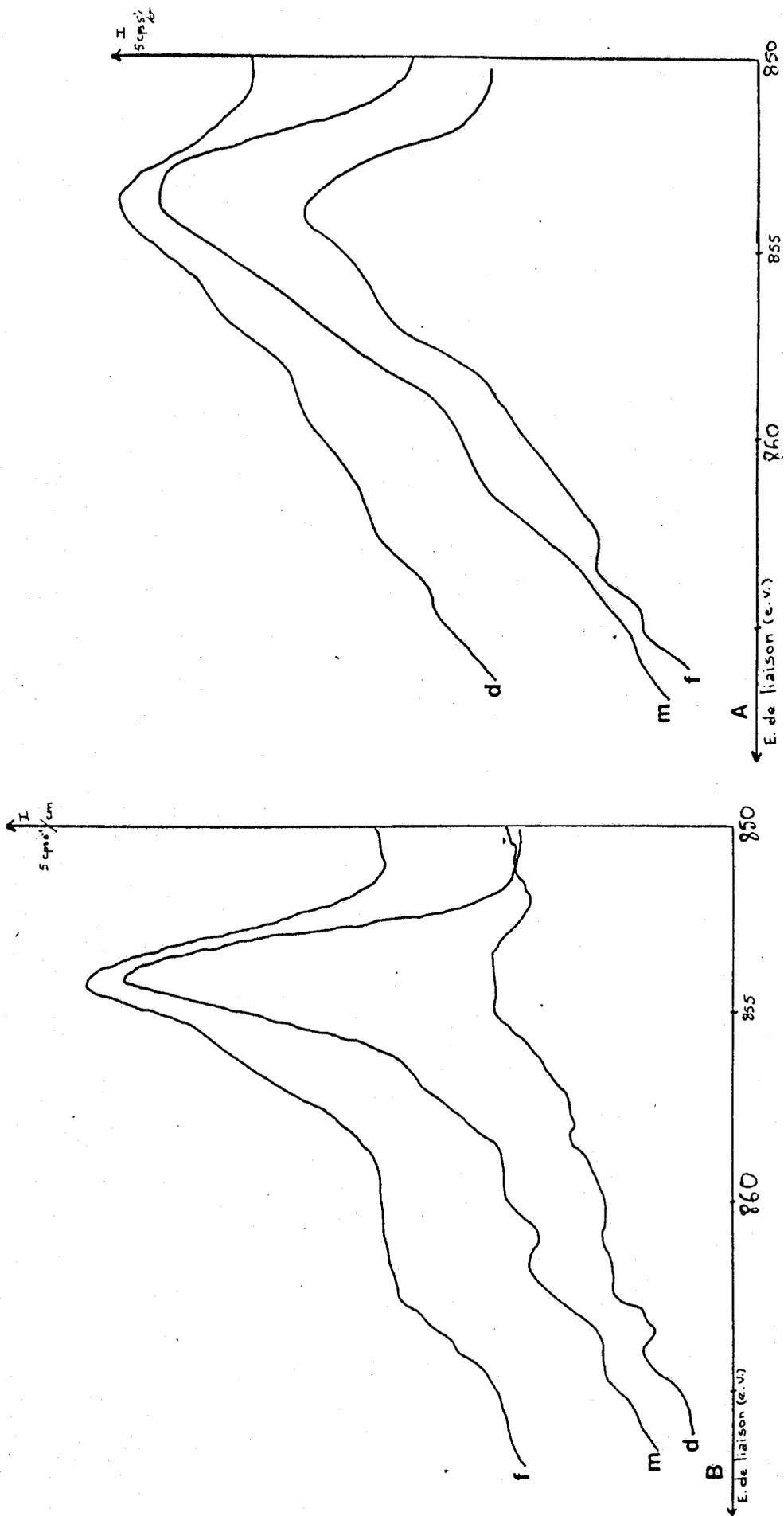


Figure II 3 : SPECTRES SFX du nickel

Tableau II.4 : RAPPORTS ATOMIQUES

	$(n_{Ni}/n_V)_{SPX}$	$(n_{Ni}/n_V)_{dos}$
Ad	0,08	0,08
Am	0,08	0,08
Af	0,12	0,07
Bd	0,3	0,05
Bm	0,3	0,09
Bf	0,9	0,07

Le soufre : (figure II.4) les spectres du soufre présentent deux pics sauf pour l'échantillon Bd qui possède trois pics. Les deux espèces observées dans tous les cas sont, d'après la littérature (65,66), un sulfure vers  $161,9 \pm 0,3\text{ev}$  et un sulfate vers  $169,1 \pm 0,4\text{ev}$ . La troisième espèce à  $164,1\text{ev}$  peut être attribuée (65) soit à un soufre thiophénique soit à un soufre  $S^{\circ}$ .

Le cobalt : les échantillons B étaient seuls à contenir du cobalt mais nous n'avons détecté cet élément que sur le catalyseur en fin de lit. Son énergie de liaison est égale à  $785\text{ev}$  qu'on attribue (66) à un sulfure  $Co_9S_8$ .

Le molybdène : l'espèce présente sur les catalyseurs est un sulfure de molybdène de type  $MoS_2$  puisque l'énergie

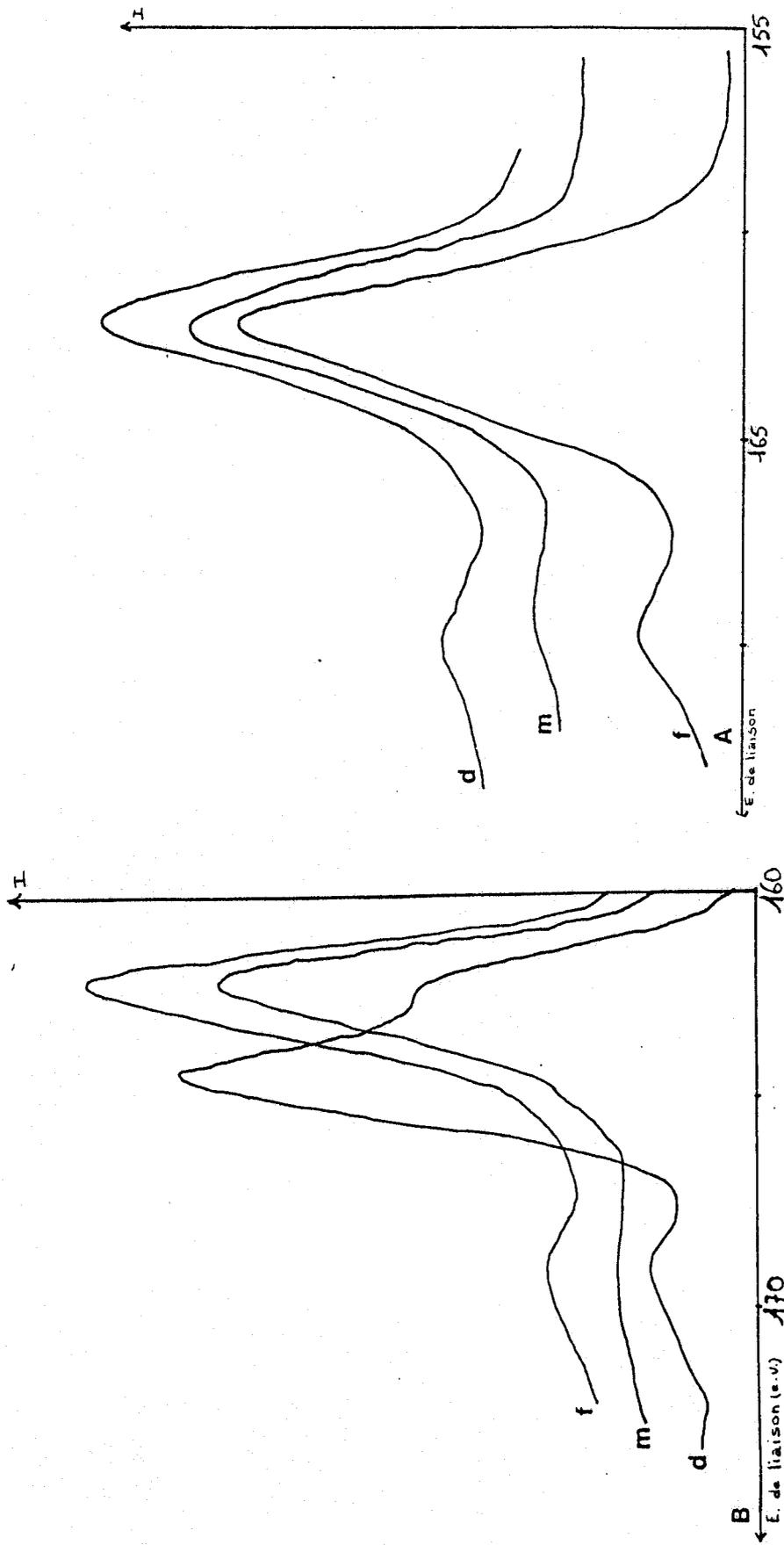


Figure II 4 : SPECTRES SPX du soufre

de liaison du niveau  $3d_{5/2}$  est de  $229,2 \pm 0,4$  (67).

Lors de l'élaboration du précurseur oxyde sur l'alumine, il est couramment admis que le molybdène se dépose sous forme de polymolybdate en monocouche. Grâce à la courbe représentant  $(I_{Mo}/I_{Al})$  en fonction du rapport stoechiométrique  $(n_{Mo}/n_{Al})$ , obtenue par Dufresne (67) sur une série d'échantillons  $MoO_3/\gamma Al_2O_3$ , il est possible de prédire le rapport des intensités S.P.X. si le molybdène est bien réparti et non masqué par le dépôt des métaux et/ou de coke.

Tableau II.5 : RAPPORTS PREDITS ET EXPERIMENTAUX DE L'INTENSITE DU MOLYBDENE RAPPORTEE A CELLE DE L'ALUMINIUM.

	$n_{Mo}/n_{Al}$	$(I_{Mo}/I_{Al})_{Préd.}$	$(I_{Mo}/I_{Al})_{Exp}$
A	$6,5 \cdot 10^{-3}$	0,15	0,12
B	$4,6 \cdot 10^{-2}$	1,09	1,0

Pour les deux catalyseurs, le rapport expérimental est très légèrement inférieur au rapport prédit. Cette différence peut s'expliquer soit par la sulfuration qui provoque une agrégation du molybdène (empilement de  $MoS_2$  en feuillets), soit par un recouvrement partiel par les métaux déposés ou le carbone.

### 2.2.3. CONCLUSIONS

Suite à cette étude nous pouvons retenir que :

1° Le nickel détecté par S.P.X. se dépose sous forme sulfure ;

2° Les métaux sous forme de composés massiques sur le catalyseur masquent partiellement le molybdène et totalement le co-

balt ;

3° Le soufre présent est principalement de type sulfure, les sulfates seraient dus à une oxydation, le soufre type thio-phénique à un résidu de charge adsorbée ;

4° Le vanadium apparaît sous deux formes possibles : l'espèce sulfure détectée dans un seul cas et une autre espèce qui peut être liée à une oxydation lors du transfert ;

5° Une inhomogénéité du lit catalytique.

Il nous a donc paru nécessaire de construire un micropilote qui permettrait :

- \* de minimiser les risques de réoxydation ;
- \* d'éviter les gradients de concentration par l'utilisation de quantités plus faibles de catalyseurs ;
- \* d'utiliser des charges modèles ne possédant qu'un seul type de vanadium dans un environnement parfaitement défini (porphyrine + solvant hydrocarboné). Le coût élevé des porphyrines nous a imposé de travailler avec de faibles débits d'hydrocarbures.

### 2.3. LE MICROPILOTE

Le pilote devrait répondre à ces impératifs. Puisqu'initialement nous avons choisi d'étudier le solide issu du test nous n'avons pas prévu de système permettant des prélèvements réguliers de la phase liquide. Il s'agit d'un système dynamique, triphasique où le catalyseur est en lit fixe.

#### 2.3.1. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

La figure II.5 présente le principe du montage et fait

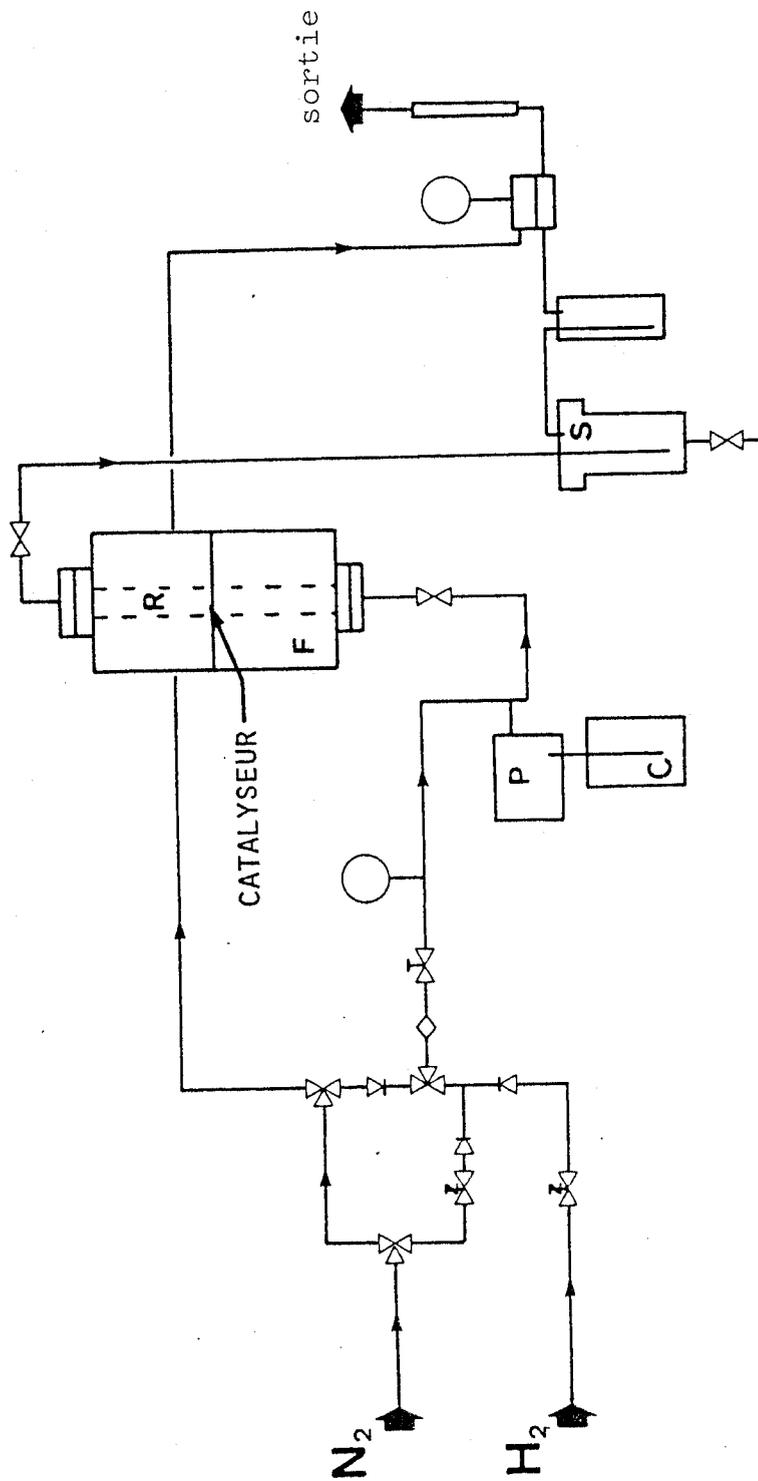


FIGURE II 5 : SCHEMA DU MICROPILOTE

- C = Charge
- F : Coquilles chauffantes
- P = Pompe
- R = Réacteur
- S : Séparateur gaz-liquide

apparaître les principales parties qui vont être décrites dans la suite :

- la zone réacteur,
- la pompe,
- le circuit d'hydrogène,
- le séparateur gaz-liquide,
- le circuit d'azote.

L'ensemble est asservi par un système de sécurité.

#### a) La zone réacteur

Le réacteur comme toutes les pièces métalliques est en acier inoxydable 316. Il a été réalisé dans l'atelier de mécanique par M. CLEMENT. De forme tubulaire, il est fermé par un ensemble de brides, l'étanchéité est assurée par un joint en aluminium. Les schémas du réacteur et du système d'étanchéité sont donnés figure II.6.

Le chauffage est assuré par 4 demi-coquilles, Sotelem (P = 250 watts, T max = 650°C) dont la régulation est assurée par un régulateur de laboratoire, Sotelem. La température est lue par un thermocouple indépendant pour le contrôle.

Le catalyseur est placé dans la partie médiane du réacteur qui correspond à une zone stable en température. Il est maintenu par deux couches d'inerte (billes de verre Ø 2 mm) qui servent aussi de préchauffage pour les liquides. Des tampons de laine de verre placés à l'entrée et à la sortie du réacteur évitent la circulation des billes de verre, des tampons identiques isolent le catalyseur de l'inerte.

#### b) la pompe

Il s'agit d'une pompe HPLC, Eldex, monopiston. Elle permet d'injecter la charge dans le circuit sous pression avec des débits variants de 3 à 90 cm<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>.

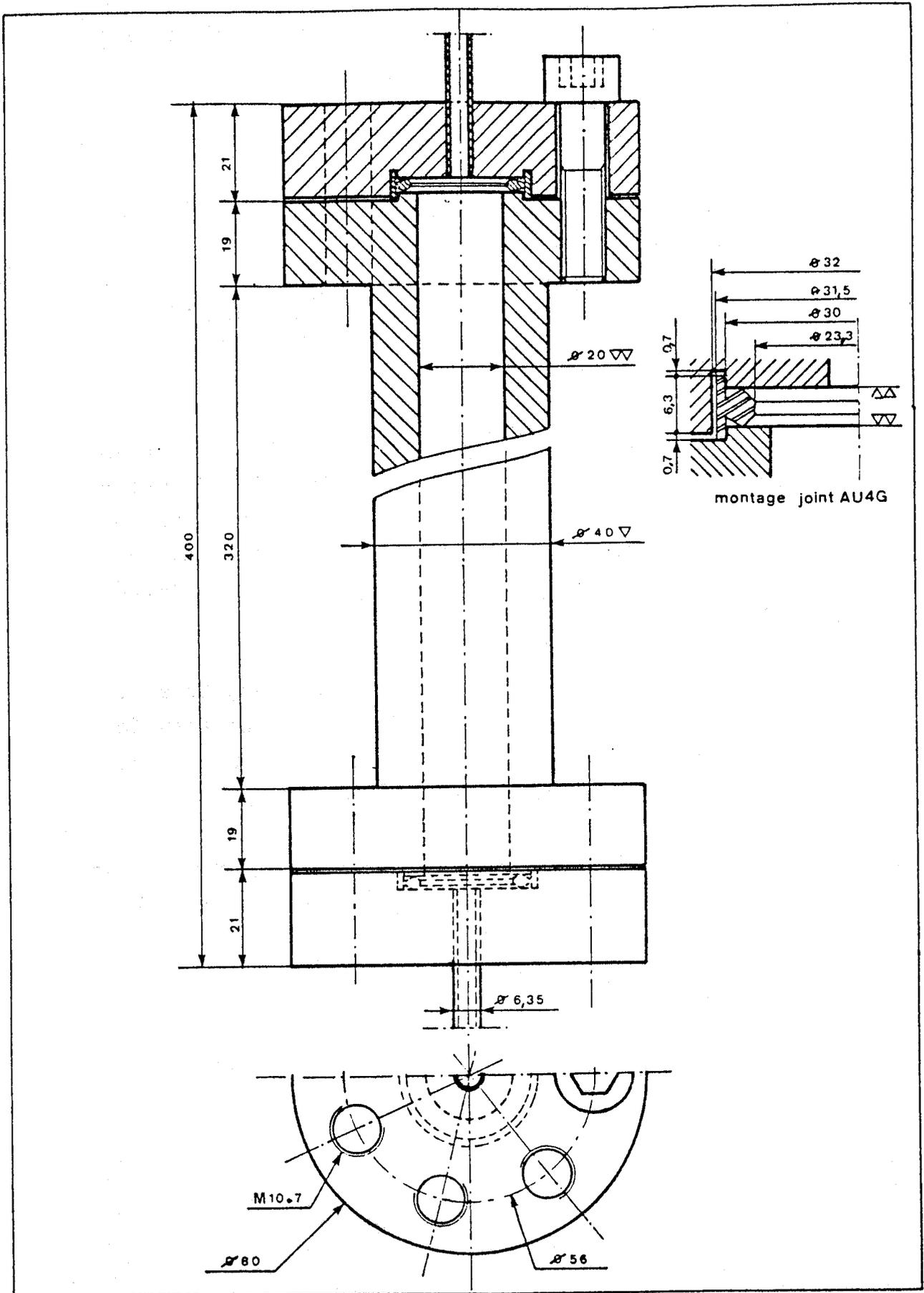


FIGURE II 6 : SCHEMA DU REACTEUR

c) Le circuit d'hydrogène

L'hydrogène U est détendu par un manodétendeur et purifié successivement par :

- un oxysorb (Messer Griesheim) qui élimine les traces d'oxygène par chimisorption sur un gel de silice imprégné de trioxyde de chrome. L'épuration est garantie à moins de 0,1 ppm.

- un filtre à cartouches (Matheson) qui retient les traces d'eau par un tamis moléculaire.

- un filtre (Brooks) pour les particules supérieures à un micron placé avant la vanne de régulation de débit.

La pression dans le circuit est maintenue par un déverseur (Grove), la régulation est faite sur la pression amont en fonction de celle exercée sur le dôme ou membrane du déverseur. Le débit est assuré en appliquant une légère surpression et en réglant à l'aide d'une vis micrométrique. La lecture du débit se fait à la sortie par un débitmètre à billes (Brooks).

d) Le séparateur gaz-liquide

Cette pièce placée après le réacteur est sous pression d'hydrogène. Elle ne permet donc aucun soutirage en cours de manipulation.

Ce séparateur est doublé d'un piège pour éviter que la phase liquide n'atteigne le déverseur endommageant la membrane de régulation.

Pour ces deux pièces, l'étanchéité est assurée par un joint en cuivre serré par une bride.

e) Le circuit d'azote

L'azote de type U est purifié comme l'hydrogène. Il est utilisé pour la pression du dôme du déverseur, pour le balayage du circuit en fin de manipulation ou lors du déclenchement de l'une des sécurités.

f) Le système de sécurité

L'unité fonctionnant sous une pression d'hydrogène maximale de 120 bars, il est nécessaire de prévoir un système de sécurité pour palier à une variation importante de la pression en hausse ou en baisse.

La lecture de la pression sur le circuit d'hydrogène se fait avec un manomètre à contact sec mini-maxi (Bourdon). Ces contacts commandent des relais qui permettent l'ouverture et la fermeture des circuits électriques des différents appareils.

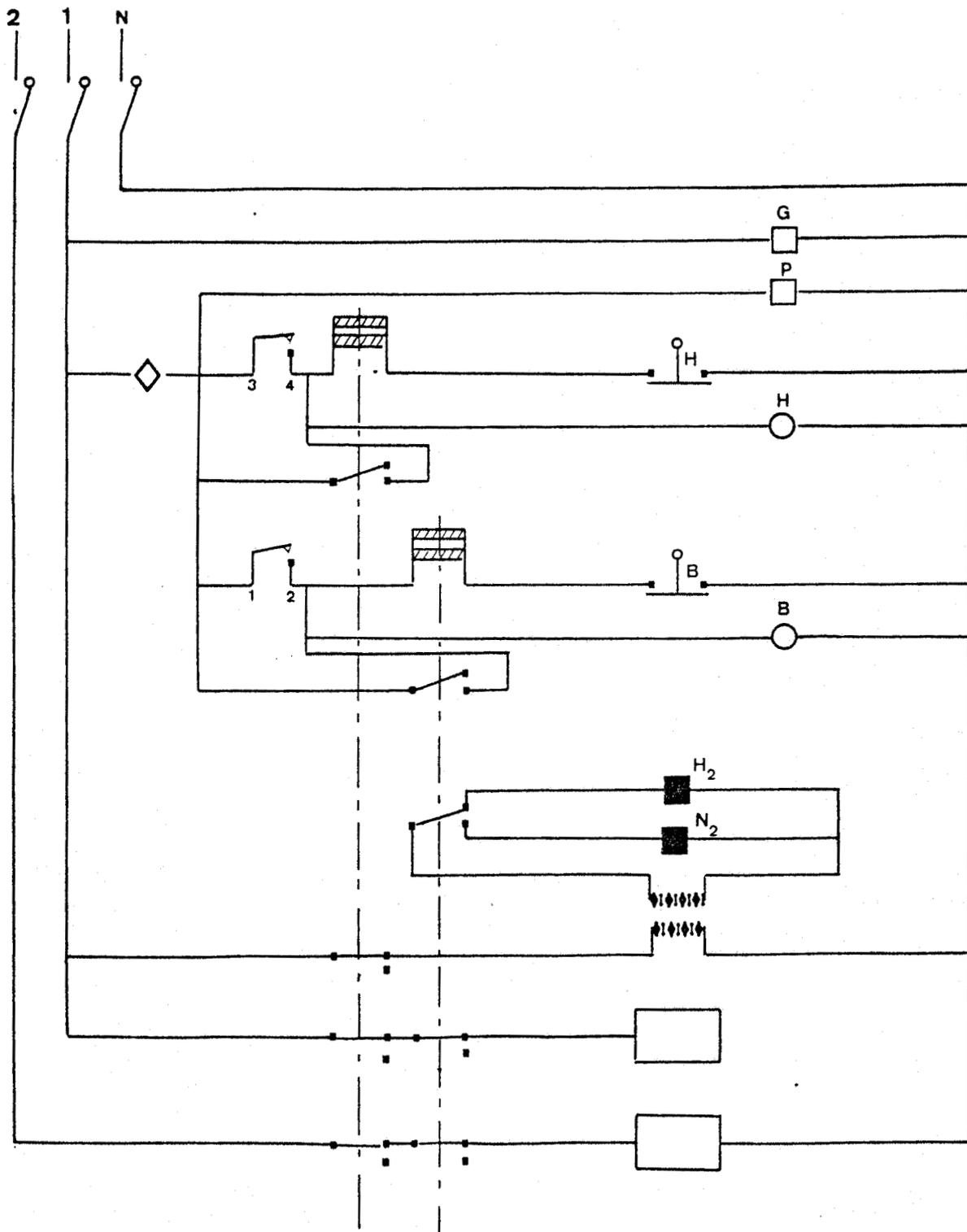
Le plan du circuit électrique, figure II.7, permet de mieux comprendre son fonctionnement. Les flux gazeux sont commandés par des électrovannes (Skinner).

Pour une surpression, le contact haute-pression du manomètre se ferme 3-4, les deux relais H.P. sont alimentés. Ils provoquent l'arrêt des appareils : pompe, régulation de température, électrovanne d'hydrogène et la mise sous tension du voyant lumineux "alarme HP".

Pour une chute de pression, le contact de basse-pression 1-2 se ferme, les deux relais B.P. sont alimentés. Ils commandent l'arrêt des mêmes appareils que précédemment et la mise sous tension de l'électrovanne d'azote et du voyant "alarme BP".

Pour remettre l'unité en état de fonctionnement il faut une intervention manuelle. Le défaut est maintenu électriquement même si les conditions redeviennent normales. Après l'intervention sur l'unité pour supprimer le défaut de fonctionnement, il faut appuyer sur le bouton poussoir correspondant à l'alarme pour

Figure II 7 : SCHEMA ELECTRIQUE DU SYSTEME DE SECURITE



- ◇ interrupteur sécurité pression
- voyant mise sous tension
- voyant alarme
- électrovanne

-  relais
-  bouton poussoir
-  contact de sécurité

G : alimentation générale  
P : sécurité pression

H : haute pression  
B : basse pression

supprimer le "défaut" électrique. Il existe aussi un interrupteur général qui permet de ne pas soumettre le pilote aux sécurités, notamment lors de la mise en régime.

### 2.3.2. LES CONDITIONS OPERATOIRES

Dans tous les cas nous avons utilisé  $3\text{cm}^3$  de catalyseur dilué avec  $1,5\text{cm}^3$  de billes de verre. Tous les tests utilisant le catalyseur A sont précédés d'une phase de sulfuration. Le complexe utilisé dans les charges est la vanadyl octaéthylporphyrine (VO OEP).

Pour éviter l'oxydation lors du déchargement, en fin de test le circuit est balayé à l'azote jusqu'à complet refroidissement puis on remplit le réacteur de charge de telle manière que le catalyseur soit recouvert d'un film de solution. Celui-ci permet de protéger le solide qui est ensuite lavé avec  $15\text{cm}^3$  de pentane en boîte à gants sous l'azote, séché par évaporation sous pression réduite et stocké en tube hermétique sous azote.

#### a) La série T

Pour cette série nous avons utilisé le catalyseur A dont les caractéristiques sont données dans le tableau II.1. La porphyrine est dissoute dans un mélange constitué de toluène et de diphénylméthane. Du diméthylsulfure,  $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$ , est ajouté à la solution pour la génération in situ de  $\text{H}_2\text{S}$ . Cette procédure de sulfuration par le DMDS est souvent utilisée pour sulfurer des catalyseurs d'HDS.

Pour la phase de sulfuration, la charge blanche, c'est-à-dire sans porphyrine, est préparée à partir du même mélange de solvants. Les conditions exactes de travail et les proportions des solutions sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau II.6 : CONDITIONS RELATIVES A LA SERIE T

	Charges	Conditions de travail
Présulfuration	Toluène = 10 cm <sup>3</sup>	T = 350°C (100°C/h)
	Diphénylméthane = 20 cm <sup>3</sup>	P = 40 bars
	DMDS = 0,62 cm <sup>3</sup>	δH <sub>2</sub> = 3 l/h
		δHC = 30 cm <sup>3</sup> /h
		t = 3 h
HDM	Toluène = 10 cm <sup>3</sup>	T = 350°C
	Diphénylméthane = 20 cm <sup>3</sup>	P = 50 bars
	DMDS = 0,5 cm <sup>3</sup>	δHC = 30 cm <sup>3</sup> /h
	VO OEP = 0,085 g	δH <sub>2</sub> = 3 l/h
	teneur en V = 250 ppm	t = variable

Nous verrons par la suite (chap IV) que les solvants utilisés dans ce cas provoquent la formation d'une quantité importante de coke, qui s'explique par une hydrogénation des solvants et une couverture en hydrogène, H<sub>2</sub>/HC = 100, insuffisante. De plus, les taux de démétallisation de la charge étaient faibles.

b) Les séries D

Compte-tenu des défauts de la série T, nous avons modifié les conditions de travail et changé la nature du solvant. Toutes ces modifications sont indiquées dans le tableau II.7.

Tableau II.7 : CONDITIONS RELATIVES A LA SERIE D

	Charge	Conditions de travail
Présulfuration	Décaline = 10 cm <sup>3</sup>	T = 350°C (100°C/h)
	DMDS = 0,25 cm <sup>3</sup>	P = 100 bars
		δHC = 30 cm <sup>3</sup> /h
		δH <sub>2</sub> = 15 l/h
		t = 3 h
HDM	Décaline = 10 cm <sup>3</sup>	T = 350°C
	DMDS = 0,2 cm <sup>3</sup>	P = 100 bars
	VO OEP =	δHC = 30 cm <sup>3</sup> /h
	Teneur en V = 200 ppm*	δH <sub>2</sub> = 15 l/h
		t = variable

\* Pour obtenir cette valeur il est nécessaire de chauffer la solution à 60°C pendant la dissolution.

La série DA correspond aux tests réalisés avec le catalyseur A, la série DS avec le support vierge S correspondant au catalyseur A. Les caractéristiques de S sont indiquées tableau II.8. Dans ce dernier cas, il n'y a pas de sulfuration.

### c) La série K

Pour mieux déterminer le rôle de la température, nous avons effectué deux tests en changeant la température après 24 H. Un test a été réalisé avec le catalyseur A, l'autre avec l'alumine S, ils sont désignés respectivement par KA et KS.

Les conditions sont identiques aux séries D pour la nature de la charge, la pression et les débits.

Tableau II.8 : CARACTERISTIQUES DE L'ALUMINE SUPPORT S

Surface spécifique	191 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Densité de grain	0,77 $\text{g cm}^{-3}$
Volume poreux total	1,02 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
Granulométrie	billes $\emptyset = 1,5 \text{ mm}$
$\text{Na}_2\text{O}$	420 ppm
$\text{SiO}_2$	430 ppm
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	330 ppm
$\text{SO}_4$	2000 ppm

Seule la température est différente, le premier jour et pour la phase de sulfuration de KA, elle est de 380°C, le second jour de 410°C.

A partir du pilote nous avons préparé quatre séries d'échantillons que nous comparerons entre elles et à des échantillons de référence obtenus par des préparations "plus classiques".

Chapitre III

CARACTERISATION DU VANADIUM  
DANS DES COMPOSES DE REFERENCE

Un des objectifs de ce travail est de décrire l'environnement chimique et d'apprécier l'état de dispersion du vanadium déposé lors de la réaction d'HDM. Pour mener à bien cet objectif il nous a semblé utile d'établir des références pour permettre des comparaisons. D'une part nous avons étudié par SPX des solides obtenus après imprégnation de l'alumine par des composés du vanadium pour lesquels on peut contrôler la dispersion du vanadium. L'évolution des intensités relatives et des positions des pics SPX après sulfuration de certains de ces composés supportés complète cette analyse. D'autre part les catalyseurs, à la sortie du réacteur après les tests d'HDM sont soumis à différentes opérations telle le lavage par des hydrocarbures pour éliminer les résidus solubles, séchage..., en présence d'air ou sous atmosphère inerte. Afin de connaître l'influence de l'air sur l'état chimique du vanadium dans un environnement sulfuré, nous avons également procédé à l'analyse de sulfures massiques de vanadium exposés plus ou moins longtemps à l'air.

Les composés sulfurés, supportés et massiques, ont été préparés par l'équipe des sulfures (M. Breysse, M. Vrinat, R. Frety, M. Lacroix et J.L Portefaix) à l'IRC (Institut de Recherches sur la Catalyse, Villeurbanne). Pour toutes les préparations de vanadium supporté, le support est l'alumine S (Tableau II.8).

### 3.1. LES OXYDES SUPPORTES

#### 3.1.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Pour préparer des oxydes de vanadium supportés différentes méthodes d'imprégnation et divers sels de vanadium ont été utilisés.

##### a) Le lit fluidisé

L'alumine sous forme de billes est imprégnée à température ambiante avec une solution de métavanadate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , Merck) par la méthode du lit fluidisé déjà utilisée par Kasztelan et coll. (68) pour l'adsorption de molybdates. Le pH est maintenu

à  $4 \pm 0,1$  par addition d'acide nitrique. La concentration en vanadium est suivie par adsorption UV-visible après complexation des vanadates par l'acide orthophosphorique (Prolabo), le phosphotungstate de vanadium absorbe fortement à 400 nm (69). L'imprégnation est arrêtée après 5 h quand la concentration de la solution est stable. Nous avons vérifié par microanalyse que la différence de concentration entre la solution initiale et la solution finale correspond à la quantité fixée sur la catalyseur.

Le catalyseur est ensuite séché une heure à 110°C puis calciné sous flux d'oxygène à 450°C pendant 4 heures.

#### b) L'imprégnation à sec

Une solution de sel de vanadium est évaporée lentement en présence de billes d'alumine. L'évaporation peut se faire à chaud au bain marie ou en évaporateur rotatif sous pression réduite. La concentration de la solution est déterminée par la teneur souhaitée, le volume est constant.

Les catalyseurs ainsi obtenus sont ensuite séchés et calcinés dans les mêmes conditions que précédemment. La teneur en vanadium est dosée par absorption atomique. Les analyses sont réalisées au service central d'analyses du CNRS à Solaiza. Nous avons préparé ainsi quatre séries d'échantillons.

DI<sub>1</sub> = L'évaporation de la solution de métavanadate d'ammonium (pH naturel), est faite au bain-marie. A partir de 1,6 % en poids de vanadium on observe la formation d'un dépôt rouge sur les parois du ballon qui correspond aux ions vanadates en milieu acide (acidité due au dégagement d'ammoniac)

DI<sub>2</sub> = Nous avons utilisé le même type de solution mais l'évaporation se fait dans un évaporateur rotatif. Au cours de celle-ci les billes adhèrent aux parois

et forment un dépôt jaune.

DI<sub>3</sub> = Le procédé d'évaporation est identique à DI<sub>2</sub> mais il s'agit d'une solution de vanadylacétylacétonate [VO (acac)<sub>2</sub>, Fluka] dans l'éthanol (Prolabo). Pour les concentrations élevées il se forme une poudre plus concentrée sur les parois du ballon. Il est impossible d'obtenir une concentration supérieure à 3 % en poids.

DI<sub>4</sub> = Il s'agit du même type d'imprégnation (méthode et sel identiques) que DI<sub>3</sub> mais pour cette série nous avons réduit les billes d'alumine en poudre.

Le tableau III-1 présente les résultats obtenus pour chaque méthode avec leurs avantages et/ou leurs inconvénients. Il apparaît que la technique d'imprégnation à sec ne permet de contrôler ni les teneurs ni les espèces adsorbées. Un test à blanc avec l'éthanol ne produit aucun dépôt, celui-ci serait donc dû à un problème de solvatation. Au fur et à mesure de l'évaporation, les molécules de VO (acac)<sub>2</sub> qui exercent une forte attraction vis à vis du solvant entraînent une migration de l'éthanol des pores de l'alumine vers la solution. Quand les tensions deviennent trop importantes la macrostructure du support éclate entraînant la formation d'une poudre plus concentrée.

Par comparaison la technique du lit fluidisé (FBI) est beaucoup plus performante puisqu'elle permet de contrôler parfaitement la teneur en vanadium du catalyseur final et la nature des espèces en solution. Dans les conditions de l'expérience, l'espèce prédominante est V<sub>10</sub> O<sub>27</sub> (OH)<sup>5-</sup> (70-72) et l'adsorption de l'anion est favorisée puisque le pH est inférieur au point isoélectrique de l'alumine (IEPS) (72-74). La relation, entre la concentration en vanadium de la solution initiale (Cs) et la

Tableau III.1 : RECAPITULATIF DES METHODES D'IMPREGNATION

Nomenclature	Méthode d'imprégnation	Teneurs limites %pds de V	Remarques Avantages (A) Inconvénients (I)
DI1	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> billes Evaporation au <b>bain-marie</b>	0,8 à 3,5	I : Dépôt important sur les parois de l'évaporateur
DI2	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> billes Evaporateur rotatif	1,6 à 5	I : idem
DI3	VO(acac) <sub>2</sub> dans éthanol Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> billes Evaporateur rotatif	0,6 à 3	I : éclatement des billes à forte teneur
DI4	VO(acac) <sub>2</sub> dans éthanol Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> poudre Evaporateur rotatif	1 à 8,5	I : décomposition de VO(acac) <sub>2</sub> par l'éthanol (*)
FBI	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> pH = 4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> billes lit bouillonnant	0,6 à 5,4	A : pH contrôlé isotherme d'adsorption dosate simultanément

(\*) Cette décomposition a été observée lors d'une imprégnation en lit bouillonnant avec une solution de VO(acac)<sub>2</sub> dans l'éthanol. Il est possible qu'elle intervienne également dans ce type d'imprégnation.

quantité adsorbée sur le solide (Ca), correspond à un isotherme d'adsorption (figure III 1). La limite d'adsorption, points 1 et 2 de la figure III 1, correspond à  $Ca(\max) = 6,2 \cdot 10^{20} \text{atV g}^{-1}$ , elle est proche de celle observée par Hall et coll. (72) pour une adsorption à pH 3,7 sur une alumine Ketjen pendant 100 heures. L'identité des résultats avait été mise en évidence pour les molybdates (68). Le point 3 de la figure correspond à une solution dans laquelle une partie du métavanadate n'est pas dissoute. Pendant l'adsorption la concentration en vanadate diminue et plus de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  est dissous. L'excès de vanadium déposé par rapport au plateau de saturation est dû à la polymérisation d'anions dans les pores du support. Ceci sera confirmé par l'analyse S.P.X.

### 3.1.2. L'ANALYSE S.P.X.

Après calcination, les échantillons sont analysés par S.P.X. L'énergie de liaison  $V_{2p3/2}$ ,  $517,8 \pm 0,4 \text{ev}$ , est caractéristique d'un vanadium  $V^{(v)}$  dans un environnement oxyde.

Nous avons utilisé la technique S.P.X. comme méthode d'analyse semi-quantitative, cf annexe I, pour mesurer la dispersion du vanadium en fonction de la teneur du catalyseur. La figure III.2 représente la variation du rapport  $I_V/I_{Al}$  en fonction de la composition atomique  $n_V/n_{Al}$ . Les résultats obtenus peuvent être comparés aux droites théoriques du modèle de Kerkhof et Moulijn (75). Tous les points expérimentaux exceptés le point 3 de la série FBI et le point A de DI4, sont alignés sur une droite de pente légèrement inférieure à la droite théorique.

Ces faits indiquent que :

- Tous les échantillons jusqu'à  $n_V/n_{Al} = 6 \cdot 10^{-2}$  présentent une bonne répartition du vanadium en monocouche.

- Les échantillons 3 de la série FBI et A de la série DI4 correspondent à une accumulation et une polymérisation du vanadium dans les pores, ce qui constitue un précurseur de  $V_2O_5$ .

FIGURE III 1 : ISOTHERME D'ADSORPTION DU VANADIUM EN SOLUTION AQUEUSE

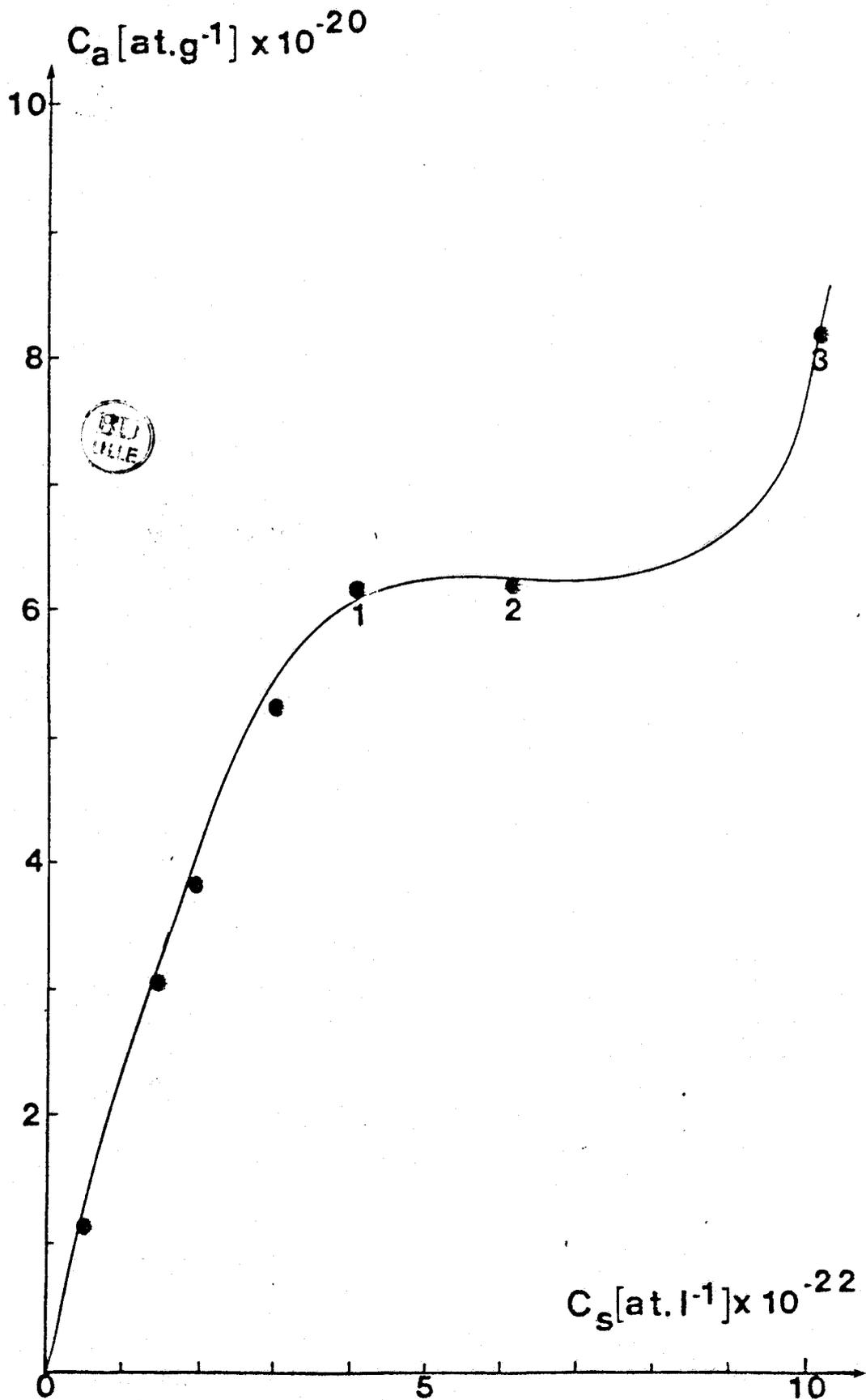
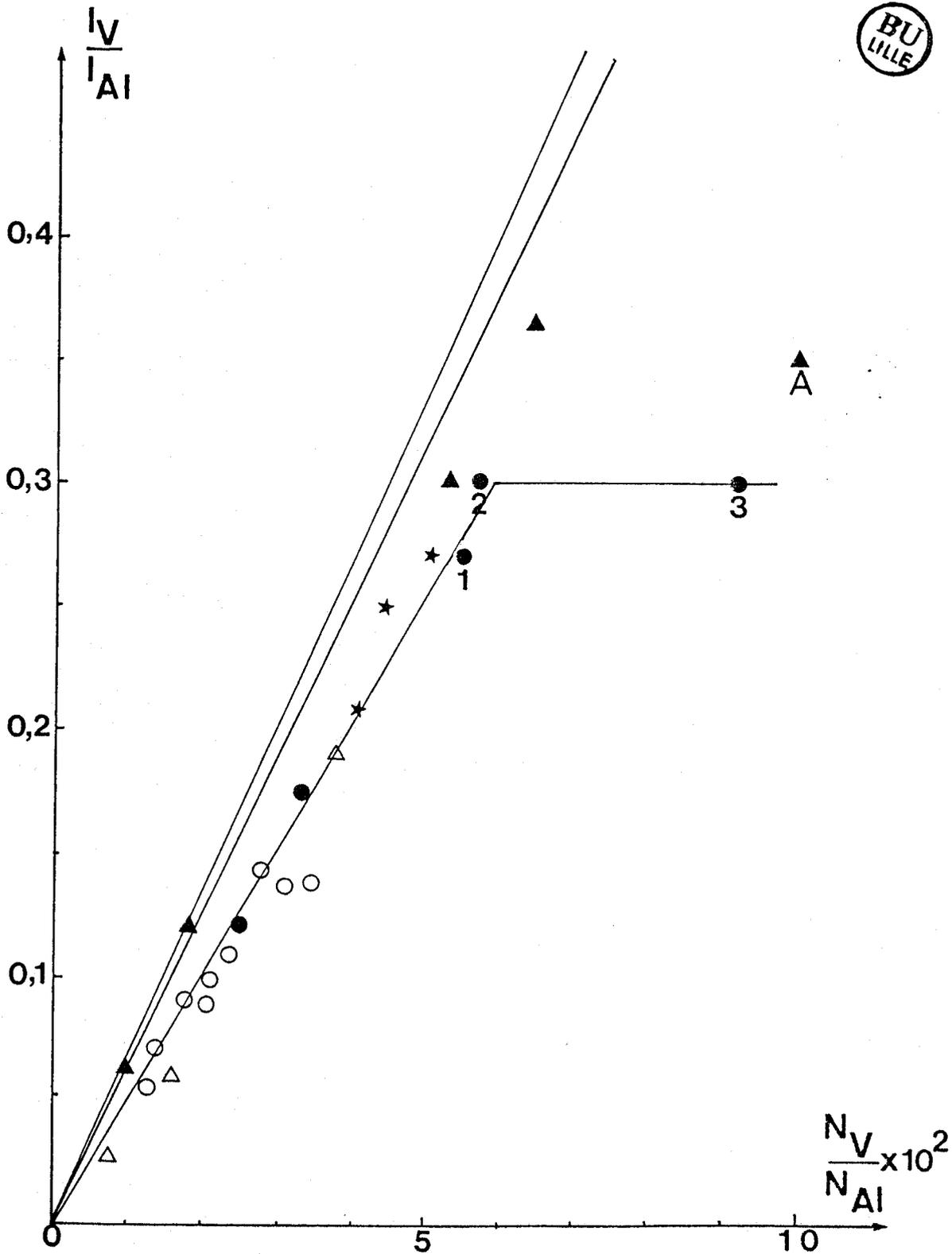


FIGURE III 2 : DISPERSION DU VANADIUM A LA SURFACE DU CATALYSEUR

- ▲ série DI4
- △ série DI1
- série FBI
- série DI3
- ★ série DI2



Ce comportement a également été mis en évidence par Dufresne et coll.(76) pour des concentrations importantes de molybdène.

- La pente plus faible de la droite expérimentale peut être due à une sous-estimation du vanadium  $V_{2p_{3/2}}$  partiellement masqué par le satellite de l'oxygène  $O_{1s}$  ( $K\alpha_{3-4}$ ).

### 3.1.3. L'ANALYSE RAMAN

L'analyse Raman a été réalisée sur une microsonde Raman Mole en utilisant la radiation monochromatique émise par un laser à  $Ar^+$  à une longueur d'onde de 488 nm.

Elle met en évidence dans le cas de la série FBI, l'adsorption d'espèces monomères ( $\bar{\nu} = 940\text{cm}^{-1}$ ) aux faibles teneurs puis la formation pour des teneurs plus élevées (1,5% pds) d'une phase bidimensionnelle caractérisée par une bande large entre 900 et  $1000\text{cm}^{-1}$  (77), qui correspond à des vibreurs  $V=O(T)$

Au contraire (figure III.3) pour les échantillons des séries DI, on observe rapidement (avant 5% pds V) les raies fines à 700 et  $1000\text{cm}^{-1}$  caractéristiques de l'hémipentoxyde de vanadium  $V_2O_5$ .

### 3.1.4. MONOCOUCHE

Nous avons établi que la limite de la monocouche pour l'adsorption du vanadium était  $6 \cdot 10^{20}$  at  $V\text{g}^{-1}$  avec le support S 166 soit  $3,26$  at  $V\text{nm}^{-1}$ . Cette valeur diffère selon les techniques d'imprégnation comme par exemple l'imprégnation à sec, mais dans ce cas il s'agit d'une évaporation forcée qui ne correspond pas à un équilibre d'adsorption.

Kasztelan (68) avait mis en évidence la limite de  $2,5$  at  $Mo\text{nm}^{-2}$  pour l'adsorption d'anions  $Mo_7O_{24}^{6-}$ , sur une alumine de  $256\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . D'autres valeurs ont été établies pour d'autres poly-anions (72,78). En calculant le nombre de sites de fixation, c'est-à-dire le nombre d'atomes de métal adsorbés divisé par le nombre

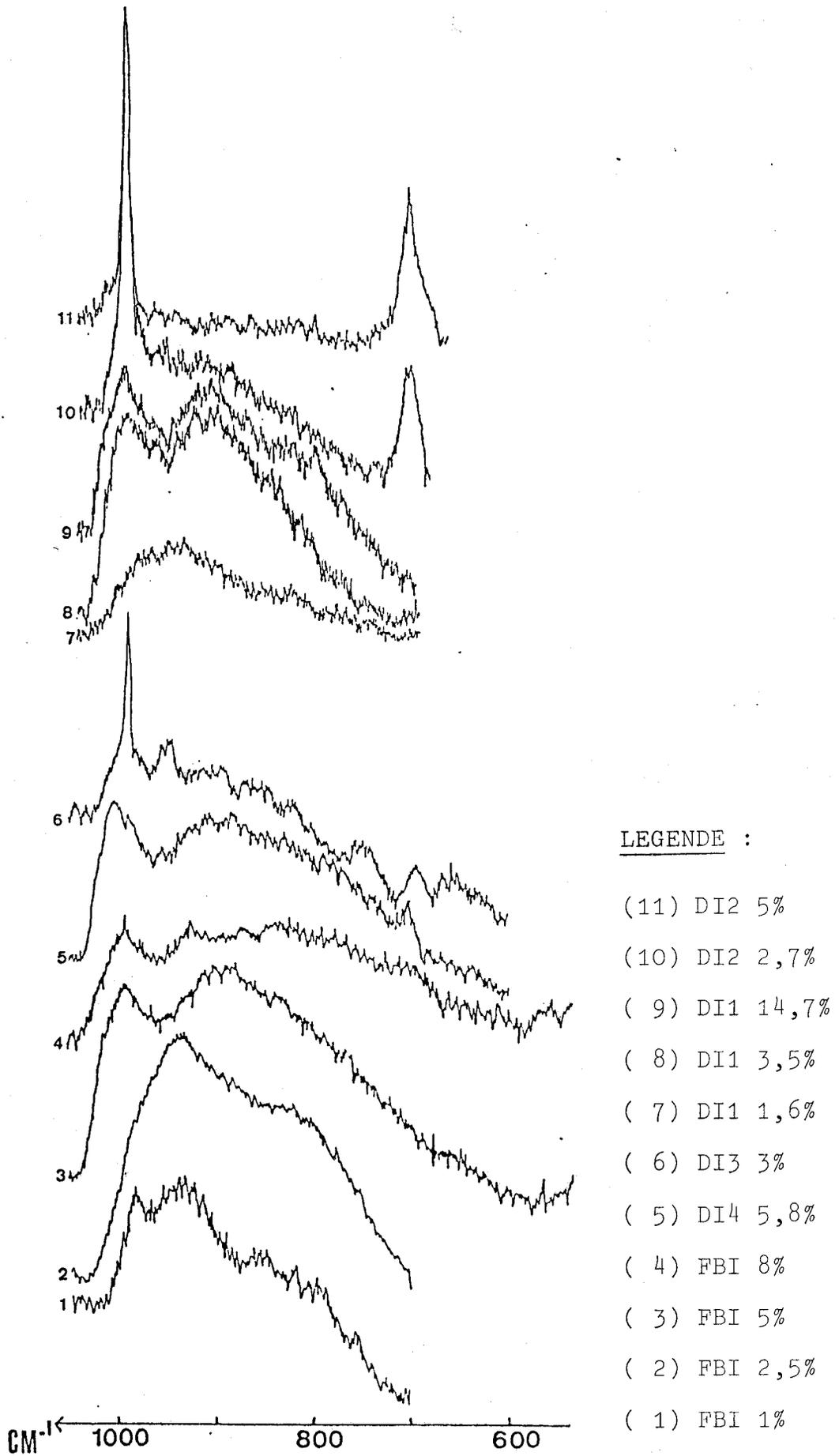


Figure III.3 : SPECTRES RAMAN DES ECHANTILLONS OXYDES

Tableau III.2 : ADSORPTION DES ANIONS SUR  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Surface spécifique $\text{m}^2\text{-g}^{-1}$	Metal	Nombre d'atomes de métal adsorbés/ $\text{mm}^2$	Anion en solution	Nombre de sites d'adsorption/ $\text{mm}^2$	Ref
190	V	3.26	$\text{V}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})_5^{5-}$	0.326	79
256	Mo	2.5	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	0.36	68
122	Co	0.37	$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	0.37	78
192	Mo	2.22	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	0.317	72
	W	3.52	$\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$	0.293	72
	V	3.29	$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$	0.329	72
	Cr	0.69	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	0.34	72

d'atomes de métal dans l'espèce anionique, il est possible de comparer les différents anions (79). Le tableau III.2 résume les résultats ainsi obtenus. Il apparaît que le nombre de sites est sensiblement constant (0,29 à 0,37 sites  $\text{nm}^{-2}$ ) et qu'il est indépendant de l'espèce anionique.

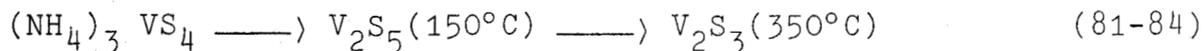
Pour toutes ces adsorptions, l'alumine est chargée positivement (pH < point isoélectrique) et seulement quelques sites  $\text{AlOH}_2^+$  ou un ensemble de ces sites peuvent vraiment réagir avec les anions par des forces électrostatiques. Il est généralement admis que le plan principal exposé est le plan (110) pour l'alumine  $\gamma$  (80) mais jusqu'à présent aucune indication ne peut être fournie sur l'emplacement exact des espèces adsorbées sur ce plan.

### 3.2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES SULFURES (110)

#### 3.2.1. PREPARATION

Le système vanadium-soufre est très complexe et comprend de nombreuses combinaisons de stoechiométries différentes. Les méthodes de préparation sont variées :

- décomposition d'un thiosel tel l'orthotétrathiovanadate d'ammonium :



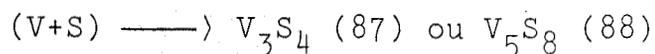
- action de l'hydrogène sulfuré :



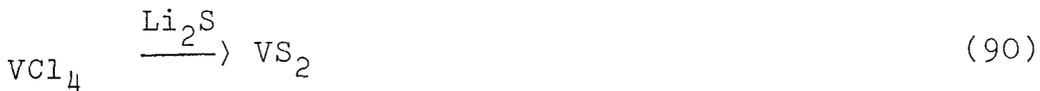
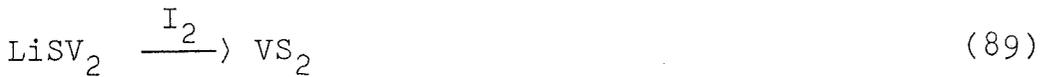
- action de l'hydrogène sur  $\text{V}_2\text{S}_3$  :



- préparation à partir des éléments à haute température et éventuellement sous pression :



- préparation de  $VS_2$  :



### 3.2.2. STRUCTURES DES SULFURES DE VANADIUM

Chaque sulfure présente sa propre structure :

$VS_4$  a une structure fibreuse avec 4 ions  $(S_2)^{-2}$  entourant  $V^{4+}$  (91).  
C'est un composé minéral appelé patronite.

$VS_2$  présente une structure de type lamellaire proche de  $WS_2$  et  $MoS_2$ .  
A l'intérieur des couches le vanadium est lié à 6 atomes de soufre arrangés de manière octaédrique (figure III.4) (92). Les différentes couches de soufre n'étant liées que par des forces de Van der Waals il peut y avoir intercalations avec des alcalins.

$VS$  à haute température ( $600^\circ C$ ) le réseau est hexagonal de type NiAs (figure III.4), à basse température la structure est une distorsion orthorhombique de la structure de type NiAs.

Les phases comprises entre  $VS$  et  $VS_2$  (87,93-97) peuvent être décrites de deux manières différentes :

\* par comparaison avec la structure de  $VS_2$  en intercalant des ions vanadium dans les sites octaédriques de la bande de Van der Waals  
 $\longrightarrow V_1 + nS_2$ .

\* par comparaison avec la structure  $VS (V_1 - nS)$  avec les plans alternés complètement ou partiellement occupés par le vanadium. Lorsque le nombre de lacunes devient important, elles ne sont plus réparties de manière aléatoire mais organisée et on obtient les structures  $V_3S_4 (V_{0,75}S)$  et  $V_5S_8 (V_{0,62}S)$  (figure III.5). Les phases ont des domaines de stoechiométrie assez large, les lacunes supplémentaires étant réparties dans les plans de vanadium,  $V_2S_3 (V_{0,66}S)$  a une structure analogue à  $V_3S_4 (V_{0,83}S \text{ à } V_{0,66}S)$ .

Figure III.4 : STRUCTURE DES SULFURES

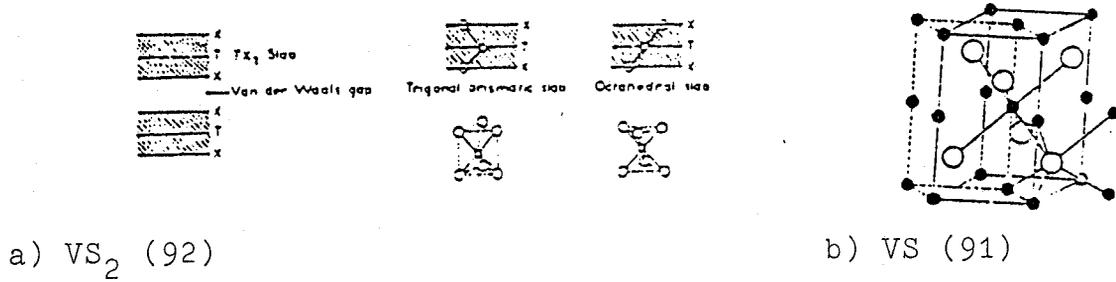
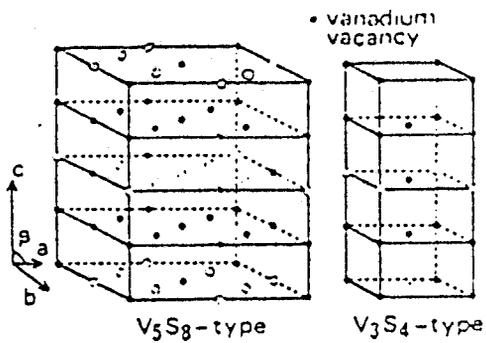
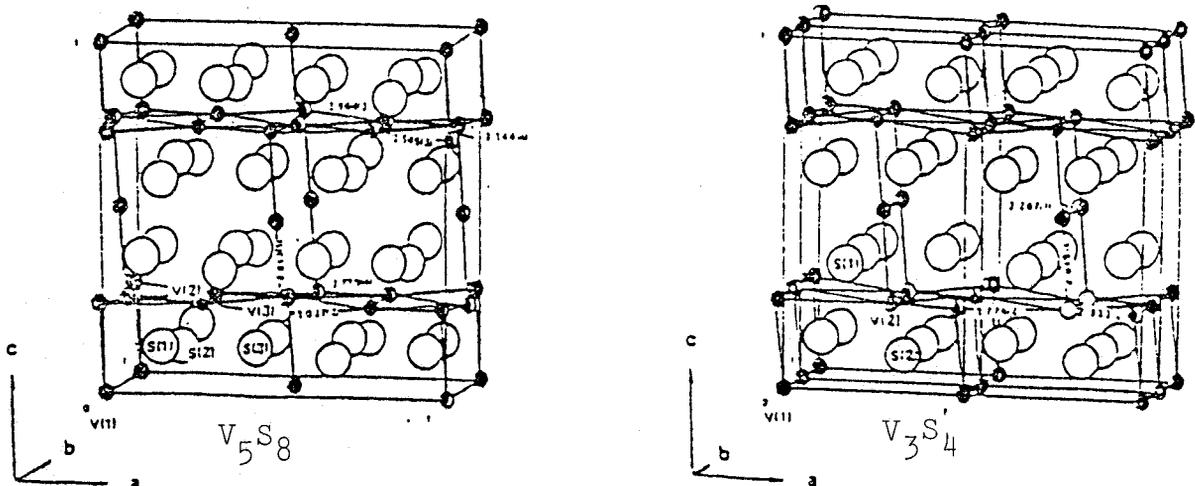


Figure III.5 : SULFURES NON STOECHIOMETRIQUES



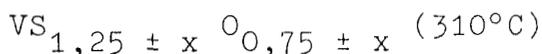
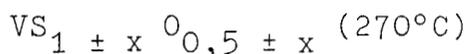
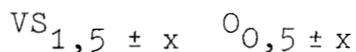
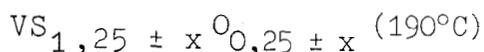
b) Structures de  $V_3S_4$  et  $V_5S_8$  (97)



### 3.2.3. STABILITE SOUS OXYGENE

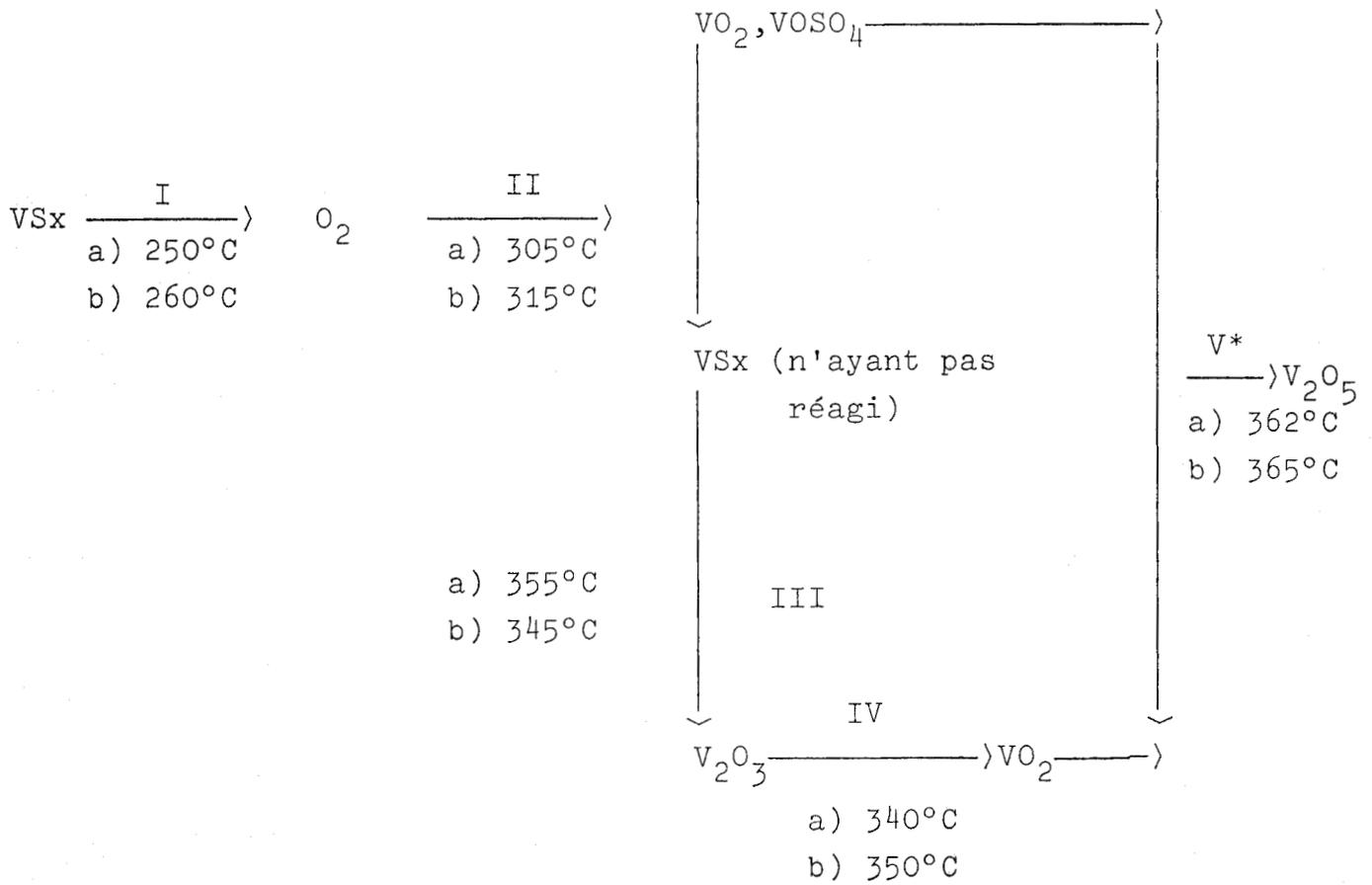
Tudo (85) a également étudié l'oxydation de  $V_2S_3$ ,  $V_4S_5$  et VS. Le terme final de l'oxydation pour ces trois sulfures est l'hémipentoxyde de vanadium  $V_2O_5$ . Leur dégradation brutale vers  $300^\circ C$  conduit à des oxydes inférieurs avec formation intermédiaire de sulfate de vanadyle.

Les sulfures possèdent la faculté de fixer facilement l'oxygène dès la température de  $100^\circ C$ . Ce phénomène s'explique par une insertion d'oxygène dans le réseau du sulfure qui n'est pas modifié. Selon la phase sulfurée initiale, les produits ainsi formés peuvent être de la forme :

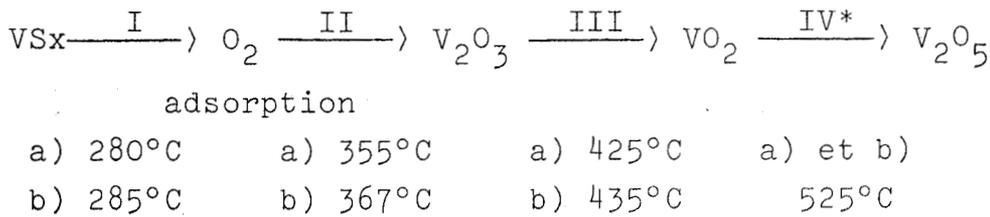


Bazu et Taniguchi (98) obtiennent une adsorption beaucoup plus faible d'oxygène dans le réseau. Ils mettent en évidence une phase intermédiaire ( $V_2O_3$ ) avant l'oxydation finale en  $V_2O_5$  pour les deux sulfures  $V_5S_8$  et  $V_3S_4$ , comme pour  $V_2S_3$  (99). Pour des montées lentes en température ils observent la formation de  $VOSO_4$  et  $VO_2$  simultanément à la formation de  $V_2O_3$ . Le schéma d'oxydation est proposé figure III.6.

A) Montée en température  $0,5^{\circ}\text{C mn}^{-1}$ ,  $x =$  a) 1,567 ( $\text{V}_5\text{S}_8$ )  
 b) 1,342 ( $\text{V}_3\text{S}_4$ )



B) Montée en température  $10^{\circ}\text{C mn}^{-1}$ ,  $x =$  a) 1,567 ( $\text{V}_5\text{S}_8$ )  
 b) 1,342 ( $\text{V}_3\text{S}_4$ )



(\*) sous flux d'oxygène, la formation de  $\text{VO}_2$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$  est simultanée

Figure III.6 : EVOLUTION DES SULFURES D'APRES TANIGUCHI (98)

### 3.3. LE SULFURE DE VANADIUM MASSIQUE

#### 3.3.1. PREPARATION

Le sulfure de vanadium est obtenu par décomposition du thiovanadate d'ammonium,  $(\text{NH}_4)_3 \text{VS}_4$ , en présence du mélange  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  (85-15%) pendant 4 h à  $400^\circ\text{C}$  (montée en température  $12^\circ\text{C}/\text{mn}$ ). Après refroidissement sous mélange sulfurant, le composé obtenu est stocké sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$  ou Ar) avant d'être analysé.

La surface spécifique mesurée par physisorption d'argon, est de  $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Le solide a été caractérisé par RX (spectre analogue à celui de  $\text{V}_2\text{S}_3$  commercial) et par dosage chimique  $\text{S}/\text{V} = 1,44$ , immédiatement après synthèse.

L'échantillon sera analysé par RPE et ESCA avant et après exposition à l'air.

#### 3.3.2. L'ANALYSE RPE

##### a) Le thiovanadate décomposé

Au cours de l'analyse RPE, l'échantillon sulfuré déséquilibre fortement le pont hyperfréquence. La sulfuration du thiovanadate d'ammonium donne donc un solide très conducteur. Aucune raie n'est observée même après réglage du pont. Dès lors, on peut en déduire que nous avons affaire à du vanadium de degré inférieur à 4, probablement des ions  $\text{V}^{3+}$  sous forme  $\text{V}_2\text{S}_3$ . Cette conductivité très importante est connue ; Silbernagel (61, 62) l'a montré en particulier par l'étude du Knight Shift du  $^{51}\text{V}$  sur une série de sulfures de vanadium.

##### b) Exposition à l'air

L'échantillon sulfuré après exposition à l'air présente à 293 K une raie pratiquement isotrope avec un facteur

$g=1,973$  et une largeur  $\Delta H = 380$  Gauss (figure III.7). La formation de ce signal sans structure hyperfine est donc liée à l'échange électronique permettant la transformation des ions vanadium de degré inférieur à 4 en ions  $V^{4+}$  ou  $VO^{2+}$  souvent observés dans les oxydes de vanadium.

L'enregistrement du spectre à basse température (77K) ne fait varier ni le facteur  $g$  (la symétrie des sites est conservée) ni la largeur de raie ce qui implique qu'il n'y a pas de problème de relaxation. De plus, la loi de Curie est vérifiée quant aux intensités et cela implique qu'il n'y a pas apparition d'espèces vanadium paramagnétiques supplémentaires entre 293 et 77 K.

### 3.3.3. L'ANALYSE SPX

#### a) Le précurseur thiovanadate d'ammonium

Les énergies de liaisons relevées pour  $(NH_4)_3 VS_4$  avant décomposition sont 513,6 ev pour le pic  $V_{2p_{3/2}}$  du vanadium, un second pic beaucoup plus faible est situé à 516,6 ev, il correspond probablement à une légère oxydation (figure III.8). Pour le soufre  $S_{2p}$  on ne détecte qu'une seule espèce à 162,3 ev.

#### b) Après décomposition

L'analyse du composé sulfuré, que nous noterons  $V_2S_3$  (1), donne pour énergies de liaison du niveau  $2p_{3/2}$  du vanadium et du niveau  $2p$  du soufre 512,9 ev et 161,3 ev respectivement (figure III.9). Ces valeurs semblables à celles rencontrées dans la littérature (65) correspondent à un sulfure de vanadium  $VxSy$ . On notera la présence d'un léger épaulement à 516,7 ev attribuable à un vanadium  $V^{5+}$ .

La présence de ces traces alors que le maximum de précautions ont été prises lors du transfert de l'échantillon, souligne la très grande réactivité du sulfure de vanadium vis à

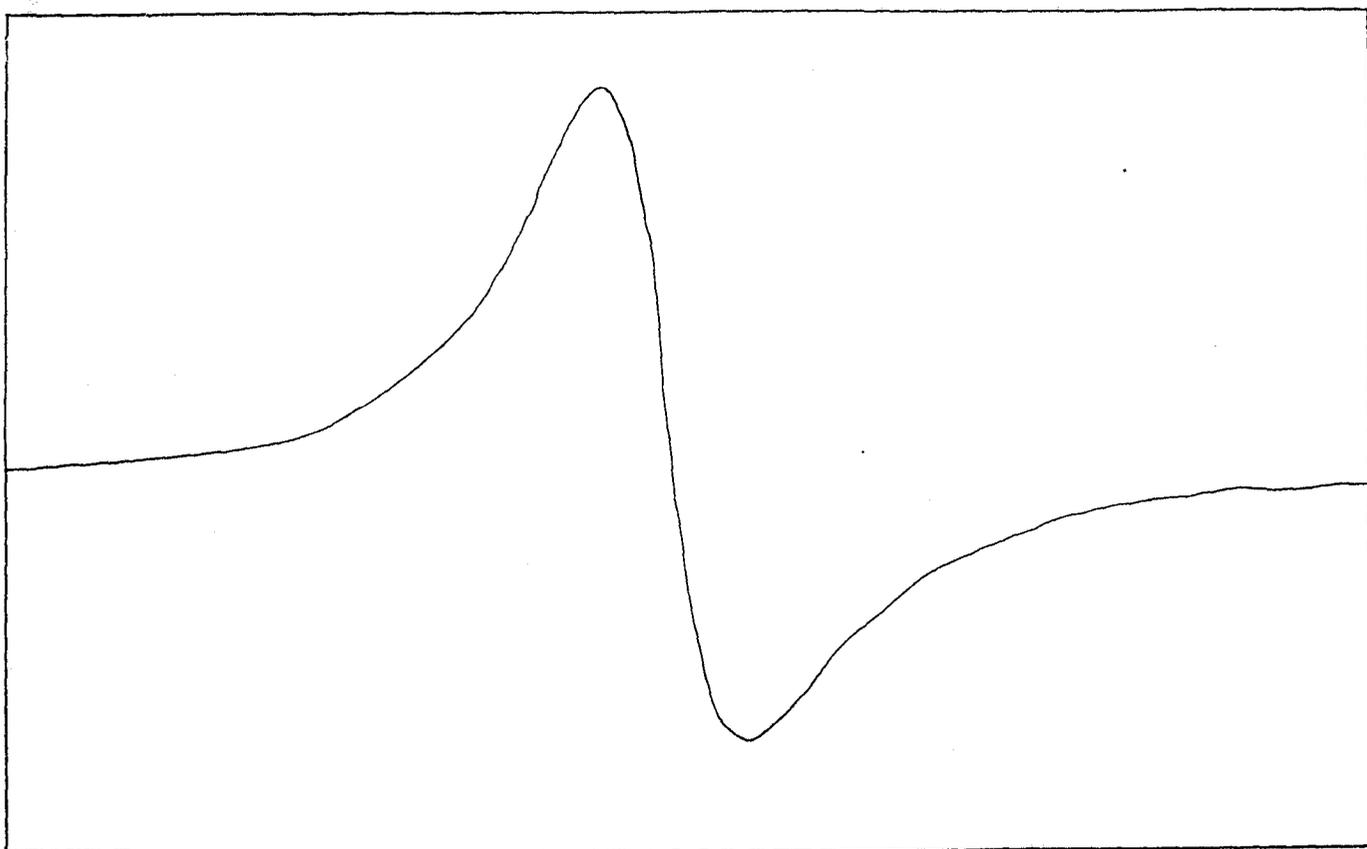


FIGURE III 7 : SPECTRE RPE de  $V_2S_3$  (1) oxydé, à 20°C

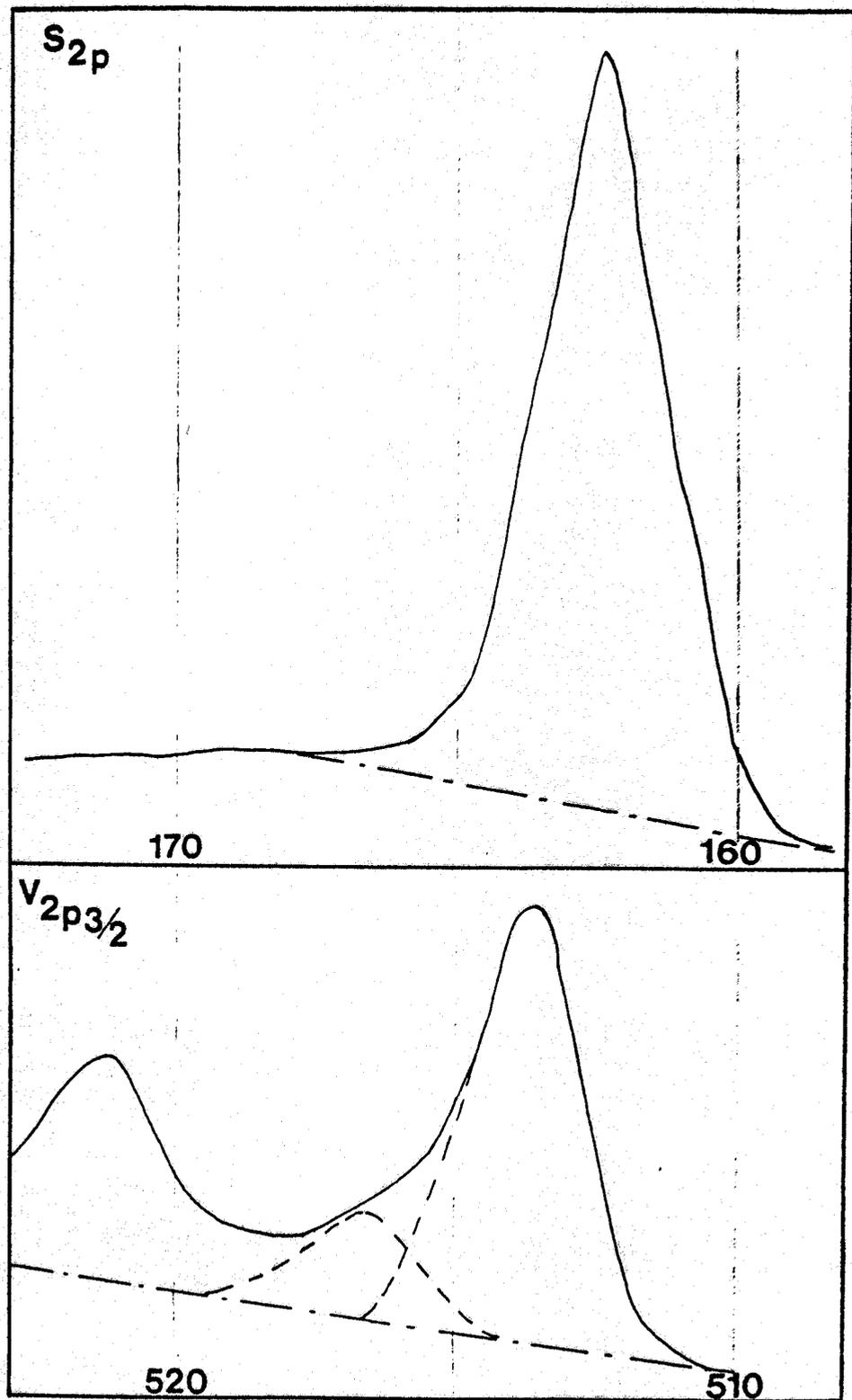


FIGURE III 8 : SPECTRE SPX DU THIOVANADATE D'AMMONIUM

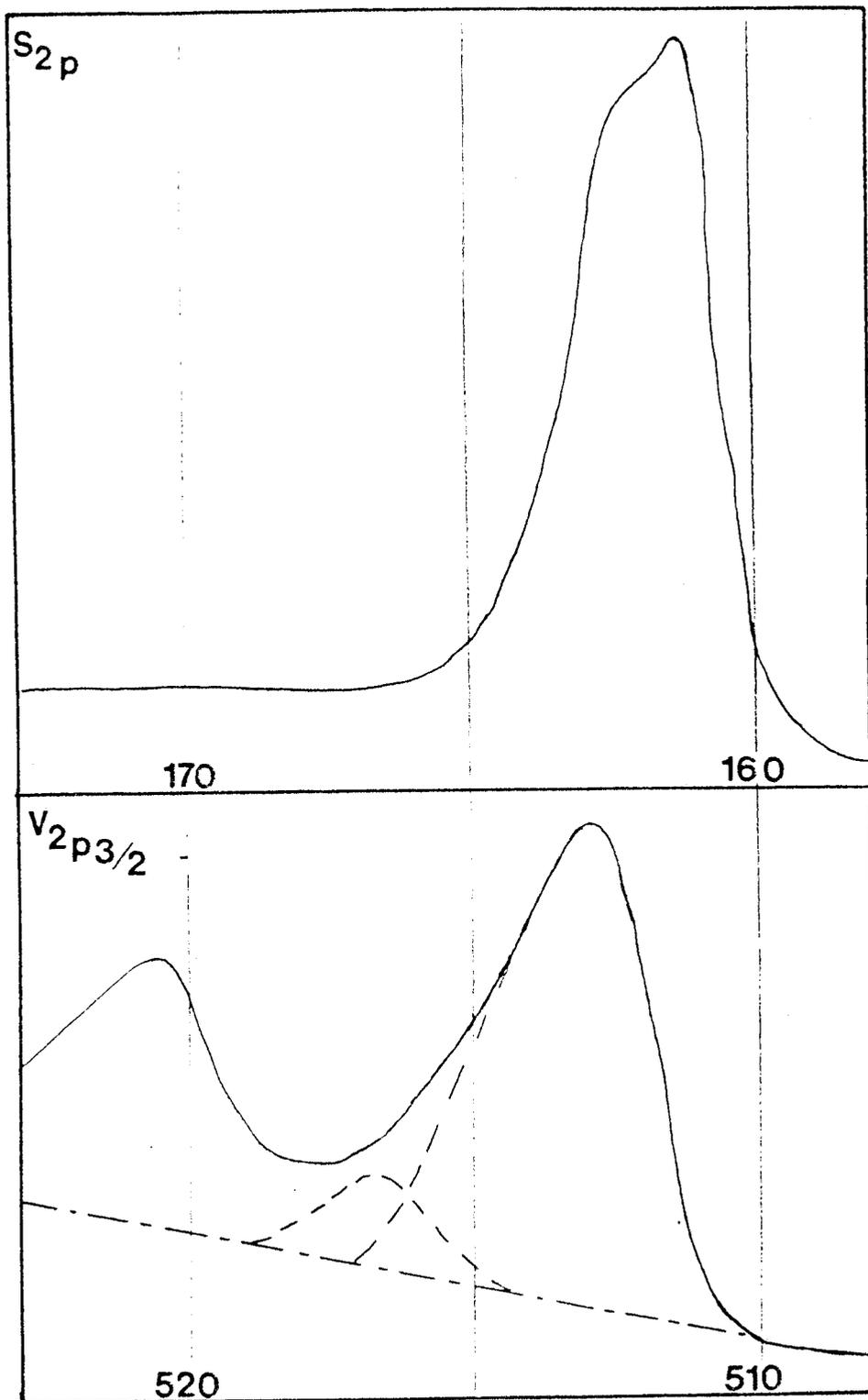


FIGURE III 9 : SPECTRE SPX DE  $V_2S_3$  (1)

vis de l'air.

L'étude du composé en fonction du temps d'exposition à l'air a permis de tracer les courbes d'intensités relative de la phase oxyde pour le vanadium et le soufre (figure III.10). L'évolution de la phase oxyde du vanadium est plus rapide que celle du soufre. Les résultats obtenus avec l'oxygène sec sont identiques.

Nous avons effectué une séquence de décapages ioniques (Leybold Heraeus) sur un échantillon faiblement oxydé, noté  $V_2S_3(2)$ , (figure III.11). On constate que :

- lors du décapage il n'y a pas réduction au stade élément ( $V_{2p3/2}$  de  $V^0$  est situé vers 512 ev),

- le vanadium oxyde ( $\approx 517$ ev) disparaît rapidement avec un décapage doux,

- la nature de l'oxygène est différente en surface et en profondeur, les énergies de liaison du niveau 1s sont respectivement 531,8 et  $530,6 \pm 0,2$ ev,

- le sulfate en faible quantité n'existe qu'en surface.

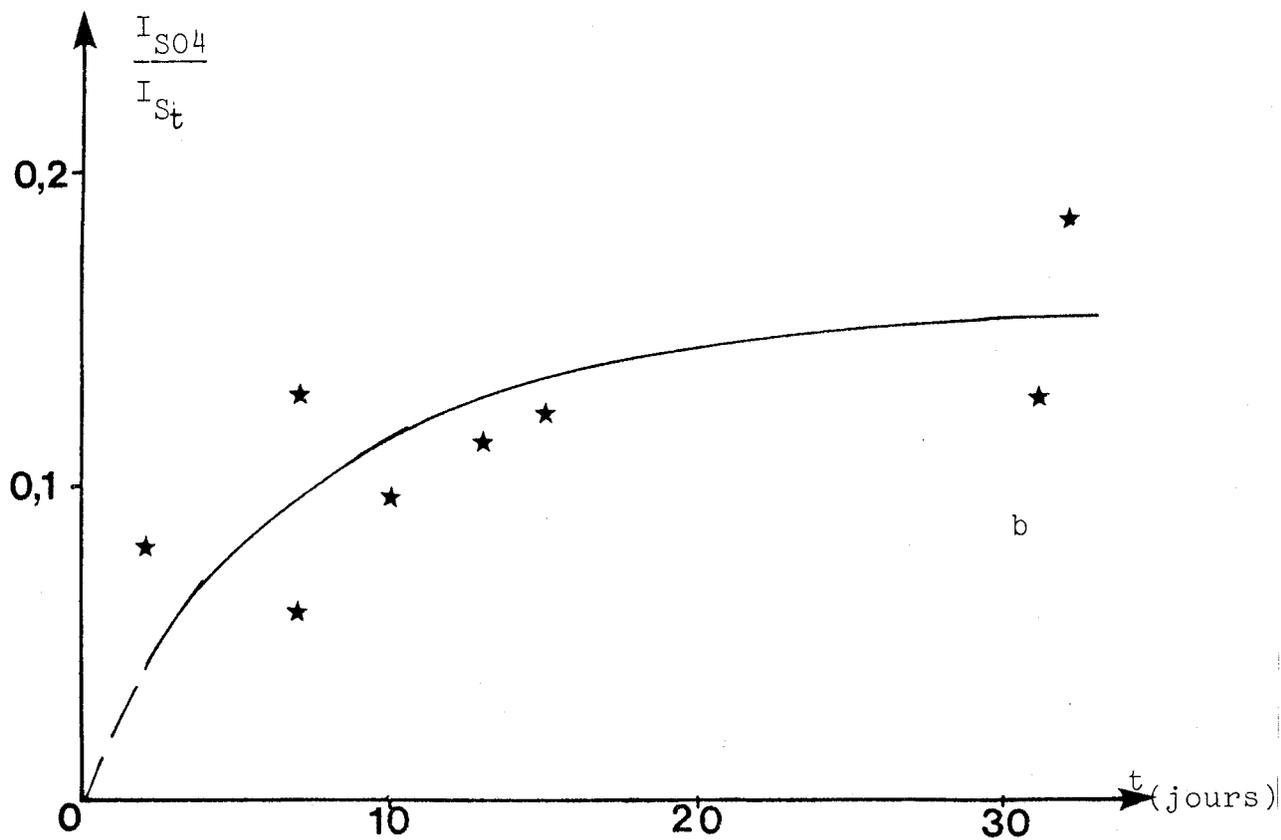
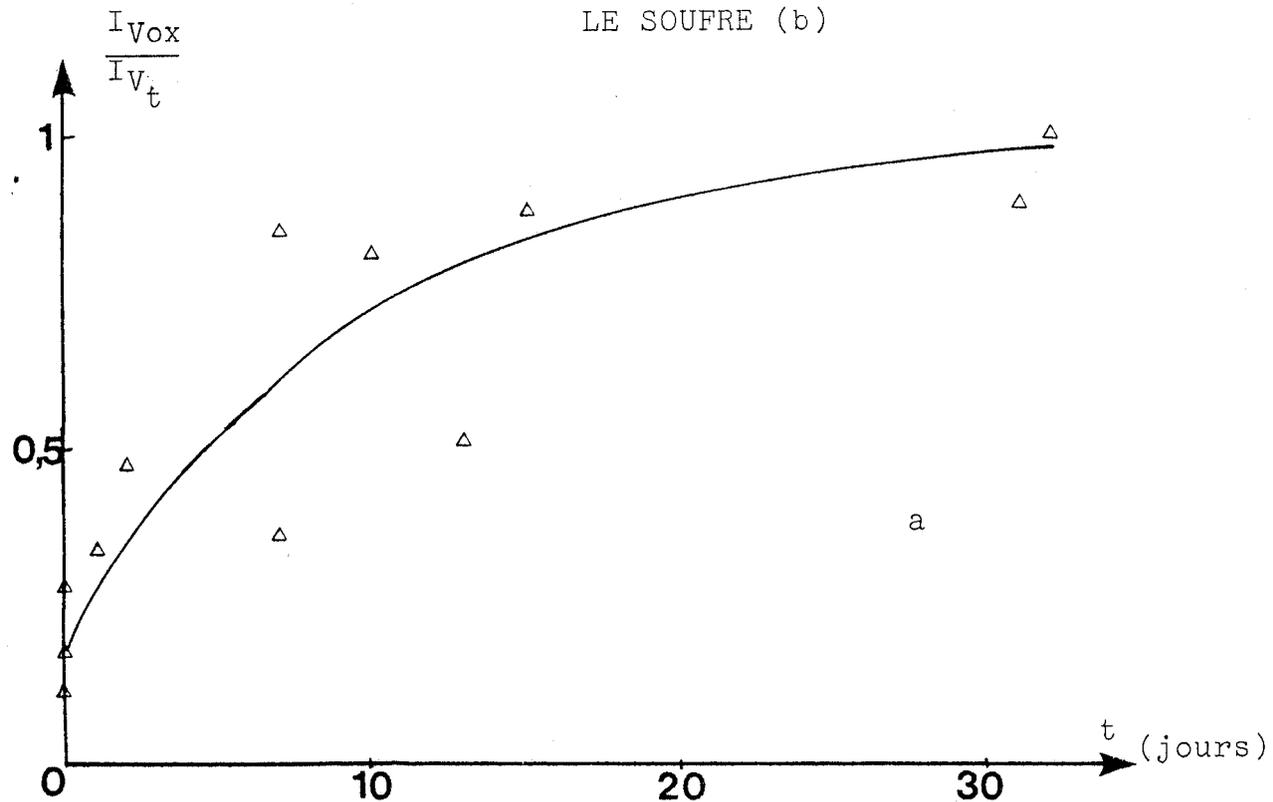
La même séquence d'opérations a été faite pour un deuxième dépôt de cet échantillon exposé 7 jours de plus à l'air (figure III.12). On note dans ce cas :

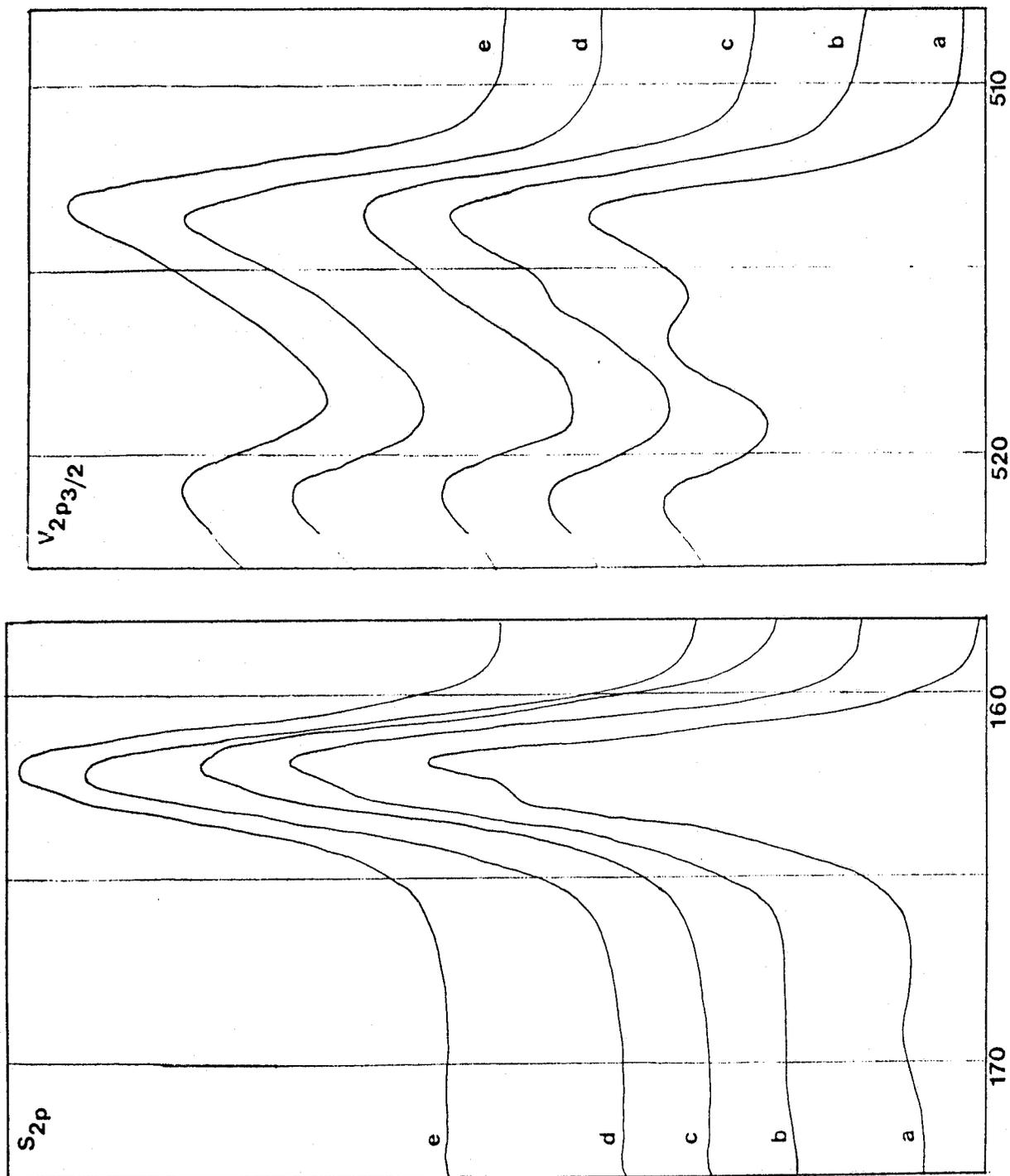
- une pénétration beaucoup plus importante de la phase oxyde du vanadium puisqu'elle ne disparaît qu'après le 4ème décapage,

- la présence des deux espèces d'oxygène, une en surface et l'autre à l'intérieur du composé,

- un sulfate présent uniquement en surface, il dispa-

FIGURE III 10 = EVOLUTION RELATIVE DES ESPECES OXYDEES POUR LE VANADIUM (a) ET LE SOUFRE (b)





égende :

)  $V_2S_3(2)$

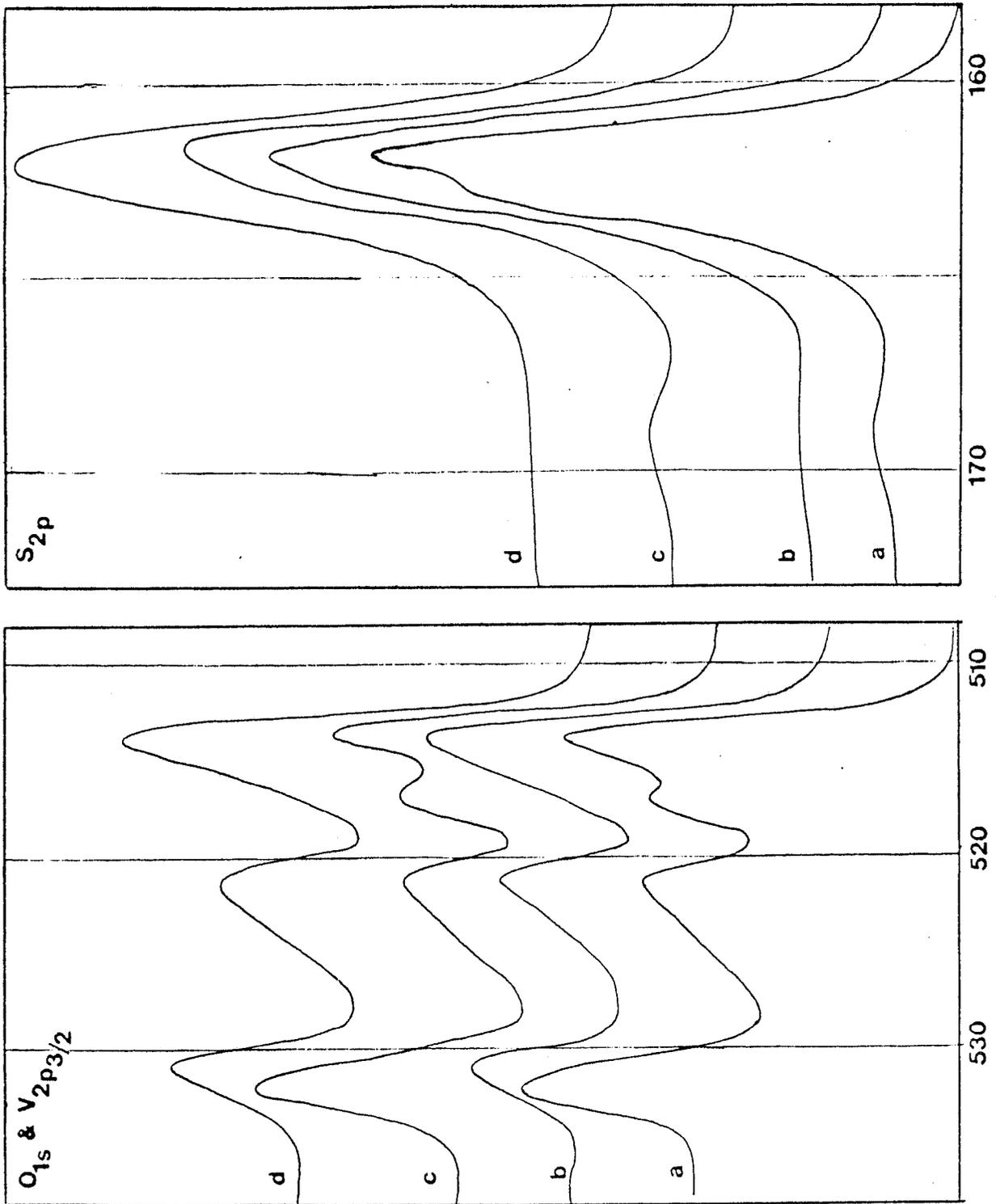
)  $He^{2+}$ , 1000 eV, 1mA  
15mn, 10 x 10

)  $Ar^+$ , 1000eV, 1mA  
15 mn, 10 x 10

)  $Ar^+$ , 1000eV, 1mA  
3H, 8 x 10

)  $Ar^+$ , 3000eV, 10mA  
15 mn, 8 x 10

FIGURE III 11 : SPECTRES SPX DE  $V_2S_3(2)$  APRES DECAPAGES



- légende  
a) V<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (2)  
b) (a) après un  
décapage  
c) V<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (2) 7 jours  
à l'air  
d) (c) après 4  
décapages

FIGURE III.12 : SPECTRES SPX de V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(2) après décapages et oxydation

raît totalement après un décapage.

L'ensemble de ces remarques confirme l'évolution différente du vanadium et du soufre.

Il est possible de calculer les rapports atomiques  $n_S/n_V$  et  $n_O/n_S$  à partir des intensités SPX (cf annexe I). Le tableau III.3 donne ces valeurs pour les différents échantillons analysés. La stoechiométrie de  $V_2S_3$  ( $n_S/n_V = 1,5$ ) n'apparaît jamais. Pour l'échantillon  $V_2S_3(1)$ , la valeur, 3, élevée de ce rapport peut s'expliquer par la présence probable d'une quantité assez importante d' $H_2S$  adsorbé à la surface du catalyseur, l'analyse étant faite juste après la sulfuration le catalyseur ne peut désorber  $H_2S$ . Les valeurs obtenues pour les autres échantillons donnent une valeur moyenne de 1,2 ce qui traduit une carence en soufre. Il est donc possible d'envisager la présence d'oxygène dans le réseau du sulfure de vanadium. Cet oxygène correspondrait au pic  $O_{1s}$  observé après plusieurs décapages et différent de celui de la surface associé au vanadium oxydé. Le problème reste posé quant à la nature chimique de cet oxygène.

Tableau III.3 : RAPPORTS ATOMIQUES POUR LES ECHANTILLONS DE  $V_2S_3$

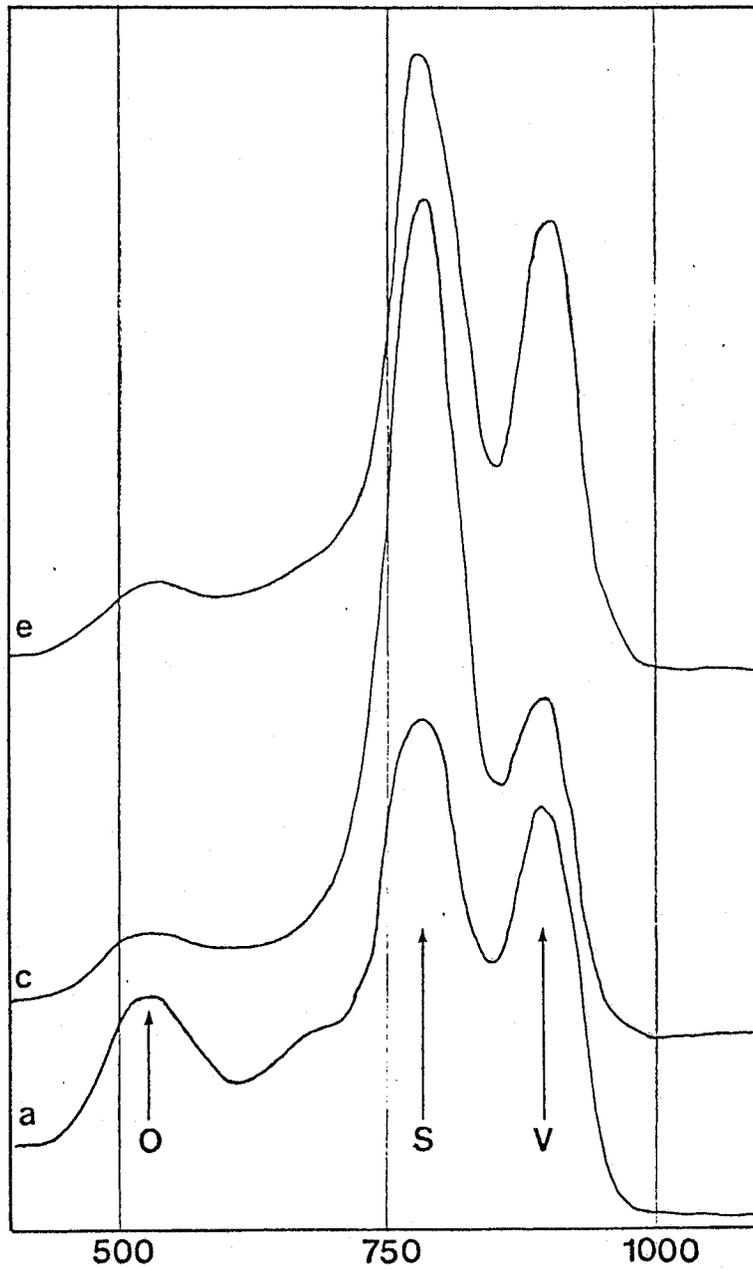
Echantillons	$n_S/n_V$	$n_O/n_S$	$\frac{n_O+n_S}{n_V}$	Formule globale moyenne
$V_2S_3$ (1)	3	0,4	4,18	$VS_3 O_{1,18}$
$V_2S_3$ (1) 1e dépôt	1,15	0,94	2,22	$VS_{1,15} O_{1,07}$
1e décapage:	1,22	0,5	1,81	$VS_{1,22} O_{0,61}$
2e décapage:	1,15	0,45	1,67	$VS_{1,15} O_{0,52}$
3e décapage:	1,19	0,3	1,53	$VS_{1,18} O_{0,35}$
4e décapage:	2,3	0,57	-	décapage préférentiel
$V_2S_3$ (2) 2e dépôt	1,48	1,25	3,28	$VS_{1,46} O_{1,82}$
4e décapage:	1,17	0,67	1,91	$VS_{1,17} O_{0,74}$
$V_2S_3$ (2) 3e dépôt	1,98	1,29	4,54	$VS_{1,98} O_{2,56}$

### 3.3.4. L'ANALYSE ISS

Lors de la séquence de décapages du premier dépôt de  $V_2S_3$  (2) nous avons effectué des mesures d'ISS (figure III.13 et tableau III.4)

Ces analyses montrent une diminution du signal de l'oxygène et simultanément une augmentation des signaux du vanadium et du soufre jusqu'au deuxième décapage. Dès le troisième on observe une diminution du rapport  $I_S/I_V$  et une augmentation de  $I_O/I_S$ , ces variations sont accentuées lors du dernier décapage.

Figure III.13 : SPECTRE ISS DE  $V_2S_3$  (2) APRES DECAPAGES



- a) avant traitement
- c) 2ème décapage
- e) 4ème décapage

TABEAU III.4 : RESULTATS DES ANALYSES ISS

	$V_2S_3$ (2)	1E DECAPAGE	2E DECAPAGE	3E DECAPAGE (B)	4E DECAPAGE
$I_S/I_V$	1,178	1,755	3,13 ↓ 2,2	2,93 ↓ 2,12	2,05 ↓ 1,16
$I_O/I_S$	0,43 (A) ↓ 0,35	0,17	0,088 ↓ 0,079	0,044 ↓ 0,067	0,082 ↓ 0,117

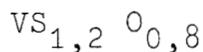
(A) EVOLUTION DUE AU DECAPAGE PAR LES IONS  $He^+$  DURANT LA MESURE ISS

Ces résultats confirment la présence de l'oxygène à coeur du composé avec une concentration plus importante en surface et le décapage préférentiel du soufre.

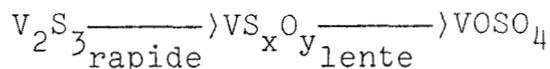
### 3.3.5. CONCLUSIONS

L'analyse SPX a montré que la décomposition de  $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$  sous  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  conduisait à un sulfure de vanadium  $\text{V}_x\text{S}_y$  dont l'énergie de liaison du niveau  $2p_{3/2}$  est proche de 513ev. Les résultats RPE ont permis de vérifier l'obtention d'un sulfure avec un vanadium  $\text{V}^{3+}$  ce qui correspondrait à la stoechiométrie  $\text{V}_2\text{S}_3$  confirmée par dosage chimique et dont la structure est mise en évidence par cliché de rayons X. Ce composé est particulièrement réactif vis à vis de l'oxygène.

La présence d'oxygène au coeur du composé, sa nature différente en "surface" et à l'intérieur, et le rapport stoechiométrique  $n_S/n_V < 1,5$  suggèrent l'existence d'un oxysulfure. Nous avons vu (3.2.3.) que les sulfures pouvaient fixer l'oxygène sans destruction du réseau. Si l'on admet que ces inclusions sont suffisantes pour faire passer le vanadium de l'état de valence +3 à l'état +4 et compte-tenu des valeurs moyennes  $n_S/n_V = 1,2$  et  $n_O/n_S = 0,67$  on aurait le composé de formule :



La différence d'énergie de liaison de l'oxygène avant et après décapage (532 contre 530,8ev), la faible quantité de sulfate détecté malgré les quantités importantes de vanadium oxydé montrent que l'oxydation ne suit pas la réaction directe  $\text{V}_2\text{S}_3 \longrightarrow \text{VOSO}_4$ . Il semble que le schéma d'oxydation serait à température ambiante :



Ce schéma est assez proche de ceux proposés par Tudo (84)

ou Taniguchi (98-99) du moins dans leurs premières étapes, nous ne pouvons conclure dans notre cas à la formation de l'hémipentoxide de vanadium comme terme final de l'oxydation.

### 3.4. LES SULFURES DE VANADIUM SUPPORTES

#### 3.4.1. PREPARATION

L'alumine broyée et calcinée à 500°C est imprégnée par le thiovanadate d'ammonium. Cette série que nous désignerons par I est conservée à l'air.

Les échantillons sont ensuite sulfurés sous flux gazeux  $H_2/H_2S$  (85-15%) pendant 4H à 400°C (12° C/mn). Le solide **est** refroidi sous mélange sulfurant est stocké sous atmosphère inerte ( $N_2$  ou Ar). Nous désignerons cette série par S.

Afin de connaître l'influence de l'oxygène sur les sulfures supportés nous avons exposés les échantillons à l'air et à l'oxygène sec. Les résultats obtenus sont identiques. Nous désignerons cette série d'analyses par O.

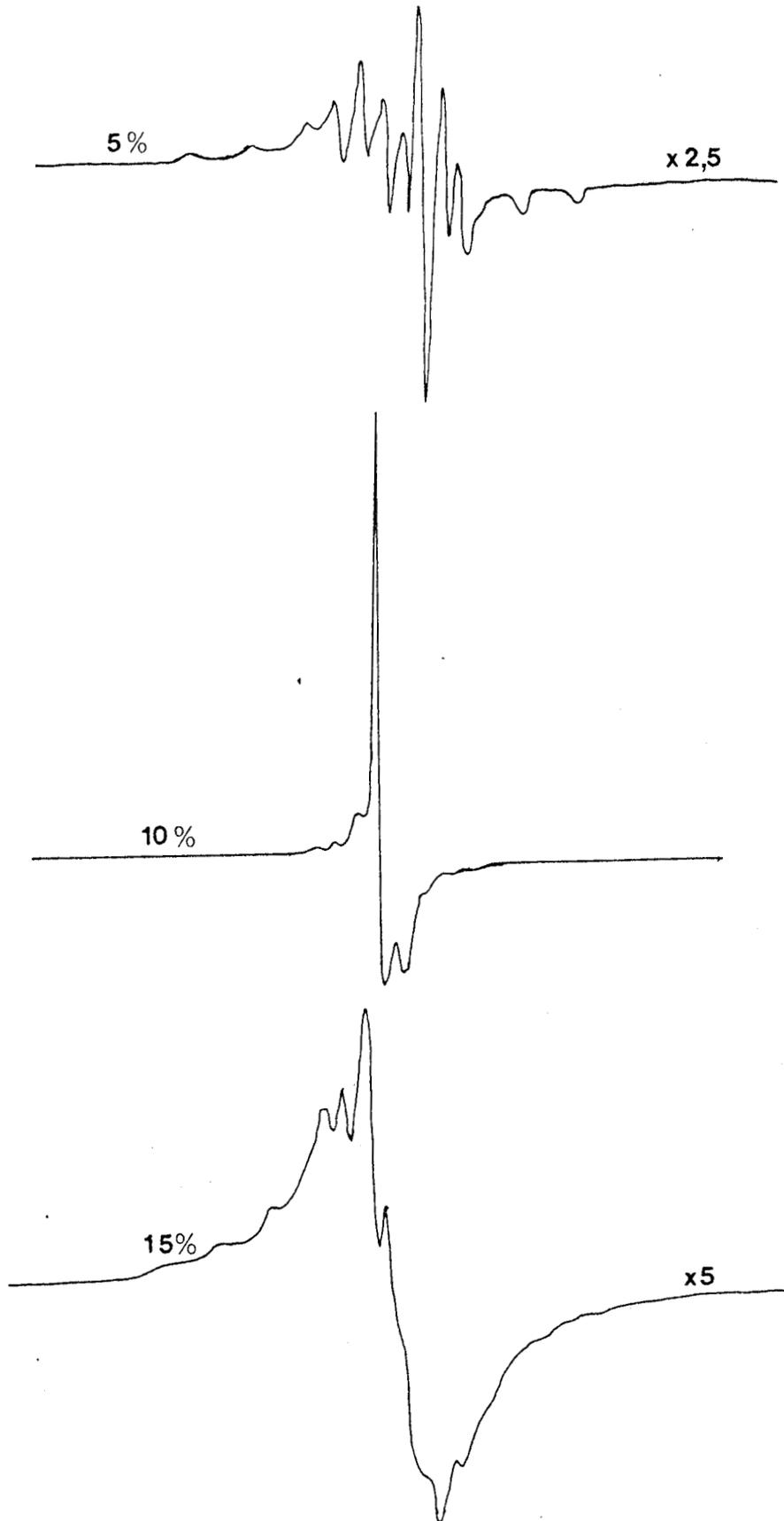
Des échantillons de différentes teneurs ont été préparés : 2; 5; 10 et 15% poids de vanadium. Le dosage chimique des échantillons sulfurés a donné un rapport moyen  $S/V$  proche de 1,5; on peut donc penser à priori que nous sommes en présence de  $V_2S_3/Al_2O_3$ .

#### 3.4.2. LA SERIE I

##### a) l'Analyse RPE

Il est intéressant de constater (figure III.14) que seul l'échantillon à faible teneur 5% montre un spectre où le vanadium présente une structure hyperfine dont les raies bien résolues sont caractéristiques d'ions isolés. Au contraire l'échantillon à 15% présente une seule raie, et celui à 10% un signal relativement large et dissymétrique surmonté d'une structure hyperfine mal ré-

Figure III 14 : SPECTRES RPE de  $V_2S_3/Al_2O_3$   
série I, à 20°C



solue.

Les valeurs caractéristiques des signaux à savoir  $g_{//}$  et  $g_{\perp}$  et  $A_{//}$  et  $A_{\perp}$  permettent d'attribuer le signal de l'échantillon 5% à des ions  $VO^{2+}$  ( $g_{//} = 1,932$  ;  $g_{\perp} = 1,973$  ;  $A_{//} = 200G$  ;  $A_{\perp} = 70G$ ), on rencontre généralement ces ions dans les oxydes de vanadium supportés (101). Les valeurs obtenues dans le cas du solide le plus chargé ( $g = 1,973$ ,  $\Delta H = 325G$ ) pourraient correspondre aux ions  $V^{4+}$  présents dans l'hémipentoxyde  $V_2O_5$  (100, 102-105)

#### b) L'analyse SPX

Nous avons tracé la courbe de répartition du vanadium en surface (figure III.15). La courbe obtenue est particulière puisqu'elle présente 3 zones.

. La première jusqu'à 5% environ, est une droite dont la pente est proche de la droite théorique (75), elle est attribuée à une répartition du vanadium en monocouche.

. La seconde partie correspond aux teneurs voisines de 10% il se forme un palier que l'on attribue à la formation de cristallites de vanadium.

. La troisième partie, c'est-à-dire le point à 15%, est proche de la droite théorique. Cependant compte-tenu des deux valeurs expérimentales à 10% et du spectre RPE de l'échantillon à 15%, il semblerait que ce point correspond à la formation de couches importantes de vanadium oxyde qui masqueraient quasi-totalement l'aluminium ce qui explique le rapport  $I_V/I_{Al}$  élevé.

### 3.4.3. LA SERIE S

#### a) L'analyse RPE

La sulfuration produit un effet différent sur les trois échantillons (figure III.16). Alors qu'elle ne modifie pas fon-

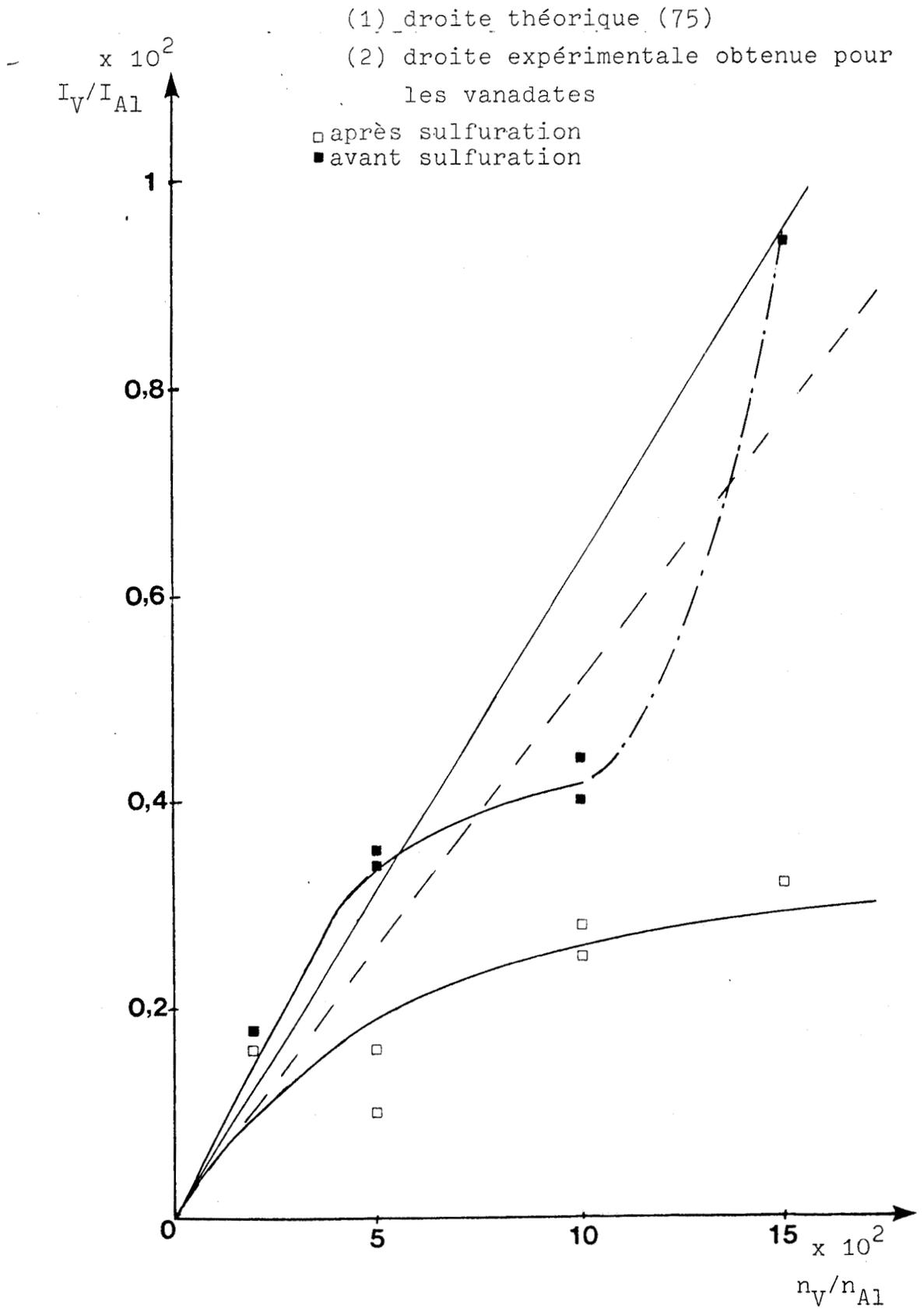
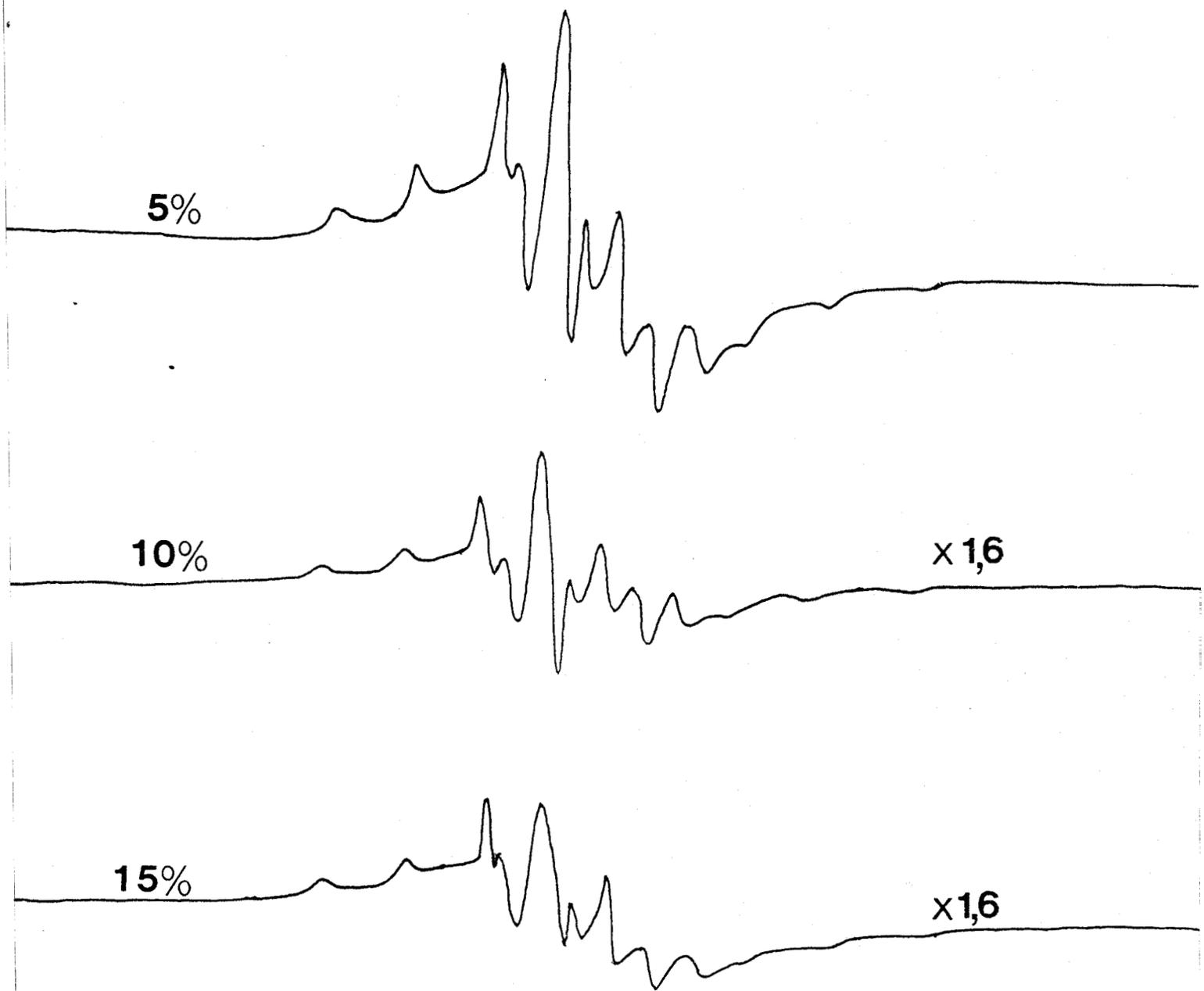


Figure III.15 : REPARTITION DU VANADIUM EN SURFACE



200G

Figure.III 16 : SPECTRES RPE de  $V_2S_3/Al_2O_3$ , série S, à 20°C

damentalement les paramètres caractéristiques ( $g_{//}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{//}$ ,  $A_{\perp}$ ) du signal observé au stade I (échantillon à 5%), son intensité est pratiquement doublée. Il semble donc que de nouvelles espèces  $V^{4+}$  ( $VO^{2+}$ ) aient été formées. Compte-tenu des valeurs quasi-identiques des facteurs  $g$  et  $A$  il est probable que ces ions soient dans le même environnement que lors de l'imprégnation.

Au contraire pour les deux échantillons à forte teneur (10 et 15%) le signal observé après imprégnation disparaît totalement. Il résulte uniquement un signal de très faible intensité il y a donc en formation d'ions de degré inférieur à +4. L'espèce  $V^{3+}$  est probablement majoritaire.

#### b) L'analyse SPX

La courbe de répartition du vanadium après sulfuration est également représentée figure III.15. On remarque que la droite obtenue est très en dessous de la courbe expérimentale du stade I. Nos conditions de sulfuration diminue donc la répartition de surface, il faut rappeler qu'il s'agit de conditions standard. L'optimisation de la sulfuration fera l'objet de travaux ultérieurs.

Dans le cas du point à 15% la sulfuration "réarrangerait" le vanadium provoquant la formation de cristallites et redécouvrant ainsi l'aluminium.

Le vanadium est essentiellement présent sous la forme sulfure puisque le pic principal est situé à  $513,1 \pm 0,4\text{ev}$ , dans tous les cas il existe un autre pic dont l'énergie de liaison plus élevée,  $516,2 \pm 0,5\text{ev}$ , permet de l'attribuer à une espèce partiellement oxydée (figure III.17).

Le soufre présente un spectre plus complexe puisqu'il y a trois espèces sauf pour 10% (figure III.17). L'espèce à  $169,4 \pm 0,2\text{ev}$  est un sulfate et celle à  $161,9 \pm 0,2\text{ev}$  est un sulfure (65). La troisième espèce d'énergie de liaison intermédiaire doit

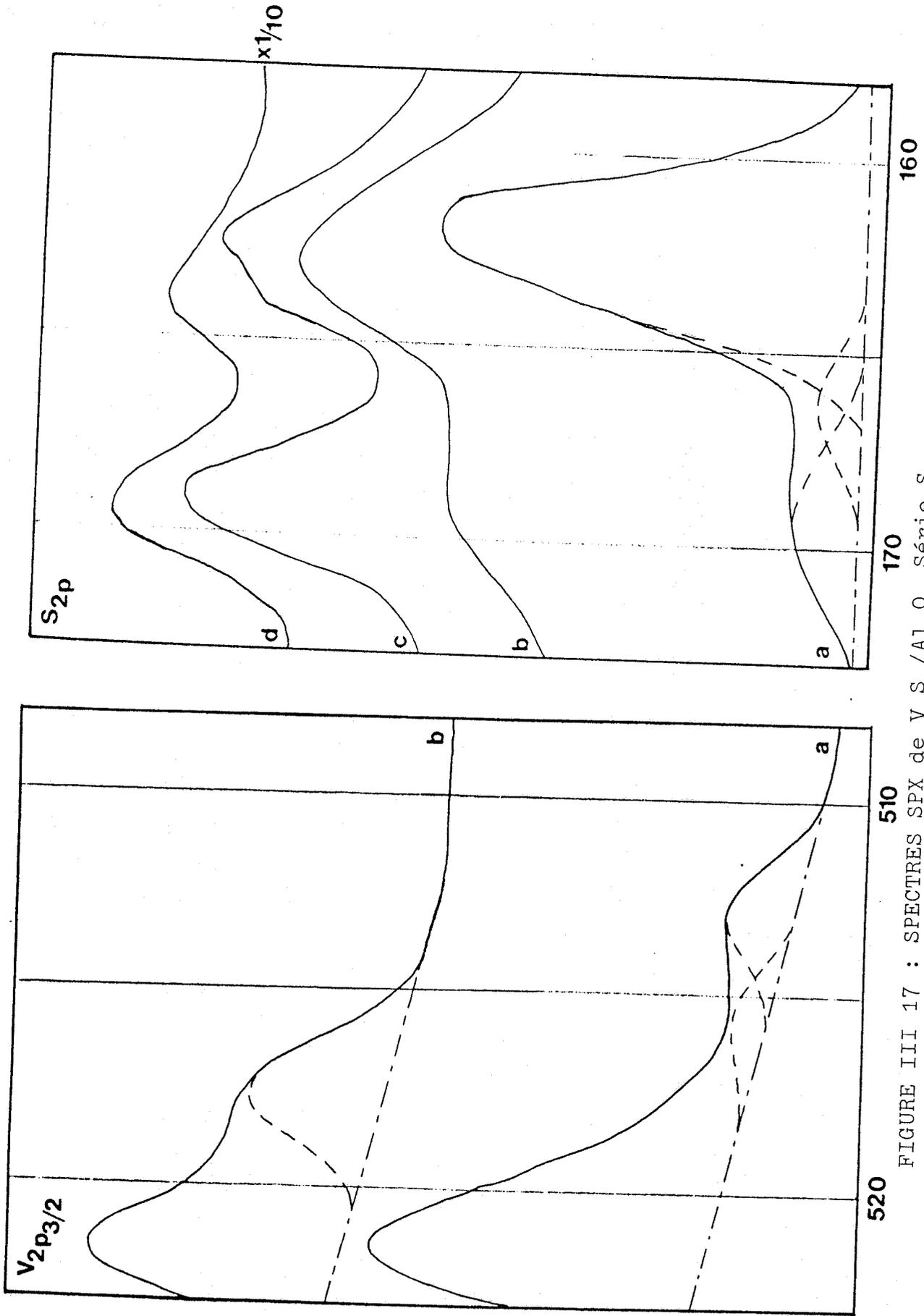


FIGURE III 17 : SPECTRES SPX de  $V_2S_3/Al_2O_3$  Série S

correspondre à un état d'oxydation formel, compris entre -2 et +6.

#### 3.4.4. LA\_SERIE\_O

##### a) L'analyse\_RPE

L'exposition à l'air de l'échantillon 5% S ne modifie pas le signal (figure III.18). Pour les échantillons 10 et 15% il y a apparition d'un signal similaire à la série I avec le même facteur  $g = 1,973$  et une largeur de raie  $\Delta H = 375G$ .

##### b) L'analyse\_SPX

Nous avons suivi par SPX l'oxydation de  $V_2S_3$  5%. Le vanadium de type sulfure disparaît en 20 heures, et on ne détecte plus qu'un seul type de vanadium à 517 ev. Le soufre présente un spectre complexe (figure III.19). Le pic sulfate prend de l'importance et on voit apparaître des espèces intermédiaires entre 166 et 163ev qu'il est difficile d'attribuer exactement. La courbe de variation d'intensité relative du sulfate en fonction du temps d'exposition (figure III.20) fait apparaître la formation très rapide de l'espèce " $SO_4$ ".

##### c) L'analyse\_ISS\_et\_décapage\_ionique

Sur un échantillon "oxydé" contenant 10% en poids de vanadium nous avons réalisé une série de mesures ISS et SPX après décapages ioniques.

Les tableaux III.5 a et b mettent en évidence la disparition du vanadium au fur et à mesure des décapages. Le vanadium n'aurait donc pas pénétré à l'intérieur du catalyseur. Au contraire le soufre est réparti uniformément. Le tableau b met en évidence une sulfuration plus importante en surface puisqu'il y a inversion des pics de soufre.

La nature des espèces de vanadium et de soufre n'est pas modifiée (figure III.21).

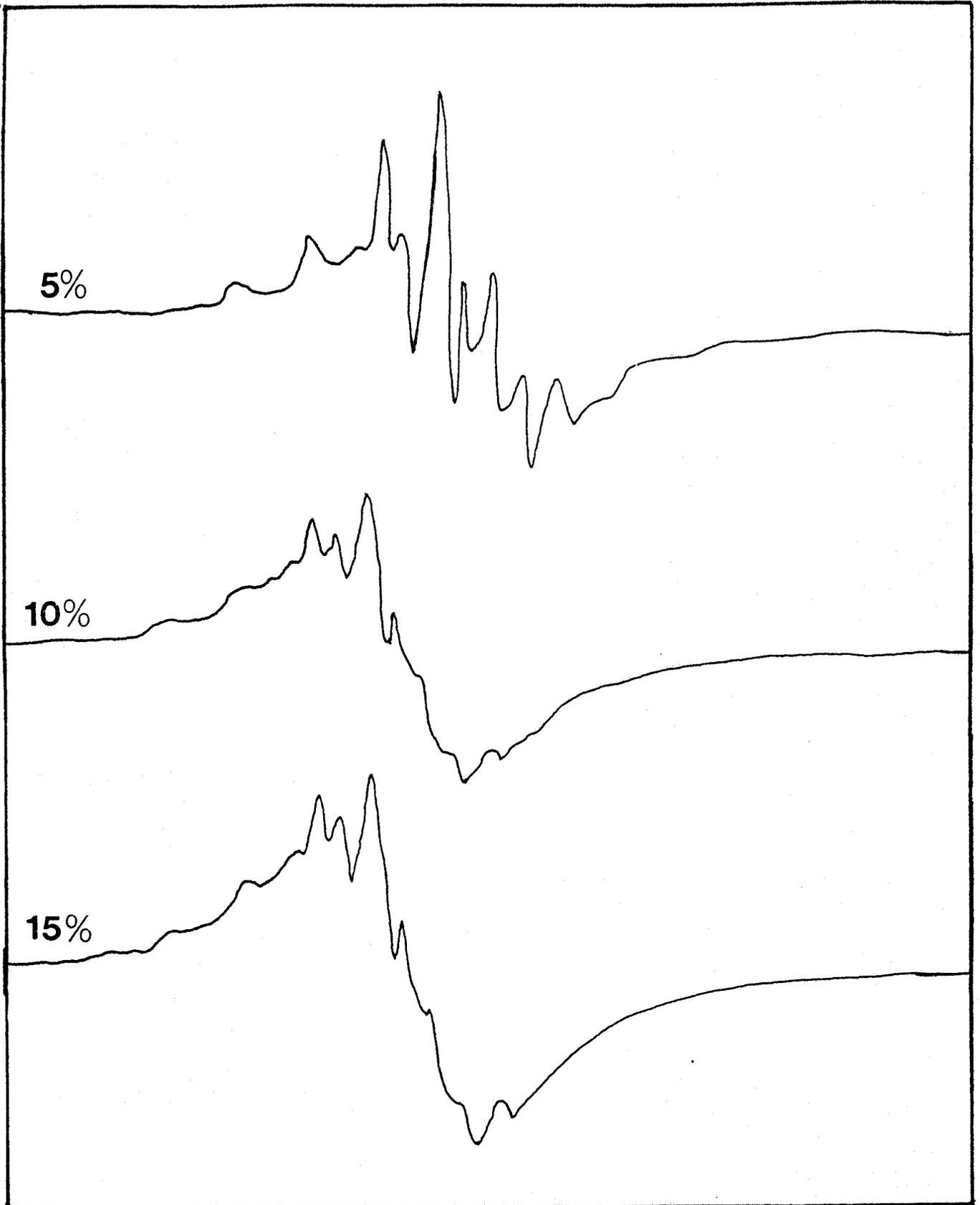


FIGURE III 18 : SPECTRES RPE de  $V_2S_3/Al_2O_3$ , Série 0, à 20°C

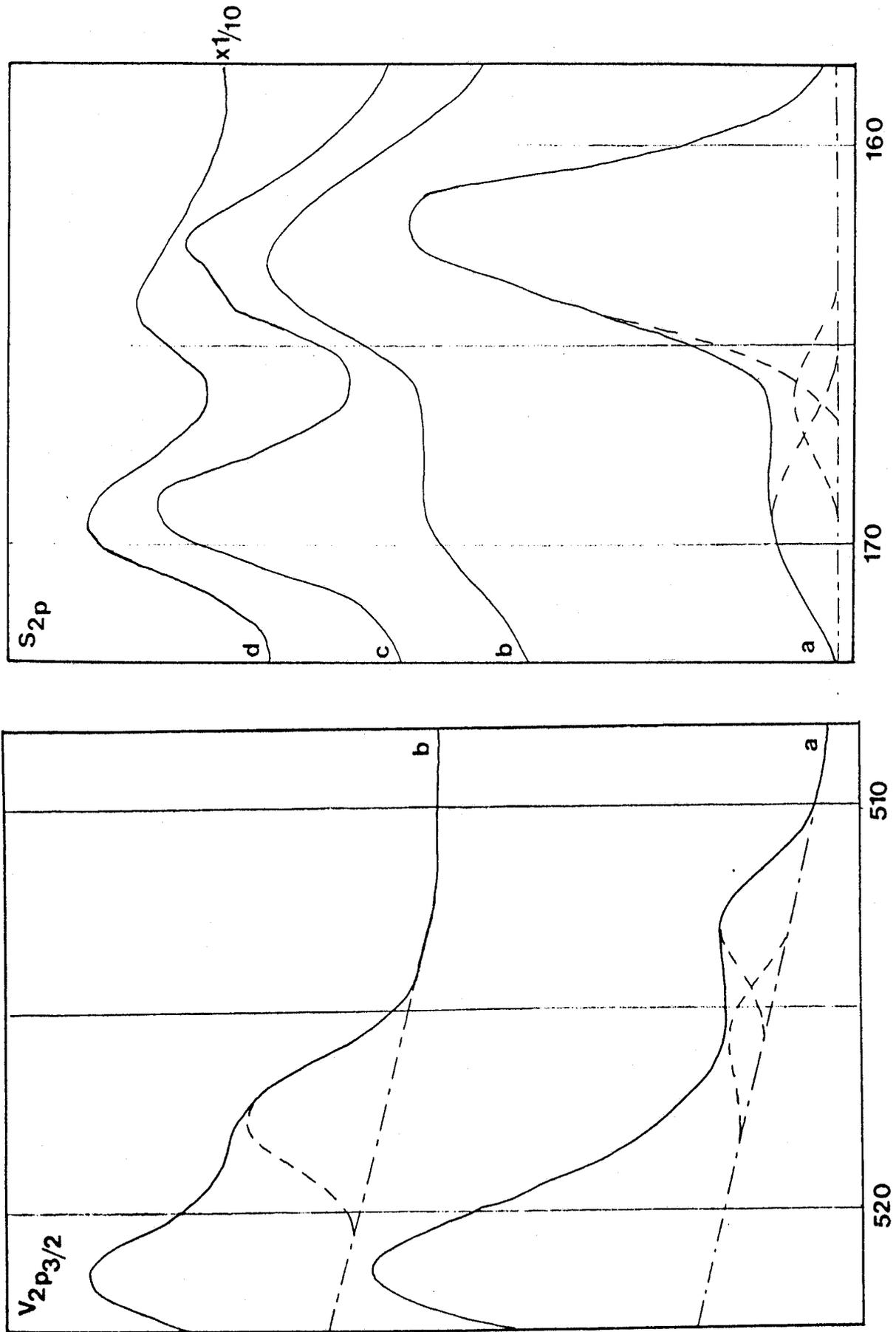


FIGURE III 19 = SPECTRES SPX DE  $V_{2S_3}$  (5%) $Al_2O_3$  oxydé  
(a)  $V_{2S_3}$  5% ; (b) après 20H à l'air ; (c) après 46 H ; (d) après 26 jours à l'air

TABLEAU III.5 : ANALYSE DE  $V_2S_3/Al_2O_3$  10% APRES DECAPAGE

A) RESULTATS ISS

	S/V	V/AP	S/AP	O/AP
AVANT DECAPAGE	1,52 ↘ 1,88	0,45 ↘ 0,36	0,68	1,03
1E DECAPAGE	2,6	0,26	0,68	0,93
2E DECAPAGE	8	0,083	0,67	0,78

B) RESULTATS SPX

	$ISO_4/ISx$	$IV/IAP$	$IV/Is$
AVANT DECAPAGE	2,5	0,52	0,59
1E DECAPAGE	0,75	0,58	0,5
2E DECAPAGE	0,49	0,23	0,14

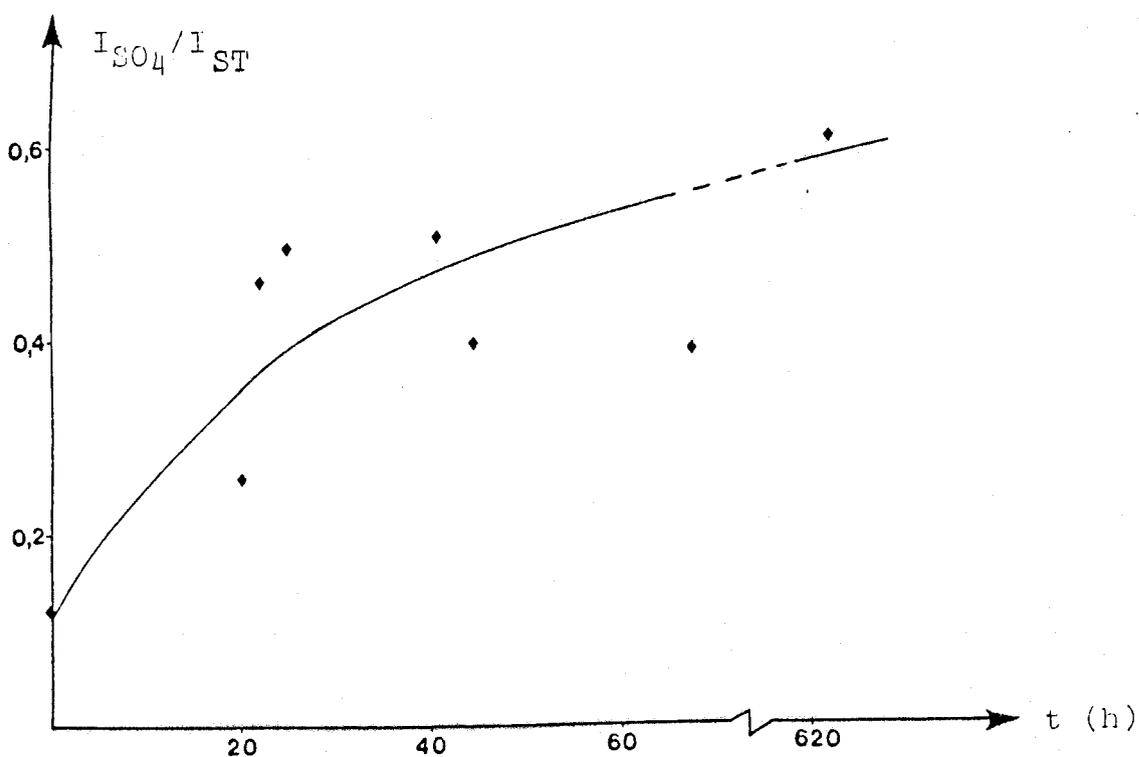
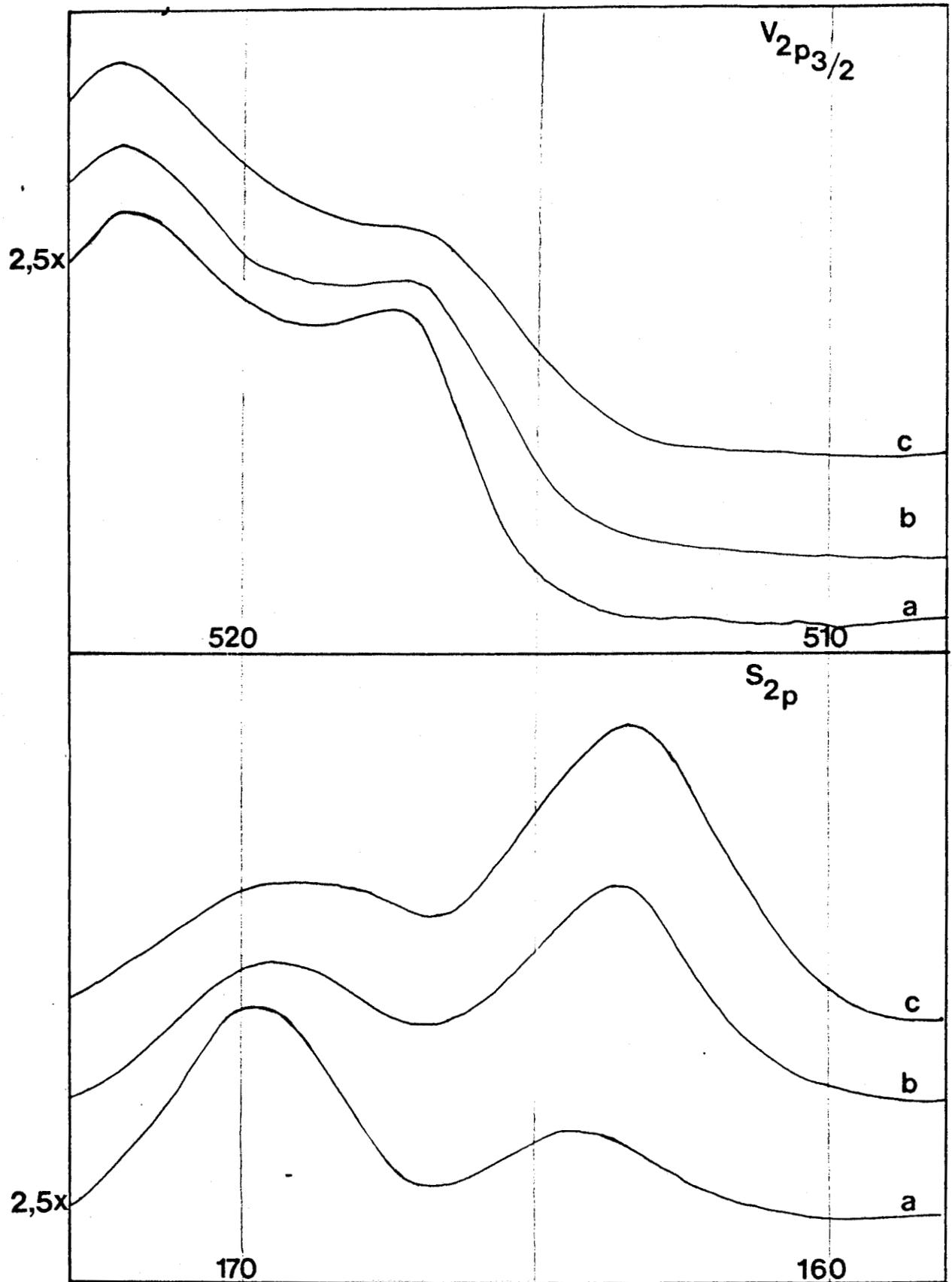


Figure III.20 : EVOLUTION RELATIVE DU SULFATE POUR UN ECHANTILLON  $V_2S_3/Al_2O_3$  (5%) EXPOSE

Figure III.21 : SPECTRES SPX DE  $V_2S_3/Al_2O_3$  (10%)  
OXYDE ET APRES DECAPAGES



- a) avant traitement
- b)  $He^+$ , 1000ev, 1 mA, 10 x 10, 15 mn
- c)  $Ar^+$ , 1000ev, 3 mA, 3 x 8, 2 H

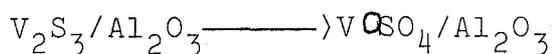
### 3.4.5. DISCUSSION

La nature des espèces observées sur les échantillons de la série I ne peut être considérée comme caractéristique du thiovanadate sur alumine. Cependant les analyses RPE et SPX nous ont apportés des renseignements intéressants sur la dispersion du thioSEL à la surface du support. Aux faibles teneurs les espèces se répartissent de façon homogène en surface, au fur et à mesure de l'élévation des teneurs il se forme des cristallites et des multicouches. A très forte teneur (15%) il y a accumulation et probablement polymérisation de l'espèce ce qui constitue un précurseur pour la formation d'importants cristallites de  $V_2O_5$  lors de l'oxydation, cristallites que nous avons observés par les deux techniques. Leur formation s'accorde assez bien avec l'analyse ISS qui souligne la présence du vanadium essentiellement en surface. Ceci correspond assez bien aux résultats de la littérature.

En effet, Yoshida et coll. (104) ont conclu d'après leur étude RPE que l'oxyde de vanadium est d'abord stabilisé à la surface de la silice sous la forme d'espèces  $VO_4$  isolées coordonnées tétraédriquement, suivi par la formation du réseau  $(VO_5)_n$  comprenant des ions vanadium avec une coordination pyramidale à base carré distordue et enfin par la formation de cristallites de  $V_2O_5$  accumulés au sommet de ces réseaux. Par ailleurs Khalif et coll. (105) ont montré l'existence de plusieurs ions  $V_{3V}^{3+}$ ,  $V_{Td}^{4+}$ , ce dernier adsorbe  $O_2$  sans énergie d'activation, et  $V_{3V}^{4+}$  qui nécessite une importante énergie d'activation pour l'oxydation  $V_{Oh}^{5+}$ .

Nous avons mis également en évidence la formation d'ions vanadium de degré inférieur à +4. Compte-tenu du dosage chimique on peut penser qu'il s'agit de  $V^{3+}$  associé à  $V_2S_3$ .

L'oxydation des sulfures montre la formation rapide de sulfate associé à des espèces  $V^{4+}$ , il semble donc que l'oxydation suit dans le cas des sulfures supportés la réaction :



La différence par rapport aux sulfures de vanadium massiques qui pouvaient "piéger" des quantités relativement importantes d'oxygène sans modifier le réseau provient, sans doute, de l'absence de réseau ou d'une structure totalement différente pour ce qui concerne les sulfures supportés.

Chapitre IV : ETUDE DE L'HYDRODEMÉTALLISATION  
DE LA VANADYL OCTAETHYLPORPHYRINE

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'hydrodémétallisation de la vanadyl octaéthylporphyrine. Nous avons effectué cette réaction sous différentes pressions et températures et en présence du catalyseur avec une phase active à base de molybdène et de nickel ou en présence du support vierge.

Nous nous sommes plus spécialement intéressés à la caractérisation du catalyseur après test. L'étude du solide nous a permis de mettre en évidence la nature des espèces présentes sur le catalyseur, leur évolution en fonction de la quantité de vanadium déposé et au contact de l'air, leur répartition.

Nous avons également analysé les effluents afin de suivre les taux de conversion (HDP, HDM, HDN). Cette étude nous a permis de mettre en évidence la présence de composés intermédiaires de réaction et ainsi d'approcher le mécanisme de l'hydrodémétallisation.

Les conditions expérimentales propres à chaque série sont indiquées chapitre II, paragraphe 3.2, dans les tableaux II.6 et 7.

#### 4.1. ANALYSE ELEMENTAIRE

L'analyse élémentaire des catalyseurs réalisée au service central d'analyses du CNRS à Solaize, a permis de calculer les pourcentages atomiques pour chaque échantillon, ainsi que la part de chaque type de vanadium (porphyrinique et non porphyrinique) et la stoechiométrie du sulfure de vanadium (tableau IV.1).

En admettant que la totalité de l'azote présent sur le catalyseur soit associée à de la porphyrine, on peut calculer la quantité de vanadium porphyrinique,  $VP = N/4$ . Les valeurs obtenues sont faibles, VP représente moins de 10% du vanadium total.

La stoechiométrie du sulfure de vanadium,  $S_{EX}/V_{NP} = 1,6$ , est obtenue en déduisant du soufre total le soufre associé au molybdène sous forme  $MoS_2$  et éventuellement au nickel sous forme NiS. On suppose qu'il n'y a pas de soufre adsorbé sur le catalyseur.

TABLEAU IV.1 : COMPOSITION DES CATALYSEURS APRES TEST (% ATOMIQUE)

A) SERIE T

ECHANTILLON	DURÉE TEST (H)	V	N	S	C	AL <sup>(A)</sup>	S <sub>EX</sub> /V <sub>NP</sub> <sup>(B)</sup>	V/AL 10 <sup>-2</sup>
T I	22	0,87	0,28	1,62	20,78	30,74	1,52-1,39	2,84
T II	24	1,02	0,31	1,92	35,76	24,29	1,69-1,61	4,215
T III	26	1,18	0,34	2,2	29,13	26,79	1,69-1,60	4,38
T IV	48	1,42	0,52	3,18	24,4	28,16	2,11-2,18	5,04
T V	63	1,95	0,47	3,71	28,9	25,84	1,84-1,79	7,55

B) SERIE DA

ECHANTILLON	DURÉE TEST (H)	V	N	S	C	AL <sup>(A)</sup>	S <sub>EX</sub> /V <sub>NP</sub> <sup>(B)</sup>	V/AL 10 <sup>-2</sup>
DA I	3	0,1	0,44	0,74	25,87	29,01	-	0,35
DA II	13	0,89	0,31	1,18	29,58	27,01	0,95-1,02	3,31
DA III	16-40	0,41	1,27	0,56	18,77	31,39	0,4	1,32
DA IV	24-30	1,68	0,41	3,54	21,22	29,08	2,01-1,98	5,8
DA V	62	2,59	0,44	3,12	26,31	26,9	1,09-1,05	9,63

(A) LE COMPLEMENT À 100 % EST REPRÉSENTÉ PAR H, MO, NI, O

(B) LE SOUFRE EN EXCÈS CORRESPOND AU SOUFRE TOTAL MOINS CELUI ASSOCIÉ AU MOLYBDÈNE (MO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) ET ÉVENTUELLEMENT AU NICKEL (NIS). LE VANADIUM NON PORPHYRINIQUE (VNP) EST OBTENU EN SUPPOSANT QUE TOUT L'AZOTE PRÉSENT SUR LE CATALYSEUR EST ASSOCIÉ À LA PORPHYRINE ADSORBÉE (VP).

c) SERIE DS

ECHANTILLON	DURÉE TEST (H)	V	N	S	C	AL	S/V <sub>NP</sub>	V/AL 10 <sup>-2</sup>
DS I	10 (1)	0,12	0,51	0,23	30,53	27,5	-	0,44
DS II	17-30	0,17	0,17	0,25	12,27	34,81	1,93	0,5
DS III	24	5,44 · 10 <sup>3</sup>	0,17	0,41	22,95	30,54	-	1,78 · 10 <sup>2</sup>
DS IV	40-50	0,21	0,96	0,24	22,75	30,34	-	0,69
DS V	63-30	0,44	1,68	0,53	39,21	23,22	-	1,89

(1) LE CATALYSEUR EST RESTÉ ENVIRON 5 H SOUS FLUX H<sub>2</sub> SEUL.

d) SERIE K

ECHANTILLON	DURÉE TEST (H)	V	N	S	C	AL (A)	S/V <sub>NP</sub>	V/AL 10 <sup>-2</sup>
KS I	2 H 40 (1)	0,13	0,36	0,2	22,27	30,81	4,92	0,42
KS II	16 H 10 (2)	0,74	0,47	0,85	9,53	35,36	1,38	2,08
KS III	58,10	2,35	0,19	3,28	27,4	26,63	1,31	9,57
KA IV	59,30	1,72	0,7	3,36	33	24,61	1,77-1,80	7

(1) LE CATALYSEUR EST RESTÉ 6 HEURES SOUS FLUX D'HYDROGÈNE À 380°C.

(2) LE CATALYSEUR EST RESTÉ 17 HEURES À 380°C SOUS FLUX D'HYDROGÈNE APRÈS 13 HEURES DE TRAVAIL ET 7 HEURES À 410°C SOUS FLUX D'HYDROGÈNE APRÈS 3 HEURES DE TRAVAIL.

Les valeurs obtenues pour le carbone sont élevées. Il s'agit en fait de carbone provenant de la charge dans les pores puisqu'une extraction au soxhlet pendant 12 H au toluène sous reflux total a produit une solution contenant entre autre des porphyrines. L'analyse de carbone après cette extraction montre une baisse importante du taux de carbone (tableau IV.2).

Le tableau IV.3 donne les valeurs obtenues pour le catalyseur A chargé à 20 et 40% en poids de métaux après test sur charge réelle en unité pilote semi-industrielle. On note pour ces échantillons une carence importante en soufre.

## 4.2. RESULTATS SPX

### 4.2.1. NATURE DES ESPECES

Les valeurs des énergies de liaison des différents éléments sont présentées dans le tableau IV.4 et les spectres SPX de quelques échantillons sur la figure IV.1. Malgré les précautions prises pour prévenir l'oxydation certains échantillons sont oxydés.

Pour les séries T et DA, on observe deux types de vanadium l'un vers 512,5-513ev que l'on peut attribuer à un sulfure de vanadium  $VxSy$  et l'autre vers 516,5ev, correspond à une espèce dans un environnement porphyrinique (65). On détecte également deux entités soufre, le pic principal à 162ev est un sulfure  $S^{2-}$  alors que le second pic de faible intensité à 169ev est attribué au sulfate. Ces faibles quantités peuvent être associées au sulfate présent sur le catalyseur oxyde.

Dans le cas des échantillons de la série DS et de l'échantillon KI, on observe un seul type de vanadium vers 516,5ev qui est associé à la porphyrine (65). Ce point peut s'expliquer par les faibles teneurs en vanadium et la quasi-inexistence de vanadium non porphyrinique sur ces solides (cf tableau IV.1 c-d). Outre l'espèce sulfate, on détecte sur ces catalyseurs une deuxième espèce à 163,6ev qui peut être attribuée soit à un soufre -SH soit à un degré d'oxydation supé-

Tableau IV.2 : TENEUR EN CARBONE DES ECHANTILLONS AVANT ET APRES EXTRACTION AU SOXHLET (% pds)

Echantillon	DS I	DS V	KS IV	KA V
avant	20,49	27,38	17,04	21,3
après	21,3	14,3	3,1	2

Tableau IV.3 : ANALYSE ELEMENTAIRE DES ECHANTILLONS ISSUS DE TESTS SUR CHARGE REELLE (% ATOMIQUE)

	V	N	S	C	Al <sup>(2)</sup>	S <sub>EX</sub> /V <sub>NP</sub> <sup>(b)</sup>	V/Al 10 <sup>2</sup>
Ad (1)	7,73	0,24	3,86	10,45	30,68	0,37-0,45	25,2
Am (1)	9,52	0,32	5,23	6,66	30,93	0,43-0,51	30,8
Af (1)	9,48	0,3	5,45	7,58	30,57	0,46-0,54	31
Aq (2)	15,6	(3): 0,47	14,6	9,8	23,34	0,86-0,93	66,8

(1) échantillons prélevés au début, milieu et fin du lit catalytique (cf chapitre II).

(2) catalyseur le plus chargé (40% poids métaux).

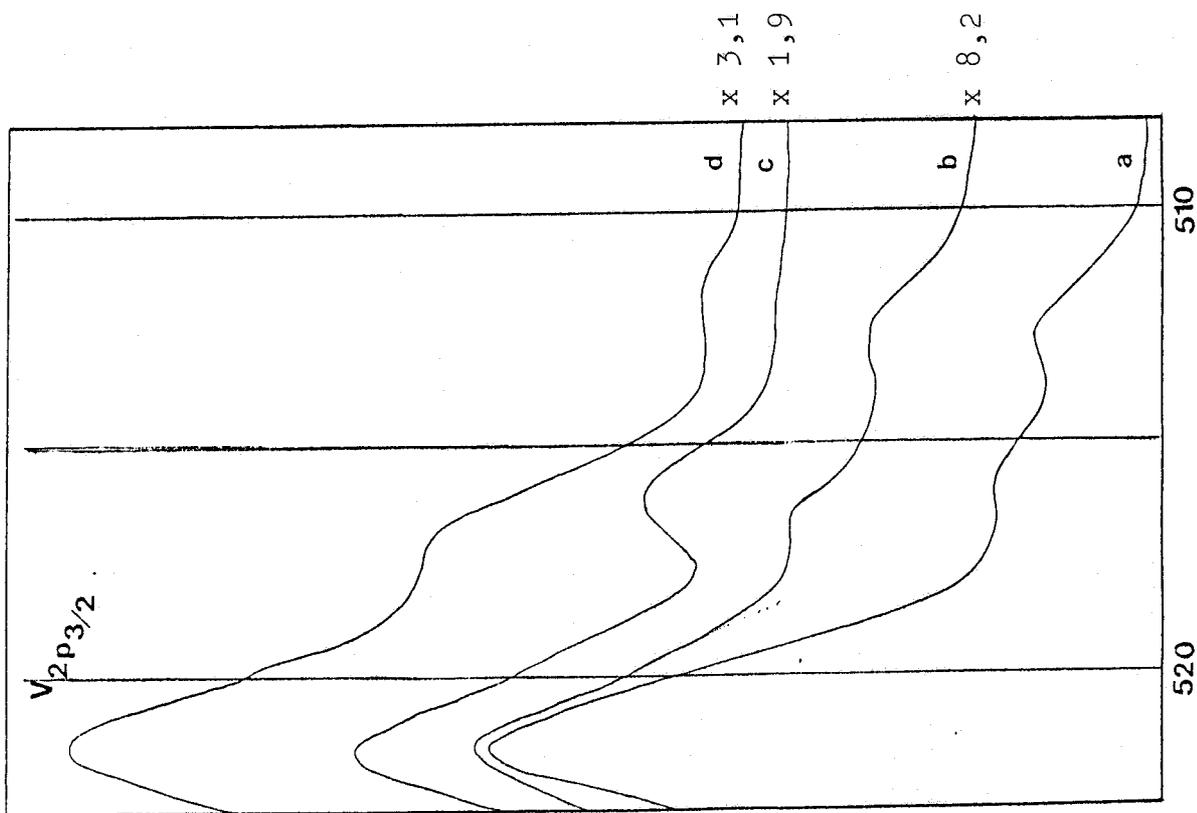
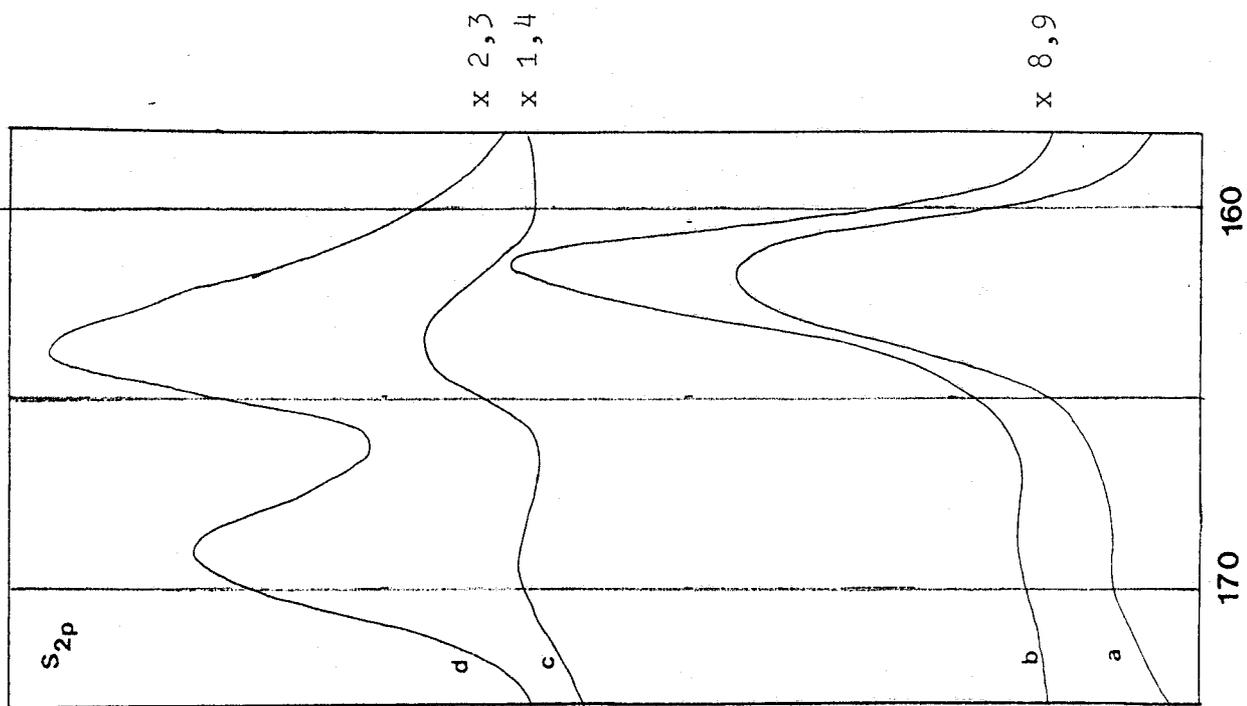
(3) valeur estimée.

Tableau IV.4 : ENERGIES DE LIAISON (ev) DES DIFFERENTS ELEMENTS

Echantillon	Vanadium	Soufre	Molybdène	Nickel
Série T	516,3 ± 0,3	161,5 ± 0,3	228,9 ± 0,2	856,4 ± 0,3
	512,6 ± 0,3	169,4 ± 0,5		
Série DA	516,5 ± 0,4	169,3 ± 0,2	229,1	855,1 ± 0,1
	513,2 ± 0,3	162,2 ± 0,3		
Série DS	516,3 ± 0,2	169,3 ± 0,3	-	-
		163,6 ± 0,6		
Série K	517 ± 0,2	169 ± 0,1	229	855
	516,4 (a)	163,5 ± 0,3		
(b) Catalyseurs Industriels	516,5 ± 0,3	162 ± 0,3	229,3 ± 0,3	853,6 ± 0,3
		169,1 ± 0,6		

(a) Il s'agit du catalyseur K<sub>I</sub> qui a peu travaillé, le vanadium présent en surface est en faible quantité et correspond à la porphyrine seule.

(b) Il s'agit des catalyseurs A<sub>d</sub>, A<sub>m</sub>, A<sub>f</sub> et A<sub>q</sub> obtenus après tests sur charge réelle.



LEGENDE :

- a) T<sub>V</sub>
- b) DA<sub>V</sub>
- c) DS<sub>V</sub>
- d) KS<sub>III</sub>

Figure IV.1 : SPECTRES SPX DE QUELQUES ECHANTILLONS

rieur à -2. (tableau IV.1 c)

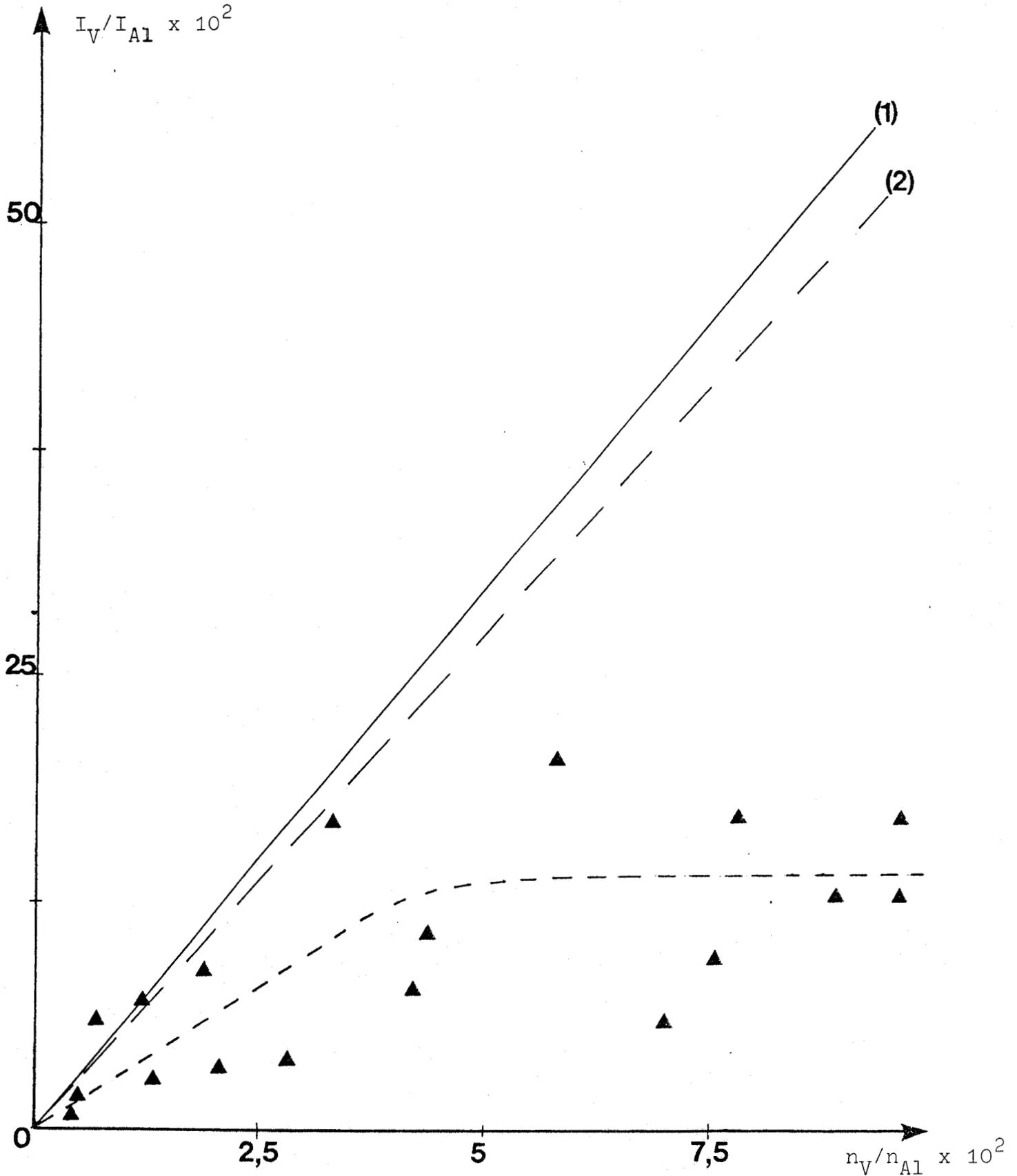
Les échantillons de la série K ont été contaminés par l'air. Cette oxydation est particulièrement visible sur le vanadium dont l'énergie de liaison élevée, 517ev, indique la présence d'oxyde de vanadium. Compte-tenu du dosage des catalyseurs (tableau IV.1 d), il existe certainement une espèce porphyrinique mais le faible écart entre les deux valeurs d'énergie et la présence de satellites de l'oxygène 1s rendent impossible la décomposition du spectre global avec une fiabilité acceptable. On détecte sur ces solides deux types de soufre avec une contribution du sulfate très importante. La deuxième espèce à 163,6ev correspond à un soufre dans un état d'oxydation intermédiaire en effet la largeur du pic (figure IV.1) suggère la présence de plusieurs espèces que nous avons décrites précédemment dans le chapitre III, paragraphe 4.4.

Pour tous les échantillons contenant du molybdène, l'énergie de liaison du niveau  $Mo_{3d5/2}$  est égale à 229ev qui correspond à un sulfure de type  $MoS_2$  (66). Le nickel n'est pas toujours détectable et son spectre reste assez mal résolu. L'énergie de liaison est située entre 856-855ev, la forme du signal étant mal définie, nous ne pouvons attribuer avec précision le nickel à une espèce sulfure ou de type  $NiAl_2O_4$ . Dans le cas des catalyseurs "industriels", le nickel qui provient de la conversion de la charge, présente un pic détecté à 853,6ev et attribué à un sulfure  $Ni_xS_y$  (66).

#### 4.2.2. REPARTITION DES ESPECES

A partir de l'analyse SPX nous avons pu tracer la courbe de répartition du vanadium en surface (figure IV.2). La courbe moyenne située très en dessous des droites théorique ou expérimentale obtenue sur une série oxyde de répartition en monocouche, met en évidence la formation de cristallites de vanadium. Par la formule (1.11), annexe I, on peut calculer la taille des cristallites de vanadium. On obtient une taille relative de cristallites  $\alpha$  comprise entre 1,9 et 2,8 ; en admettant un libre parcours moyen,  $\lambda = 20 \text{ \AA}$ , pour les photoélectrons i sus de vanadium, la taille des cristallites  $c$  serait de l'ordre de  $45 \pm 10 \text{ \AA}$ . L'existence de ces cristallites est d'ailleurs confirmée

Figure IV,2 : REPARTITION DU VANADIUM EN SURFACE



(1) droite théorique (75) pour une répartition monocouche  
(2) droite expérimentale obtenue pour les vanadates

par les valeurs du rapport des intensités SPX ( $I_{VP}/I_{VS}$ ) variant entre 0,7 et 1,4 alors que le calcul donne moins de 10% de vanadium porphyrinique. Ce rapport traduit une mauvaise répartition du sulfure alors que la porphyrine adsorbée serait bien dispersée.

La figure IV.3 représente l'évolution du rapport atomique  $n_M/n_{Al}$  ( $M = Mo, Ni$ ) calculé à partir des intensités SPX  $Mo_{3d}$ ,  $Ni_{2p3/2}$  et  $Al_{2p}$ , en fonction du dépôt de vanadium. Le nickel disparaît très rapidement et on atteint dès 5% la limite de détectabilité.

Au contraire l'intensité relative du molybdène reste stable pendant l'HDM. Cette stabilité est confirmée pour des échantillons chargés à 20% en poids de métaux. Pour le catalyseur le plus chargé, Aq, obtenu après test sur charge réelle, le rapport atomique est beaucoup plus important ( $1,5 \cdot 10^{-2}$ ). Cette valeur s'explique par la faible intensité de l'aluminium très fortement masqué par le dépôt métallique alors que le molybdène est peu affecté. Fleish et coll. (58) avaient observé ce phénomène sur un catalyseur après démétallisation d'un RSV.

On observe également une légère différence entre le catalyseur oxyde et le catalyseur sulfuré, dont le rapport atomique  $n_{MO}/n_{Al}$  est plus faible. Ce phénomène est dû à la sulfuration qui diminuerait la répartition du surface du molybdène par la formation des feuillets de  $MoS_2$ .

Bien sûr dans le cas de ces catalyseurs issus de tests sur charge réelle le rapport atomique  $n_{Ni}/n_{Al}$  est important mais il tient compte de la conversion en nickel de la charge.

#### 4.2.3. EVOLUTION A L'AIR

L'analyse des spectres SPX, (figure IV.4), d'échantillons exposés à l'air met en évidence l'apparition d'espèces de degré d'oxydation supérieur à -2 pour le soufre et le développement de l'espèce sulfate. Pour le vanadium deux cas se présentent :

Figure.IV 3 : EVOLUTION DU NICKEL ET DU MOLYBDENE EN FONCTION DU DEPOT DE VANADIUM

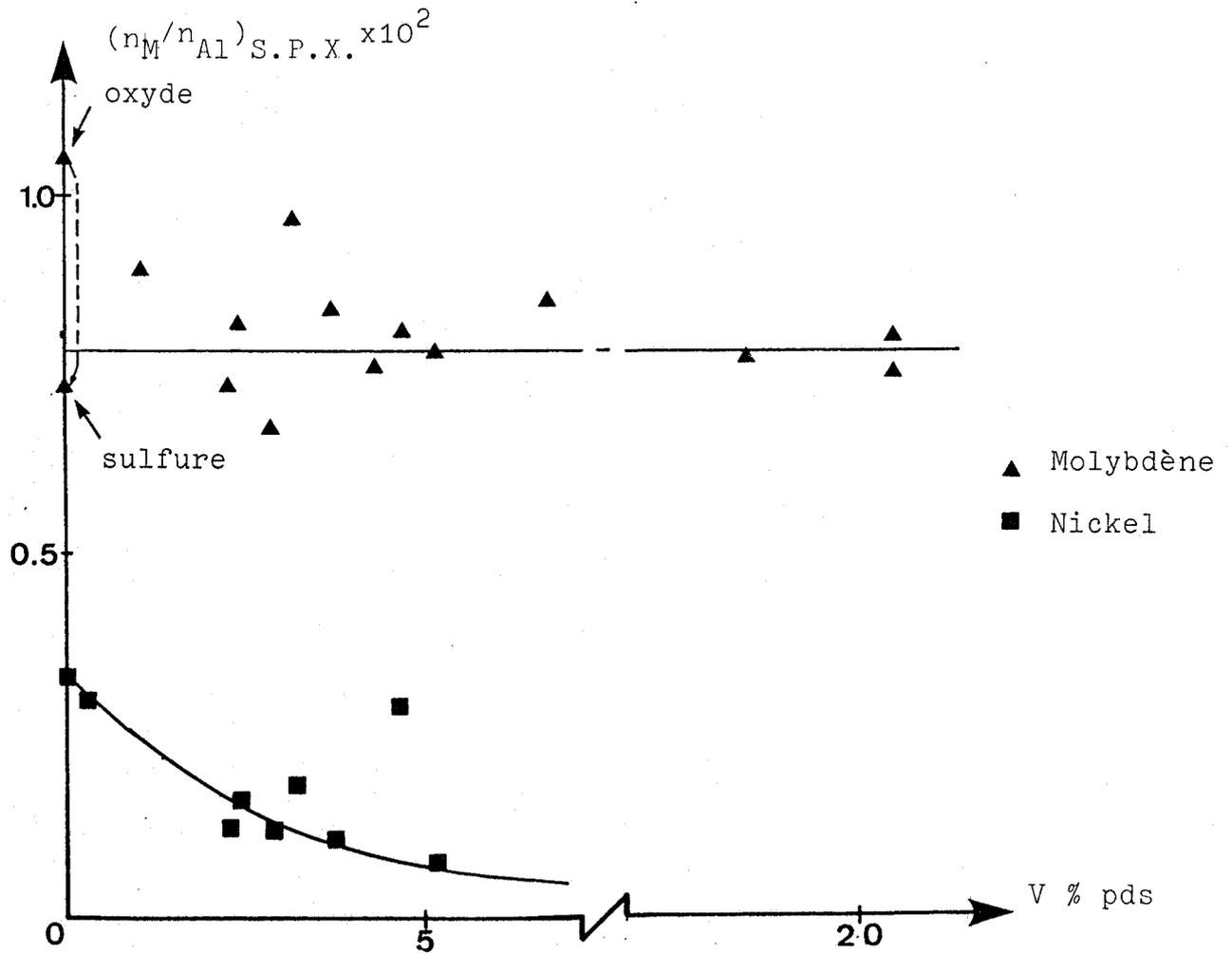
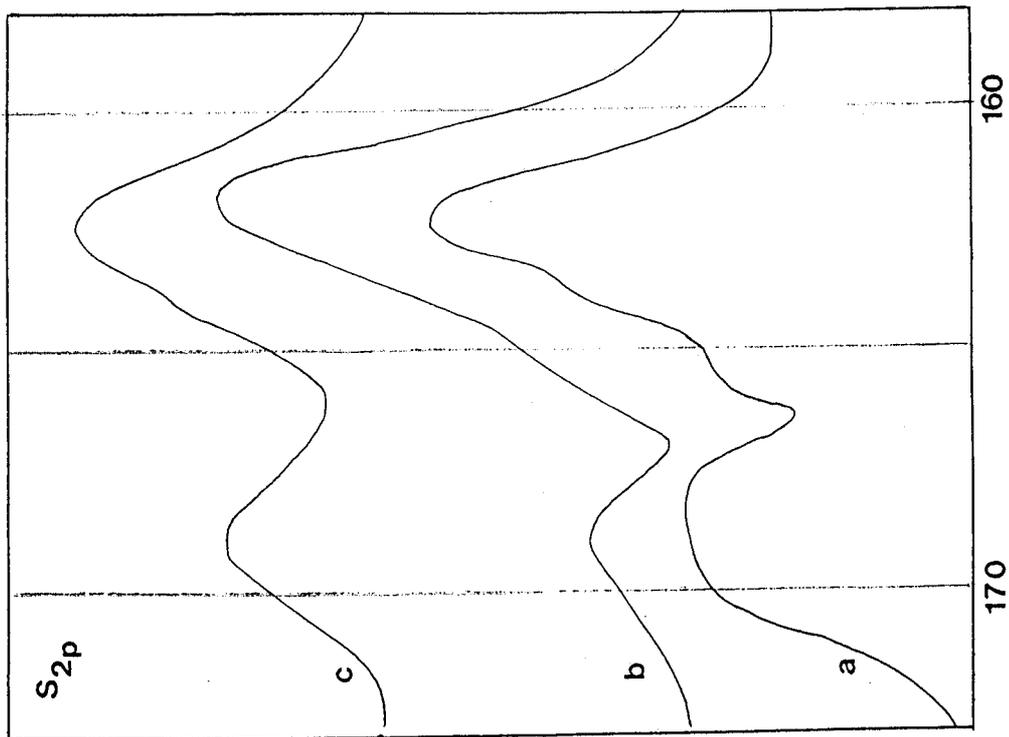
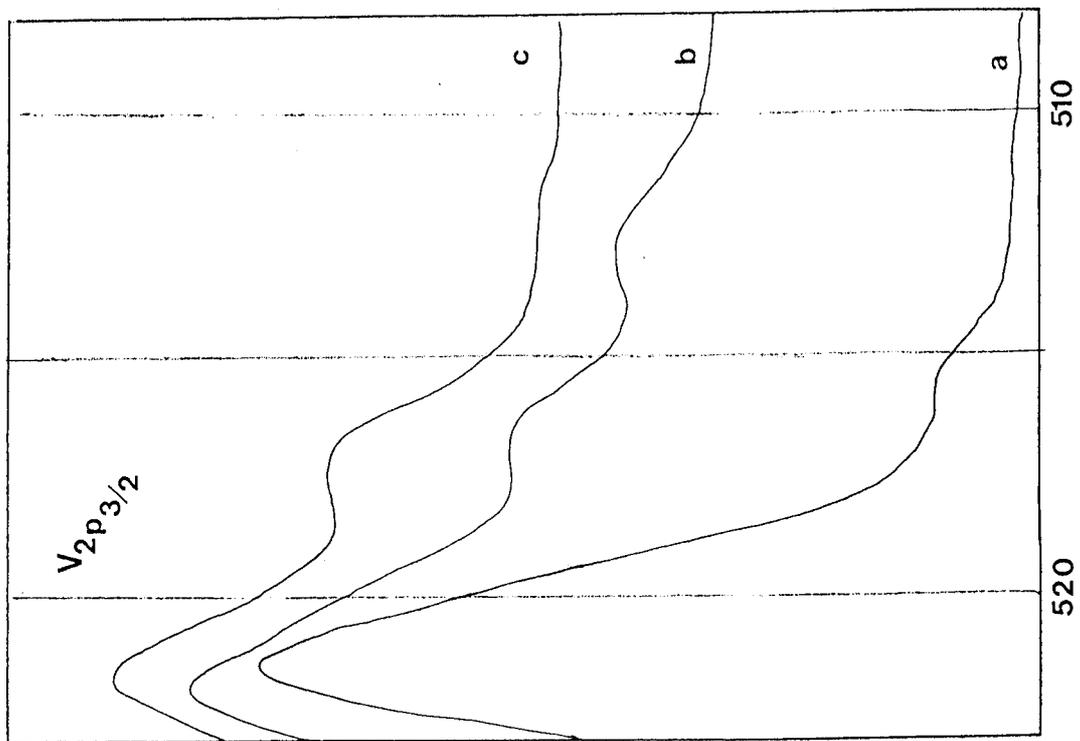


Figure IV.4 : SPECTRES SPX D'ECHANTILLONS OXYDES



LENDÉ :  
A<sub>III</sub> 48 H à l'air  
A<sub>V</sub> 24 H à l'air  
A<sub>V</sub> 18 jours à l'air

\* existence d'un seul type de vanadium attribué à une espèce porphyrinique ( $DA_{III}$ ,  $DS_{III}$ ,  $KS_I$ ),

\* existence de deux espèces de vanadium l'une de type porphyrinique, l'autre de type sulfure ( $DA_V$ ,  $KS_{III}$ ,  $KA_{IV}$ ).

Dans le premier cas quelque soit le temps d'exposition l'énergie de liaison reste identique, vers 516ev. Dans le second cas il y a disparition de l'espèce sulfure pour former une espèce oxyde à 517ev. Comme nous l'avons expliqué précédemment (IV.2.1) l'évolution des spectres ne fait pas apparaître deux pics mais un seul dont le maximum est situé vers 516ev quand l'espèce porphyrinique est prédominante et vers 517ev quand l'espèce oxyde est la plus importante.

Les courbes d'évolution relative du sulfate et du sulfure de vanadium (figure IV.5) soulignent une oxydation plus lente que dans le cas des sulfures supportés. Cependant le schéma proposé dans ce cas, chapitre III, paragraphe 4.5, semble pouvoir s'appliquer aux catalyseurs usés puisqu'il y a simultanément formation de vanadium oxyde et de sulfate.

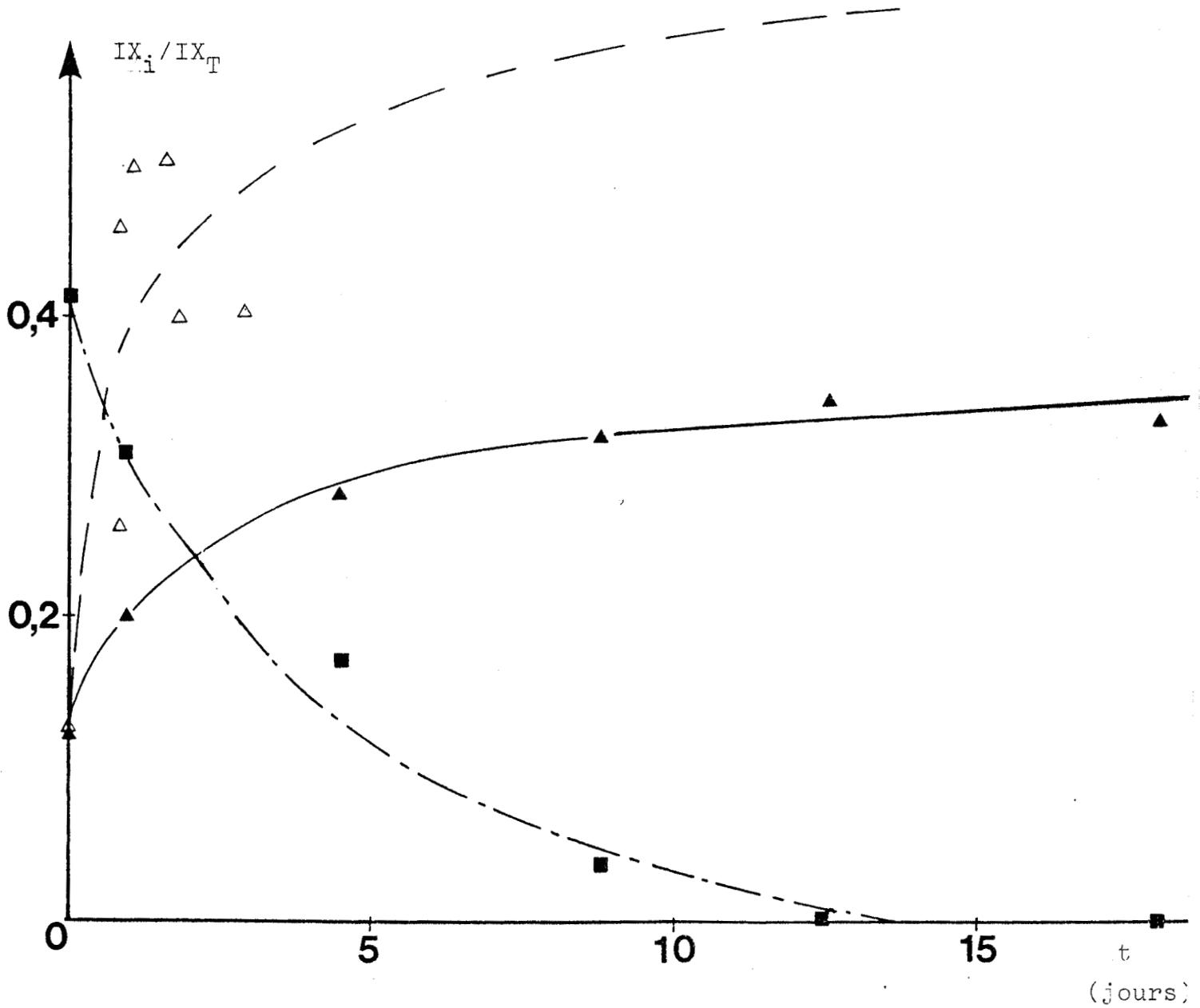
La vitesse de réaction plus faible pourrait s'expliquer par la complexité des catalyseurs et la présence d'un film d'hydrocarbures à la surface du catalyseur.

#### 4.3. MICROSONDE DE CASTAING

L'étude de la distribution des éléments à l'intérieur du grain de catalyseur a été réalisée sur une microsonde de Castaing (camebax).

On observe (figure IV.6) une distribution particulièrement homogène à l'intérieur du grain pour les échantillons  $A_m$  et  $T_{IV}$ , et un profil un peu plus prononcé en M pour l'échantillon  $DA_V$ . Ce profil est caractéristique de la texture particulière du catalyseur, notamment de sa distribution poreuse bimodale particulièrement adaptée à l'hydrodémétallisation.

Figure IV.5 : EVOLUTION RELATIVE DU SULFATE ET DU VANADIUM SULFURE



- ▲  $ISO_4/IS_T$
- $IV_S/IV_T$
- △  $ISO_4/IS_T$

pour les échantillons  $V_2S_3/Al_2O_3$

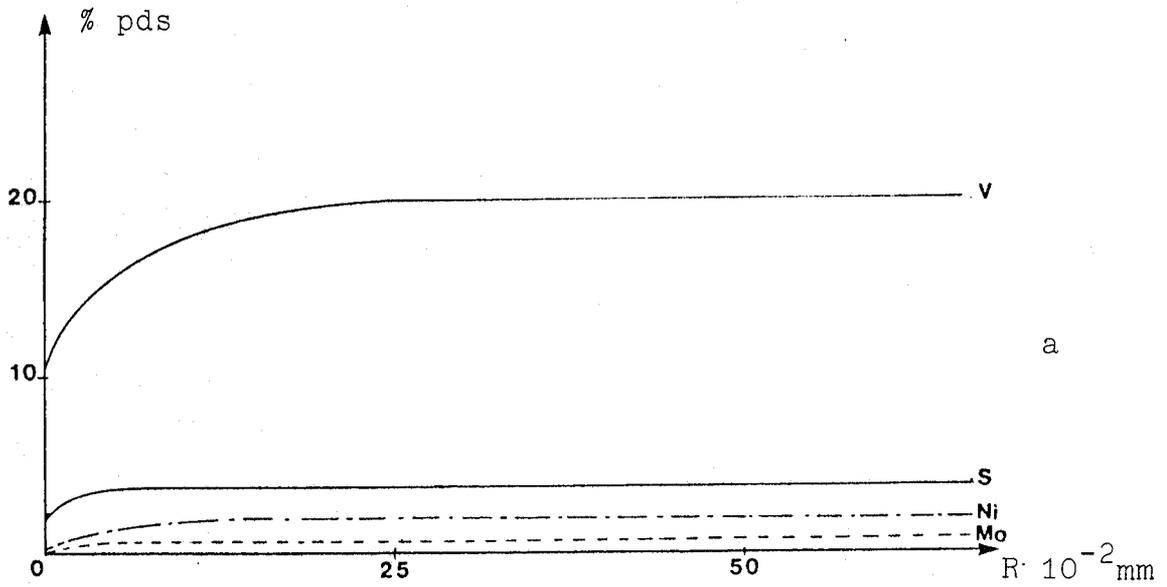
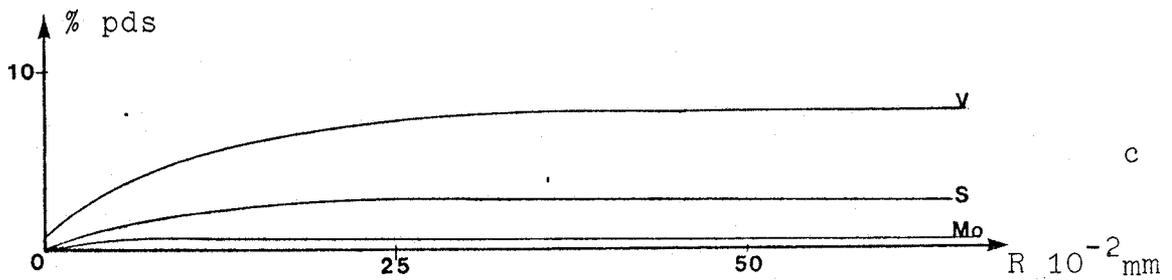
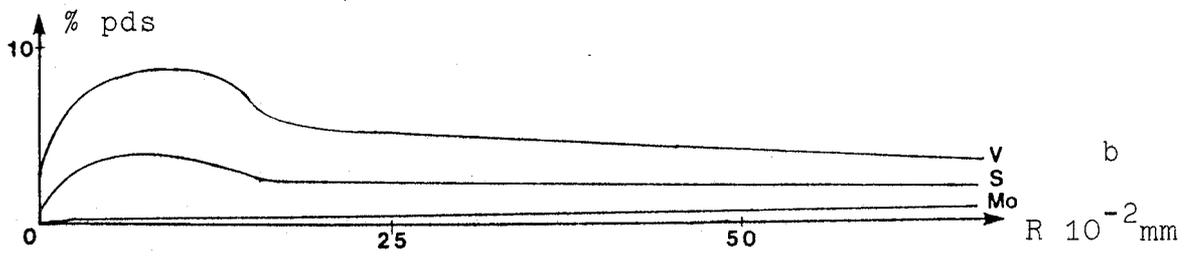


Figure IV.6 : PROFIL DE CONCENTRATION A L'INTERIEUR DU GRAIN  
a) Am b)  $DA_V$  c)  $T_V$



#### 4.4. RESULTATS RPE

Afin de mieux appréhender l'étude des catalyseurs issus du micropilote nous avons analysé au préalable la porphyrine solide et en solution.

##### 4.4.1. LA PORPHYRINE SOLIDE

Le spectre de la porphyrine solide (figure IV.7) présente seulement 8 raies à température ambiante comme à basse température (77K). Ces raies proviennent du couplage hyperfin d'un électron non apparié ( $S = 1/2$ ) avec un spin nucléaire ( $I = 7/2$ ) d'un atome de vanadium. Le facteur  $g = 1,961$  et la constante de couplage  $A = 170G$  sont reportés sur la tableau IV.5, de même que les positions de ces 8 raies du vanadium porphyrinique qui nous serviront de repère dans les échantillons porphyriniques supportés.

##### 4.4.2. LES SOLUTIONS DE PORPHYRINES

L'analyse RPE de la charge porphyrinique et des effluents partiellement démétallisés donne des résultats semblables. En effet, les spectres présentent des paramètres RPE (tableau IV.5,  $g_{\perp} = 2,000$  et  $g_{\parallel} \cong 1,961$  ;  $A_{\perp} = 65 G$  et  $A_{\parallel} = 180 G$ ) qui sont caractéristiques d'une espèce vanadium  $VO^{2+}$  dans une porphyrine. Il s'agit d'un spectre complexe dont la structure hyperfine à 77 K est composée des 16 raies habituellement observables pour un  $^{51}V$  à spin  $I = 7/2$ . Les constantes de couplage perpendiculaires sont notamment révélatrices de cette complexité car elles varient de 45 à 75 G, la valeur de  $A = 65 G$  qui est donnée ici étant une valeur moyenne.

##### 4.4.3. CATALYSEURS ISSUS DU MICROPILOTE

Plusieurs échantillons  $T_{IV}$ ,  $T_V$ ,  $DA_{III}$  ont été étudiés. Les spectres obtenus sont identiques et montrent qu'il s'agit d'une raie complexe laissant apparaître au moins deux types de vanadium (figure IV.8) :

Figure IV.7 : SPECTRE RPE DE LA PORPHYRINE SOLIDE, à 77 K

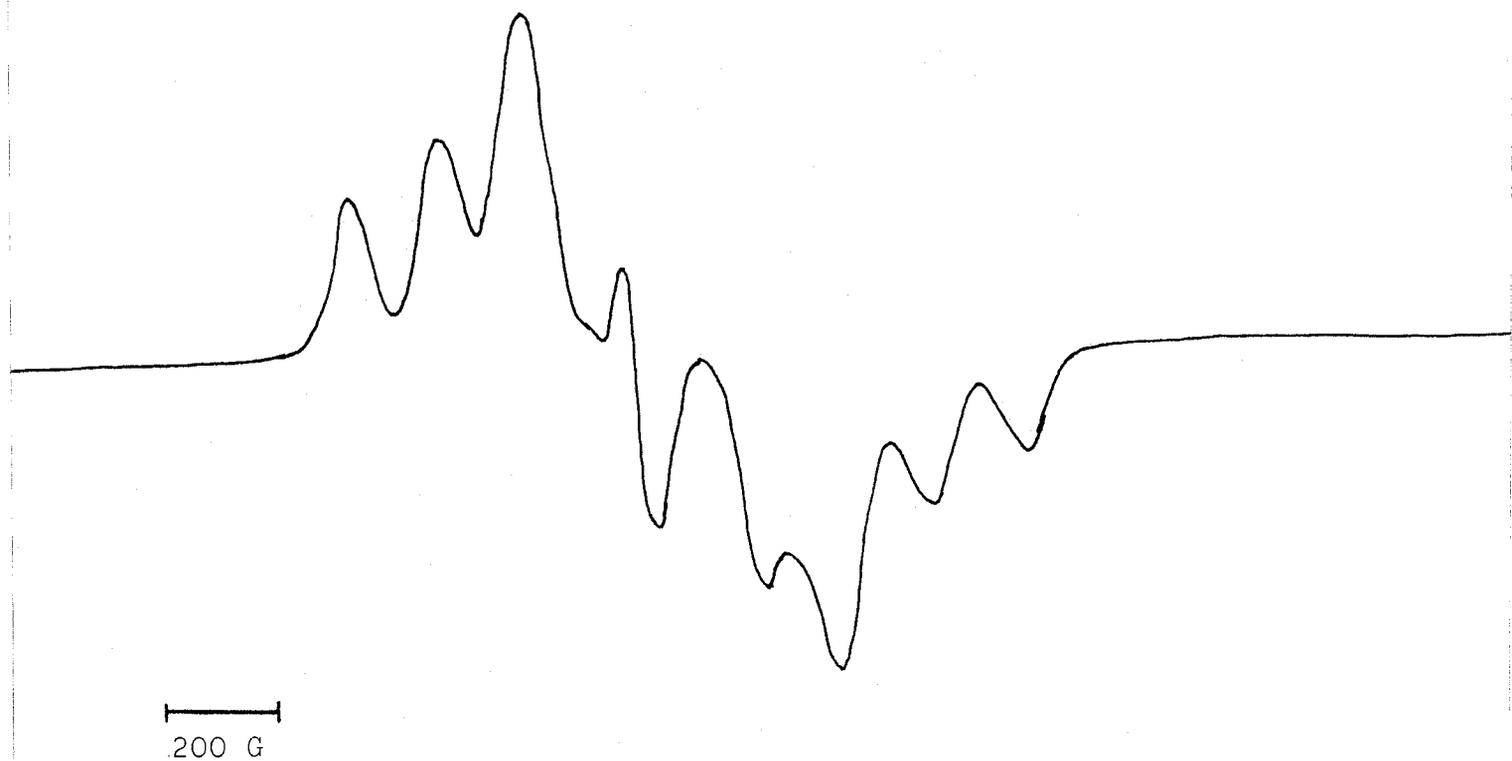
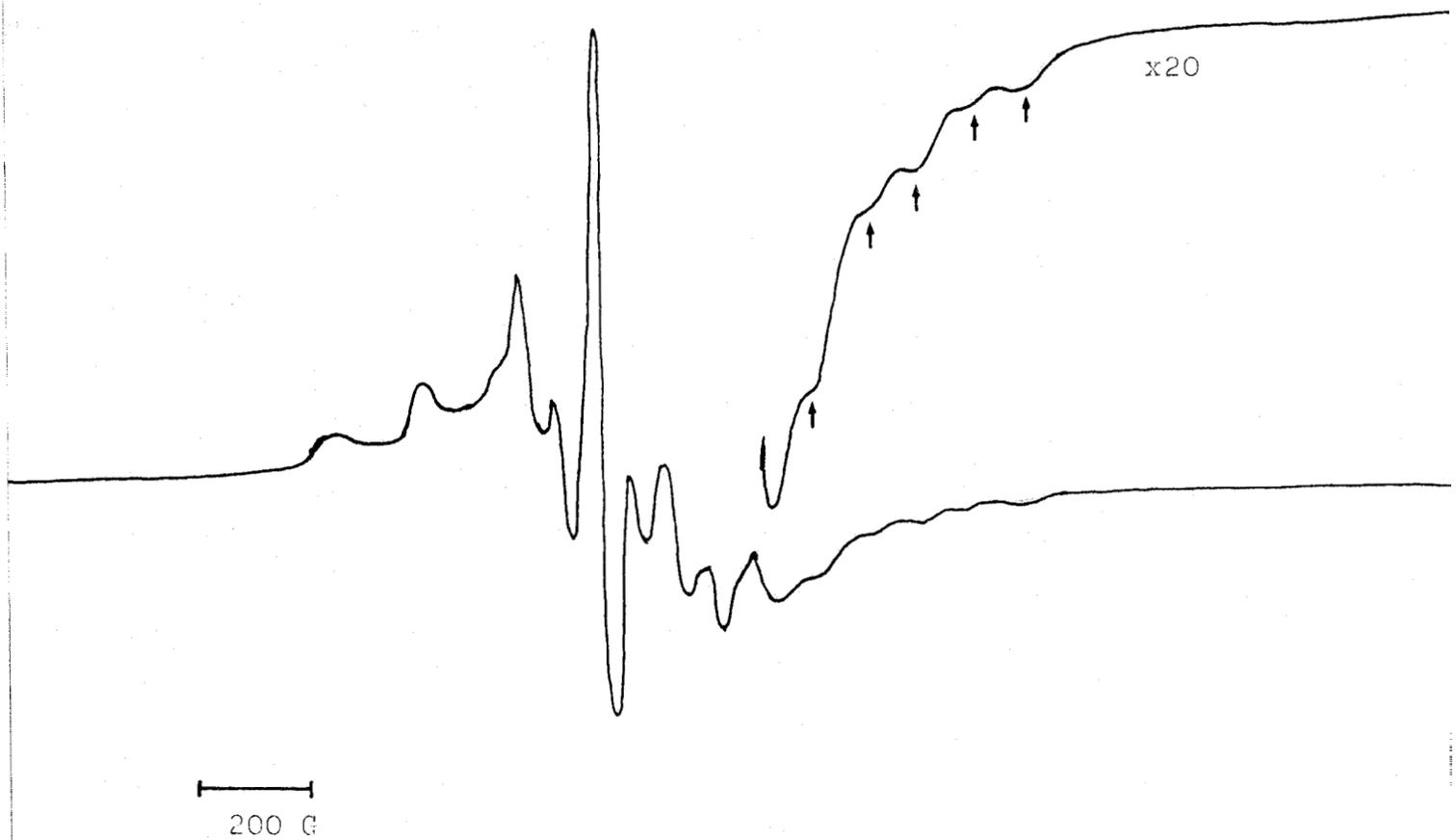


Tableau IV.5 : CARACTERISTIQUES RPE DES ECHANTILLONS ETUDIES

Caractéristiques RPE	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	$\epsilon_{\perp}$	$\epsilon_{//}$	$A_{\perp}$	$A_{//}$
Echantillon												
Porphyrine solide	2,412	2,271	2,160	2,019	1,914	1,811	1,730	1,655	$\epsilon = 1,961$		A = 175	G
Solution de porphyrine : charge	2,397	2,258	2,131	2,018	1,913	1,824	1,739	1,662	1,994	1,961	45-50 55-60 65-70 75	180
Solution de porphyrine : effluent	2,393	2,255	2,131	2,021	1,910	1,821	1,739	1,662	2,006	1,964	45-50 55-60 65-70 75	180
Catalyseur issu du micropilote	2,412	2,255	2,111	2,006	1,878	1,777	1,687	1,613	1,970	1,938	$\approx 80$	200
$V_2S_3$ 5% sulfuré	2,420	2,263	2,118	2,021	1,862	1,777	1,686	1,604	1,973	1,938	$\approx 80$	200

Figure IV.8 : SPECTRE RPE D'UN ECHANTILLON ISSU DU MICROPILOTE,  
à 77 K



- un signal large,  $S_L$ , relativement isotrope avec une largeur de raie  $\Delta H \approx 340$  G. D'après le facteur  $g = 1,98$  il peut être apparenté à une espèce V proche de celle observée pour  $V_2S_3$  et  $V_2S_3/Al_2O_3$  (10 - 15%) oxydés.

- un signal à structure hyperfine  $S_{sh}$  caractéristique d'une espèce  $V^{4+}$  proche de celle observée dans la porphyrine en solution mais dont les raies sont un peu plus large. Ce type de signal a déjà été observé par Mitchell et coll. (106).

L'analyse des intensités tant du signal large que du signal hyperfin montre que le rapport de la loi de Curie n'est pas atteint entre 293 K et 77 K (tableau IV.6). Ceci confirme l'existence d'au moins deux espèces de vanadium dont le comportement diffère. Ces deux types de vanadium ne sont pas liés au solide de façon identique.  $S_L$  est plus lié que  $S_{sh}$ . Le fait que les raies observées pour les 3 échantillons  $T_V$ ,  $T_{IV}$ ,  $DA_{III}$  aient les mêmes caractéristiques tant en position qu'en élargissement conduit à penser que cet élargissement n'est pas dû à la teneur en vanadium. Il existerait un effet du solide.

Une observation plus fine du signal hyperfin  $S_{sh}$  montre qu'en réalité le nombre de raies est plus important que celui dénombré dans la porphyrine en solution. Notamment vers les hauts champs, on peut observer qu'entre les composantes parallèles occupant les mêmes positions que celles de la porphyrine  $S_{sh}^1$  apparaissent de nouvelles raies  $S_{sh}^2$  dont la constante de couplage  $A_{//} = 200$  G. fait penser à une nouvelle espèce  $V^{4+}$ . Les positions de ces nouvelles raies sont proches de celles observées pour  $V_2S_3$  5% sulfuré (tableau IV.5). Les valeurs de  $g$  et  $A$  correspondent assez bien à celles observées par Fierro et coll. (100) pour des espèces  $VO^{2+}$  isolées sur la silice ( $g_{\perp} = 1,961$ ,  $g_{//} = 1,930$ ;  $A_{\perp} = 86$  G,  $G_{//} = 200$  G). On peut donc attribuer le signal  $S_{sh}^1$  à la porphyrine adsorbée sur le catalyseur et le signal  $S_{sh}^2$  à de nouveaux sites vanadium associés à des espèces  $VO^{2+}$  isolées.

#### 4.5. CONCLUSIONS SUR LE SOLIDE

L'étude des solides nous a permis de mettre en évidence la

Tableau IV.6 : INTENSITES (U.A) DES SIGNAUX  $S_L$  ET  $S_{sh}$ ,  
CORRIGES DE LA LOI DE CURIE

		293 K	77 K
T IV	$S_{sh}$	67	56,3
	$S_L$	$3,76 \cdot 10^6$	$3,53 \cdot 10^6$
T V	$S_{sh}$	77	61
	$S_L$	$6,75 \cdot 10^6$	$5,44 \cdot 10^6$

formation d'un sulfure de vanadium  $V_xS_y$  très mal réparti en surface et se présentant sous forme de cristallites. Sa stoechiométrie reste assez mal définie, les valeurs du rapport  $S_{EX}/V_{NP}$  étant très variables. Cependant la valeur moyenne 1,6 suggère un sulfure  $V_5S_8$  non stoechiométrique. Il serait associé au signal RPE isotrope,  $S_L$ . L'hypothèse du sulfure non stoechiométrique a déjà été proposée par Takeuchi (60) et Fleisch (58) mais ils proposent un sulfure  $V_3S_4$ .

Les fluctuations du rapport  $S_{EX}/V_{NP}$  et le signal RPE isotrope peuvent également correspondre à un oxysulfure dû à l'insertion de faibles quantités d'oxygène, malgré les précautions prises. Nous avons montré, chapitre III, paragraphe 3, la très grande avidité du sulfure de vanadium  $V_2S_3$  vis à vis de l'oxygène. L. Rankel (50) avait également détecté un oxysulfure.

D'autres auteurs (51,61,62) ont mis en évidence  $V_2S_3$  et notamment pour des teneurs élevées en vanadium (61,62). Il est possible, compte-tenu des teneurs en vanadium de nos solides (< 10%), que nous n'ayons pas encore formé ce sulfure.

Nous avons mis également en évidence l'existence d'une faible quantité de vanadium de nature porphyrique bien dispersée à la surface du catalyseur.

La troisième espèce de vanadium mise en évidence par l'analyse RPE est probablement une entité de vanadium créée au cours d'une phase intermédiaire de réaction. Takeuchi (60) et Silbernagel (61,62) avaient également détecté une espèce  $V^{4+}$  non porphyrique, le premier l'associe à  $VO^{2+}$  lié à 4 atomes de soufre, le second l'attribue à un ion  $VO^{2+}$  associé aux défauts du support.

D'autre part, l'analyse par microsonde de Castaing souligne une bonne répartition des métaux à l'intérieur du grain de catalyseur, associée à la macroporosité du catalyseur qui permet une meilleure accessibilité des molécules à l'ensemble de la surface.

L'analyse SPX du nickel initialement présent sur le cataly-

seur, a mis en évidence la disparition de cette espèce sous le dépôt de vanadium. Il semble donc que ce précurseur ne joue pas un rôle essentiel dans le processus d'hydrodémétallisation. Sur les catalyseurs industriels B (chapitre II, paragraphe 2.2) nous avons également mis en évidence la disparition du cobalt sous le dépôt des métaux. Rappelons que Morales et coll. (38, 1, 2) avaient également souligné la "non-activité" du cobalt.

Contrairement au nickel, le molybdène se maintient en surface malgré l'accumulation du vanadium. Il semble que les feuillets de molybdène migrent de la surface du support à la surface des cristallites de vanadium. Il est possible d'envisager une substitution du nickel par le vanadium dans la décoration des feuillets de  $\text{MoS}_2$ , ce qui expliquerait les valeurs des énergies de liaison du nickel qui lui, resterait fixé sur l'alumine en formant un aluminate de nickel,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

Au fur et à mesure de l'accumulation du vanadium la phase  $\text{MoS}_2\text{-VxSy}$  serait supportée par les cristallites de  $\text{VxSy}$ . On peut envisager une phase mixte molybdène-vanadium forment une pellicule qui recouvrirait le sulfure de vanadium comme le propose Blanchard (107) pour les Ni-W sulfurés et Pratt (108) pour les NiMo sulfurés.

Du fait de la présence de molybdène en surface, il est logique de penser que celui ci joue un rôle important dans la réaction d'HDM pendant toute la durée de vie du catalyseur. Il est probable que son rôle soit différent de celui du vanadium. Ces hypothèses devraient être confirmées par la suite.

#### 4.6. ANALYSE DES EFFLUENTS

Comme nous l'avons vu au chapitre I, paragraphe 2.3, la spectrophotométrie d'absorption uv-visible est une technique particulièrement adaptée à l'analyse des porphyrines. En effet, elle permet d'une part le dosage par colorimétrie de l'espèce porphyrinique restant après passage sur le catalyseur, d'autre part l'identification des espèces présentes grâce aux longueurs d'onde

caractéristiques de chaque espèce. Pour le dosage, nous avons choisi la bande à 572 nm ( $\epsilon \approx 28000$ ) pour les solutions dans la décaline, pour celles dans le diphénylméthane, on observe un effet de solvant, la bande caractéristique est alors située à 577 nm.

Il est important pour la suite du travail de rappeler que nous travaillons sur les effluents obtenus après environ une journée de travail. De plus nous avons toujours analysé l'ensemble de la solution sans jamais procéder à des séparations. Compte-tenu de ces faits, les résultats obtenus manquent de précision et les courbes présentées correspondent à une tendance de l'évolution des produits.

#### 4.6.1. DETERMINATION DES ESPECES

Le balayage de la zone 700-380 nm a permis de mettre en évidence la présence de deux composés intermédiaires dans le cas de solutions dans la décaline et d'un seul composé pour la série T à base de diphénylméthane.

Pour les effluents de la série T, on observe 3 pics hormis la bande de Soret. Les deux premières bandes à 537 et 577 nm correspondent respectivement aux bandes  $\alpha$  et  $\beta$  de la VOOEP dans ce solvant (figure IV.9). La troisième bande à 593 nm peut être attribuée, compte-tenu des références du tableau I.4, à une octaéthylchlorine libre. Nous ne pouvons rien conclure quant à l'existence d'espèces au dessus de 620 nm car aucun pic n'est formé mais le bruit de fond est assez important.

Pour les solutions issues des tests DA, DS et K, on observe en général quatre bandes plus la bande de Soret (figure IV.10). Deux d'entre elles correspondent aux bandes  $\alpha$  (572 nm) et  $\beta$  (534 nm) de la VOOEP dans la décaline. Les deux autres bandes sont situées à 592 et 631 nm. Il semble, d'après le tableau I.4, que nous soyons en présence de chlore métallée (631 nm) et de chlore démétallée (592 nm).

Figure IV.9 : SPECTRE UV-VISIBLE D'UN EFFLUENT  
DE TEST T

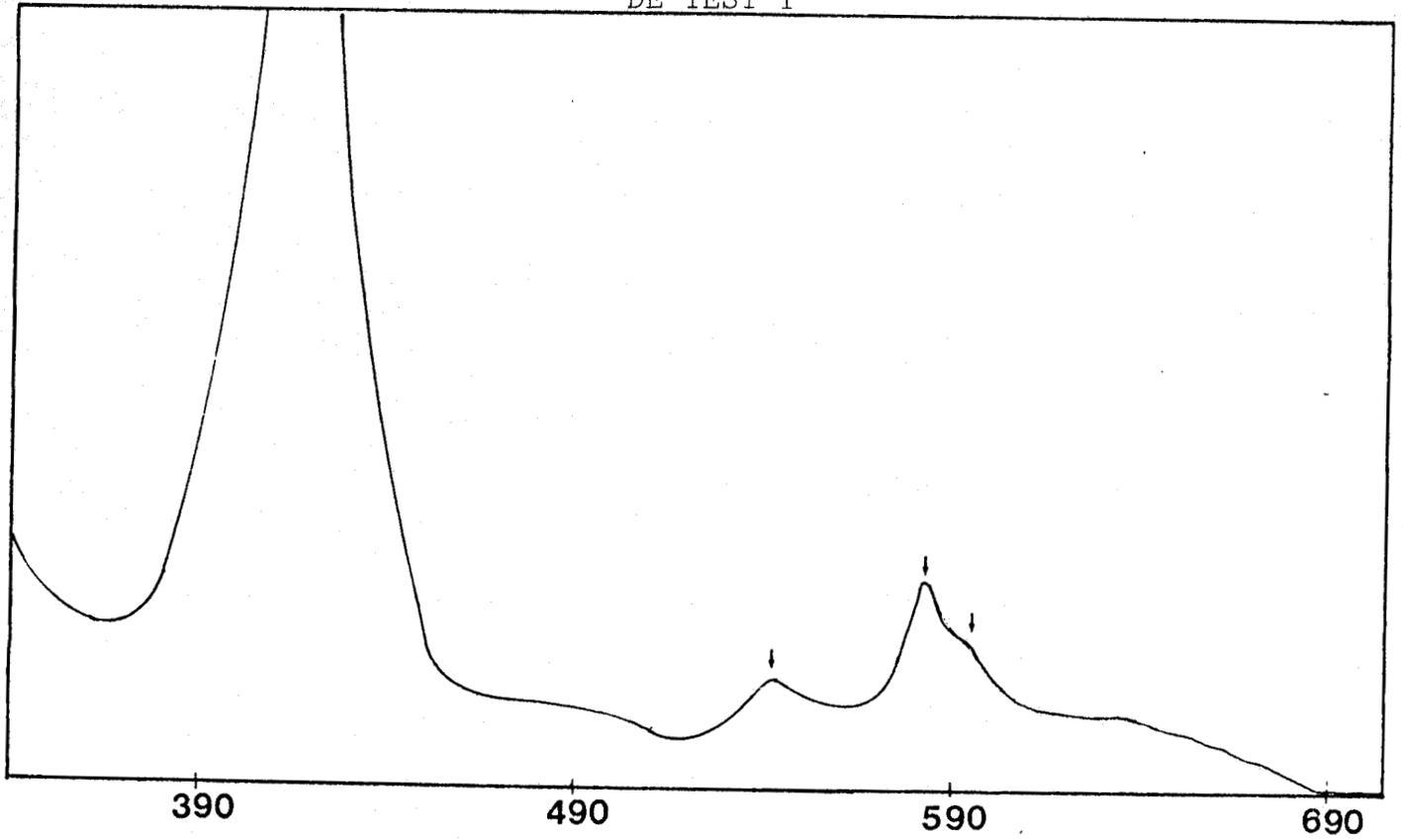
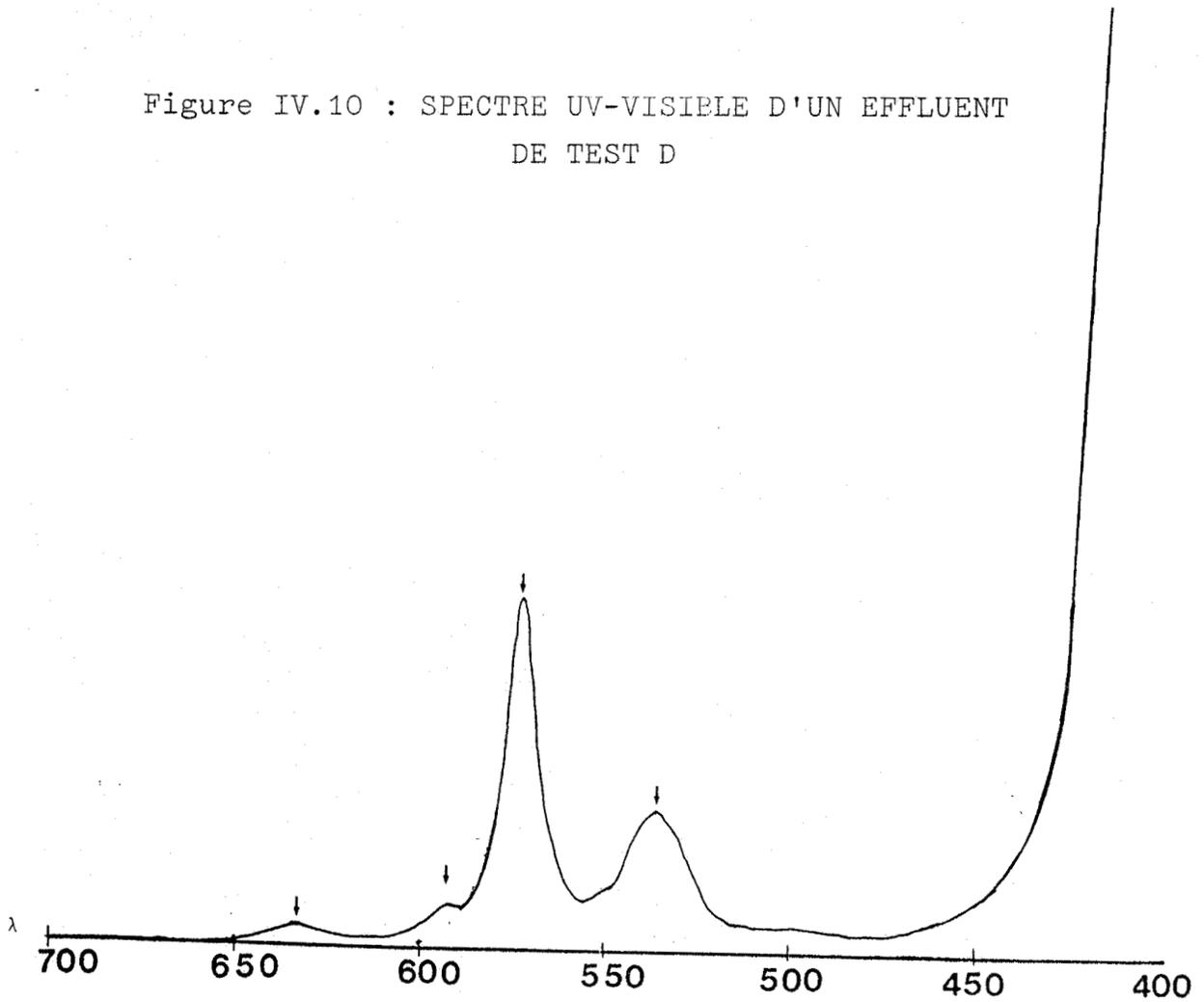


Figure IV.10 : SPECTRE UV-VISIBLE D'UN EFFLUENT  
DE TEST D



Le tableau ci-dessous récapitule les longueurs d'ondes des espèces observées :

Solvant	VOOEP	VOOEC	H <sub>2</sub> OEC
Diphényl-méthane	577 537	- -	593
Décaline	572 534	631	592

#### 4.6.2. DOSAGE DES SOLUTIONS

Plusieurs dosages ont été réalisés sur les solutions. Outre le taux de porphyrine, les teneurs en vanadium total et en azote ont été mesurées (dosages effectués au service d'analyses du CRES).

Les analyses du vanadium mettent en évidence un taux de déporphyrinisation,  $\tau_p$ , plus important que celui de démétallisation,  $\tau_m$ , le rapport  $\tau_p/\tau_m$  est toujours supérieur à 1 (figure IV.11). Cette différence souligne la présence d'un composé du vanadium autre que VOOEP. Nous pouvons associer cette espèce à la vanadyl octaéthylchlorine, VOOEC, détectée précédemment. L'écart entre  $\tau_p$  et  $\tau_m$  étant faible (maximum 15%) on peut penser qu'il n'existe qu'une seule espèce métallique autre que VOOEP.

De même le dosage de l'azote montre un excès d'azote qui se traduit par un taux de déazotation,  $\tau_n$ , plus faible que le taux de démétallisation,  $\tau_m$ , le rapport  $\tau_m/\tau_n$  est supérieur à 1 (figure IV.11). Cet excès met en évidence la présence de composés azotés non métallés qu'on peut associer à l'octaéthylchlorine libre, H<sub>2</sub>OEC.

L'étude des rendements des produits H<sub>2</sub>OEC et VOOEC (figure IV.12) met en évidence le caractère intermédiaires des deux composés.

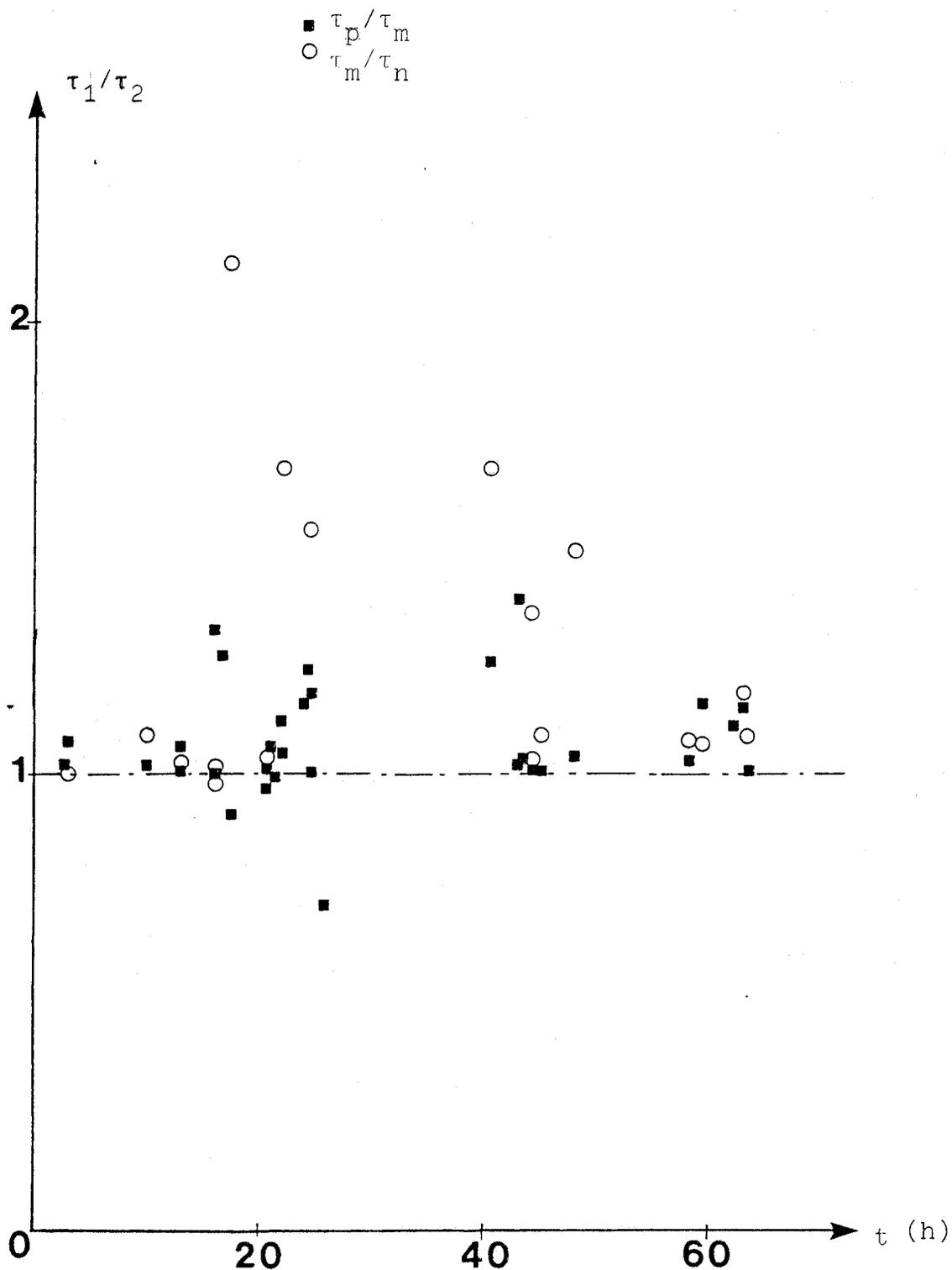
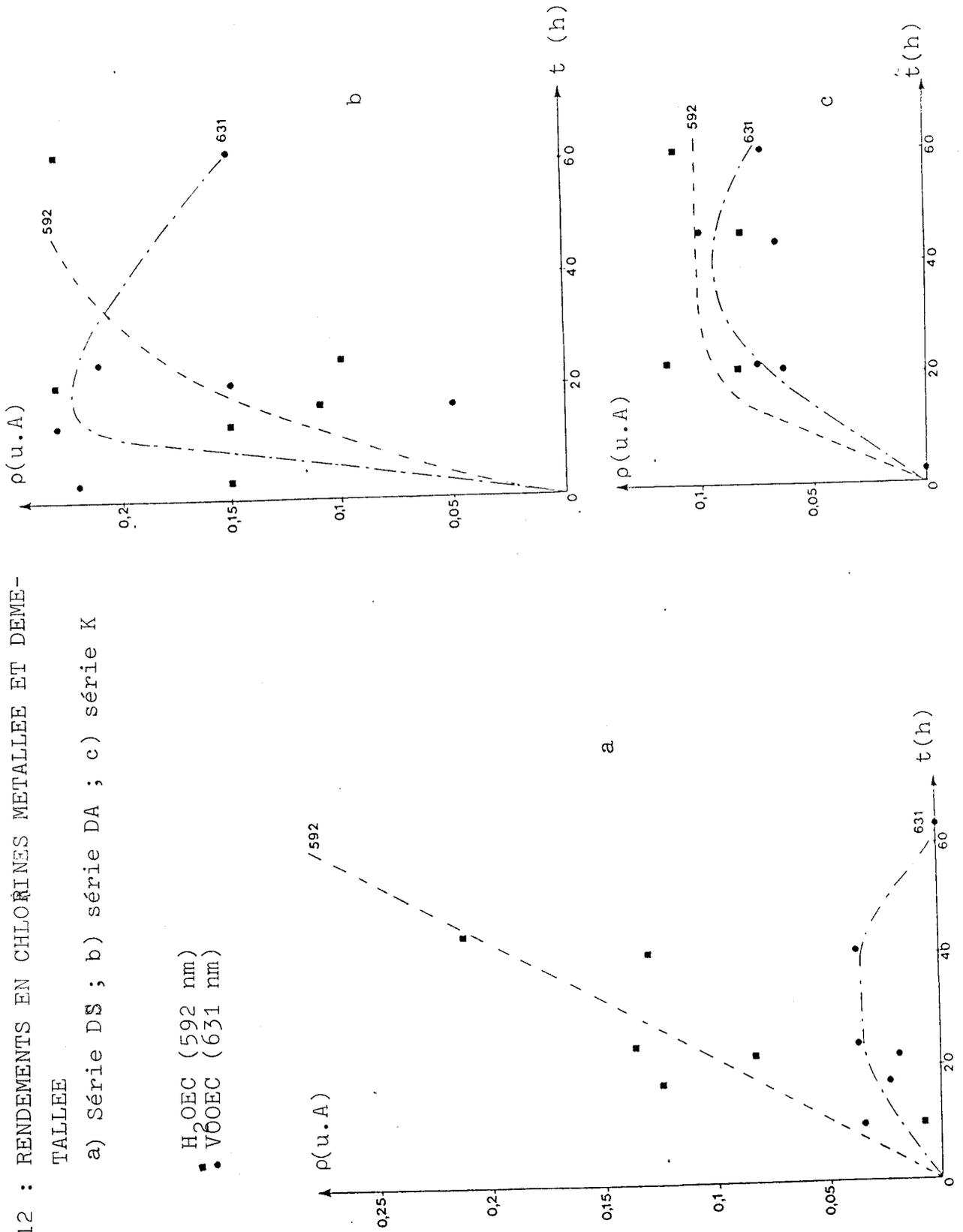


Figure IV.11 : Variation relative du taux de démétallisation par rapport au taux de déazotation et du taux de déporphyrinisation par rapport au taux de démétallisation

Figure IV.12 : RENDEMENTS EN CHLORINES METALLEE ET DEME-TALLEE

a) Série DS ; b) série DA ; c) série K

■ H<sub>2</sub>OEC (592 nm)  
● V6OEC (631 nm)



La VOEC disparaissant la première on peut penser qu'il s'agit du premier intermédiaire de réaction. La disparition de  $H_2OEC$  et le palier dans la courbe de variation de  $H_2OEC$  en fonction de l'excès d'azote (figure IV.13) soulignent le caractère intermédiaire de ce composé et impliquent l'existence d'autres composés azotés issus de la dégradation de la chlorine.

Par ailleurs, la comparaison du taux de transformation des quatre séries (figure IV.14) met en évidence une plus grande conversion, quasi-constante, pour la série K. La conversion de la série DA semble atteindre un palier après 20 H de travail par contre la série DS n'atteint ce palier qu'après 62 H environ. Le palier atteint pour la série T est plus faible.

Ces faits mettent en évidence l'effet de la pression (série DA/série T) mais aussi celui de la température puisque la série K a la plus grande activité. De plus il faut noter que dans ce cas, l'activité sensiblement identique dans le temps est la même qu'il s'agisse du catalyseur A ou du support S. Cependant à  $350^{\circ}C$ , la phase active influence la réaction puisque le palier de conversion est atteint après 20 H de travail pour le catalyseur A alors qu'il faut  $\approx 62$  H pour le support S.

Si le palier d'activité semble identique pour les deux séries DS et DA, l'étude détaillée des rendements en  $H_2OEC$  et VOEC (figure IV.12) souligne une très grande différence de comportement pour les deux types de solides. En effet pour le support S, on note un faible rendement en produit métallé, VOEC et au contraire des rendements très élevés et une tendance à leur accroissement pour les produits démétallés. Au contraire pour le catalyseur A, le rendement initial en chlorine métallée, VOEC, est très élevé et reste à un niveau très supérieur à celui observé pour ce même produit dans le cas du support S. Le rendement en produits démétallés tend aussi à croître pour le catalyseur A. Cette différence suggère des sites de natures différentes pour les deux catalyseurs.

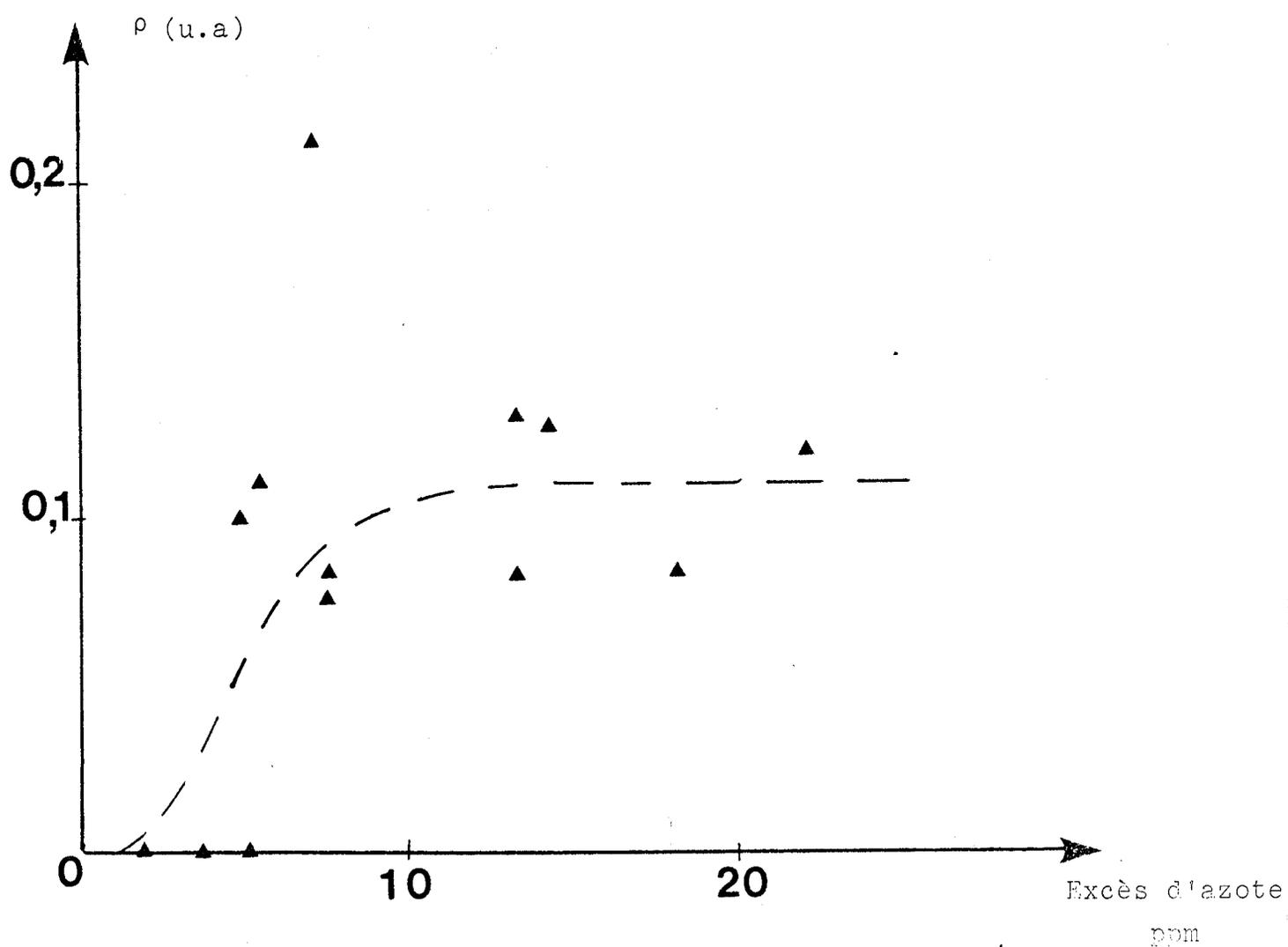


Figure IV.13 : RENDEMENT EN  $H_2OEC$  EN FONCTION DE L'EXCES D'AZOT DANS LES EFFLUENTS

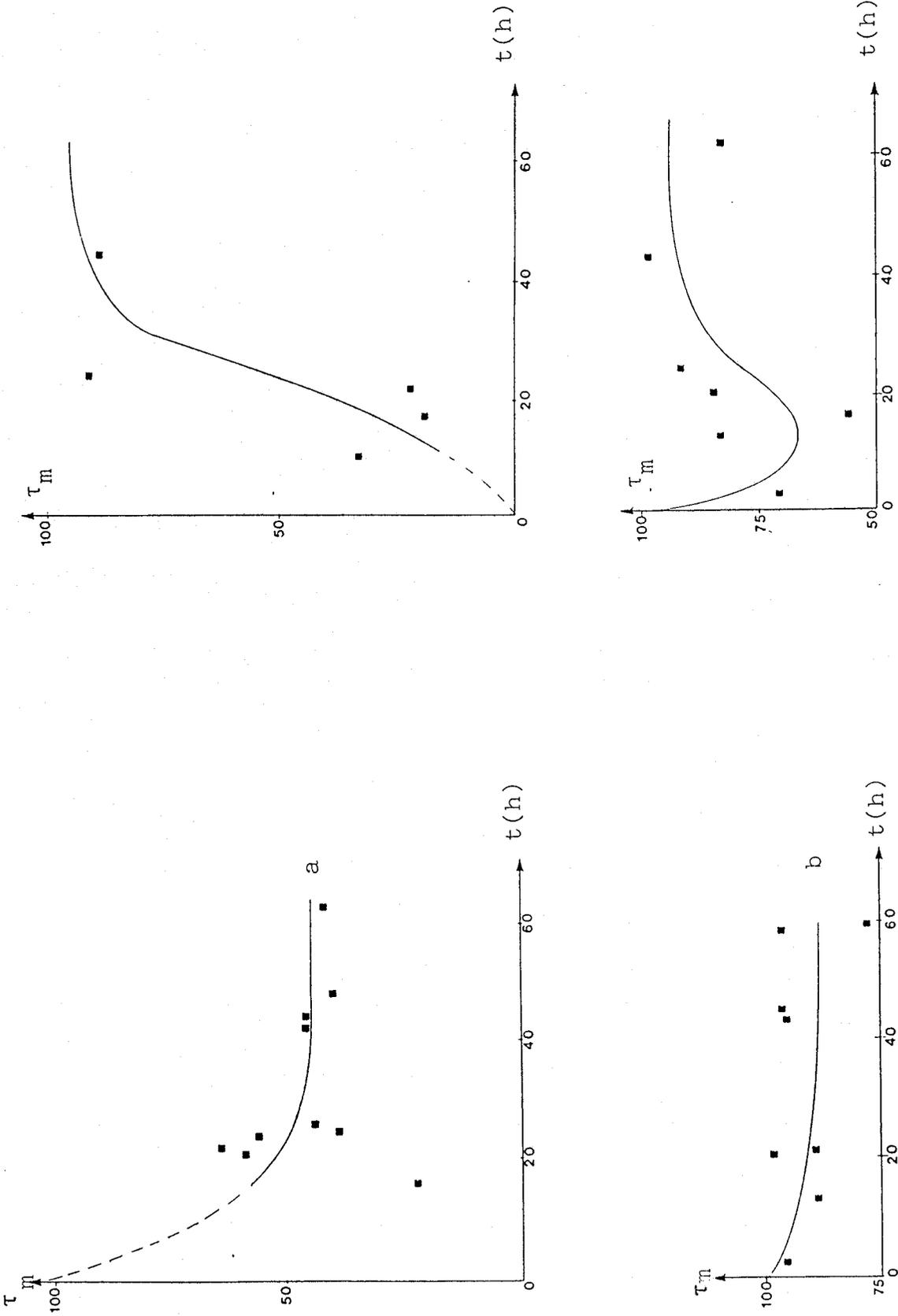


Figure IV.14 : TAUX d'HDM,  $\tau_m$ , pour les quatre séries  
2) série T ; b) série K ; série DS ; d) série DA

#### 4.7. DISCUSSION - APPROCHE DU MECANISME

L'étude des taux de transformation a confirmé :

1 - Le rôle de la pression qui permet d'obtenir un meilleur taux de transformation

- \* palier à  $\approx$  50% pour la série T ( 50 bars)
- \* palier à  $\approx$  90% pour la série A (100 bars)

2 - Le rôle de la température qui augmente le niveau d'activité ( ) 95%) pour la série K.

Pour cette dernière série, les rendements plus faibles en produits intermédiaires, l'activité importante dès les premières heures de travail du support S et le comportement identique de A et S suggèrent une activation de la réaction par dégradation thermique. La molécule de porphyrine étant démétallée, le vanadium déposé activerait ensuite la réaction. La présence d'espèces démétallées après le test à blanc confirme cette hypothèse. Il semble donc que nous soyons dans une zone limite où il y aurait compétition entre le processus catalytique et le processus thermique. Cette compétition pour la conversion des huiles lourdes est l'objet de discussions (109,38).

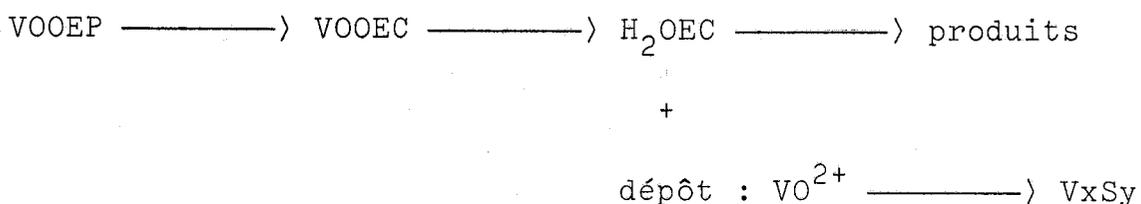
Nous avons mis aussi en évidence par la série DS, le rôle autocatalytique du vanadium. L'évolution de la courbe de conversion montre qu'après un temps d'activation de l'ordre de 3 jours le support atteint un niveau d'activité comparable au catalyseur initialement chargé en molybdène et nickel.

L'étude des effluents a mis en évidence l'existence de plusieurs espèces différentes et leur caractère intermédiaire, elle nous permet de proposer un modèle de mécanisme pour l'hydrodémétallisation de la vanadyl octaéthylporphyrine. Il comporte deux étapes avant le dépôt :

1 - L'hydrogénation d'un noyau pyrrolique pour former la VO chlorure.

2 - Rupture des liaisons N-V et le dépôt du vanadium.

Une troisième étape conduit à la transformation de la chlorine démétaillée en produits dont nous n'avons pu déterminer la nature. Cependant nous pensons qu'il y a dégradation en polypyrroles avant d'obtenir des molécules plus simples. Le schéma du mécanisme est proposé ci-dessous :



L'hydrogénation du noyau pyrrolique conduit à la déstabilisation du système de conjugaison du macrocycle auquel participe le vanadium. Les liaisons N-V sont vraisemblablement fragilisées ce qui entraîne leur rupture, le groupement vanadyle se fixant sur le catalyseur. Par action de l'hydrogène sulfuré, le vanadium est ensuite sulfuré pour former VxSy actif en hydrodémétallisation.

Le schéma proposé pour la VOOEP diffère de ceux proposés jusqu'à présent pour la démétaillisation de la NiEtioP (48,49,52), puisque nous mettons en évidence la formation de chlorine démétaillée mais s'apparente à celui proposé par Morales et coll. (38) pour l'HDM de la VOEtioP. Nous avons vu chapitre I, paragraphe 2, que les porphyrines du nickel sont plus stables que celles de vanadium, il est donc vraisemblable que le schéma de réaction soit différent et qu'il ne soit pas nécessaire d'ouvrir le macrocycle pour permettre le dépôt du vanadium.

L'espèce  $\text{VO}^{2+}$  obtenue par rupture des liaisons N-V du macrocycle correspondrait à la troisième espèce détectée par RPE. Elle présente en effet une structure hyperfine caractéristique d'ions  $\text{VO}^{2+}$  isolés.

Par ailleurs nous avons souligné la différence de sites sur le catalyseur A et le support S. Les faits suggèrent un site d'hydrogénation associé au molybdène et un site permettant la rupture des liaisons N-V associé au vanadium. En effet, le catalyseur A présente des rendements élevés en VOEC au départ mais également au cours du temps, or nous avons montré que le molybdène reste en surface malgré le dépôt de vanadium. Il est donc logique d'attribuer le site d'hydrogénation au molybdène. Le support S, sans molybdène, produit peu de VOEC. Par contre, alors qu'il ne supporte que du vanadium, le solide S produit de plus en plus d'espèces H<sub>2</sub>OEC comme le catalyseur A au fur et à mesure de l'accumulation du sulfure de vanadium. Ces constatations suggèrent effectivement un site vanadium favorisant les ruptures N-V.

CONCLUSIONS GENERALES

Ce travail a porté sur l'hydrodémétallisation catalytique de fractions pétrolières lourdes et de solutions modèles de vanadyl octaéthylporphyrine. L'utilisation de telles solutions dans un micropilote que nous avons mis au point s'imposait compte-tenu de la complexité des charges réelles.

Un des objectifs essentiels de cette étude portait sur la caractérisation du vanadium déposé au cours de l'acte catalytique. Pour aborder ce problème dans de bonnes conditions, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'étude d'oxyde et de sulfure de vanadium supportés ou non, afin d'établir des éléments de référence. Nous avons montré, en particulier, que lors de l'adsorption à l'équilibre de solution de vanadium,  $(\text{NH}_4\text{VO}_3)$ , celui-ci se répartissait en monocouche sur l'alumine jusqu'à une limite de 3,26 atomes de  $\text{V}/\text{nm}^2$ , compte-tenu de l'anion présent dans la solution,  $\text{V}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})^{5-}$ , cela correspond à 0,326 sites d'adsorption/ $\text{nm}^2$ . Cette valeur est comparable à celle obtenue avec d'autres anions métalliques à base de molybdène, cobalt, tungstène...

Les sulfures massiques et supportés de référence ont été préparés à l'IRC. Ils sont très réactifs vis à vis de l'atmosphère ambiante. Pour  $\text{V}_2\text{S}_3$  massique, l'oxygène s'insère dans le réseau sans le modifier pour former un oxysulfure. L'oxydation se poursuit par la formation d'un sulfate de vanadyl,  $\text{VOSO}_4$ , cette dernière phase est lente contrairement à l'apparition de l'oxysulfure.

Dans le cas des sulfures de vanadium supportés à faible teneur, on détecte par RPE des espèces  $\text{VO}^{2+}$  en interaction forte sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pour les échantillons à plus forte teneur, la sulfuration conduit à  $\text{V}_2\text{S}_3$ . Ces composés sont très réactifs vis à vis de l'oxygène mais leur comportement est différent du composé massique. Le schéma d'oxydation conduit à la formation rapide de sulfate de vanadyle sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

L'étude des catalyseurs issus du pilote d'hydrodémétallisation met en évidence :

- La disparition de l'une des phases actives, le nickel, sous

le dépôt de vanadium et au contraire le maintient en surface de l'autre phase active, le molybdène.

- La présence de trois espèces de vanadium :
  - . la première correspond à la porphyrine adsorbée en faible quantité et bien répartie en surface,
  - . la seconde, un sulfure de vanadium  $V_xS_y$  de stoechiométrie mal définie, forme des cristallites à la surface du catalyseur,
  - . la troisième correspondrait à un vanadium  $VO^{2+}$  isolé issu de la rupture des liaisons N-V.

-L'effet autocatalytique du vanadium déposé sur un support par hydrodémétallisation.

- Une répartition homogène des espèces dans le grain de catalyseur sans dépôt préférentiel.

- L'oxydation du sulfure selon le schéma proposé pour les sulfures supportés.

Enfin cette étude nous a permis de proposer un modèle de mécanisme pour l'hydrodémétallisation de la vanadyl octaéthylporphyrine. L'évolution des produits intermédiaires suggère une différence d'activité pour les sites du vanadium et les sites de molybdène. Il semble en effet que ces derniers soient des sites d'hydrogénation alors que les premiers seraient des sites favorisant la rupture des liaisons N-V.

Les conclusions acquises dans ce travail peuvent servir de base pour une étude plus détaillée de l'hydrodémétallisation de métalporphyrine et du rôle catalytique potentiel du sulfure de vanadium.

BIBLIOGRAPHIE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 - J.P. DICKIE et T.F. YEN, Anal. Chem., 39 (14), 1847 (1967)
- 2 - A. EKSTROM, C.J.R. FOOKES, T. HAMBLEY, H.J. LOEH, S.A. MILLER et J.C. TAYLOR, Nature, 306, 173 (1983)
- 3 - C. BERTHE, J.F. MULLER, D. CAGNIANT, J. GRIMBLOT, J.P. BONNELLE J. GOULON, R. GUILLARD, J.L PONCET, J.C ESCALIER et B. NEFF, Nouv. J. Chim., sous presse
- 4 - J. GOULON, A. RETOURNARD, P.FRIANT, C.GOULON-GINET, C. BERTHE J.F MULLER, J.L PONCET, R. GUILLARD, J.C ESCALIER et B. NEFF, J. Chem. Soc. Dalton Trans ., 1095 (1984)
- 5 - E.W BAKER et S.E PALMER, in "The Geochemistry of Porphyrines", Ed D. DOLPHIN, Acad. Press, New-York, chap 11 p 509 (1978)
  - a) A. TREIBS, Angew. chem., 49, 682 (1936)
  - b) A. STERN et H. WENDERLEIN, Z. Phys. Chem. Abt., A 176, 81 (1936)
  - c) EW BAKER in "Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project", R.G BADER Ed., Vol IV, p 341 (1970)
  - e) EW BAKER, A.H CORWIN, E. KLESPER et P.E WEI, J. Org. Chem.33, 3144 (1968)
- 6 - B.D BEREZIN "Coordination Compounds of porphyrins and phthalocyanines" Ed J. WILEY, p 26,34, 144-169 (1981)
- 7 - R. POMPE, S. JARAS et N.G VANNERBERG, Appl. Catal., 13, 171 (1984)
- 8 - R. BONNETT, P. BREWER, K. NORO et T. NORO, Tetrahedron, 34, 379 (1977)
- 9 - EW BAKER et S.E PALMER in "The geochemistry of Porphyrines", Ed D. DOLPHIN, Acad. Press, New-York, chap 11, p 493 (1978)
- 10 - D.S THAKUR et G.S THOMAS, Appl. Catal., 15, 197 (1985)
- 11 - R. GALIASSO et A. MORALES, Appl. Catal., 7, 57 (1983)
- 12 - D.C GREEN et D.H BRODERICK, Chem. Eng. Prog., 77 (12), 33 (1981)
- 13 - A.H HARDIN, R.H PACKWOOD et M. TERNAN, Dir. Petr. Chem. Am. Chem. Soc., preprints, 23 (4), 1450 (1978)

- 14 - J.C. PLUMAIL et H. TOULHOAT, Congrès Franco-Vénézuelien de Catalyse, Rueil Malmaison, 22-26 avril 1985
- 15 - S.M. OLECK, H.S. SHERRY, R.H. FISHERHAND, D. MILSTEIN, Brevet US N° 4271042
- 16 - A.L. HENSLEY et L.M. QUICK, Brevet US N° 4225421 (1980)
- 17 - C.J. PEREIPA, J.W. BEECKMAN, W.C. CHENG, R.C. DONNELLY et L.L. HEGEDUS, ACS Symposium, Div. Petr. Chem., Preprints p 74, Miami Beach Meeting (1985)
- 18 - C.D. CHANG et A.J. SILVESTRI, Ind. Eng. Process Des. Develop., 13 (3), 315 (1974)
- 19 - R.H. FISCHER, W.E. GARWOOD and H. HEINEMANN, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 15 (4), 570 (1976)
- 20 - C.D. CHANG et A.J. SILVESTRI, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 15 (1), 161 (1976)
- 21 - S.M. OLECK et H.S. SHERRY, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 16 (4), 525 (1977)
- 22 - N. NITTA, Appl. Catal., 9, 151, (1984)
- 23 - C. DODET, F. NOVILLE, M. CRINE, P. MARCHOT et J.P. PIRARD, Colloids and Surf., 11, 187 (1984)
- 24 - S. ASAOKA, Y. SHIROTO, N. NAKARUMA et T. ONO, Brevet GB N° 2036582 A (DT 2941010, JA 55/79043, NL 79/7580)
- 25 - Y. FUKUI, Y. SHIROTO, K. ANDO et Y. HOMMA, Brevet US N° 4191 636
- 26 - M. ROSSA-BRUSSIN et D. MORONTA, Appl. Catal., 11, 85 (1984)
- 27 - M. ROSSA-BRUSSIN, G. SEPULVEDA et N. CARRION, Congrès Franco-Vénézuelien de Catalyse, Rueil-Malmaison, 22-26 avril 1985
- 28 - G. SEPULVEDA, M. ROSSA-BRUSSIN, N. CARRION, A. MORALES et J. GUITIAN, Congrès Franco-Vénézuelien de Catalyse, Rueil-Malmaison, 22-26 avril 1985
- 29 - W.C. VAN ZIJLL LANGHOUT, C. GUWERKERK et K.M.A. Pronk, Oil and Gas J., 78 (48), 120 (1980)
- 30 - P.J. ANGEVINE, Brevet US N° 4306964

- 31 - H. BEUTHER et B.K SCHMID, Proceedings, 6th World Petroleum Congress, Frankfurt/Main, Section III, Paper 20 PD7, (1963)
- 32 - O.A LARSON et H. BEUTHER, Div. Petr. Chem. Am. Chem. Soc., 11, B95, (1966)
- 33 - R.R CECIL, F.X MAYER et E.N CART, Paper presented at Am. Inst. Chem. Engr. Meeting, Los Angeles CA (1968)
- 34 - K.L RILEY, Div. Petr. Chem. Am. Chem. Soc., 23, 81 (1978)
- 35 - R.H VAN DONGEN, D. BODE, H. VAN DER EIJK et J. VAN KLINKEN, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 19 (4), 630 (1980)
- 36 - C.W HUNG et J. WEI, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 19 (2) 250 et 19 (2), 250, (1980)
- 37 - R. AGRAWAL et J. WEI, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 23 (3), 505 (1984)
- 38 - A. MORALES, J.J GARCIA, R. PRADA<sup>A</sup>, O. ABRAHAMS et L. KATAN, 8th. Internl. Congress on Catalysis - Berlin - II 341 (1984)
- 39 - B.J STREUSAND et G.L SCHRADER, Appl. Spectroscopy, 38 (3), 433, (1984)
- 40 - P. ANDREU, R. GALIASSO, A. MORALES, O. ABRAMS, L. KATAN, L. PANTOJA, P. SOJO et E. VERGARA, 7th Internl. Congress Catalysis Tokyo.B (1980)
- 41 - A. MORALES et R. GALIASSO, Fuel, 61, 13 (1982)
- 42 - A. MORALES, C. MARRERO et R. GALIASSO, 8th. Internl. Congress on Catalysis, Berlin, II 329 (1984)
- 43 - L.R SNYDER, "Principles of adsorption chromatography", M. DEKKER Inc., New-York, p 194 (1968)
- 44- P.C.H MITCHELL et J.A VALERO, React. Kinet. Catal. Lett, 20, 219, (1982)
- 45 - P.C.H MITCHELL et C.E SCOTT, 7th Internl. Congress on Catalysis, Tokyo, B (1980)
- 46 - P.C.H MITCHELL, C.E SCOTT, J.P BONNELLE et J. GRIMBLOT, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 81, 1047 (1985)

- 47 - P.C.H MICHELL et J.A VALERO, *Inorg. Chim. Acta*, 71, 179 (1983)
- 48 - J. WEITKAMP, W. GERHARDT, R. RIGONI et M. DAUNS, *Erdöl, Kohle und Erdgas, Petrochem.*, 36, 569 (1983)
- 49 - J. WEITKAMP, W. GERHARDT et D. SCHOLL, 8th Internl. Congress on Catalysis, Berlin, II 269 (1984)
- 50 - L.A RANKEL, *Preprints, Div. Petr. Chem. Am. Chem. Soc.*, 26 689 (1981)
- 51 - L.A RANKEL et L.D ROLLMANN, *Fuel*, 62 (1), 44 (1983)
- 52 - R.A WARE et J. WEI, *J. Catal.*, 93, 100 et 93, 122 et 93, 135 (1985)
- 53 - J.A WEBSTER et J. WEI, *ACS Symposium, Div. Petr. Chem., Preprints* p 37 Miami Beach (1985)
- 54 - P.H DANTZENBERG, J. VAN KLINKEN, R.M.A PRONK, S.T SIO et J.B WIJFIELS, *ACS Symposium series*, 65, 254 (1978)
- 55 - P. GAJARDO, J.M PAZOS et A. SALAZAR-GUILLEN, *Appl. Catal.*, 2, 303 (1982)
- 56 - R. AGRAWAL et J. WEI, 73<sup>e</sup> AICHE annual Meeting (Chic.), 11/16-20/1980, Paper NIOD
- 57 - P.W TAMM, H.F HARNSBERGER et A.G BRIDGE, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20 (2), 262 (1981)
- 58 - T.H FLEISCH, B.L MEYERS, J.B HALL et G.L OTT, *J. Catal.*, 86, 147 (1984)
- 59 - R. AGRAWAL et J. WEI, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23, (3) 515 (1984)
- 60 - C. TAKEUCHI, S. ASAOKA, S. NAKATA et Y. SHIROTO, *ACS Symposium Div. Petr. Chem., Preprints*, 96, Miami Beach 1985
- 61 - B.G SIBERNAGEL, *J. Catal.*, 56, 315 (1979)
- 62 - B.G SIBERNAGEL, R.R MOHAN et G.H SINGHAL, *ACS Symposium series* 248 (1984)
- 63 - P. DEVANNEAUX, J.P GALLEZ, L. MARIETTE et P.A ENGELHARD, *ACS Symposium, Div. Petr. Chem., Preprints* p 84, Miami Beach Meeting 1985

- 64 - R. GALIASSO, G. GONZALES, L. CAPRIOLI, J.J GARCIA et M.M RAMIREZ de AGUDELO, Colloque Franco-Vénézuelien de Catalyse, Rueil-Malmaison (1985)
- 65 - J.F MULLER, J.M MAGAR, D. CAGNIANT, J.C MOUCHOT, J. GRIMBLOT et J.P BONNELLE, J. Organ. Chem., 205, 329 (1981)
- 66 - P. DUFRESNE , Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille (1981)
- 67 - J. GRIMBLOT, P. DUFRESNE, L. GENGEMBRE et J.P BONNELLE, Bull. Soc. Chim. Bel., 90 (12), 1261 (1981)
- 68 - S. KASZTELAN, J. GRIMBLOT, J.P BONNELLE, E. PAYEN, H. TOULHOAT et Y. JACQUIN, Appl. Catal., 7, 91, (1983)
- 69 - E.R WRIGHT et M.G MELLON, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed, 9, 251, (1937)
- 70 - M.T POPE et B.W DALE, Quart. Rev. (London) 22, 527, (1968)
- 71 - S.E O'DONNELL et M.T POPE, J. Chem. Soc. Dalton. Transc., 21, 2290 (1976)
- 72 - L.F WANG et W.K HALL, J. Catal., 77, 232 (1982)
- 73 - J.P BRUNELLE, Pure Appl. Chem., 50, 1211 (1978)
- 74 - K. HACHIYA, M. ASHIDA, M. SASAKI, T. INOUE et T. YASUNAGA, J. Phys. Chem., 83, 1866 (1979)
- 75 - F.P.J.M KERKHOF et J.A MOULIJN, J. Phys. Chem., 83, 1612, (1979)
- 76 - P. DUFRESNE, E. PAYEN, J. GRIMBLOT et J.P BONNELLE, J. Phys. Chem., 85, 2344 (1981)
- 77 - E. PAYEN et al., résultats non publiés
- 78 - M.J D'ANIELLO Jr, J. Catal., 69, 9 (1981)
- 79 - G. MEUNIER, B. MOCAER, S. KASZTELAN, L.R LE COUSTOMER, J. GRIMBLOT et J.P BONNELLE, Appl. Catal., sous presse
- 80 - C.G.A SCHUIT et B.C GATES, AICHE J., 19, 417 (1973)  
J.P BEAUFILS et Y. BARBAUX, J. Chim. Phys., 78 (4), 347, (1981)
- 81 - G. KRUSS et K. OHNMAIS, Ber. Deut. Chem. Ges., 23, 2547 (1890)
- 82 - A. BUISINE et G. TRIDOT, C.R., 251, 2720 (1960)

- 83 - A. BUISINE et G. TRIDOT, Bull. Soc. Chim., 1383 (1961)
- 84 - A.J JACOBSEN et S.M RICH, J. Electrochem. Soc., 127, 779 (1980)
- 85 - J. TUDO, Revue de Chimie Minérale, 2, 53 (1965)
- 86 - D. BRANLY, Thèse, Lille (1968)
- 87 - M. CHEVRETON et A. SAPET, C.R, 261, 928, (1965)
- 88 - M. NAKANO-ONODA, S. YAMAOKA, K. YUKINO, K. KATO et I. KAWADA, J. Less common Metals, 44, 341, (1976)
- 89 - D.W MURPHY, C. CROSS, F.J DISALVO et J.V WASZCZAK, Inorg. Chem. 16, 3027 (1977)
- 90 - R.R CHIANELLI et M.B DINES, Inorg. Chem., 17, 2758 (1978)
- 91 - F. JELLINEK dans "Inorganic Sulphur Chemistry", G. NICKLESS Ed., Elsevier (1968)
- 92 - R.R CHIANELLI, International Reviews in Physical Chemistry, 2, 127 (1962)
- J. ROUXEL, Intercalated layered material, F. Levy Eds., D. Reidel Publishing Company (1979)
- 93 - S. BRUNIE et M. CHEVRETON, C.R, 258, 5847 (1967)
- 94 - A.B DE VRIES et C. HAAS, J. Phys. Chem. Solids, 34, 651, (1973)
- 95 - A.B DE VRIES et F. JELLINEK, Revue de Chimie Minérale, 11, 624 (1974)
- 96 - I. KAWADA, M. NAKANO-ONODA, M. ISHII, M. SAEKI et N. NAKAHIRA, J. Solid State Chem., 15, 246, (1952)
- 97 - Y. OKA, K. KOSUGE et S. KACHI, J. Solid State Chem., 23, 11, (1958)
- 98 - S.K BASU et M. TANIGUCHI, J. Thermal. Anal., 29, 1209 (1984)
- 99 - M. TANIGUCHI et S. OHARA, Proc. 7th Intern. Conf. Thermal Anal., 1, 113 (1982)
- 100 - J.L.G FIERRO, L.A GAMBARO, A.R GONZALES-ELIPE et J. SORIA, Colloids an Surf, 11, 31 (1984)
- 101 - D. BALLATAUD, E. BORDES, P. COURTINE et P. METER ; Mat. Res. Bull., 14, 519 (1982)
- 102 - F. ROOZEBOOM, J. MEDEMA et P.J GELLINGS, Z. Phys. Chem., 111, 215 (1978)

- 103 - J. MEDEMA, C. VAN STAM, V.H.J DE BEER, A.J.A KONINGS et D.C KONINGSBERGER, J. Catal., 53, 386 (1978)
- 104 - S. YOSHIDA, I. IGUSHI, S. ISHIDA et K. TAMARA, Bull. Chem. Soc. Jpn., 45, 376 (1972)
- 105 - V.A KHALIF, E.L APIEKAR, O.V KRYLOV et G. OHLMANN, Kinet. and Catal., 18, 867 (1977)
- 106 - P.C.H. MITCHELL et C.E. SCOTT, Congrès Ibéro-Américain, Lisbonne, (1984)
- 107 - L. BLANCHARD, Thèse de Docteur 3ème Cycle, Lille (1984)
- 108 - J.V. SANDERS et K.C PRATT, J. Catal., 67, 331 (1981)
- 109 - J.F. LE PAGE et M. DAVIDSON, Congrès Franco-Vénézuélien de Catalyse, Rueil-Malmaison, 22-26 avril 1985
- 110 - M. CATTENOT, T. DECAMP, R. FRETU, M. LACROIX, J.L PORTEFAIX, M. PRIMET et M. VRINAT, Rapport IRC, non-publié

ANNEXES

A N N E X E 1

"LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS"

1.1. LE PRINCIPE

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.) consiste à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis par un matériau irradié par un faisceau de rayons X monoénergétiques. Compte-tenu du principe de conservation de l'énergie, la relation entre l'énergie cinétique du photoélectron et l'énergie de liaison du niveau dont il provient s'écrit en première approximation :

$$E_{ca} = h\nu - E_{la} \quad (1.1)$$

où  $E_{ca}$  = énergie cinétique de l'électron provenant de l'élément A.

$h\nu$  = énergie du photon X incident

$E_{la}$  = énergie de liaison de l'électron du niveau électronique considéré pour l'élément A du matériau.

1.2. L'ANALYSE PAR S.P.X

1.2.1. L'ANALYSE QUALITATIVE

La relation (1.1) montre que l'on peut exciter tous les électrons dont l'énergie de liaison est inférieure à  $h\nu$  (seuil photoélectrique). En utilisant des photons X ( $h\nu_{AlK\alpha} \approx 1487$  ev par exemple) on peut atteindre, outre les électrons de valence, les niveaux électroniques de coeur dont les valeurs sont caractéristiques d'un élément donné. La S.P.X. permet donc l'analyse de tous les élé-

ments (sauf H et He).

Un spectre photoélectronique d'un catalyseur sulfuré NiMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et chargé en vanadium est présenté dans la figure (1.1). On y observe des pics principaux correspondant à des électrons issus des niveaux énergétiques de tous les éléments constituant l'échantillon. Ces pics peuvent être des singulets "vrais" ou multiplets non résolus (O<sub>1s</sub>, Al<sub>2p</sub>, C<sub>1s</sub>, S<sub>2p</sub>, V<sub>2p3/2</sub>) ou doublets (Mo<sub>3d3/2 - 5/2</sub>) parfois accompagnés de pics satellites situés vers les basses énergies cinétiques par rapport au pic principal (Ni<sub>2p3/2</sub>). On observe également des pics issus du processus Auger ayant une énergie cinétique indépendante de l'énergie excitatrice. Enfin, chaque pic intense (O<sub>1s</sub>) est accompagné d'un fond ou bruit continu croissant représentant les électrons ayant perdu une partie de leur énergie cinétique dans des chocs inélastiques lors de la traversée du solide.

Les niveaux électroniques étudiés pour les échantillons sont :

- Ni<sub>2p3/2</sub>
- V<sub>2p3/2</sub>
- le doublet Mo<sub>3d3/2 - 5/2</sub>
- S<sub>2p</sub> (doublet non résolu)
- N<sub>1s</sub>
- Al<sub>2p</sub>
- O<sub>1s</sub>
- C<sub>1s</sub>

### 1.2.2. DEPLACEMENT CHIMIQUE

La spectroscopie S.P.X. permet de préciser le degré d'oxydation et dans une certaine mesure l'environnement chimique immédiat des éléments par l'influence de ces paramètres sur les énergies de liaison des niveaux électroniques de l'atome. En ef-

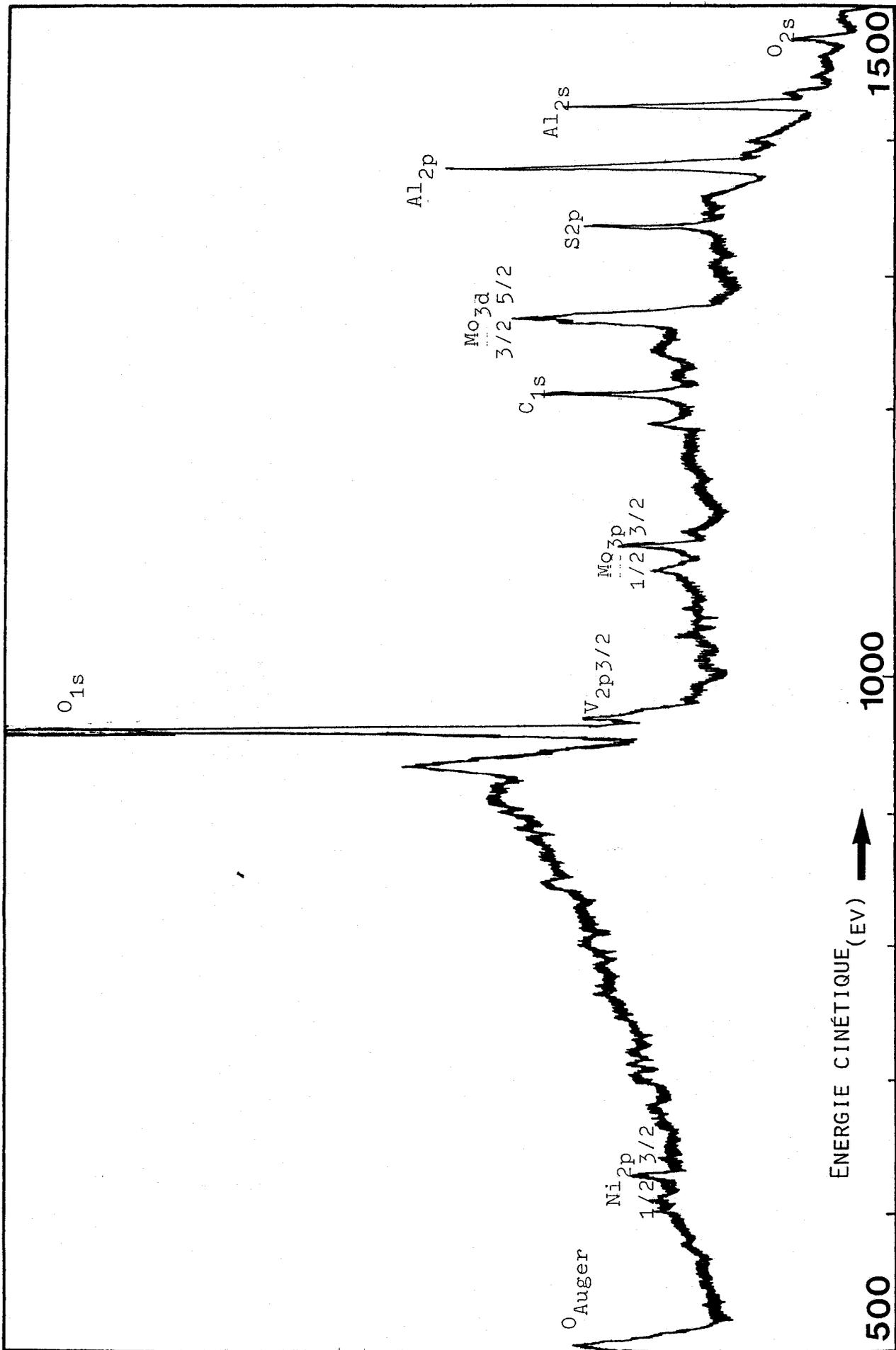


Figure 1.1 : SPECTRE PHOTOELECTRONIQUE DANS LE DOMAINE DES ENERGIES CINÉTIQUES DE 500 A 1500 ev POUR UN CATALYSEUR NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CHARGE EN VANADIUM

fet il en résulte des déplacements de quelques électrons volts pour la mesure des énergies de liaison. Il est donc possible de distinguer par exemple le métal de son oxyde, ou le sulfure du sulfate etc... L'identification se fait alors en comparant les énergies de liaison de l'électron d'un niveau d'un élément avec celles du même niveau du même élément contenu dans un matériau de référence.

### 1.2.3. DETERMINATION DE L'ENERGIE DE LIAISON

La relation (1.1) reliant l'énergie cinétique  $E_c$  et l'énergie de liaison  $E_l$  doit être complétée par la fonction d'extraction du spectromètre  $\phi_{sp}$

$$E_{ca} = h\nu - E_{la} - \phi_{sp} \quad (1.2)$$

Cette fonction  $\phi_{sp}$  peut être déterminée, à priori, avec un étalon convenable. Cependant le phénomène d'effet de charge peu reproductible rend difficile cette détermination pour les matériaux isolants ou semi-conducteurs. En effet, le processus de photoéjection des électrons induit un appauvrissement de la région de surface en porteurs libres et crée au niveau des premières couches de l'échantillon, un potentiel positif qui ralentit les électrons et modifie leur énergie cinétique.

Cette difficulté peut être résolue en utilisant un élément de référence interne à l'échantillon subissant le même effet de charge. Cet élément est soit :

- un dépôt d'or sous la forme d'ilôts métalliques ou d'une fine couche vaporisée à la surface de l'échantillon (pic Au  $4f_{7/2}$  à 84 eV) ;

- le carbone de contamination s'il ne subit pas de transformation chimique pendant l'analyse (pic  $C_{1s}$  à 285 eV) ;

- un élément stable de l'échantillon. Dans le cas de catalyseurs à base d'alumine on choisit l'aluminium (pic

Al<sub>2p</sub> à 74,8 ev).

Nous avons utilisé la référence Al<sub>2p</sub> pour tous les échantillons supportés et la référence C<sub>1s</sub> pour les sulfures de vanadium massiques. On peut calculer l'énergie de liaison de l'élément A à partir des énergies cinétiques mesurées pour le niveau considéré de l'élément A (E<sub>ca</sub>) et pour le niveau Al<sub>2p</sub> ou C<sub>1s</sub>, on obtient les relations suivantes :

$$E_{ca} = 74,8 + E_{cAl} - E_{1a} \quad (1.3.1)$$

$$E_{ca} = 285 + E_{cC} - E_{1a} \quad (1.3.2)$$

#### 1.2.4. ANALYSE DE SURFACE

Un électron ayant une énergie de 100 à 1500 ev peut parcourir dans un solide une distance moyenne de 0,5 à 5 nm sans subir de choc inélastique (libre parcours moyen  $\lambda$ ) (1). Cette distance est donc une fonction de l'énergie et du matériau. Les photoélectrons détectés avec leur énergie cinétique caractéristique du processus de photoémission ne proviennent donc que d'une profondeur moyenne de l'ordre de  $\lambda$ . En fait il s'agit d'une fonction exponentielle (formule 1.4) et moins de 1 % des électrons provenant d'une profondeur de  $3 \lambda$  ont conservé leur énergie cinétique initiale. La spectroscopie SPX est donc une analyse de surface.

#### 1.2.5. ANALYSE QUANTITATIVE

Le nombre de photoélectrons mesurés provenant de la couche de surface d'épaisseur dz et à la profondeur z s'exprime par la relation :

$$dI = \frac{F\sigma NT}{\sin\theta} \exp\left(\frac{-z}{\lambda \sin\theta}\right) dz \quad (1.4)$$

où F = flux de photons

$\sigma$  = section de capture ou probabilité d'émission

d'un photoélectron

$N$  = densité atomique ou nombre de centres émetteurs par unité de volume

$T$  = facteur de transmission du spectromètre

$\lambda$  = libre parcours moyen de l'électron

$\theta$  = angle entre la surface de l'échantillon et la direction d'émission des photoélectrons.

Par intégration jusqu'à la profondeur  $z$  on obtient :

$$I(z) = F\sigma N T \lambda \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda \sin\theta}\right) \right\} \quad (1.5)$$

Si  $z$  varie de 0 à l'infini, la relation devient :

$$I^\infty = F\sigma N T \lambda \quad (1.6)$$

#### 1.2.6. ANALYSE SEMI-QUANTITATIVE

D'après la relation (1.6) il est possible de déterminer la concentration d'un élément à partir de l'intensité du pic de l'un de ses niveaux électroniques. Cependant il est difficile d'évaluer les facteurs  $T$  et  $F$  dans l'absolu. Pour éliminer ces deux facteurs on se servira de rapports d'intensités des pics qui permettront d'évaluer des migration d'espèces ou des modifications de structure à la surface des échantillons. La spectroscopie S.P. X. est donc une technique semi-quantitative.

D'après la formule (1.6), le rapport d'intensités pour le niveau  $x$  de l'élément A et le niveau  $y$  de l'élément B s'écrit :

$$\left(\frac{A_x}{B_y}\right)_{S.P.X} = \frac{F\sigma A_x \{NA\} T A_x \lambda A_x}{F\sigma B_y \{NB\} T B_y \lambda B_y} \quad (1.7)$$

Dans les conditions courantes de fonctionnement du spectromètre, T est proportionnel à l'énergie cinétique ( $T = aE_c$ ) et  $\lambda$  dépend de  $E_c$  selon une relation empirique de la forme  $\lambda = bE_c^\alpha$  avec  $0,5 \leq \alpha \leq 0,8$ .

La relation (1.7) devient alors :

$$\left(\frac{A_x}{B_y}\right)_{S.P.X.} = \frac{\sigma_{Ax} \{N_A\}}{\sigma_{By} \{N_B\}} \frac{E_c A_x}{E_c B_y}^{1+\alpha} \quad (1.8)$$

### 1.3. CALCUL DE LA TAILLE DES CRISTALLITES

Le modèle de Kerkhof et Moullijn (5) repose sur l'hypothèse d'un support (s) constitué de feuillets d'épaisseur (t) recouvert par des cristallites d'un promoteur (p) d'épaisseur (c); (figure 2.2). Le rapport des intensités SPX entre le promoteur et le support est donné par la relation suivante :

$$\frac{I_p}{I_{s_{exp}}} = \frac{p}{s} b \frac{\sigma_p}{\sigma_s} \frac{D(\epsilon p)}{D(\epsilon s)} \cdot Z \cdot \frac{1 - e^{-\alpha_1}}{\alpha_1} \quad (1.9)$$

avec  $p/s b$  = rapport atomique

$\sigma_i$  = section de capture de i

$D_{\epsilon i}$  = efficacité analyseur-détecteur pour i

Z = fonction du support

$\alpha_1$  =  $c/\lambda$ , nombre sans dimension représentant la taille des cristallites

$\lambda$  = libre parcours moyen

Dans le cas d'une monocouche le terme  $\frac{1 - e^{-\alpha_1}}{\alpha_1} \approx 1$ , l'expression devient alors :

$$\frac{I_p}{I_{s \text{ mono}}} = \frac{p}{s_b} \frac{D(\epsilon p)}{D(\epsilon s)} \cdot Z \quad (1.10)$$

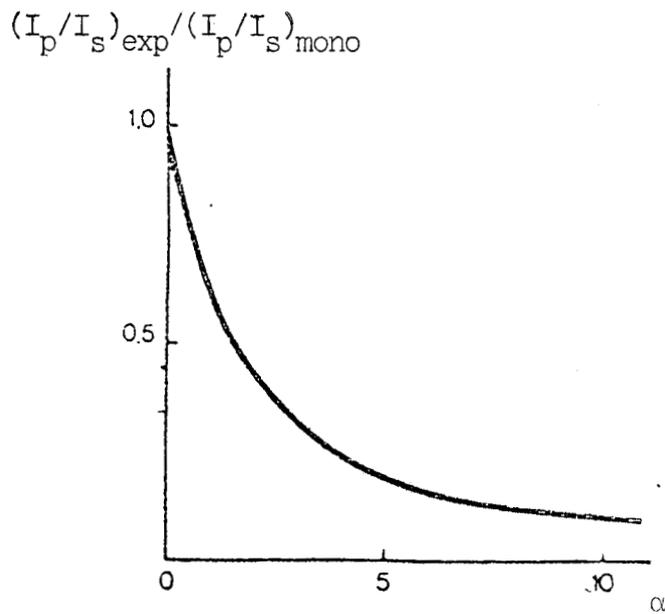


Figure 1.2 : COURBE THEORIQUE POUR LA DETERMINATION DE  $\alpha$  (5)

Par le rapport des deux expressions on obtient la relation permettant de calculer l'épaisseur des cristallites

$$\frac{I_p}{I_s \text{ exp}} = \frac{I_p}{I_s \text{ mono}} \times \frac{1 - e^{-\alpha_1}}{\alpha_1} \quad (1.11)$$

La valeur  $c$  est obtenue soit par des calculs successifs soit en utilisant la courbe (figure 1.2)

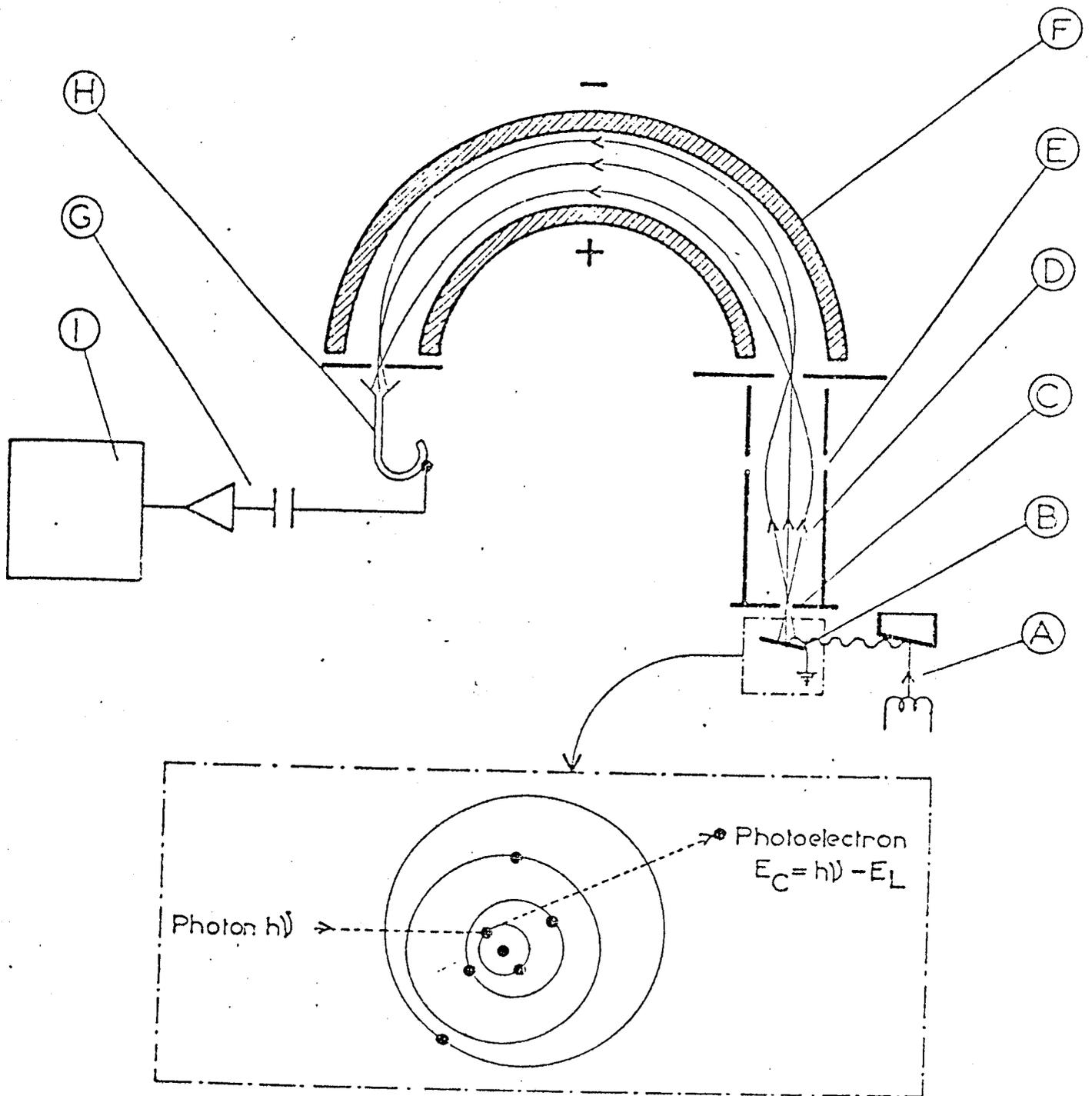
#### 1.4. DESCRIPTION DU SPECTROMETRE

Le spectromètre utilisé est un A.E.I. ES 200 B. Il se compose d'une source de radiation, d'un analyseur d'énergie, d'un système de détection et d'un groupe de pompage (figure 1.3)

Les caractéristiques des différents éléments importants du spectromètre ont déjà été développés dans les thèses de J. GRIMBLLOT (2), P. DUFRESNE (3), S. KASZTELAN (4)...

#### 1.5. MISE EN OEUVRE DE L'ECHANTILLON

Les échantillons sont broyés et réduits en poudre. Celle-ci est pressée sur un porte-échantillon en cuivre recouvert d'un métal mou = l'indium. Lorsque les échantillons sont sensibles à l'air les manipulations se font en boîte à gants préalablement purgée à l'azote et le porte-échantillon est directement introduit dans le spectromètre.



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

Figure 1.3 :  
PRINCIPE DU SPECTROMETRE

A N N E X E 2

-----

"LA TECHNIQUE EXPERIMENTALE R.P.E."

2.1. LE SPECTROMETRE RPE

L'appareil utilisé est un spectromètre Varian E 109 muni d'une double cavité rectangulaire constituée de deux cavités simples accolées l'une à l'autre et modulées respectivement à 100 kHz et 400 Hz.

Un guide d'onde relie le klystron (tube électronique produisant une onde hyperfréquence monochromatique) à la cavité résonnante. Celle-ci est placée dans une région où le champ oscillant est maximum.

Le tube RPE contenant l'échantillon à analyser est introduit dans l'une des cavités simples tandis que celui contenant l'échantillon de référence (Strong Pitch Varian) est placé dans la deuxième cavité simple. Pour obtenir une mesure plus précise du facteur  $g$  de l'échantillon inconnu, il est nécessaire de refaire la mesure en permettant les échantillons inconnus et de référence.

Le spectromètre Varian utilisé fonctionne dans la bande X et le spectre de résonnance obtenu est la dérivée de la courbe d'absorption.

2.2. CHOIX DES CONDITIONS D'ENREGISTREMENT DES SPECTRES

L'analyse d'échantillons par RPE nécessite, comme tou-

te analyse spectrale, le choix des conditions opératoires permettant d'éviter toute distorsion ou saturation du signal. Dès lors les paramètres essentiels qui joueront un rôle important dans la détection du signal sont l'amplitude de modulation et la puissance microonde.

### 2.2.1. AMPLITUDE DE MODULATION

Le champ magnétique est modulé de façon à obtenir un meilleur rapport signal/bruit pour un enregistrement de spectre donné. Ceci revient donc à se placer dans les conditions d'étude pour lesquelles la largeur de raie du spectre reste constante et présente une valeur limite à partir de laquelle elle varie linéairement avec le champ magnétique.

Dans ces conditions, les figures 2.1 (a,b,c) on peut choisir une valeur de l'amplitude de modulation entre :

- 0,5 et 1 gauss pour le Strong Pitch de référence,
- 0,5 et 10 gauss pour les charges et les effluents,
- 0,5 et 30 gauss pour les échantillons étudiés sous forme oxydée ou réduite.

Compte-tenu de la sensibilité des ions étudiés, nous avons choisi : 0,5 ou 1 gauss comme amplitude de modulation.

### 2.2.2. PUISSANCE MICROONDE P

La forme d'une raie pouvant donner des informations intéressantes sur l'environnement de l'élément étudié et des interactions électroniques auxquelles il participe, il est nécessaire

d'éviter tout phénomène de saturation entraînant une distorsion du signal RPE. Ceci intervient notamment quand la puissance de la radiation microonde créant la transition entre deux niveaux Zeeman devient trop élevée. L'intensité  $I$  de la raie se trouve anormalement affectée dans ce cas. En effet cette intensité  $I$  est normalement proportionnelle aux vecteurs premiers moments  $\vec{M}$  lesquels sont également proportionnels au nombre de spins détectés dans la zone active de la cavité RPE.

Si la raie a une largeur de pic à pic,  $L_{pp}$ , et une hauteur,  $H_{pp}$ , on peut donc écrire :

$$I \propto \vec{M} \propto \text{cste} \times H_{pp} (L_{pp})^2 \quad (2.1.)$$

avec  $I \propto H_{pp}$  si  $L_{pp} = \text{cste}$  (2.2.)

Par ailleurs, la puissance  $P$  portée par l'onde hyperfréquence est proportionnelle au carré de l'amplitude, ce qui permet d'écrire :

$$M \propto P^{1/2} \quad (2.3.)$$

En portant  $\log(H_{pp}) = f(P)$ , nous pouvons déterminer la zone de linéarité permettant d'éviter le domaine de saturation.

### 2.3. EXPLOITATION DES SPECTRES - MESURE DE $g$

Le facteur  $g$  est fonction de l'environnement du spin. Il caractérise la substance paramagnétique étudiée, il doit donc être calculé avec précision. Il est déterminé par rapport à celui du Strong Pitch de référence,  $g_c = 2,0028$ , résonnant au champ  $H_c$ . De façon générale, le facteur  $g$  est lié à l'énergie de résonance par la relation :

$$E = h\nu = g\beta H$$



où  $H$  = champ magnétique de résonance  
 $h$  = constante de Planck  
 $\beta$  = magnéton de Bohr  
 $\nu$  = fréquence de résonance

Si la substance paramagnétique étudiée résonne à un champ  $H_i$ , il suffit de l'enregistrer à la même fréquence que le Strong Pitch pour connaître son facteur  $g_i$ . Dès lors on peut écrire :

$$h\nu = g_i \beta H_i = g_c \beta H_c \quad (2.5)$$

On en déduit :

$$g_i = g_c \frac{H_c}{H_i} \quad (2.6)$$

BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES

- 1 - I. LANDAU et W.E SPICER, J. Electr. Spectr., 3, 409, (1974)
- 2 - J. GRIMBLOT, Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Lille (1977)
- 3 - P. DUFRESNE, Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille (1981)
- 4 - S. KASZTELAN, Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille (1984)
- 5 - F.P.J.M. KERKHOF et J.A MOULLIJN, J. Phys. Chem., 83 (12), 1612 (1979)

## R E S U M E

Ce travail porte sur l'hydrodémétallisation catalytique de fractions pétrolières lourdes et de charges modèles à base de vanadyl octaéthylporphyrine.

L'objectif essentiel de cette étude porte sur la caractérisation du vanadium déposé au cours de l'acte catalytique. Pour ce faire, nous avons au préalable préparé et caractérisé des composés massiques ou supportés du vanadium sous forme oxyde ou sulfure (chapitre III). Les limites de répartition en monocouche du vanadium sur support d'alumine sont précisées. Nous avons montré également que les sulfures de vanadium étaient très réactifs vis à vis de l'oxygène. Cependant le processus d'oxydation diffère selon que le sulfure est supporté ou non.

Dans les catalyseurs issus du micropilote (chapitre IV), trois espèces différentes de vanadium ont été mises en évidence : (i) de la vanadyl porphyrine adsorbée, en faible quantité, sur la surface du catalyseur (ii) un sulfure  $V_xS_y$  présentant une mauvaise dispersion en surface mais bien réparti dans le grain du catalyseur (iii) une espèce  $VO^{++}$  isolée détectée par RPE. En outre, nous montrons que le molybdène appartenant à la phase active du catalyseur initial reste accessible sous forme  $MoS_2$  alors que l'autre métal (Ni) disparaît sous le dépôt de sulfure de vanadium.

L'analyse des solutions obtenues après tests, souligne l'effet de la température et de la pression, et montre le rôle autocatalytique du vanadium déposé. Les chlorines métallée et dé-métallée présentes en solution, sont des intermédiaires de réaction d'hydrodémétallisation.

## M O T S   C L E F S

Hydrodémétallisation

Vanadium

Pétrole lourd

Hydrotraitement

Catalyseurs supportés

Spectrométrie photoélectron