

50376
1989
327

50376
1989
327

N° d'ordre: 459

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES-ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Sophie DEJONGHE

Ingénieur HEI

**ETUDE DE L'HYDRODEMÉTALLISATION CATALYTIQUE DE LA VOOEP:
CARACTÉRISATION DU DÉPÔT DE VANADIUM ET ÉLÉMENTS MÉCANISTIQUES**



Soutenue le 27 Novembre 1989 devant la commission d'examen

Membres du Jury :



030 030079 7

Président: J.P. BONNELLE
Rapporteur: R. HUBAUT
Rapporteur: P.C.H. MITCHELL
Examineur: T. DES COURIERES
Examineur: E. FREUND
Examineur: J.GRIMBLLOT

A V A N T - P R O P O S

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE FLANDRES ARTOIS.

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

Je remercie vivement M. J.GRIMBLLOT, Professeur à l'ENSCL, dont la compétence, les conseils et les nombreuses idées ont permis d'orienter judicieusement ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à M. R.HUBAUT, Maître de Conférences, pour le suivi constant et la grande disponibilité qu'il a prodigués pendant ces trois ans. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'aide scientifique et le soutien moral qui ont permis de mener à bien l'écriture mouvementée de ce manuscrit.

Je suis particulièrement heureuse de remercier M. T. DES COURIERES, Ingénieur au Centre de Recherche Elf Solaize qui, grâce à ses conseils amicaux, m'a aidée à achever rapidement ce travail tout en commençant chez Elf France.

Je remercie M. P.C.H. MITCHELL, Professeur à l'Université de READING (Grande-Bretagne) et, M. E. FREUND, Directeur Objectifs Produits et Raffinage à l'Institut Français du Pétrole, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer au jury de cette thèse.

La partie d'analyse élémentaire des catalyseurs et des effluents a été suivie par M. D.FAURE, Ingénieur au Centre de Recherche Elf Solaize. Qu'il soit assuré de mon estime et de ma gratitude pour sa précieuse collaboration.

Les clichés de microscopie électronique et de microsonde de CASTAING ont été obtenus à l'Institut Français du Pétrole. Je remercie vivement M. S.KASZTELAN et M. R.SZYMANSKI pour leurs nombreux conseils scientifiques et techniques.

Ma profonde sympathie va à M. F. AISSI, pour son aide dans l'obtention et l'interprétation des résultats RPE ... et pour sa bonne humeur communicative.

Je remercie également M. L.GENGEMBRE, pour sa contribution importante dans la réalisation et l'exploitation des spectres XPS.

Les modifications mécaniques ont été assurées par M. M.CLEMENT. Qu'il en soit remercié, ainsi que M. CLAYES, pour leur constante disponibilité.

A M. P.GIRARD et M^{me} M.SORNIN qui ont contribué à la mise en forme finale de cette thèse: un grand merci.

Enfin, à toute cette formidable équipe, que j'ai souvent "empoisonnée", je tiens à exprimer toute mon amitié. J'espère qu'ils garderont un aussi bon souvenir que moi de ce passage au laboratoire.

P L A N

INTRODUCTION P 1

CHAPITRE I: LES CONDITIONS EXPERIMENTALES P 3

I) LES CATALYSEURS P 3

I-1) Caractéristiques principales des catalyseurs d'HDM

I-2) Les catalyseurs utilisés

I-2a) Mo/Al₂O₃

I-2b) NiMo/Al₂O₃

I-3) Les conditions d'utilisation

II) L'HYDRODEMÉTALLISATION: RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES ET CONDITIONS OPERATOIRES P 9

II-1) Rappels bibliographiques sur les porphyrines

II-1a) Structure et nomenclature

II-1b) Les métalloporphyrines

II-1c) Les propriétés de coordination

II-1d) La réduction

II-1d₁) Les chlorines et leurs structures proches

II-1d₂) Les phlorines et leurs structures proches

II-2) La réaction d'hydrodémétallisation

II-2a) Rappels bibliographiques

II-2b) Conditions opératoires

III) LE MICROPILOTE: DESCRIPTION, APPAREILLAGE P 22

III-1) La zone réacteur

III-2) La pompe haute pression

III-3) Les circuits de gaz

III-4) Le système de prélèvements

IV) LES TESTS D'HYDROGENATION DU TOLUENE P 27

V) CONCLUSION P 29

CHAPITRE II: CARACTERISATION DES CATALYSEURS APRES TRAVAIL P 30

I) RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES CONCERNANT LES SULFURES DE VANADIUM P 30

II) ANALYSE ELEMENTAIRE P 33

II-1) Les méthodes

II-2) Les résultats

III) ANALYSE RPE P 39

III-1) Rappels bibliographiques

III-2) Résultats

III-2a) Le support seul

III-2b) Le Mo/Al₂O₃

III-2c) Le NiMo/Al₂O₃

IV) ANALYSE XPS P 49

V) LA MICROSONDE DE CASTAING P 58

V-1) Rappels bibliographiques

V-2) Les résultats

V-2a) le NiMo/Al₂O₃ vierge

V-2b) Le NiMo/Al₂O₃ "après test"

VI) LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE PAR TRANSMISSION P 70

VII) LA SPECTROSCOPIE EXAFS P 75

VIII) CONCLUSION P 75

CHAPITRE III: L'ANALYSE DES EFFLUENTS ET LE MECANISME D'HDM P 77

I) LES TECHNIQUES D'ANALYSE P 77

I-1) L'analyse élémentaire

I-2) La spectrométrie d'absorption U.V visible

II) LES RESULTATS D'ANALYSE: LES INTERMEDIAIRES DE REACTION P 80

- II-1) Les charges
- II-2) Les effluents
- II-3) Les blancs

**III) LA REDUCTION DES PORPHYRINES: ETUDE DES INTERMEDIAIRES POSSIBLES
DE REACTION P 91**

- III-1) La réduction sous hydrogène
 - III-1a) La réduction en porphodiméthène
 - III-1b) La réduction en phlorine
 - III-1c) Approche des intermédiaires de réaction coexistant avec la chlorine métallée
- III-2) La réduction photochimique

IV) ANALYSE DES SPECTRES U.V VISIBLE P 101

- IV-1) Les chlorines libres et métallées
- IV-2) Les bactériochlorines libres et métallées
- IV-3) Les métalloisobactériochlorines
- IV-4) Les métallochlorineporphodiméthènes

V) LES TAUX DE DEMETALLISATION P 105

- V-1) Les taux de déporphyrinisation
 - V-1a) Les catalyseurs à base de molybdène
 - V-1b) Les alumines
- V-2) Les taux de démétallisation
 - V-2a) Les catalyseurs à base de molybdène
 - V-2b) Les alumines
- V-3) Tests à vitesse initiale variable

VI) CONCLUSION P 119

**CHAPITRE IV: ETUDE DE L'INFLUENCE DU DEPOT DE VANADIUM SUR L'ACTIVITE
EN HYDROGENATION DU TOLUENE P 121**

I) RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUES P 121

**II) ETUDE DE L'INFLUENCE DU DEPOT DE V SUR L'ACTIVITE EN HYDRIGENATION
DU TOLUENE P 12**

II-1) NiMo/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃, Al₂O₃

II-2) V(acac)₂ / Al₂O₃

II-2a) La préparation

II-2b) Le test catalytique

III) DISCUSSION p 130

CHAPITRE V: ETUDE DE LA REACTION D'HYDRODEMÉTALLISATION D'UNE CHARGE

REELLE: LE DAO BOSCAN P 134

I) RAPPELS CONCERNANT LES DAO P 134

II) ETUDE DES PERFORMANCES EN HYDROGÉNATION DU TOLUÈNE D'UN NiMo
APRÈS L'HYDRODEMÉTALLISATION DE DAO BOSCAN P 136

II-1) Les tests catalytiques

II-2) Analyse des effluents

III) ETUDE DE L'HDM DE LA VOOEP DANS UN ENVIRONNEMENT AROMATIQUE P 141

III-1) Préparation de la charge

III-2) Les tests catalytiques

IV) CONCLUSION P 149

CONCLUSION GÉNÉRALE P 150

INTRODUCTION

La modification de l'importance du marché pétrolier et l'évolution prévisible de la qualité des bruts disponibles nécessitent la conversion des fractions lourdes du pétrole en fractions plus légères.

Les difficultés rencontrées dans ce traitement des lourds résultent essentiellement de la valeur élevée que prend le rapport carbone sur hydrogène dans ce type de produits. Deux solutions sont en fait envisageables pour diminuer ce rapport: soit en rejetant le carbone excédentaire (désasphaltage, cokage), soit en hydrogénant directement la charge (hydrotraitements).

L'hydrotraitement est actuellement la voie la plus attrayante, car la qualité des produits obtenus est meilleure et il n'y a pas formation de sous produits difficiles à valoriser (coke, asphaltes).

De nombreux catalyseurs existent déjà sur le marché effectuant les réactions suivantes:

- craquage des molécules lourdes, qui permettent de convertir les asphaltènes et les résines.
- hydrogénation des polyaromatiques, aromatiques, oléfines.
- hydrodémétallisation (HDM) des molécules contenant le nickel et le vanadium.
- hydrodésulfurisation (HDS)
- hydrodézotation (HDN)

Cependant, les pétroliers se trouvent confrontés aux phénomènes de désactivation de ces catalyseurs dus au dépôt des métaux, et plus particulièrement du vanadium.

L'objectif de ce travail est d'étudier la réaction d'hydrodémétallisation catalytique d'une charge modèle représentative des composés organométallés (les pétroporphyrines) contenus dans les charges pétrolières: la vanadyloctaéthylporphyrine (VOOEP).

Cette étude s'est effectuée en micropilote, sur des catalyseurs classiques d'hydrotraitement, à base de MoS_2 , avec ou sans promoteur (en l'occurrence le nickel) supportés sur une alumine bimodale et, sur le support seul. Ces conditions opératoires, proches de l'industrie

(100 bars, 350°C), sont détaillées dans le chapitre I.

Les catalyseurs d'hydrotraitement se recouvrent rapidement de sulfure métallique issus de la charge. Des questions fondamentales concernant le rôle du catalyseur, la répartition des métaux déposés et leur état chimique provoquent encore aujourd'hui de nombreuses controverses.

Plusieurs techniques physico-chimiques élaborées, telles que la résonance paramagnétique électronique (RPE), la spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS), la microsonde de CASTAING et la microscopie électronique ont été utilisées afin de définir la nature des phases déposées sur les catalyseurs que nous avons employés et selon les conditions opératoires que nous avons choisies (chapitre II).

L'analyse régulière par spectrométrie d'absorption U.V visible a permis, d'une part de suivre l'évolution des produits au cours de la réaction et de proposer un mécanisme tenant compte des différents intermédiaires intervenant dans l'hydrodémétallisation de la VOOEP et, d'autre part, de mesurer la capacité du catalyseur à capter le vanadium. Cette étude est présentée dans le chapitre III.

Pour mesurer l'influence catalytique potentielle du dépôt de sulfure de vanadium (activation ou désactivation) des mesures d'activité en hydrogénation du toluène ont été effectuées régulièrement sur chaque catalyseur juste après les étapes, plus ou moins prolongées, de démétallisation. Un modèle illustrant l'évolution des espèces et de la phase active en fonction de l'ajout de vanadium, est proposé dans le chapitre IV.

Enfin, pour compléter ces travaux, nous avons voulu comparer les résultats obtenus à partir de la VOOEP avec ceux issus d'une charge réelle. L'étude de l'hydrodémétallisation d'une huile désasphaltée BOSCAN est exposée dans le chapitre V.

CHAPITRE I : LES CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'étude de charges réelles en pilote industriel pose de nombreux problèmes d'exploitation liés à la présence de toutes les impuretés (azote, soufre et métaux) dans la même coupe. Il devient difficile de distinguer précisément les mécanismes inhérents à l'HDM des autres réactions d'hydrotraitement, à savoir l'HDM et l'HDS.

Pour s'affranchir de ces phénomènes complexes, nous avons choisi d'utiliser une molécule modèle contenue dans les charges pétrolières (une pétroporphyrine) tout en travaillant avec des conditions opératoires les plus proches possibles de l'industrie.

Le premier paragraphe de ce chapitre décrit les catalyseurs utilisés dans cette étude: ce sont des catalyseurs classiques d'hydrotraitement. Le second paragraphe est consacré aux métalloporphyrines en général et à la vanadyl octaéthyl porphyrine (VOOEP) en particulier, ainsi qu'à quelques rappels sur les conditions d'hydrodémétallisation. Le troisième paragraphe présente l'appareillage permettant d'effectuer les tests; le quatrième les conditions opératoires.

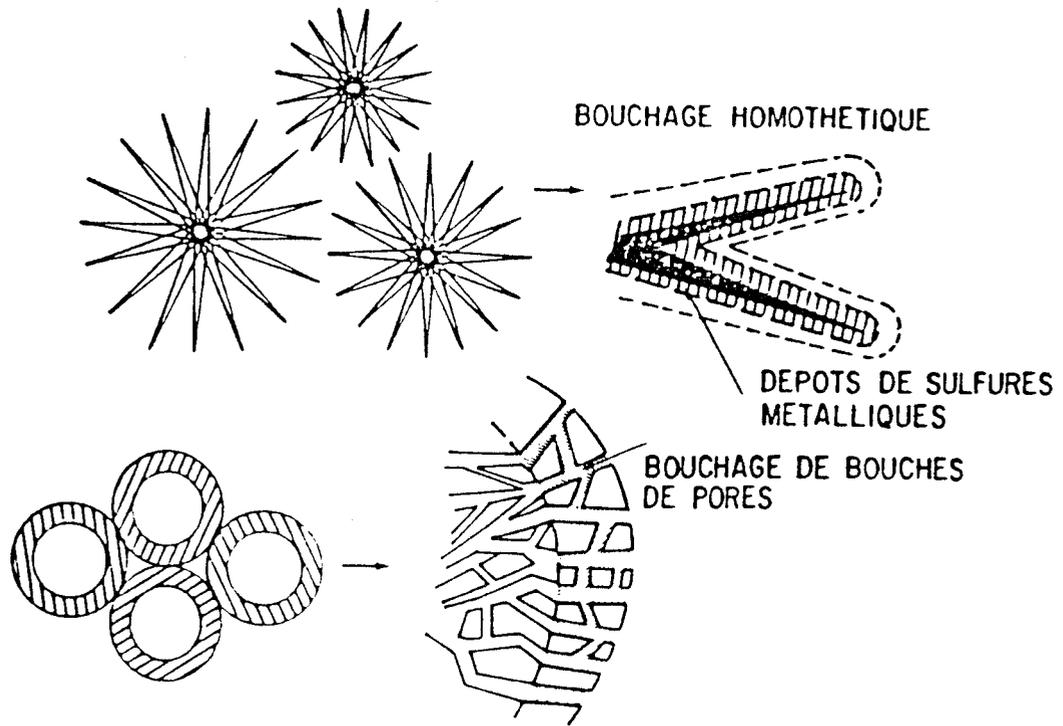
I) LES CATALYSEURS

I-1) CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DES CATALYSEURS D'HDM

Les catalyseurs les plus utilisés en hydrotraitement associent un élément du groupe VIB (Mo ou W) à un élément du groupe VIII (Ni ou Co) déposé sur un support, en général l'alumine γ , de grande aire spécifique ($200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) ayant subi des traitements particuliers de façon à obtenir les qualités principales suivantes:

-une distribution poreuse spécialement adaptée pour assurer une bonne diffusion des réactifs à l'intérieur des grains. Dans notre cas le support est bimodal.

BOGUES DE CHATAIGNES



1 cm = 0.62 μ m

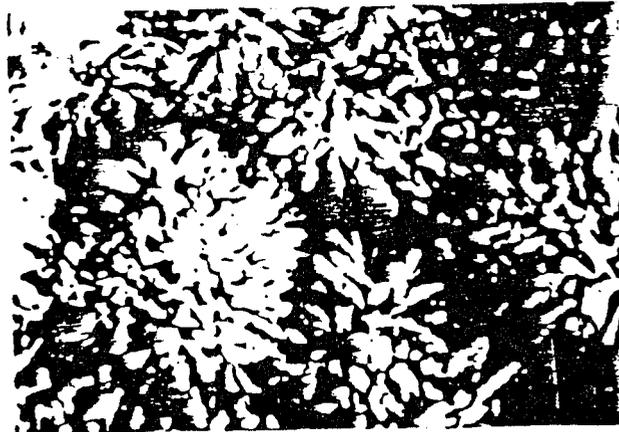


FIGURE I-1: CATALYSEUR IFP/PROCATALYSE (1)

- une macroporosité pour que le catalyseur ait une grande capacité à capter le vanadium (ou le nickel) sans désactivation: le diamètre des pores est supérieur à 150 Å, l'encrassement y est donc plus lent et permet de maintenir l'activité plus longtemps.
- une faible activité craquante entraînant une bonne résistance au cockage.

Plusieurs catalyseurs existent déjà sur le marché. La figure I-1 représente un de ces catalyseurs à structure dite d'"oursin" ou de "bogues de châtaigne" (1): toute la surface catalytique est accessible directement à partir des macropores et le dépôt des métaux (nickel, vanadium) y est homogène.

I-2) LES CATALYSEURS UTILISES

Les catalyseurs utilisés pour ce travail sont des exemples classiques de catalyseurs d'hydrotraitement. A base de MoS_2 , avec ou sans promoteur (en l'occurrence le nickel), ils sont supportés sur une alumine bimodale. Par la suite, l'étude s'est également étendue au support seul dont les caractéristiques sont données dans la table 1.

I-2a) $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Il s'agit d'un catalyseur commercialisé par ASVAHL (Association ELF-IFP-TOTAL) dont les caractéristiques sont données dans la table 1.

I-2b) $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Ce catalyseur a été fabriqué au laboratoire par imprégnation à sec de l'alumine par une solution d'heptamolybdate d'ammonium. La procédure, de type industriel, est classique et se déroule de la manière suivante:

- Imprégnation à sec par une solution aqueuse de

TABLE1: CARACTERISTIQUES DES CATALYSEURS

CARACTERISTIQUE DE L'ALUMINE SUPPORT S

Surface spécifique (m^2g^{-1})	191
Densité de grain (g cm^{-3})	0,77
Volume poreux total (cm^3g^{-1})	1,02
Granulométrie	Billes (1,5mm)
Na ₂ O	420 ppm
SiO ₂	430 ppm
Fe ₂ O ₃	330ppm
SO ₄	2000ppm

CARACTERISTIQUES

NiMo/Al₂O₃

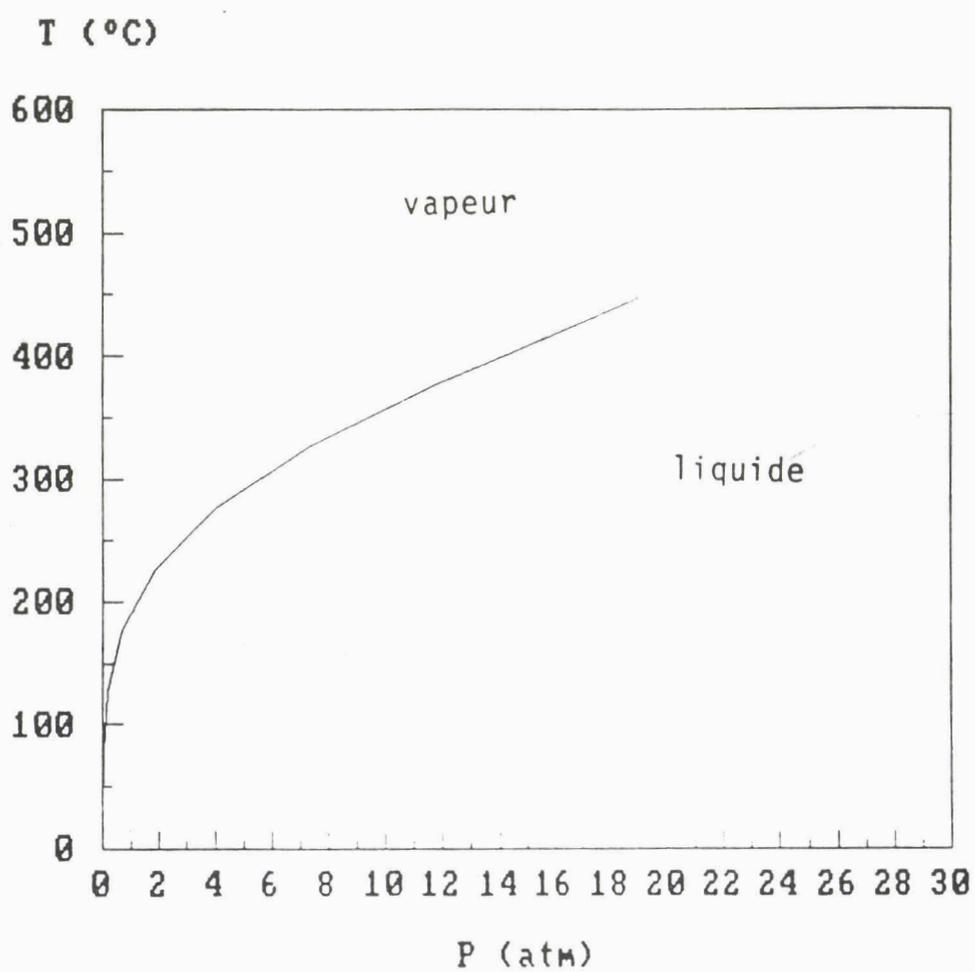
Nature du support	Alumine
Teneur en Mo (%pds)	7,8%
Teneur en Ni (%pds)	2,2%
Type	billes
Surface spécifique (m^2g^{-1})	140
Volume poreux (cm^3g^{-1})	0,9

TABLE 2

	CHARGE	CONDITIONS OPERATOIRES	Observations
PRESULFURATION	Décaline : 97,5 % DMDS : 2,5 %	d_{H_2} = 15 l/h d_{H_c} = 30 cc/h P = 100 bars T = 350°C	On injecte la charge à partir de 150°C Montée en température: 100°C/h jusque 350°C A 350°C t = 3h
TESTS HDM	Décaline : 98 % DMDS : 2 %	d_{H_2} = 15 l/h d_{H_c} = 30 cc/h P = 100 bars T = 350°C	
HYDROGENATION DU TOLUENE	Décaline : 68 % Toluène : 30 % DMDS : 2 %	d_{H_2} = 8 l/h d_{H_c} = 4,8 cc/h P = 100 bars T = 350°C	

FIGURE I-2 (2)

EQUILIBRE LIQUIDE/VAPEUR DE LA DECALINE



$\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Merck)

-Maturation une nuit sous atmosphère humide

-Calcination sous air pendant 4 heures à 500°C

Les résultats d'analyse obtenus correspondent au pourcentage de molybdène contenu dans le $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, c'est à dire 7,8% Mo .

I-3) LES CONDITIONS D'UTILISATION

Pour chaque test, on utilise un gramme de catalyseur (soit $2,2 \text{ cm}^3$) préalablement broyé ($0,5\text{mm}$) et dilué avec 1 cm^3 de billes de verre. L'épaisseur du lit catalytique est alors d'environ un centimètre.

Avant l'injection de la charge, le catalyseur oxyde est réduit et sulfuré afin d'obtenir une phase sulfure stable dans les conditions réactionnelles. Cette réduction-sulfuration est effectuée, sous atmosphère d'hydrogène, par l'envoi d'une molécule organique contenant des groupes polysulfures: le diméthylsulfure (DMDS) de formule $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$, dans un solvant inerte (la décaline) pour la génération in situ de H_2S . Cette procédure de type industriel est décrite dans la table 2.

La figure I-2 représente la courbe d'équilibre liquide/vapeur de la décaline obtenue à partir des données thermodynamiques d'ANTOINE (2).

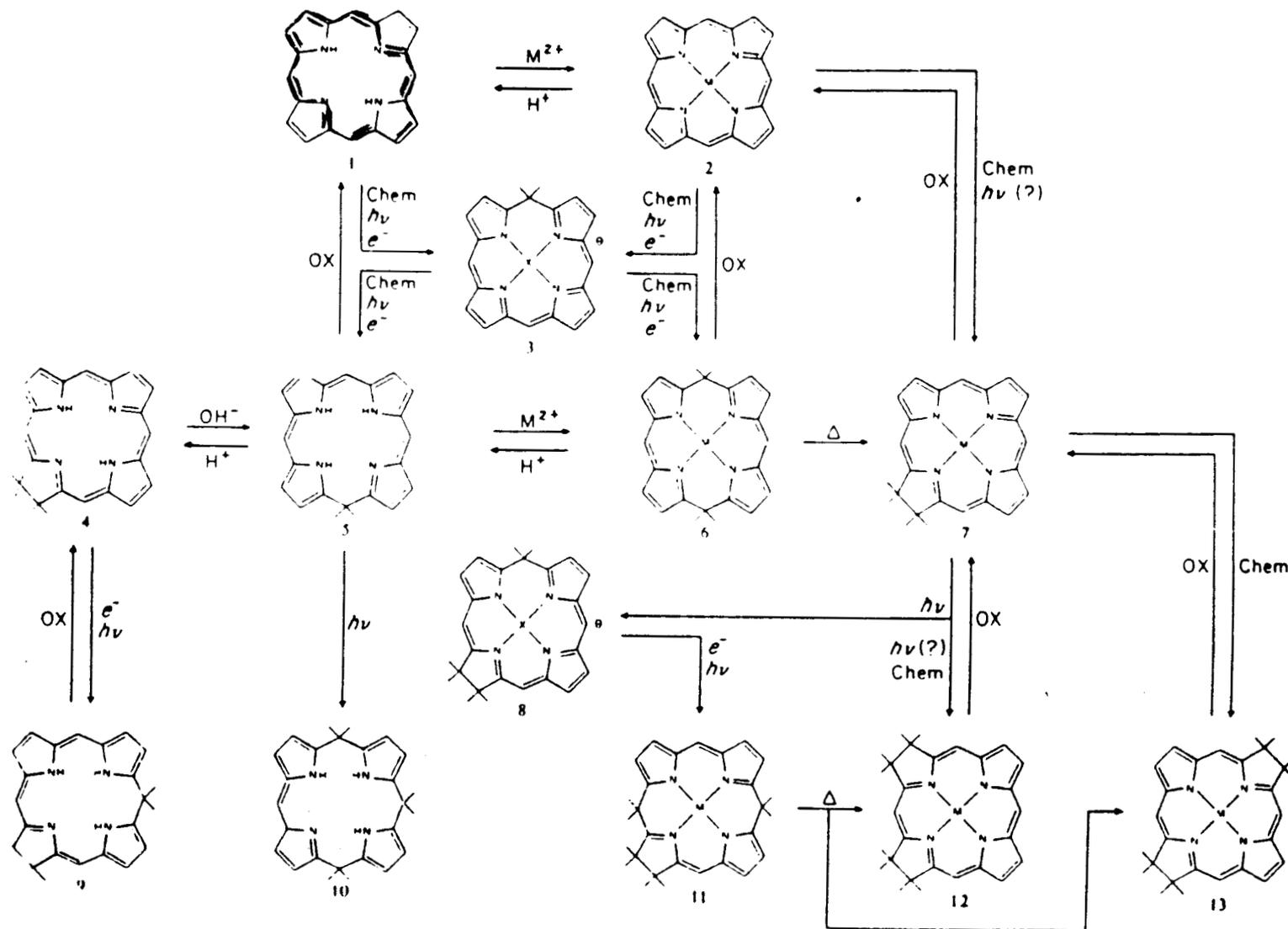
II) L'HYDRODEMÉTALLISATION : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES ET CONDITIONS OPERATOIRES

II-1) RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES PORPHYRINES

En 1936, TREIBS découvrait les métalloporphyrines dans les matériaux fossiles (3). Depuis, de nombreux travaux ont établi qu'une fraction importante des métaux détectés dans le pétrole (V et Ni) est coordonnée à des structures de type porphyrinique connues (Déoxophyloérithroétioporphyrine: DPEP, étioporphyrine: EtioP,

FIGURE I-3 : Réactions caractéristiques des porphyrines et de leurs complexes métallés (4)

1-Porphyrine, 2-Métalloporphyrine, 3-Anion de type phlorine, 4-Chlorine.
 5-Phlorine, 6-Métalloporphodiméthène, 7-Métallochlorine, 8- 1,8 Chlorine β
 phlorine, 9-Chlorinephlorine, 10-Porphométhène, 11-Métallochlorineporphodi-
 méthène, 12-Métalloisobactériochlorine, 13-Métallobactériochlorine



Rhodoporphyrine: RhodoP...).

Pour comprendre l'environnement chimique de ces éléments, il est indispensable d'étudier, dès à présent, les caractéristiques essentielles de ces métalloporphyrines, qui, selon BEREZIN (4), constituent, de part leur structure inhabituelle une catégorie foncièrement différente de la plupart des autres molécules organiques et inorganiques.

II-1a) STRUCTURE ET NOMENCLATURE

Les porphyrines (figure I-3) sont des dérivés des porphynes par substitution des positions périphériques. Les porphynes sont constituées de quatre noyaux de type pyrrolique rattachés entre eux par quatre groupements méthènes.

Dans la nature, ces porphyrines présentent une grande diversité de structure à cause des nombreuses possibilités de substitution sur:

-les ponts CH occupant les positions méso,

on trouve: - CH =

- (X)C =

- N = et leurs combinaisons

Dans le système classique de nomenclature, on les désigne par $\alpha, \beta, \gamma, \delta$

-les atomes d'hydrogène des cycles pyrrole (théoriquement numérotés de 1 à 8)

on a H, CH₃, C₂H₅, CH(OH)CH₃, C(O)H, COOH, CH₂COOH, CH₂CH₂COOH

Ce macrocycle porphyrinique est plan et fortement conjugué. Il y a normalement 22 électrons π mais 18 seulement peuvent être délocalisés. Les porphyrines sont donc aromatiques, conformément à la règle de Hückel: soit $4n+2$ électrons π avec $n=4$, molécule cyclique et plane.

La molécule de porphyrine cesse d'exister dès l'instant où une double liaison du macrocycle est hydrogénée.

II-1b) LES METALLOPORPHYRINES

Les métalloporphyrines (figure I-3) sont des dérivés des porphyrines dans lesquelles l'atome métallique remplace les deux hydrogènes centraux du ligand.

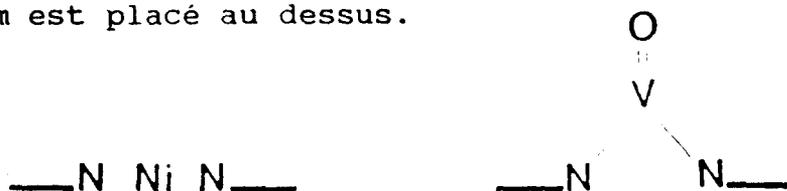
L'incorporation de ce métal au centre du système aromatique agit sur l'état électronique de tous les atomes de la molécule.

Il en résulte quatre liaisons de type "donneur-accepteur", quasi identiques à partir des 4 azotes:

- Soit liaison ionique (interaction électrostatique): métalloporphyrines instables
- Soit liaison covalente (remplissage des orbitales vacantes de l'atome central (Ni^{2+} , VO^{2+})): métalloporphyrines stables

La stabilité des métalloporphyrines est aussi fonction de la géométrie du métal central et de la "place" qu'occupe cet atome au centre de la molécule.

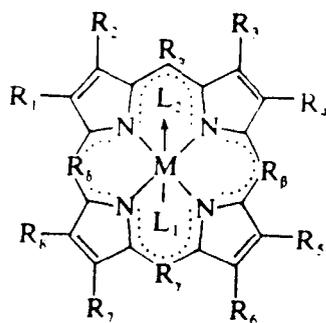
Les vanadyl et nickel porphyrines présentent par exemple deux structures différentes quant à la position du métal par rapport au plan de la molécule: le nickel se trouve dans le plan de la molécule, le vanadium est placé au dessus.



Le système conjugué de la porphyrine permet des transferts électroniques des substituants vers l'atome central: les propriétés physicochimiques des porphyrines sont fortement affectées par ces substituants, qu'ils soient en position méso ou sur les cycles pyrroliques.

II-1c) LES PROPRIÉTÉS DE COORDINATION

Une des propriétés les plus importantes des porphyrines est de pouvoir coordonner à un ion métallique et former ainsi un complexe métallique:



Ces complexes résultent de la formation de quatre liaisons équivalentes N ---> M.

Il existe également une possibilité d'"extra coordination" où les ligands sont attachés selon un axe Z perpendiculaire au plan de la porphyrine et passant au centre de l'atome central ,ce sont alors des extra-ligands)

Ces extra-ligands peuvent être des anions (Cl^- , OH^- , O^{2-}) ou des molécules (H_2O , NH_3 , ...).

Dans les métalloporphyrines, le procédé de transfert d'électrons de l'extra ligand à l'atome central est très facile car l'excès de charges peut être distribué sur l'ensemble du macrocycle conjugué.

II-1d) LA REDUCTION

Les hydroporphyrines sont arbitrairement divisées en deux classes selon la perte, ou non, de l'aromaticité de la molécule.

II-1-d₁) LES CHLORINES ET LEURS STRUCTURES PROCHES

Dans les chlorines, les bactério- et isobactéριοchlorines (figure I-3: 4, 12, 13) une ou plusieurs des doubles liaisons périphériques du macrocycle sont hydrogénées. L'aromaticité de la molécule est maintenue. Cette aromaticité est en fait assez fragile. Moins basiques que les porphyrines, les complexes métallés sont moins

stables que les dérivés porphyriniques correspondants (5). La présence de protons (milieu acide par exemple) entraîne un équilibre entre la porphyrine et la chlorine (6).

II-1d₂) LES PHLORINES ET LEURS STRUCTURES PROCHES

Lorsque l'un des carbones en position méso devient sp³, les dihydroporphyrines ne sont plus aromatiques (figure I-3: 5), bien que la conjugaison reste importante. C'est ce qui se passe lors de la réduction des porphyrines sous conditions légères (Ni de Raney dans de l'éthanol), l'aromaticité du système porphyrinique disparaît et il reste un système ouvert conjugué: les phlorines. Les métallophlorines sont instables et facilement convertibles en chlorines (7).

La figure I-3 représente les différentes réactions caractéristiques des porphyrines et de leurs composés métallés.

II-2) LA REACTION D'HYDRODEMÉTALLISATION

II-2a) RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Les réactions d'hydrodémétallisation s'effectuent à haute pression (de 50 à 200 bars) et haute température (300 à 500°C). Wei (8) a étudié la cinétique de la démétallisation en fonction de la température et de la pression d'hydrogène, il trouve une énergie d'activation de l'ordre de 30Kcal/mol et un ordre de 0,5 par rapport à l'hydrogène.

D'autre part, il a montré que si l'on remplace l'hydrogène par de l'hélium : il n'y a plus de réaction (figure I-4).

Certains auteurs ont montré que les métalloporphyrines étaient très sensibles aux conditions réductrices ou thermiques.

Sous traitement d'hydrogène par exemple, KNÖZINGER (9) observe une décomposition thermique des porphyrines adsorbées dès 200°C. Il n'a cependant pas pu déterminer les espèces caractéristiques de la

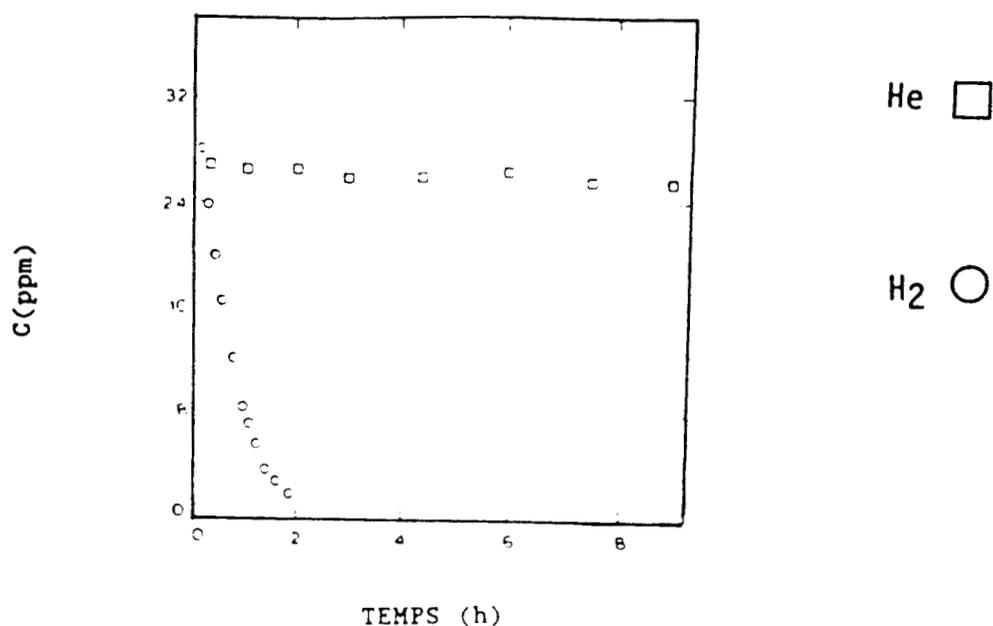
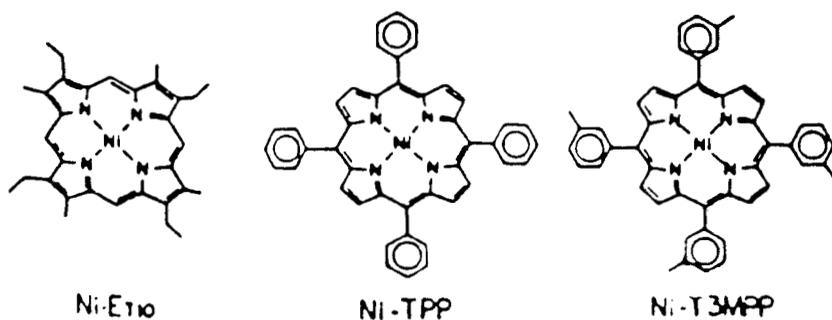


FIGURE I-4 : Comparaison entre l'hydrodémétallisation et la démétallisation sans hydrogène de Ni-étioporphyrines (8)

Ni Tétraphénylporphyrine



Ni Etioporphyrine

Ni Tétr-(3 méthyl)-phénylporphyrine

FIGURE I-5: Structures de différentes Ni-porphyrines

TABLE 3: REACTIONS DES PORPHYRINES ET DES METALLOPORPHYRINES AVEC
H₂S ET H₂ A 240°C DANS LE 1- METHYLNAPHTALENE
(10)

H ₂ (TPP) 654, 600 543, 518 419nm	H ₂ S + H ₂ -----> 7 jours	polypyrroles + 10% H ₂ (TPP) 400, 355 nm
H ₂ (TPP)	H ₂ S -----> 4 jours	polypyrroles 435, 370 nm
H ₂ (TPP)	H ₂ -----> 7 jours	70% H ₂ (TPP) + 30% polypyrroles 387nm (épaulement)
VO(TPP) 555, 430nm	H ₂ S + H ₂ -----> 4 jours	2% VO(TPP)-Chlorine + 5% VO(TPP) + polypyrroles 620, 590, 555, 430, 365 nm
VO(TPP)	H ₂ S -----> 4 jours	polypyrroles 430, 365 nm
VO(TPP)	H ₂ -----> 7 jours	80% VO(TPP) + 20% polypyrroles 555, 430nm 365nm
Ni(TPP)	H ₂ S + H ₂ -----> 7 jours	90% Ni(TPP) + polypyrroles 525, 420, 355 nm
Ni(TPP)	H ₂ S -----> 7 jours	90% Ni(TPP) + "espèce à 480nm" + polypyrroles 525, 480, 420, 370 nm
Ni(TPP)	H ₂ -----> 7 jours	95% Ni(TPP) + polypyrroles 375nm
Ni(OEP) 555, 523 400nm	H ₂ S + H ₂ -----> 7 jours	90% Ni(OEP) + métallocorphine + métalloisobactéριοchlorine + polypyrroles 555, 523, 490, 435, 400, 370 nm
Ni(OEP)	H ₂ S -----> 7 jours	90% Ni(OEP) + polypyrroles 555, 523, 400, 370, 350 nm

dégradation.

A partir de 250°C, il y a formation de coke. Cette décomposition thermique diminue sur des catalyseurs à base de MoS₂ et, la présence de nickel semble réduire la formation de coke.

Sous atmosphère de soufre, il semble que le coke ne se forme qu'à des températures encore plus élevées.

D'autre part, RANKEL (10) a montré que H₂S peut réagir directement avec les porphyrines, sans catalyseur, à des températures bien plus basses (240°C) que celles habituellement utilisées pour les réactions d'HDM. (table 3)

Selon les conditions opératoires, plusieurs produits de réaction sont possibles:

-sous H₂/H₂S: traces de métalloporphyrines hydrogénées
+ espèces de type porphyrinique
+ produits pyrroliques

-sous H₂S seul: formation de produits pyrroliques encore plus rapide

-sous H₂ seul: non réactif (les produits pyrroliques doivent provenir de la décomposition thermique)

RANKEL a ainsi établi un "ordre de facilité à réagir" pour les porphyrines libres et métallées :



Selon POMPE et JÄRÄS (11), les nickel et vanadyl porphyrines sont entièrement décomposées après environ une demi-heure à 500°C (table 4)

Outre l'influence des conditions opératoires, de nombreux travaux ont démontré l'importance du choix de la molécule modèle de métalloporphyrine pour le chemin réactionnel.

Wei (8) a proposé plusieurs mécanismes distincts selon les réactivités des métalloporphyrines utilisées (NiTPP, NiT3MPP, NiEP, VOEtioP...) (figure I-5) .

En accord avec d'autres auteurs tels que WEITKAMP (12), BENCOSME (13), MORALES (14), WEI a montré que ces porphyrines sont d'abord hydrogénées en métallochlorines, puis démétallées, bien que pour

TABLE 4: DECOMPOSITION DES PORPHYRINES

(11)

- LA TEMPERATURE:

Atmosphère	charge	Température de décomposition (°C)
CH ₄	NiP	440-500 (0,5h)
	VOP	410-500 (0,5h)

- REACTION AVEC H₂S:

PORPHYRINES	Décomposition des porphyrines (%pds)		
	Jour 1	Jour 4	Jour 7
NiOEP	-	11	22
NiTPP	4	18	48
VOTPP	51	94	100
H ₂ TPP	22	97	100

certaines, telles que les NiT3MPP ou les NiTPP, il faille des étapes supplémentaires d'hydrogénation avant l'hydrogénolyse et le dépôt de métal sur le catalyseur. Ces différents degrés d'hydrogénation entre les NiEtioP et les NiT3MPP peuvent s'expliquer par la basicité des molécules et par le facteur stérique.

Quelques auteurs ont essayé de définir la façon dont les porphyrines pouvaient se lier au catalyseur:

Selon MORALES (15), il existe deux possibilités: soit par le vanadium ou soit par l'oxygène du groupement VO^{2+} . La première hypothèse requiert une fonction donneuse d'électrons tels que les atomes d'oxygène de la surface; la deuxième une fonction accepteur d'électrons ou une fonction donneuse de protons (Al^+ , $Al-OH$). Cette adsorption s'accompagne d'une importante modification de la structure électronique délocalisée du cycle.

D'après MITCHELL (16) les porphyrines s'adsorbent à plat sur la surface (figure I-6). Elles sont liées au catalyseur par des interactions de type donneur-accepteur :

- le système π délocalisé étant le donneur d'électrons
- les sites acides (Brönsted ou Lewis) de la surface étant les accepteurs

L'adsorption des porphyrines dépendrait donc de l'acidité du catalyseur et de la basicité des molécules : la quantité de VOETP adsorbée est plus importante sur des catalyseurs à base de MoS_2 (plus acides) que sur des alumines (figure I-7).

La démétallisation se ferait par réaction avec les protons de surface des catalyseurs acides. Wei (17) a montré qu'elle dépendait d'une étape d'hydrogénolyse, étroitement liée à cette acidité : en effet, en ajoutant des additifs basiques à un $CoMo/Al_2O_3$, Wei a réduit les étapes d'hydrogénolyse (donc le dépôt de métal) sans pour autant inhiber celles d'hydrogénation. S'il incorpore, par contre, des composants acides, le degré d'hydrogénolyse est élevé et la démétallation plus importante.

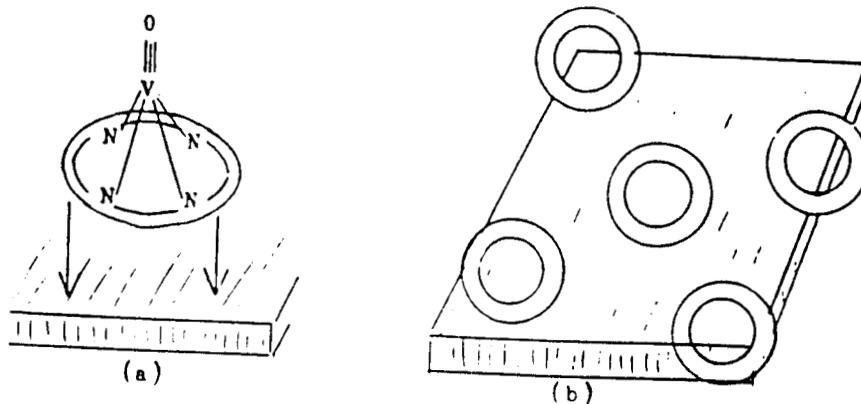


FIGURE I-6: Représentation de l'interaction des porphyrines avec la surface du catalyseur (16)

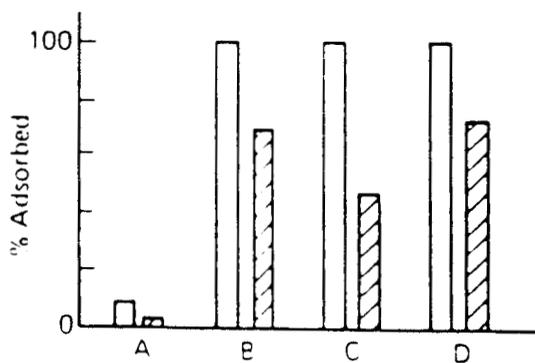


FIGURE I-7: Adsorption de H₂ETP (blanc) et VOOEP (hachures) sur:

A: Al₂O₃
 B: Mo/Al₂O₃
 C: CoMo/Al₂O₃
 D: MoS₂
 C = 10⁻³ mol/l dans CH₂Cl₂ (16)

D'une autre façon, KNÖZINGER (18) établit que cette interaction de type "donneur-accepteur" des porphyrines avec le catalyseur s'effectue de la manière suivante:

- les sites basiques (de Lewis) sont les donneurs d'électrons
- le V^{4+} du groupement vanadyl ($V=O$) l'accepteur d'électrons

Cette interaction augmente la densité d'électrons du cycle porphyrinique.

Les charges négatives exédentaires sont alors recédées aux sites acides (de Lewis) du catalyseur par le système.

II-2b) LES CONDITIONS OPERATOIRES

La molécule modèle que nous avons choisie est la vanadyl octaéthyl porphyrine (VOOEP) représentée figure I-8.

Les tests d'hydrodémétallisation se décomposent en fait en minimum deux étapes successives et, répétées alternativement:

- l'hydrodémétallisation de la VOOEP, qui permet le dépôt de métal
- l'hydrogénation du toluène, qui mesure l'influence du vanadium ajouté: empoisonnement ou activation

Les conditions opératoires d'HDM sont fournies table 2.

III) LE MICROPILOTE : DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

Il s'agit d'un système dynamique, triphasique où le catalyseur est en lit fixe (19). Initialement conçu pour une étude de caractérisation du solide après test, le montage ne permettait pas de prélèvements réguliers de la phase liquide; un système de "by-pass" a été rajouté de manière à suivre, en fonction du temps, la réaction de démétallisation et, l'influence du dépôt métallique sur l'activité en hydrogénation d'un composé aromatique.

Le principe du montage est décrit figure I-9

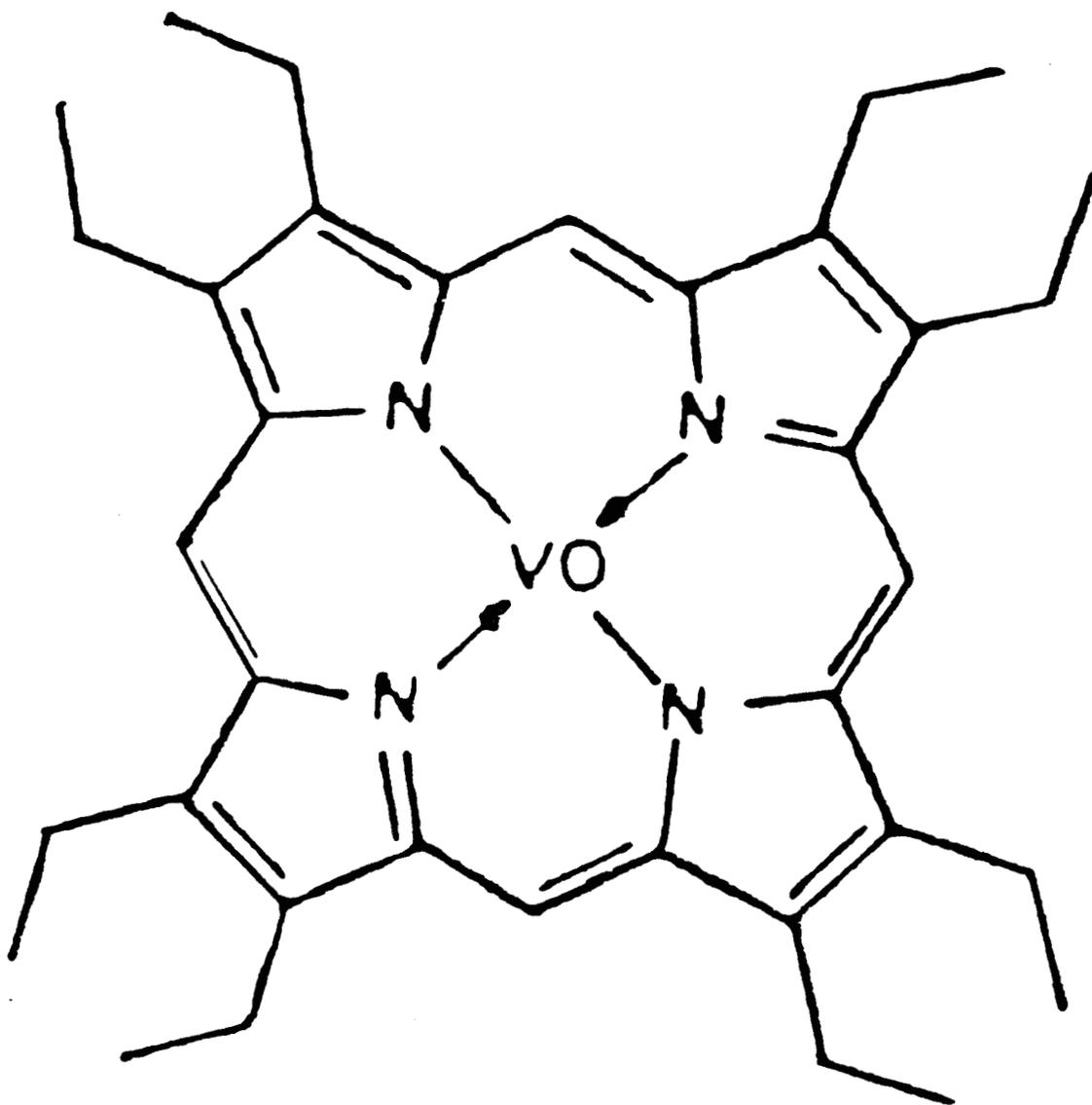


FIGURE I-8: LA VANADYL OCTAETHYL PORPHYRINE (VOOEP)

Les parties importantes, ainsi que leurs éventuelles modifications, sont données ci-dessous:

- _ La zone réacteur
- La pompe haute pression
- Le circuit d'hydrogène
- Le séparateur gaz-liquide
- Le circuit d'azote
- Le système de by-pass

L'unité fonctionne sous une pression d'hydrogène maximale de 120 bars.

Un système de sécurité prévient des variations, hautes ou basses, de pression (manomètre à contact mini-maxi Bourdon , électrovannes...) ainsi que des montées en température (régulateur de laboratoire Sotelem).

III-1) LA ZONE REACTEUR (figure I-10)

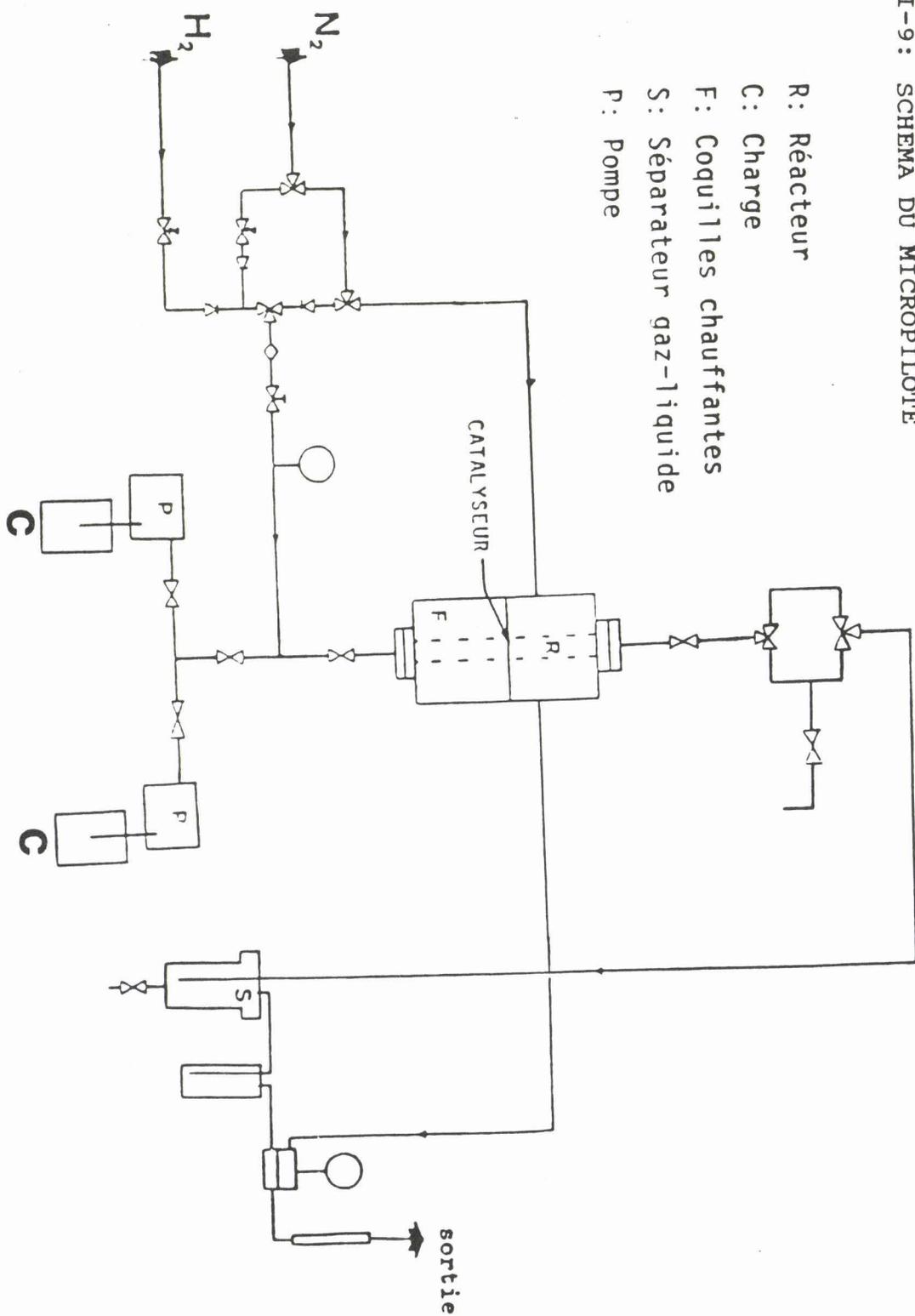
Le chauffage est fourni par 4 demi-coquilles, Sotelem (P = 250 Watt, $T_{\max} = 650$ °C). Le contrôle de la température est assuré par un thermocouple indépendant.

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 de diamètre 0,5 mm) qui permettent également le préchauffage de la charge. 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.

III-2) LA POMPE HAUTE PRESSION

Elle permet l'introduction de la charge, quelle que soit la pression à l'intérieur du bâti. Il s'agit d'une pompe GILSON, modèle 302, monopiston.

FIGURE I-9 : SCHEMA DU MICROPILOTE



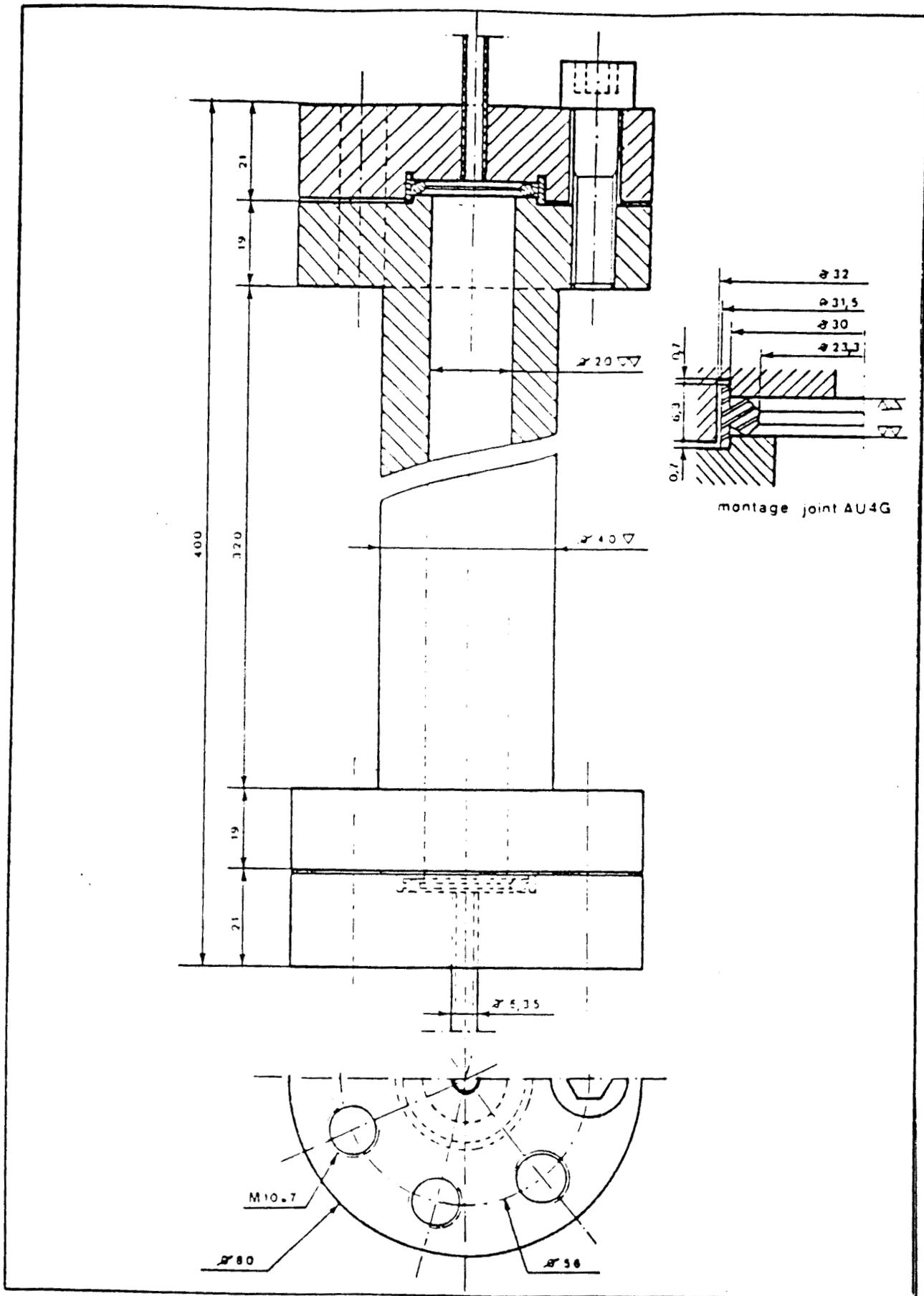


FIGURE I-10: SCHEMA DU REACTEUR

L'utilisation de deux types de tête (5SC, 10SC) fournit une gamme de débits variant de 0.3 cm³/h à 600 cm³/h , les pressions maximales étant respectivement de 420 et 210 bars pour chaque tête.

III-3) LES CIRCUITS DE GAZ

Les gaz sont détendus par des manodétendeurs et purifiés 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 (NUPRO) pour les particules supérieures à 7 microns placé avant la vanne de régulation de débit.

La pression d'hydrogène dans le circuit est maintenue constante par un déverseur (Grove). Le débit est obtenu par contrepression de la pression d'hydrogène (en amont) par rapport à la pression d'azote exercée sur le dôme (membrane du déverseur).

III-4) LE SYSTEME DE PRELEVEMENTS

Le prélèvement est rendu possible par un système de by-pass. En cours de test, une partie du by-pass est isolée par les deux vannes trois voies (figure I-9), Le mélange réactionnel est alors prélevé sans perturber la réaction.

Les produits sont recueillis dans une éprouvette (environ 4 cm³) plongée dans l'azote liquide pour piéger les gaz.

La partie isolée du bâti est alors remise en circuit sans modifications notoires des conditions opératoires (seule une très légère diminution du débit est momentanément observée.)

IV) LES TESTS D'HYDROGENATION DU TOLUENE

Un premier test est d'abord effectué, après la sulfuration.

pour mesurer l'activité initiale du catalyseur; il y a ensuite alternance avec les cycles d'hydrodémétallation.

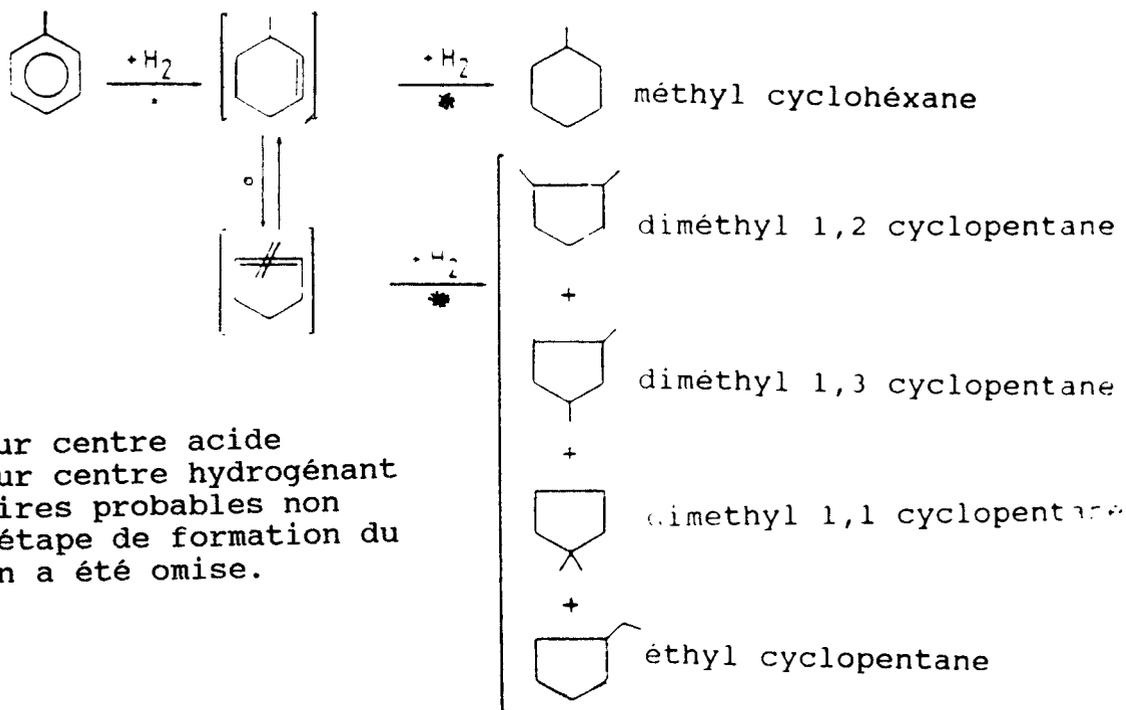
Les effluents sont prélevés toutes les heures et analysés par chromatographie gazeuse; les conditions d'analyse sont les suivantes:

- colonne 10% CARBOWAX 20M de trois mètres
- gaz vecteur: azote
- température injecteur: 180°C
- température du four: 80°C
- détection: ionisation de flamme

Le schéma réactionnel des différents réactants est présenté ci-dessous.

Les conditions opératoires sont fournies table 2.

Hydrogénation du toluène



o: réaction sur centre acide
 *: réaction sur centre hydrogénant
): intermédiaires probables non isolés. L'étape de formation du carbocation a été omise.

V) CONCLUSION

Ce chapitre I expose donc les conditions opératoires utilisées pour cette étude de l'hydrodémétallisation de la VOOEP.

L'étude de l'HDM de charges pétrolières modèles ou réelles est un sujet amplement développé. De nombreux auteurs ont montré l'influence des conditions expérimentales et l'importance du choix des molécules initiales sur les mécanismes réactionnels. Les dépôts de métaux sont effectués la plupart du temps de manière statique, généralement par imprégnation de métalporphyrines synthétisées.

Le micropilote, en travaillant dans des conditions proches de l'industrie (100 bars, 350°C), nous permet d'effectuer un dépôt dynamique et de suivre, par des mesures d'activité en hydrogénation du toluène, son influence sur l'activité de catalyseurs classiques d'hydrotraitement et du support seul.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) J. C. PLUMAIL et H. TOULHOAT, Congrès Franco-Vénézuélien de Catalyse, I.F.P., Rueil Malmaison, (Avril 1985).
- (2) J. CAAO, C.T. LIN, T.H. CHUNG, J. Phys. Chem., 12 (1983) 1033-1063.
- (3) A. TREIBS, Angew. Chem., 49 (1936) 682.
- (4) B.D. BEREZIN, coordination compounds of Porphyrins and Phtalocyanines (1981).
- (5) A.H. CORWING, P.E. WEI., 5. Org. Chem., 27 (2) (1962) 4285.
- (6) A. FISCHER, K. HERRLE, Ann. Chem. 527(2) (1937) 138.
- (7) J. W. BUCHLER, L. PUPPE, Ann. Chem., 740 (1970) 142.
- (8) C.W. HUNG, J. WEI, Ind. Eng Chem. Process. Des. Dev., 19(2) (1980) 250.
- (9) B. VIELHABER, H. KNOZINGER, Appl. Catal., 26 (1986) 375-389.
- (10) L.A. RANKEL, Preprints, Div. Petr. Chem. Am. Chem. Soc., 26 (1981) 689.
- (11) R. POMPE, S. JARAS, N.G. VANNERBERG, Appl. Catal, 13 (1984) 171.179.
- (12) J. WEITKAMP, W. GERHARDT, D. SCHOLL, 8th Internl. Congress Catalysis, Berlin II, (1984).
- (13) S. BENCOSME, M. LABADY, Appl. Catal, 22 (1986) 221-229.
- (14) A. MORALES, J.J. GARCIA, R. PRADA, O. ABRAHAMS, L. KATAN, 8th Internl. Congress Catalysis Berlin II, (1984) 341.
- (15) A. ANDREU, R. GALIASSO et A. MORALES, 7th Interl. Congress Catalysis, Tokyo B (1980).
- (16) P.C.H. MITCHELL, C.E. SCOTT, Polyhedron, 5 (1986) 237-241
- (17) R.A. WARE, J. WEI, J. Catal, 93 (1985) 135-151.
- (18) D. CORDISCHI, B. VIELHABER, H. KNOZINGER, Appl. Catal., 30 (1987) 265-275.
- (19) B. MOCAER, Thèse de doctorat, Lille (1985).

CHAPITRE II: CARACTERISATION DES CATALYSEURS APRES TRAVAIL

Dans ce chapitre, nous nous sommes spécifiquement intéressés à la caractérisation du catalyseur après test.

De nombreux auteurs (1-7) ayant travaillé sur des catalyseurs conventionnels d'hydrotraitement avec des charges contenant des métaux ont conclu à la présence de sulfures métalliques. Pour préciser ces résultats, une première partie résume les principales données bibliographiques concernant la stoechiométrie des sulfures de vanadium détectés sur les solides.

Dans la seconde partie, nous examinons successivement les résultats d'analyse élémentaire, de résonance paramagnétique électronique (RPE), de spectroscopie de photoélectrons (XPS), de microsonde de CASTAING et de microscopie électronique. C'est l'ensemble de toutes ces techniques physico-chimiques qui 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 leur répartition.

I) RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES CONCERNANT LES SULFURES DE VANADIUM

Le système vanadium-soufre offre une multitude de composés dont la stoechiométrie est comprise entre V_3S et VS_4 .

SILBERNAGEL (1), dans des travaux effectués sur des $CoMo/Al_2O_3$ à partir de vanadyl porphyrines, a identifié trois espèces différentes de vanadium déposé sur le catalyseur (figure II-1):

- une espèce VO^{2+} dans un environnement sulfure (et non porphyrinique), dont la quantité maximale est obtenue au voisinage de 0,7% en poids de vanadium déposé. Cette quantité est quasi constante à travers le lit catalytique.
- une forme de vanadium diamagnétique, sulfure ou oxysulfure pour des concentrations de l'ordre de 6 à 10% en poids dont la quantité diminue passée la première moitié du lit catalytique.

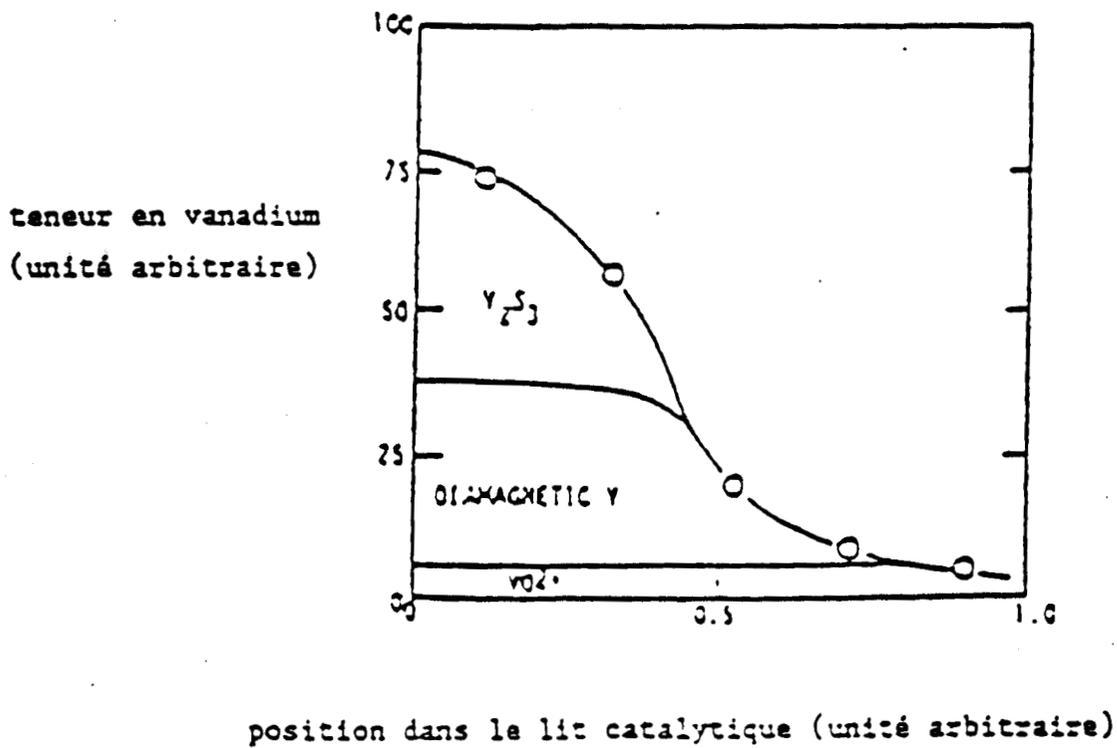


FIGURE II-1: Distribution et nature des espèces déposées en fonction de la position dans le lit catalytique (1)

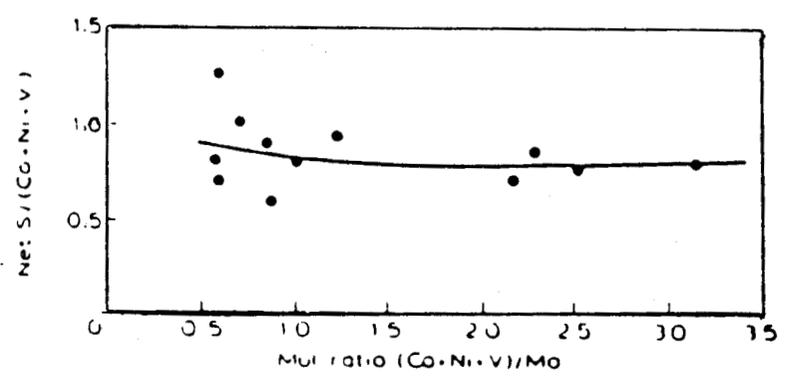


FIGURE II-2: Teneur en soufre en fonction du dépôt de métal (Co + Ni + V, mol) sur un CoMo/Al₂O₃ Net S = total - MoS₂ (6)

-une phase sulfure de stœchiométrie proche de V_2S_3 pour des concentrations en vanadium supérieures à 10%; cette espèce diminue rapidement à travers le lit catalytique.

Sur des $NiMo/Al_2O_3$, B.MOCAER (2) détecte également trois types de vanadium:

- une espèce VO^{2+} de nature porphyrinique
- un vanadium V^{4+} probablement dû à une espèce créée au cours de l'hydrodémétallisation.
- un sulfure de vanadium V_xS_y dont la valeur moyenne du rapport S/V suggère une pseudo stœchiométrie V_5S_8 .

LEDOUX (3) retrouve le même sulfure V_5S_8 non stœchiométrique. L'hypothèse du sulfure non stœchiométrique avait déjà été proposée par TAKEUCHI (4) et FLEISH (5) qui proposent eux un composé de type V_3S_4 .

RANKEL(6), dans une étude concernant l'HDS sur des $CoMo/Al_2O_3$, a observé, quant à lui, un rapport constant de 0,8 mole de soufre par mole de métal quelque soit la quantité de métal déposée (figure II-2). Ce même auteur (7) a mis en évidence une phase oxysulfure, provenant vraisemblablement de l'insertion de faibles quantités d'oxygène dans le réseau sulfure (on connaît la très grande avidité des sulfures de vanadium vis à vis de l'oxygène (8))

La répartition et la nature des dépôts de sulfure de vanadium présents sur les catalyseurs d'HDM ont donc été beaucoup étudiées, les résultats sont nombreux et bien différents selon les auteurs. Cela provient sans aucun doute du fait que le mode de dépôt du métal est fort différent d'un auteur à l'autre. La plupart du temps ce dépôt est effectué de manière statique. MOCAER, seule, effectue un dépôt dynamique mais avec des concentrations en vanadyl porphyrines trop importantes pour que l'on puisse exclure des dépôts non catalytiques. Notre méthode, qui consiste à envoyer de la VOOEP en concentration suffisamment faible pour que le taux de déporphyrinisation soit très élevé (chapitre III), est sans doute celle qui est la plus apte à fournir des espèces métallées représentatives de phénomènes catalytiques.

Plusieurs analyses ont donc été effectuées pour connaître l'état chimique de ce dépôt de métal sur nos catalyseurs et selon nos conditions opératoires.

Après chaque test, le catalyseur est sorti du réacteur en boîte à gants pour éviter toute réoxydation, broyé en poudre au mortier à agathe et réparti selon les analyses suivantes:

II) ANALYSE ELEMENTAIRE

II-1) LES METHODES

Les échantillons sont conservés dans le pentane et analysés au C.R.E.S.

Après élimination du solvant, les grains de catalyseurs encore imprégnés sont mis à sécher sur une zone chaude (air à 50/60°C).

50mg sont utilisés pour le dosage immédiat du soufre et 50 à 80 mg à la préparation d'une "perle" (solution solide homogène dans le tétraborate de lithium) effectuée à partir du résidu à sec d'une attaque nitrique (5cc) préalable de l'échantillon.

La quantité restante de catalyseur est alors réservée à l'analyse C, H, N.

L'analyse de Al, Mo, Ni, V est effectuée sur la perle par fluorescence X à partir d'étalons préparés dans des conditions et concentrations identiques (comparaison directe).

Pour le soufre, les 50 mg sont introduits dans un four à résistance fournissant une température supérieure à 1400°C. Le soufre est extrait quelle que soit sa forme d'origine en SO₂ et détecté spécifiquement par un analyseur IR.

Pour l'analyse C, H, N, une combustion à 1000°C de la prise d'essai produit respectivement CO₂, H₂O et un mélange NO_x/N₂ réduit en N₂ grâce à un catalyseur spécifique. CO₂ et H₂O sont détectés dans deux cellules à IR, tandis que N₂ est dosé par catharométrie. Il faut

savoir que moins de 1% d'hydrogène et de 0,5% d'azote sont très près des limites de détection et les fourchettes d'imprécision sont alors assez grandes.

II-2) LES RESULTATS

Les résultats de ces analyses sont présentés (en pourcentages atomiques) dans la table 1.

Le carbone est toujours détecté quel que soit le solide utilisé. Sa présence pourrait être le résultat de la décomposition du solvant. Cette hypothèse est peu probable puisque la décaline semble stable dans nos conditions de travail (9). Le seul changement observé lors de l'envoi de la décaline seule sur les catalyseurs est une partielle isomérisation de la Trans-décaline en Cis-décaline, qui doit d'avantage provenir d'un effet thermodynamique que d'un effet catalytique.

Sur les $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la quantité de carbone déposé est inférieure à 4%. Sur le support alumine seul, ce dépôt peut atteindre 10%. Ce carbone ayant donc la VOOEP pour origine peut-être sous forme de coke, puisqu'il semble que nos conditions de température élevée et de forte pression d'hydrogène favorise cet état (10), ou sous forme de fragments organiques (7) ou même à l'intérieur de la VOOEP intacte. Cette dernière possibilité étant d'ailleurs vraisemblablement vérifiée sur les aluminés seules comme le montreront les techniques développées ci-après (RPE et XPS).

Dans tous les cas, la quantité de carbone déposé est considérablement inférieure à la quantité théorique contenue dans les molécules de porphyrine, dont le nombre est calculé à partir du vanadium déposé. Ce résultat indique que sur ces solides, et particulièrement sur les catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, une large part de la VOOEP est décomposée et le vanadium se retrouve sous une autre forme que porphyrinique, confirmant la démétallisation.

En supplément, l'analyse chromatographique des gaz de sortie a montré que les hydrocarbures désorbés du catalyseur durant la réaction d'HDM sont principalement des C1, C2 et C3.

TABLE 1: Analyses en % atomiques des catalyseurs

Catalyseurs	S	C	H	N	V	Ni	Mo	Al	O
Al ₂ O ₃	0.4	6.0	20.3	0.3	0			27.2	45.8
	0.4	10.0	26.9	0.5	0.1			20.3	41.8
	0.4	3.8	18.9	0.6	0.2			27.5	48.6
	1.5	5.2	22.3	0.7	1.6			23.6	45.1
Mo-Al ₂ O ₃	2.2	3.6	16.2	1.2	0.2		1.2	26.7	48.7
	2.4	3.7	20.5	0.7	0.3		1.2	23.7	47.5
	3.0	4.5	16.8	0.3	0.3		1.1	24.2	49.8
	3.0	3.1	17.8	0.9	0.5		1.3	26.1	47.3
	2.8	2.9	15.1	0.5	1.0		1.2	25.0	51.5
	6.6	3.7	16.3	0	4.2		1.0	21.5	46.7
Ni-Mo-Al ₂ O ₃	3.1	3.1	28.2	1.3	0.3	0.5	1.1	22.0	40.4
	4.0	2.6	17.6	0.1	0.4	0.5	1.2	23.4	50.2
	2.8	3.2	14.2	0	0.5	0.6	1.3	26.0	51.4
	3.0	4.1	18.5	0	1.0	0.5	1.2	24.0	47.7
	5.4	4.1	26.7	0.3	2.9	0.5	1.1	18.4	40.6
	5.5	3.3	20.1	1.2	2.9	0.6	1.1	19.9	45.4
	6.8	4.0	18.1	1.3	3.2	0.5	1.1	23.1	41.9

Le pourcentage atomique de l'azote est, lui aussi, toujours très faible, inférieur à 1,3% quelque soit le catalyseur. Ce résultat est en accord avec le fait que la titration de l'ammoniac contenu dans les gaz de sortie indique que, la quasi totalité de l'azote faisant partie de la VOOEP disparue dans les effluents, est sous forme NH_3 . Le rapport atomique C/N trouvé sur le solide est lui, toujours proche de 3 ou 4, ce qui suggère que quelques résidus pyrroliques peuvent se trouver sur la surface du catalyseur, même si ces espèces n'ont jamais été détectées dans les effluents.

La quantité d'hydrogène analysée est supérieure à 14%. Ce résultat est de beaucoup supérieur à la stoechiométrie théorique des VOOEP calculée à partir du pourcentage de vanadium déposé; comme, parallèlement, la figure II-3 donne des rapports O/Al variant de 1,7 à 2,3 (contre 1,5), on peut penser à la présence de groupements OH et SH sur la surface du catalyseur.

Les taux de nickel et de molybdène détectés restent constants. Ce résultat paraît normal car le pourcentage atomique de vanadium déposé n'excédant jamais 4%, cette valeur est trop faible pour influencer les quantités relatives des autres atomes.

La figure II-4 donne le pourcentage atomique de soufre en fonction du dépôt de vanadium sur l'alumine et les deux catalyseurs à base de MoS_2 .

Dans tous les cas, nous obtenons une droite dont les équations sont respectivement:

$$[S] = 0,7 [V] + 0,3 \quad \text{sur } \text{Al}_2\text{O}_3$$

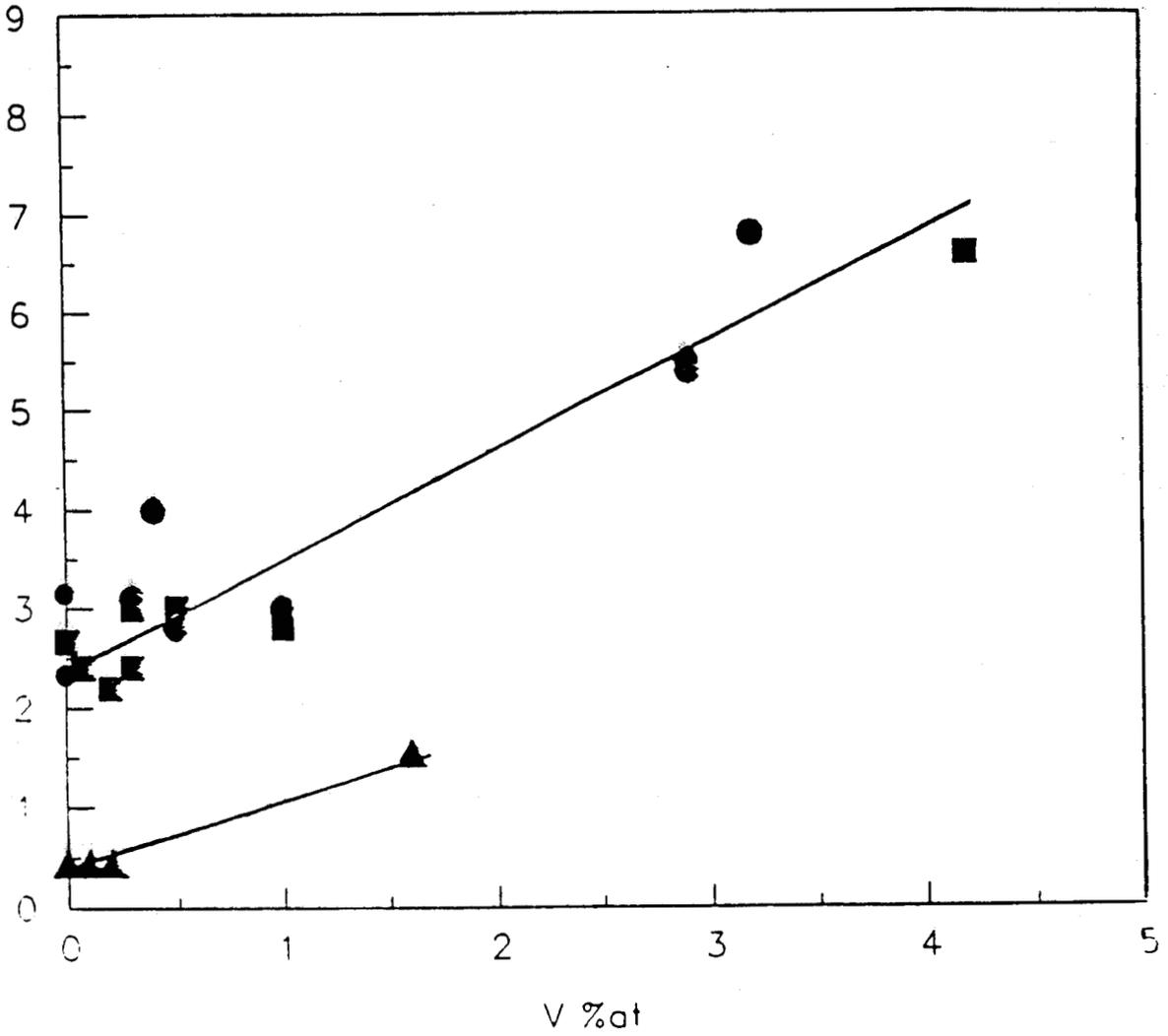
$$[S] = 1,1 [V] + 2,4 \quad \text{sur les catalyseurs à base de } \text{MoS}_2$$

La seconde droite est une moyenne des valeurs obtenues sur les deux catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Les pentes (0,7; 1,1) fournissent les stoechiométries S/V du dépôt de sulfure.

La valeur extrapolée, lorsque le dépôt de métal est nul, correspond

S %at



- NiMo-AL2O3
- ▲ AL2O3
- Mo-AL2O3

FIGURE II-4: Teneur en soufre en fonction du dépôt de vanadium

à la quantité initiale de soufre contenue dans chaque catalyseur: l'hypothèse initiale d'éventuels groupements SH présents sur le catalyseur est donc confirmée.

Le rapport S/V est donc égal à 1,1 pour les catalyseurs à base de molybdène tandis que sur le support seul ce rapport est plus faible et vaut 0,7. Comme sur ce dernier, la RPE détecte la présence de molécules de VOOEP intactes adsorbées (cf paragraphe ci-après), on peut postuler que ce rapport de 0,7 est sous estimé. Si on admet que la stoechiométrie S/V sur alumine seule est la même que sur les catalyseurs à base de molybdène, pour ce qui concerne le sulfure métallique, on peut conclure qu'environ 20% du vanadium est sous forme porphyrinique sur le support seul.

III) ANALYSE RPE

Les spectres RPE ont été effectués sur les trois types de catalyseurs NiMo/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃ et Al₂O₃. Leurs paramètres principaux, caractérisant les espèces vanadium détectées, sont analysés et comparés à ceux de la littérature.

III-1) RAPPELS CONCERNANT LES RESULTATS DE B.MOCAER

L'espèce V⁴⁺ étant la plus couramment observée dans nos échantillons, il convient de rappeler brièvement les résultats de B.MOCAER (8): l'environnement en ligand du vanadium peut être de l'oxygène (V_O), de l'azote (V_N), ou du soufre (V_S).

Les principaux paramètres RPE des espèces vanadium sont répertoriées dans la table 2. On observe que l'ion V⁴⁺ lié principalement à l'oxygène du support, présente en général une raie large S_L avec un facteur g isotrope égal à 1,973 et une largeur de raie de 380 Gauss aussi bien à 293K qu'à 77K. De même, la comparaison des spectres de la porphyrine - charge et effluent - avec les catalyseurs issus du micropilote, a permis de détecter deux autres espèces V⁴⁺ (S_{sh1} et S_{sh2}) ayant une structure hyperfine mieux résolue à 77K et

TABLE 2

Echantillons	T (K)	ϵ_{II}	ϵ_I	ϵ_{iso}	A_{II} (G)	A_I (G)	ΔH (G)
V_2S_3 oxydé à 20°C	293K } 77K }			1,973			380
V_2S_3/Al_2O_3 (5%)	293K } 77K }	1,938	1,973		200	70	
Porphyrine solide				1,961	A - 175		
Porphyrine charge	293K } 77K }	1,961	1,994		180	65	
porphyrine effluent	293K } 77K }	1,964	2,006		180	65	
Catalyseurs issus du micropilote	V_S V_N V_O	1,938 1,967	1,970 2,003	1,98	200 190	80 65	340

TABLE 3

Echantillons	ϵ_o	A_o (G)
VOOEP solide	1,961	175
VOOEP liquide:		
- charge	1,9817	103
- effluent	1,9920	103
CATALYSEUR (micropilote)		
- V_N	1,9910	107
- V_S	1,9593	120

dont les paramètres RPE sont respectivement égaux à :

$S_{sh1} (V_N)$: $g_{//} = 1,967$, $g_{\perp} = 2,003$, $A_{//} = 190$ G, $A_{\perp} = 65$ G

$S_{sh2} (V_S)$: $g_{//} = 1,938$, $g_{\perp} = 1,970$, $A_{//} = 200$ G, $A_{\perp} = 80$ G

Les paramètres d'isotropie et d'anisotropie peuvent être calculés à partir des valeurs de $g_{//}$ et g_{\perp} d'une part, $A_{//}$ et A_{\perp} d'autre part par les relations:

$$g_0 = (g_{//} + 2g_{\perp}) / 3 \text{ et } A_0 = (A_{//} + 2A_{\perp}) / 3$$

Les valeurs de ces paramètres sont données table 3 et permettent d'attribuer, de façon incontestable, l'environnement du vanadium.

III-2) RESULTATS

Les spectres RPE des catalyseurs Al_2O_3 , Mo/Al_2O_3 et $NiMo/Al_2O_3$ correspondent respectivement aux figures II- 5,6,7,8. Les paramètres RPE des espèces détectées sont répertoriés dans la table 4 et les paramètres d'isotropie dans la table 5.

III-2a) LE SUPPORT SEUL (Figures II- 5a, 5b, 5c, 5d)

On détecte trois espèces différentes de vanadium sur les supports seuls.

- une espèce similaire à la VOOEP avec deux séries de 8 raies que l'on attribue facilement grâce aux composantes parallèles et perpendiculaires: il s'agit de l'ion V^{4+} entouré d'azotes (V_N).
- une deuxième espèce à structure hyperfine S_{sh2} , attribuée à un vanadium entouré d'atomes de soufre (V_S).
- une troisième espèce VO^{2+} , bien connu de la littérature (3, 8, 11) et liée au réseau de l'alumine par l'intermédiaire des atomes d'oxygène. C'est l'espèce dénommée V_0 du signal SL_1 .

III-2b) LE Mo/Al_2O_3 (figures II-6a, 6b, 6c)

Sur les catalyseurs à base de molybdène, et contrairement aux résultats trouvés sur les supports seuls, on ne détecte que deux

TABLE 4

Echantillons	T(°K)	$\epsilon_{//}$	ϵ_{\perp}	$A_{//}$ (G)	A_{\perp} (G)	ϵ_{iso}	ΔH (G)
V/Al ₂ O ₃							
S _{L1} (V _O)	293					2,00	450
	77					2,00	450
S _{sh1} (V _N)	293	1,9628	1,9883	169	76		
	77	1,9713	1,9912	71	74		
S _{sh1} (V _S)	293	1,9435	1,9883	190	81		
	77	1,9435	1,9826	194	78		
V/Mo-Al ₂ O ₃							
S _{L1} (V _O)	293					2,0935	950
	77					2,0203	430
S _{sh2} (V _S)	293	1,9465	1,9856	194	77		
	77	1,9465	1,9856	194	77		
V/Mo-Al ₂ O ₃ remis à l'air							
S _{L1} (V _O)	293					1,9913	370
	77					1,9913	370
S _{sh2} (V _S)	293	1,9414	1,980	190	75		
	77	1,9414	1,980	190	75		
V/NiMo-Al ₂ O ₃							
S _{L2} (Ni)	293					2,3963	1720
	77					2,1354	950
S _{sh2} (V _S)	293	1,9420	1,9856	190	75		
	77	1,9410	1,9856	194	76		

TABLE 5

Echantillons	T(°K)	ϵ_0	A_0
V/Al ₂ O ₃			
S _{sh1} (V _N)	293	1,9798	107
S _{sh2} (V _S)	77	1,9845	106
	293	1,9737	117
	77	1,9695	117
V/Mo-Al ₂ O ₃			
S _{sh2} (V _S)	293	1,9727	116
	77	1,9727	116
V/NiMo-Al ₂ O ₃			
S _{sh2} (V _S)	293	1,9710	114
	77	1,9707	116

V/Al₂O₃: chargé à 5% en poids de V

V/Mo-Al₂O₃ et V/NiMo-Al₂O₃ chargés à 9% en poids de V

$n = 3500 \text{ G}$
 $\Delta H = 2000 \text{ G}$

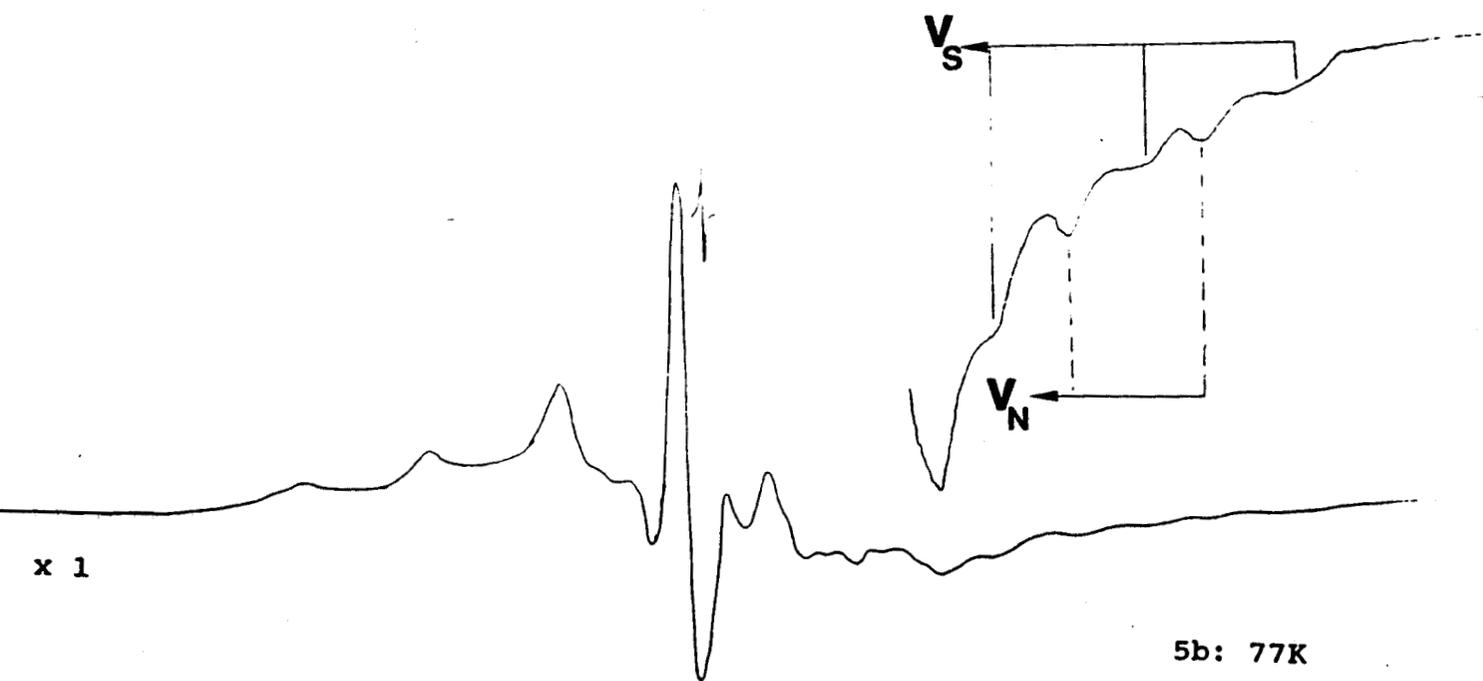
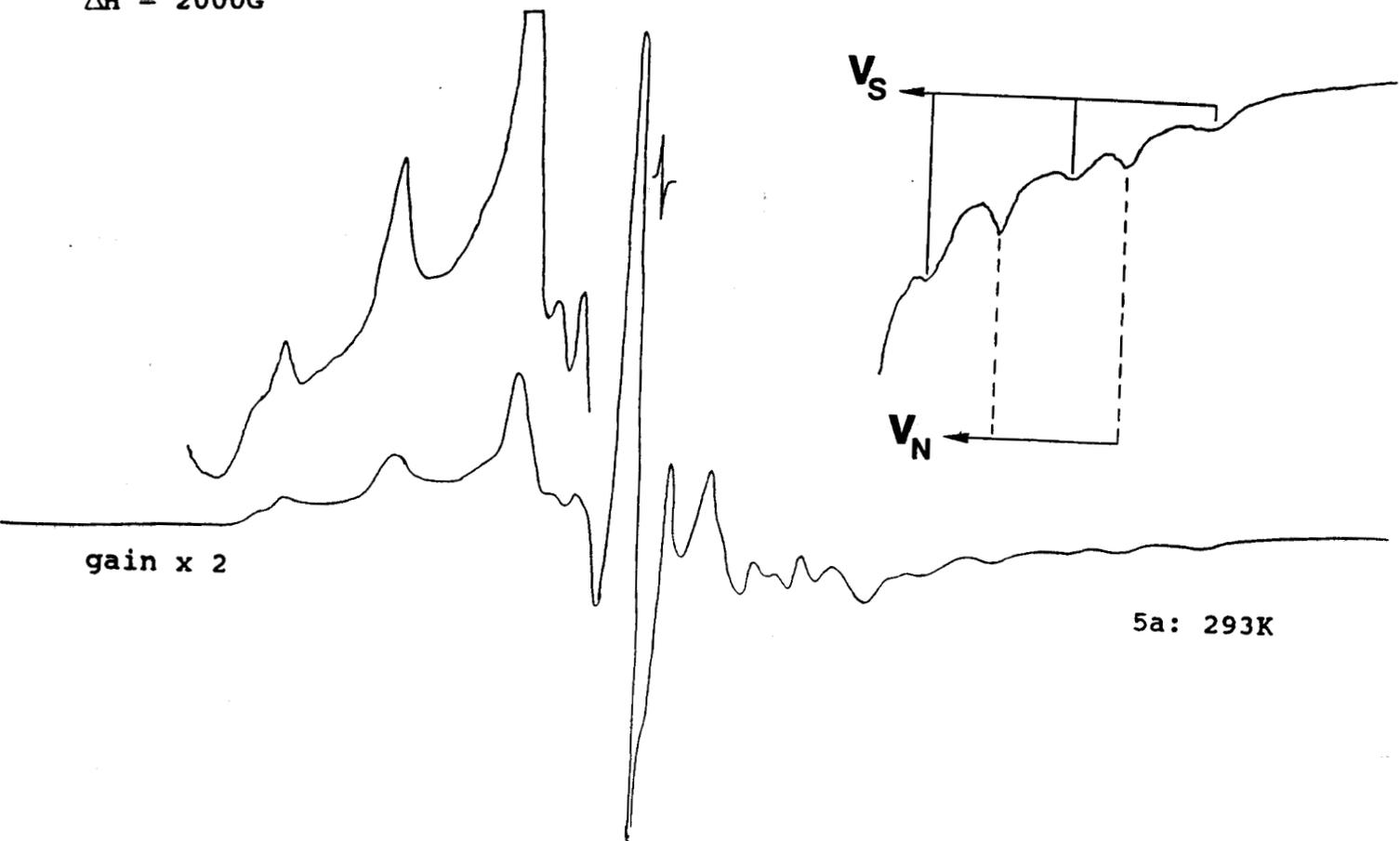
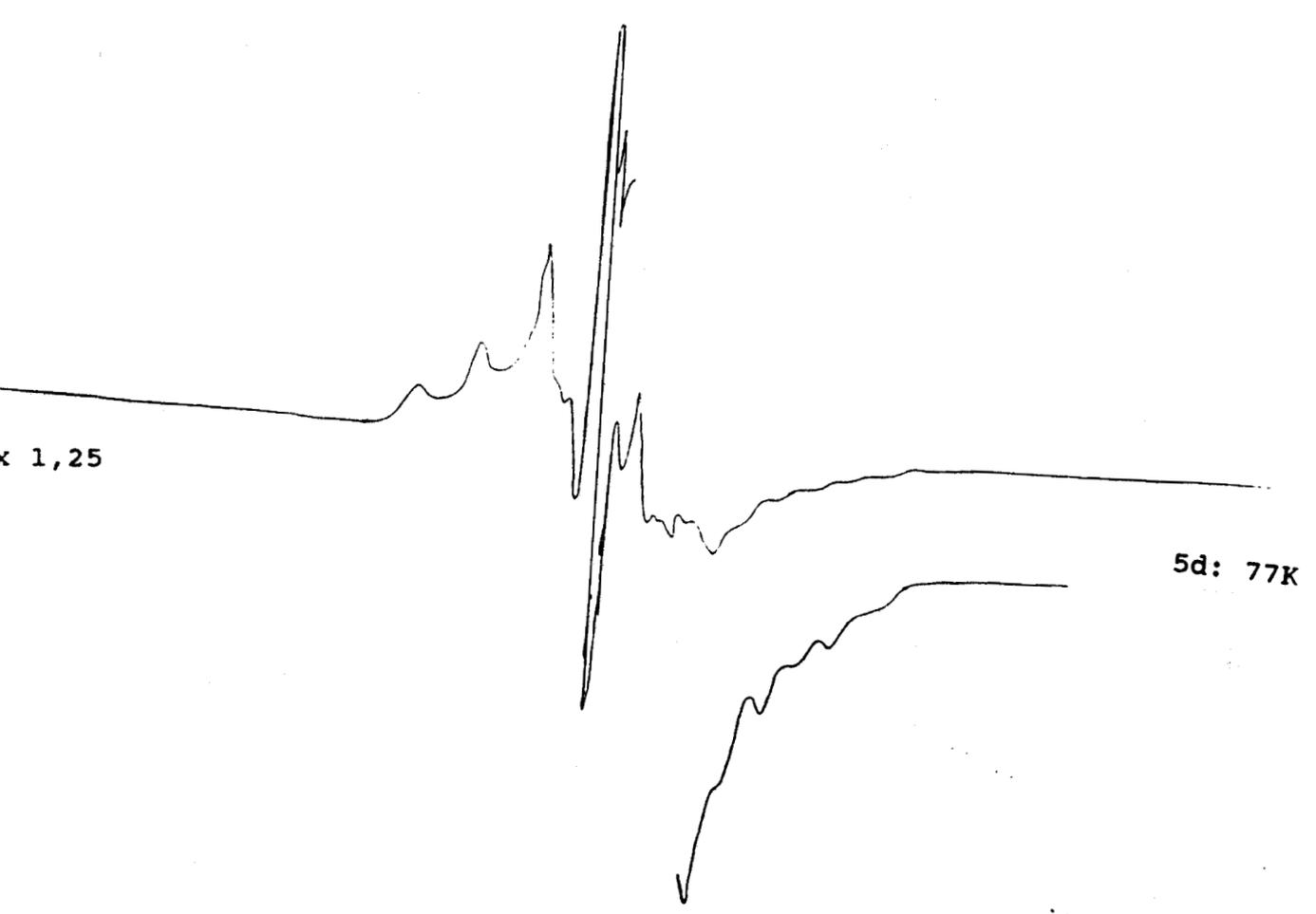
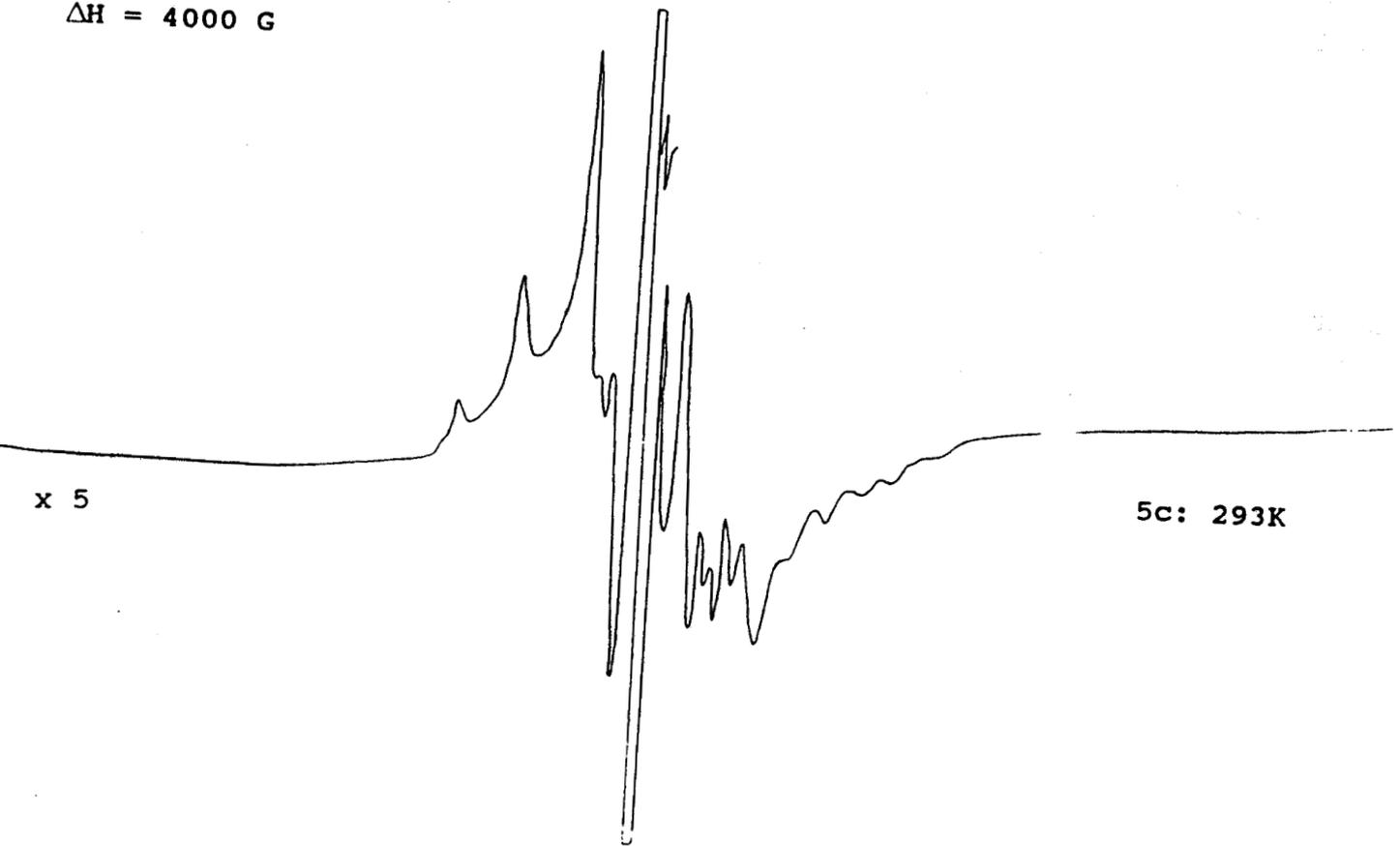


FIGURE II-5: Spectres RPE du support Al_2O_3 chargé à 5% en poids de V.

H = 3500 G
 $\Delta H = 4000$ G



H = 3500 G
 $\Delta H = 4000$ G

x 10

6a: 293K

x 2,5

6b: 77K

x 1,25

6c: 77K remis à l'air

FIGURE II-6: Spectres RPE du catalyseur Mo-Al₂O₃ chargé à 9% en poids de V.

espèces de vanadium: V_O et V_S . La comparaison des tables 2, 3, 4, 5 le confirme nettement.

La liaison V-S semble forte car l'introduction d'oxygène à température ambiante ne fait pas totalement disparaître le signal correspondant, même si l'intensité des V_O a pratiquement doublée (figure II-6c).

L'observation la plus importante provient de la non détection de vanadium entouré d'atomes d'azote (V_N).

Lorsque le catalyseur est faiblement chargé, on observe en plus des espèces ci-dessus indiquées, une espèce Mo^{5+} de faible intensité avec un facteur g égal à 1,93.

III-2c) LE NiMo/Al₂O₃ (figures II-7, II-8)

Les spectres des NiMo sont plus complexes à exploiter à cause d'un signal extrêmement large S_{L2} du nickel dont l'état d'oxydation est difficile à définir.

La figure II-7a présente un signal, à 293K, avec une anisotropie importante où $g_{\perp} > g_{\parallel} > 2$ ($g_{\perp} = 2,4192$ et $g_{\parallel} = 2,1495$).

Le spectre à 77K de ce même échantillon donne une raie large plutôt symétrique avec un facteur g égal à 2,4410 alors que le g_{iso} à 293K est de 2,3295 (figure II-7b).

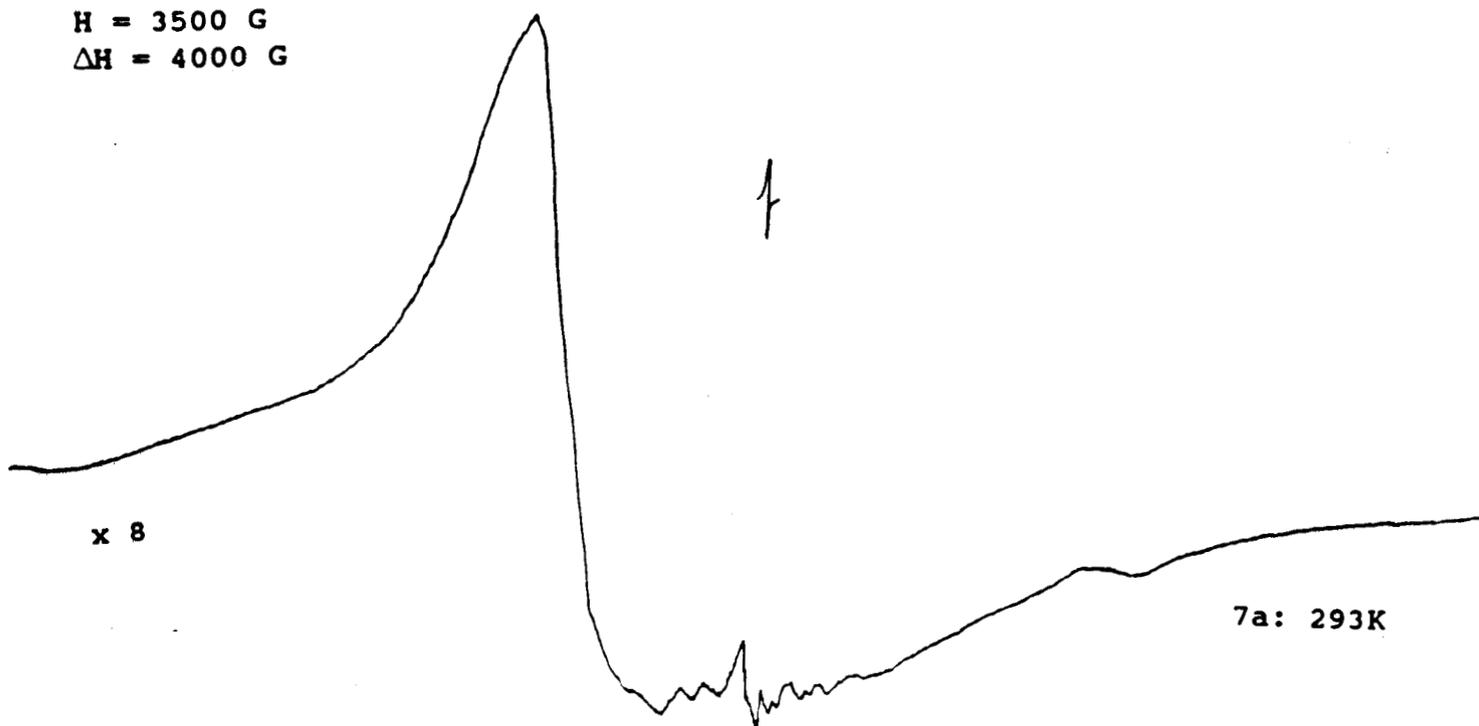
Le comportement RPE de cet échantillon s'explique par son caractère magnétique élevé dû au nickel qui déséquilibre le pont hyperfréquence lors de l'enregistrement du spectre.

Pour montrer la complexité de ce signal, nous portons à la figure II-8 le spectre d'un autre échantillon NiMo/Al₂O₃ où le signal du nickel présente une raie large plutôt symétrique mais avec des paramètres RPE totalement différents entre 293K ($g = 2,3963$; $H = 1720G$) et 77K ($g = 2,1349$; $H = 950G$). La forte conductivité de cet échantillon explique en partie l'importante chute de la largeur de raie. Ceci était également observé sur les Mo/Al₂O₃ où l'on était passé de 950G (293K) à 430G (77K).

Toutefois, l'on peut détecter la présence d'espèces V^{4+} à environnement soufre et oxygène.

L'absence de vanadium dans un environnement porphyrinique est de nouveau confirmé.

H = 3500 G
 $\Delta H = 4000$ G



H = 3100 G
 $\Delta H = 4000$ G



FIGURE II-7: Spectres RPE de catalyseurs NiMo/Al₂O₃ charges a 9% en poids de V.

H = 3500 G
 $\Delta H = 4000$ G

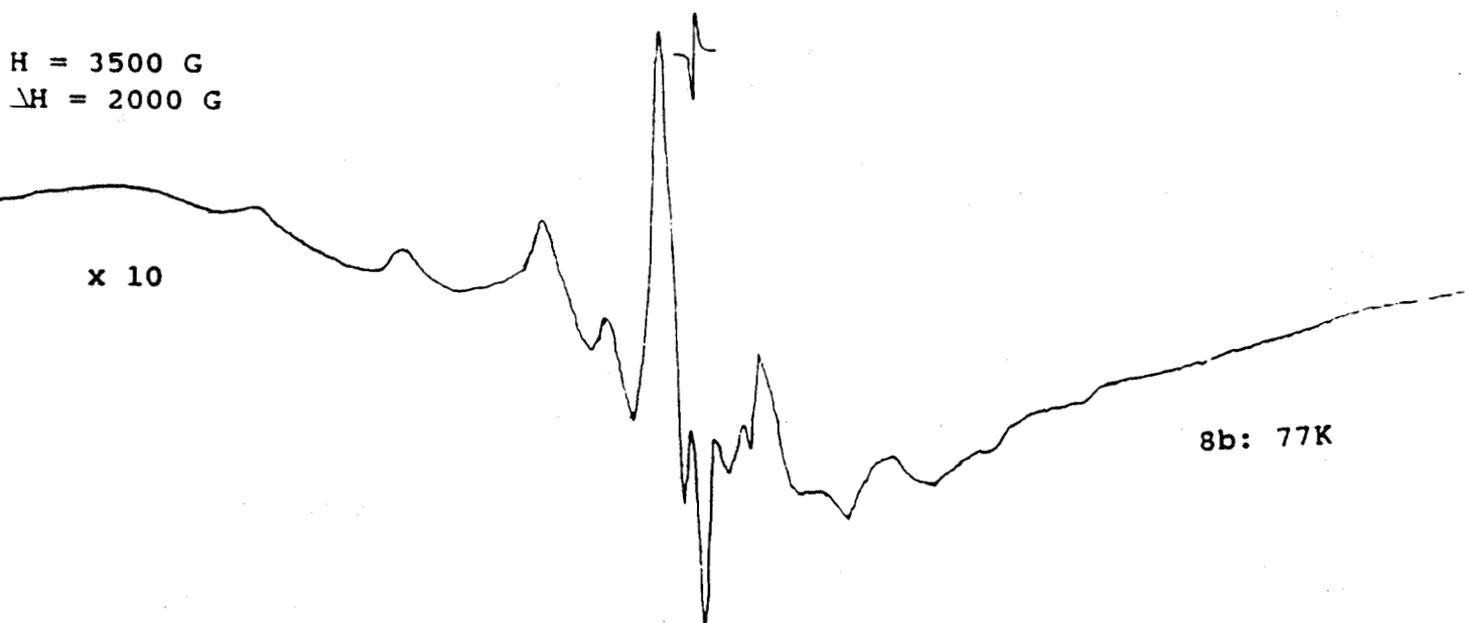
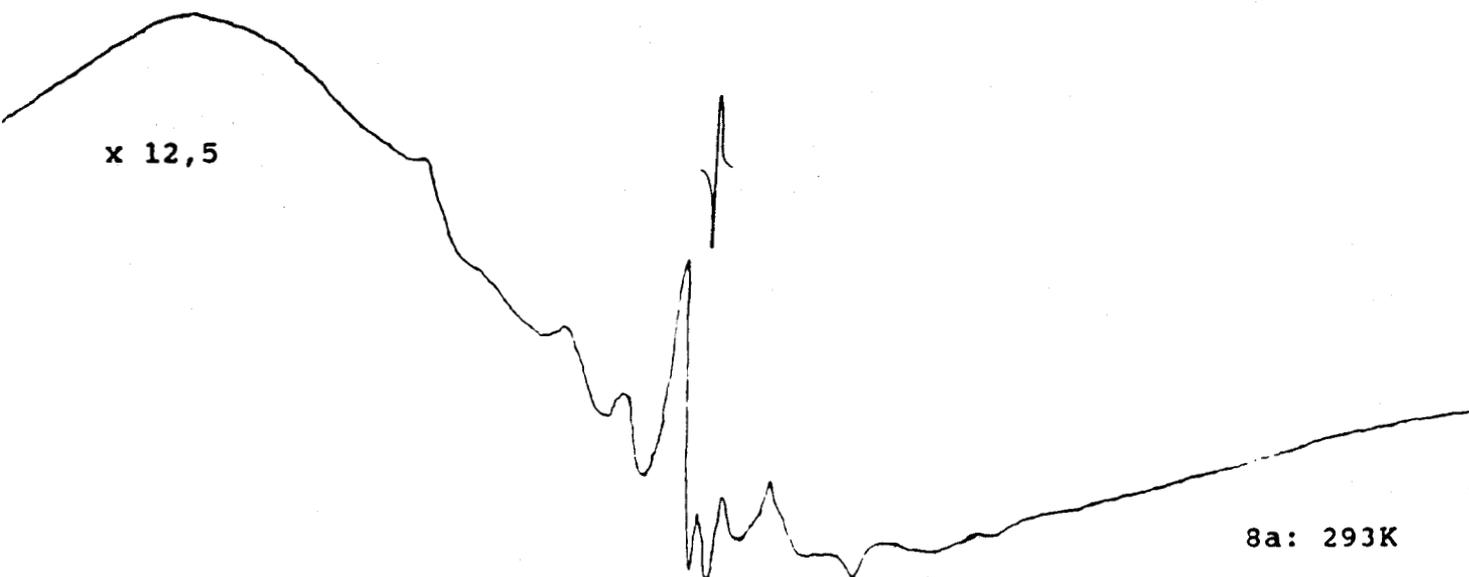


FIGURE II-8: Spectres RPE de catalyseurs NiMo/Al₂O₃ chargés à 9% en poids de V.

IV) ANALYSE XPS

Après test, les catalyseurs sont introduits dans une chambre de transfert permettant de travailler avec des échantillons oxydables. Le fonctionnement détaillé du spectromètre XPS (AES ES 200 B) est décrit dans les annexes I. Les énergies de liaison sont calculées en prenant comme référence l'aluminium AL_{2p} à 74,8 eV. Différents points ont été mis en évidence à partir des éléments suivants:

LE VANADIUM (figure II-9):

Le vanadium présent est caractérisé par son niveau $V_{2p_{3/2}}$. Malheureusement, ce niveau interfère avec le pic O_{1s} de l'oxygène (excitation de la raie $K \alpha_{3-4}$ de Al). Cependant, certains points ont pu être mis en évidence:

- sur les catalyseurs faiblement chargés en métal, on ne détecte pas de signal du vanadium (figures II-9b,-9c).
- sur les catalyseurs assez chargés en métal, et non oxydés, l'énergie de liaison des espèces vanadium détectées se situe vers 513,5 +/- 0,4 eV, ce qui est caractéristique d'un environnement sulfure (2)
- si l'on expose à l'air le catalyseur chargé en vanadium, on observe une réoxydation partielle: le pic $V_{2p_{3/2}}$ se retrouve à 516-517 eV caractéristique d'un environnement porphyrinique ou oxyde (figure II-9a). De plus, à pourcentage de métal déposé plus faible (1,6%), ce signal oxyde est plus intense que le signal sulfure obtenu sur des catalyseurs plus fortement chargés (3%) et non réoxydés. On peut donc conclure que les premiers atomes de vanadium ne sont pas déposés sur la surface externe du catalyseur et, que sous l'action oxydante, ces atomes migrent vers cette surface et, se dispersent mieux.

On n'observe donc jamais de pic caractéristique du vanadium porphyrinique même sur alumine seule. Toutefois, les résultats obtenus par RPE, technique beaucoup plus sensible, nous démontre le contraire sur le support et confirme la faible concentration en vanadyl porphyrine (environ 20%), indétectable par XPS probablement à cause d'un recouvrement avec la raie de l'oxygène O_{1s} (excité par la radiation satellite $K \alpha_{3-4}$).

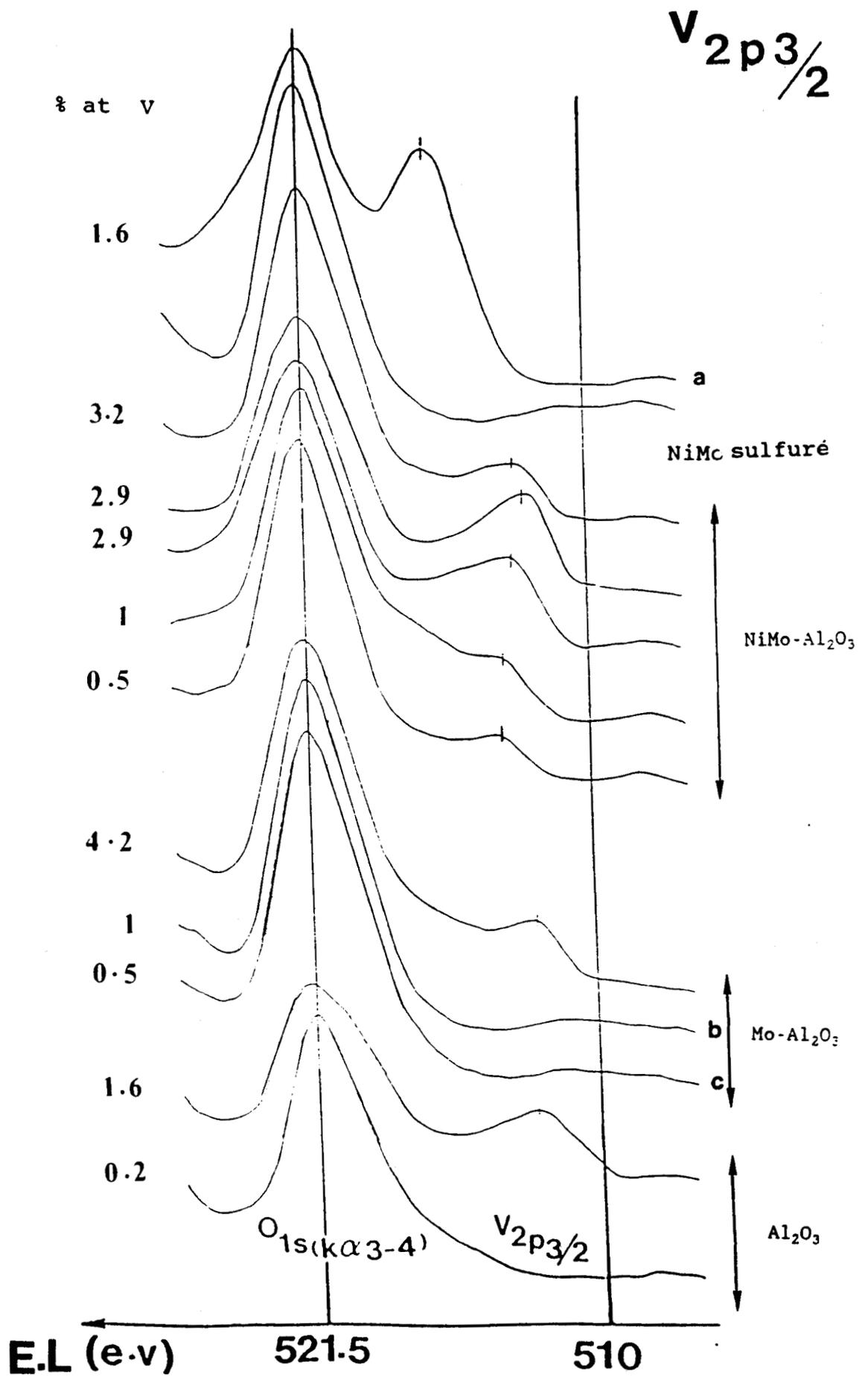


FIGURE II-9: Spectres XPS du pic $V_{2p3/2}$ à différents dépôts de vanadium pour les catalyseurs Al_2O_3 , Mo/Al_2O_3 , $NiMo/Al_2O_3$

$(I_V/I_A) * 100$

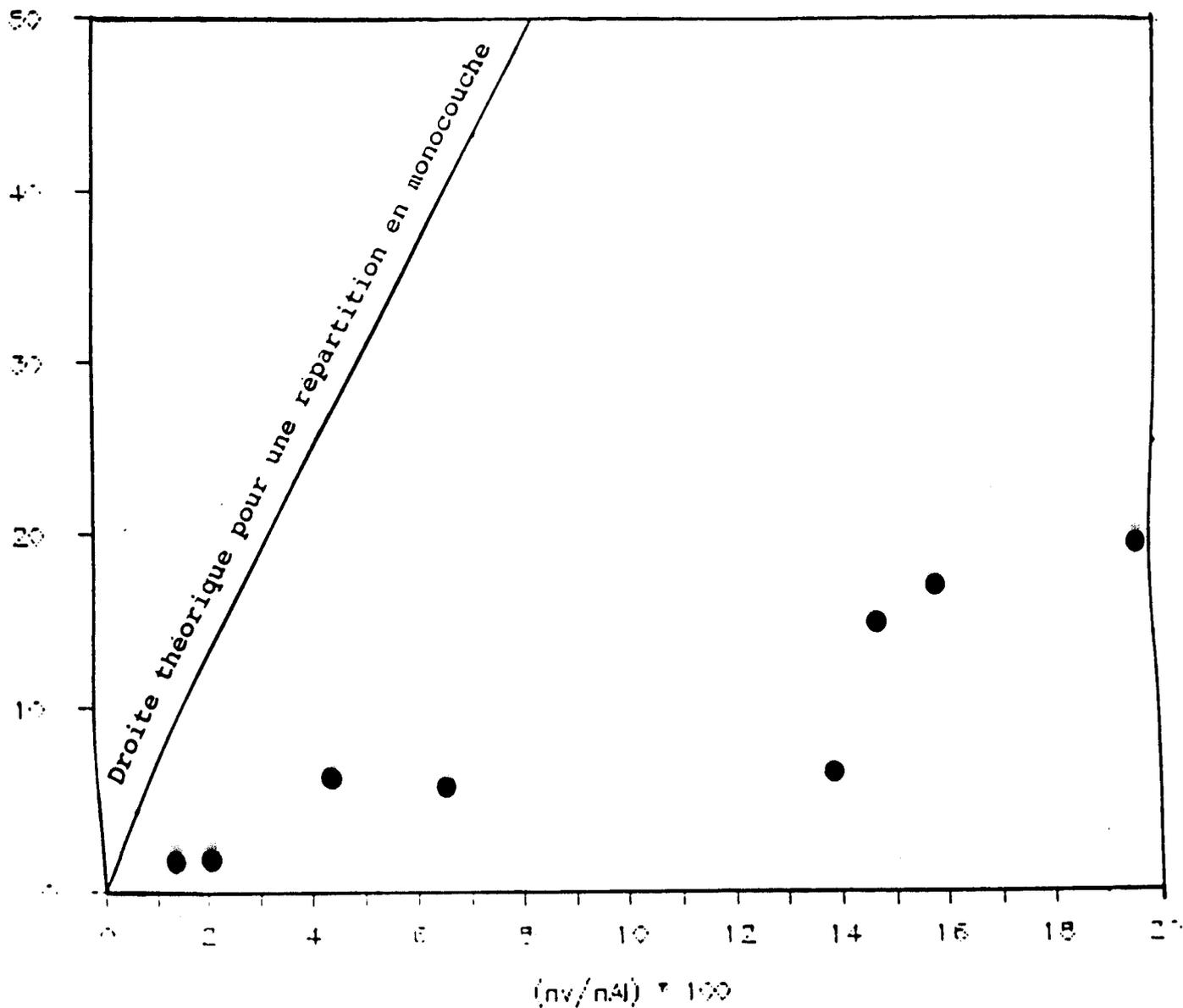


FIGURE II-10: Variation du rapport d'intensité $I_{V_{2p_{3/2}}} / I_{Al_{2p}}$ en fonction du rapport stœchiométrique n_V/n_{Al}

La figure II-10 présente la variation du rapport I_V/I_{Al} en fonction du rapport atomique n_V/n_{Al} .

Tous les points expérimentaux se situent en dessous de la droite théorique du modèle KERKHOF et MOULIJN (12) qui correspond à la répartition en monocouche des espèces vanadium en surface.

Les cristallites de sulfure de vanadium sont donc assez mal répartis. En outre, ce modèle permet de calculer la taille des cristallites: on trouve environ 120Å. Ce résultat est évidemment à prendre avec beaucoup de précautions car il ne représente qu'une taille moyenne et nous verrons plus loin que des cristallites beaucoup plus gros ont été détectés par microscopie électronique.

L'analyse XPS nous a aussi permis d'évaluer l'influence du dépôt de vanadium sur l'état des autres éléments, à savoir le molybdène et le nickel, et de ce fait de cerner plus précisément le mécanisme de la réaction d'hydrodémétallisation.

LE MOLYBDENE (figure II-11):

La forme et la position du doublet Mo_{3d} indiquent, quels que soient les catalyseurs Mo/Al_2O_3 et $NiMo/Al_2O_3$, la présence de la phase MoS_2 . L'énergie de liaison du niveau $Mo_{3d5/2}$ reste constante à 229 eV (13).

De façon identique aux travaux de B.MOCAER, effectués sur des catalyseurs plus faiblement chargés en Mo (1,8% en MoO_3), le rapport d'intensité I_{Mo}/I_{Al} ne varie pas pendant la réaction d'HDM (figure II-12), et conserve la valeur initiale du catalyseur vierge sulfuré (2).

Le dépôt de vanadium ne perturbe donc pas, par un recouvrement physique, la phase MoS_2 .

LE NICKEL (figures II-13, II-14)

Il n'en est pas de même pour le nickel dont le pic caractéristique varie avec le dépôt de vanadium.

Le pic initial à 855,5 eV correspond à un nickel dans un environnement oxyde, cette valeur se déplace jusque 854 +/- 0,2 eV après la sulfuration (figure II-13).

Cette énergie de liaison de 854 eV est caractéristique d'une espèce nickel dans un environnement sulfure en position de décoration pour former la phase $NiMoS$ (14).

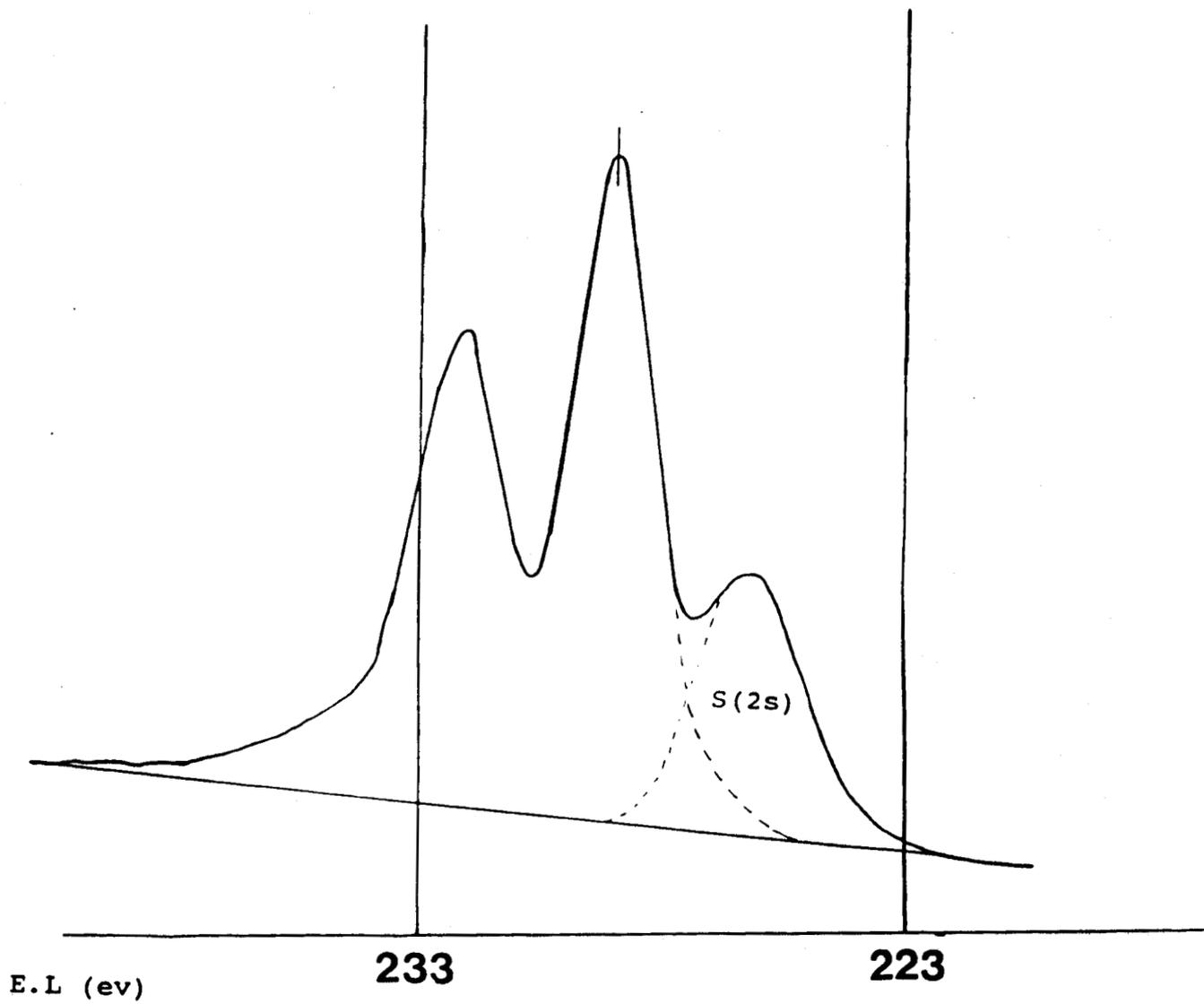


FIGURE II-11 : Spectre XPS du pic $Mo_{3d_{3/2,5/2}}$

I_X/I_A (x = Mo, Ni)

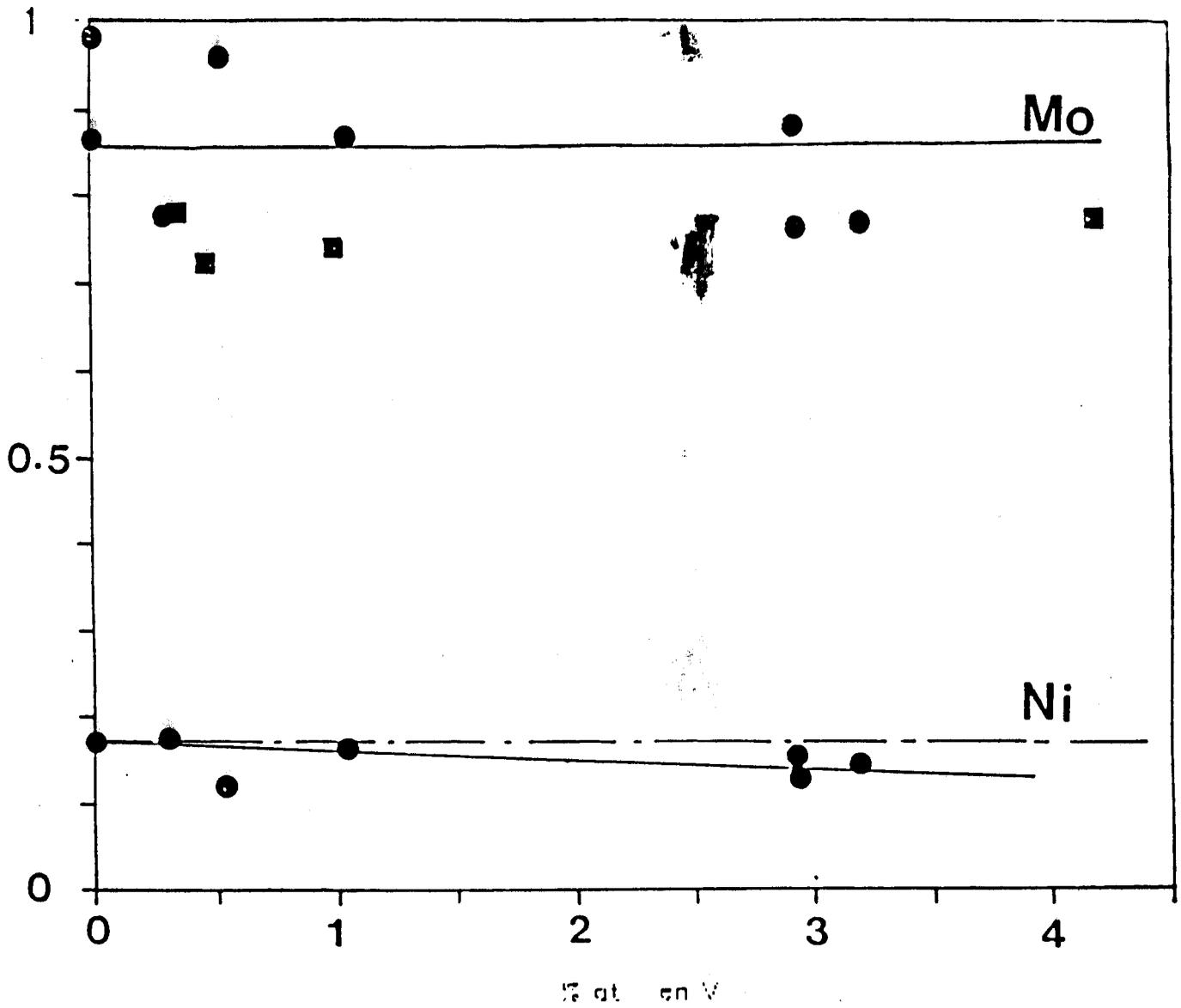


FIGURE II-12: Variation du rapport d'intensité I_X/I_A
(x = Mo_{3d} , $Ni_{2p_{3/2}}$) en fonction du dépôt de vanadium

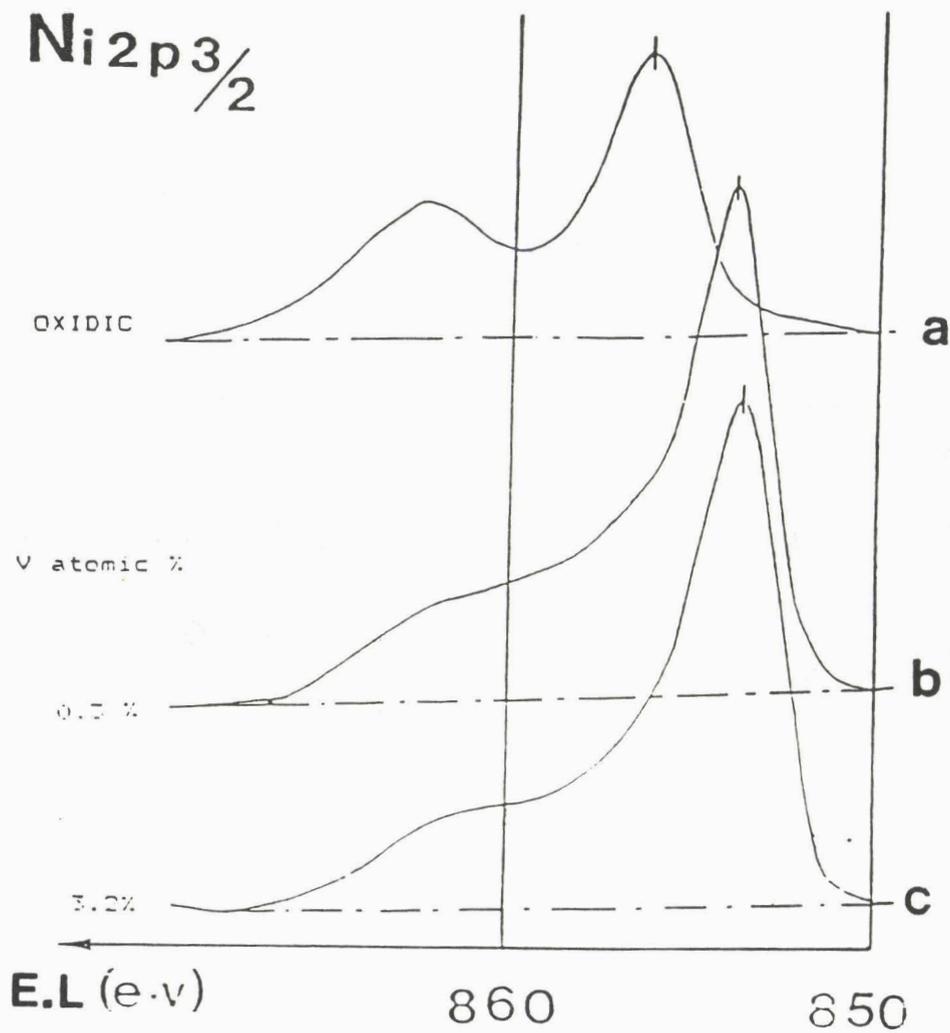


FIGURE II-13: Spectres XPS du pic $Ni_{2p_{3/2}}$
 a: forme oxyde (855,5 eV)
 b: Ni en décoration (854 eV)
 c: Ni sulfure (853,6 eV)

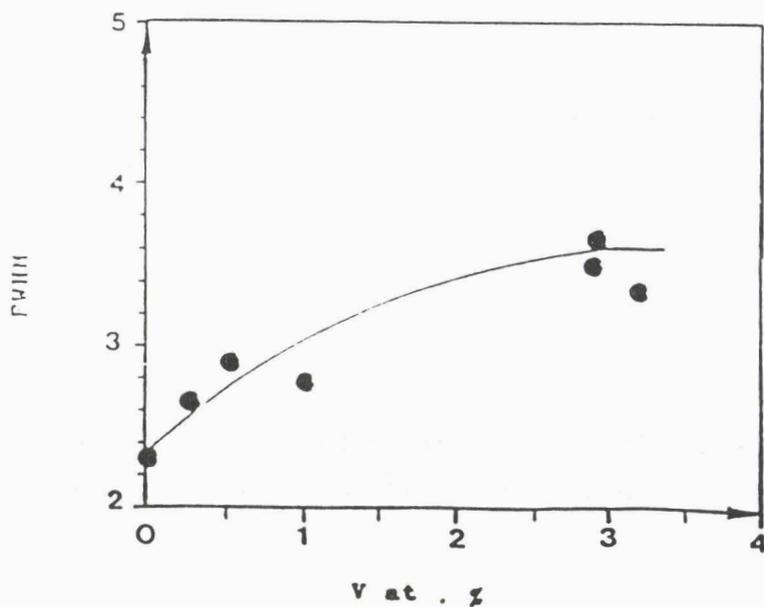


FIGURE II-14: Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic $Ni_{2p_{3/2}}$ en fonction du dépôt de vanadium

La mesure de la largeur à mi-hauteur ("FWHM") du pic principal donne une valeur de 2,3 eV pour le catalyseur vierge sulfuré (figure II-14); cette valeur augmente au fur et à mesure de l'ajout de vanadium (jusque 3,6 eV pour 3,2% atomiques de V). Cet élargissement du signal suggère, chez les catalyseurs fortement chargés, l'apparition d'une deuxième espèce de nickel, au moins, dans un environnement sulfure. Rappelons que les sulfures de nickel massiques ont une énergie de liaison plus basse (853,6 +/- 0,2 eV) que celle observée dans la phase NiMoS (14).

Le nickel, initialement en position de décoration, migre progressivement lors du dépôt de vanadium. D'ailleurs, sur la figure II-12, l'intensité du pic $Ni_{2p_{3/2}}$ semble diminuer lentement en fonction de la charge en métal, ce qui suggère qu'une partie du nickel de décoration quitte la phase NiMoS pour former du sulfure de nickel massique, moins bien dispersé sur le support.

L'AZOTE (figures II-15, II-16)

L'azote présent dans l'échantillon est caractérisé au niveau N_{1s} .

Pour les catalyseurs à base de molybdène, le niveau N_{1s} interfère avec le niveau $Mo_{3p_{3/2}}$ (figure II-15).

Cependant on peut noter que tous les spectres obtenus sont parfaitement superposables à celui du catalyseur vierge sulfuré exempt d'azote ou avec une très faible quantité (comme le montre l'analyse centésimale) non détectable en XPS.

Sur l'alumine seule, par contre, une certaine quantité d'azote est détectée (figure II-16).

L'intensité du pic du niveau N_{1s} (qui ne présente bien sûr dans ce cas aucune interférence avec le molybdène) reste toujours assez faible ($I_{N_{1s}}/I_{Al_{2p}} = 0,06$) et confirme l'hypothèse déjà émise à partir des résultats de RPE: une faible quantité de VOOEP est adsorbée sur les supports (environ 20% selon les résultats d'analyse centésimale).

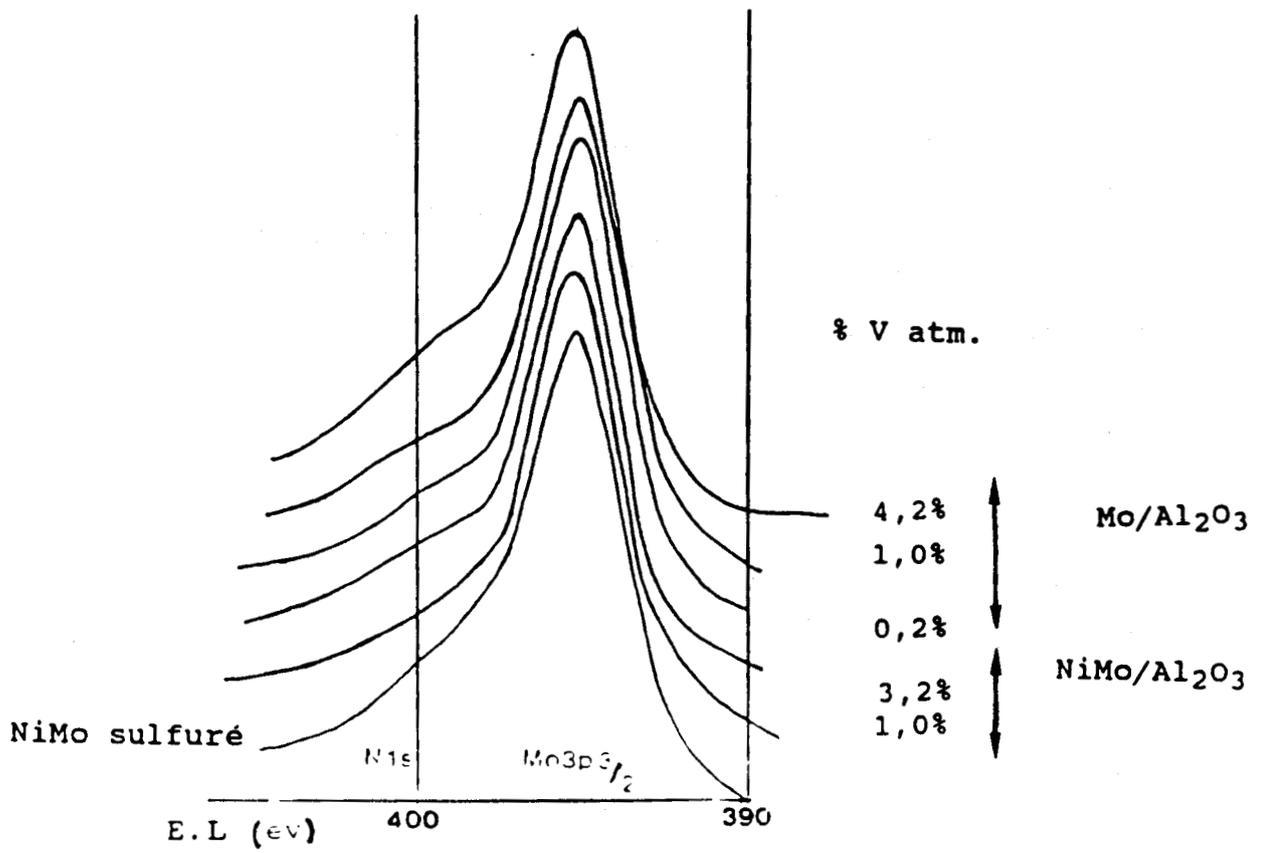


FIGURE II-15: Spectres XPS du pic N1s interférant avec le niveau Mo_{3p3/2} pour les catalyseurs à base de molybdène

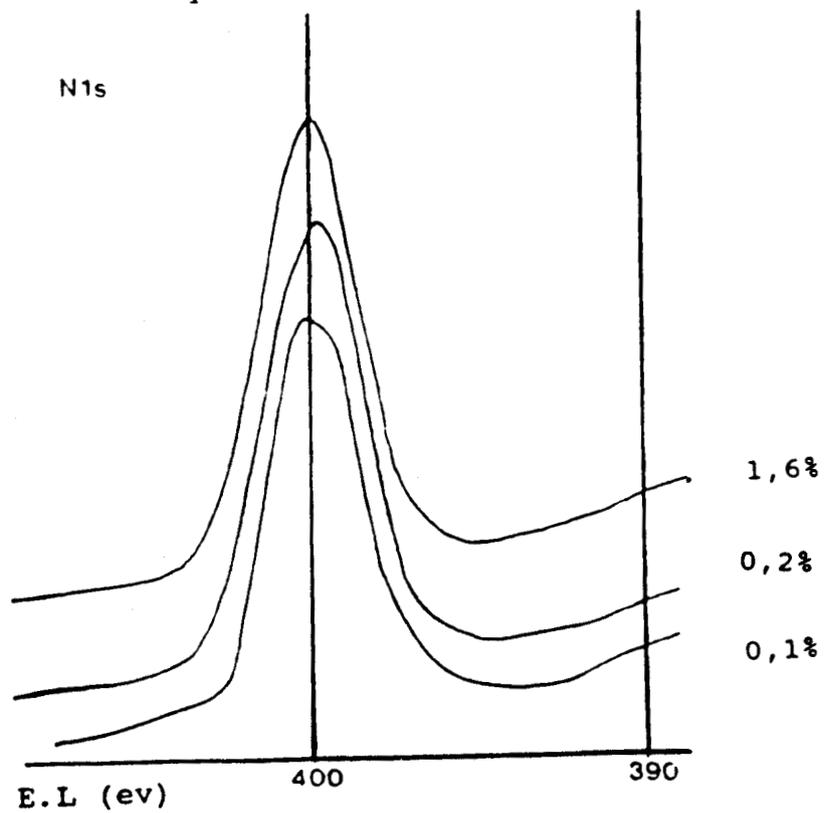


FIGURE II-16: Spectres XPS du pic N_{1s} de l'azote pour les aluminés

V) LA MICROSONDE DE CASTAING

La microanalyse par sonde électronique est une méthode permettant l'analyse élémentaire locale avec une résolution spatiale de l'ordre du micron et une limite de détection de 100ppm.

Cette étude a permis d'évaluer la distribution de chaque élément (V, Ni, Mo, Al) à l'intérieur des grains de catalyseurs. Elle s'est effectuée à l'institut français du pétrole sur CAMEBAX (CAMECA).

Un rapide rappel bibliographique - peu de travaux ont été effectués par cette méthode - constitue la première partie de ce paragraphe; tandis que nos résultats, relatifs au catalyseur NiMo/Al₂O₃, vierge et après test, sont exposés en seconde partie.

V-1) RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Pour des raisons de limites diffusionnelles intra et extragranulaires à travers le lit catalytique, le dépôt de métaux n'est pas uniforme au cours de la réaction d'HDM. De plus, AGRAWAL (15) a montré que ces dépôts dépendent beaucoup de la position du catalyseur dans le réacteur lui-même. On peut voir figure II-17 qu'à l'entrée du réacteur, le dépôt est important à l'intérieur mais non au coeur du grain du catalyseur (profil en M), alors qu'au milieu et en fin de lit catalytique, les métaux se portent essentiellement à la périphérie (profils en U).

V-2) LES RESULTATS

Deux catalyseurs ont été analysés à l'IFP: un NiMo/Al₂O₃ vierge et un NiMo/Al₂O₃ chargé jusque 9% en poids de vanadium issu du test en dynamique de l'HDM de la VOOEP.

V-2a) LE NiMo/Al₂O₃ vierge

Le profil de microsonde (figure II-18) a été effectué sur une moyenne de cinq grains. On trouve une répartition quasi parfaite des différents métaux Al, Mo et Ni à travers tout le grain du catalyseur.

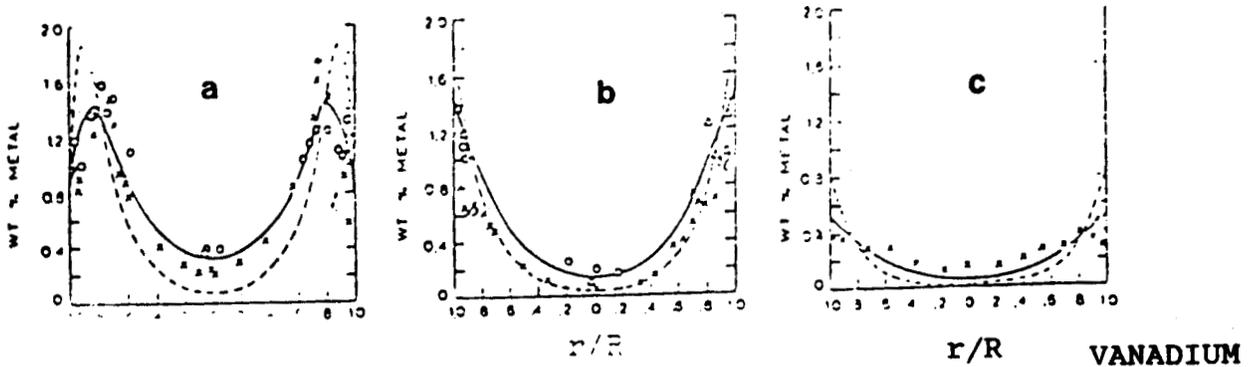
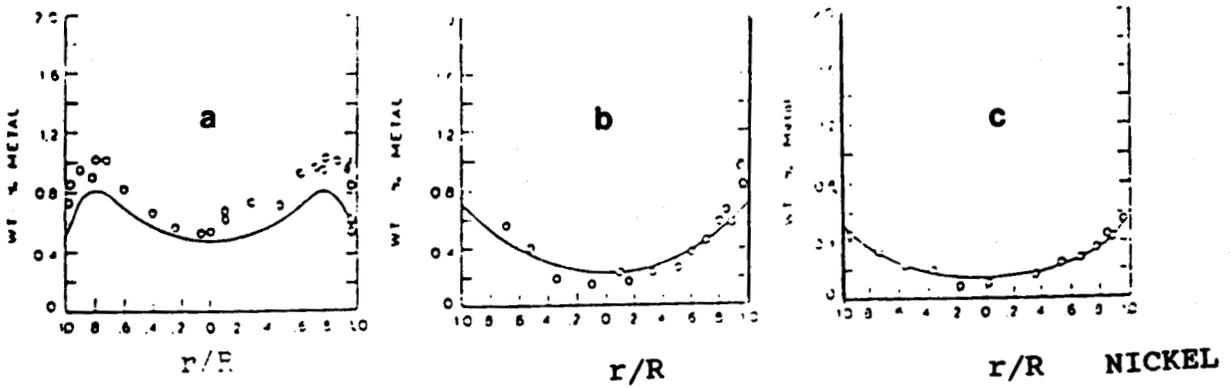


FIGURE II-17 : PROFILS DE CONCENTRATION DES METAUX EN FONCTION DE LA POSITION DU CATALYSEUR DANS LE REACTEUR (15)

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



MOYENNE: VIERGE

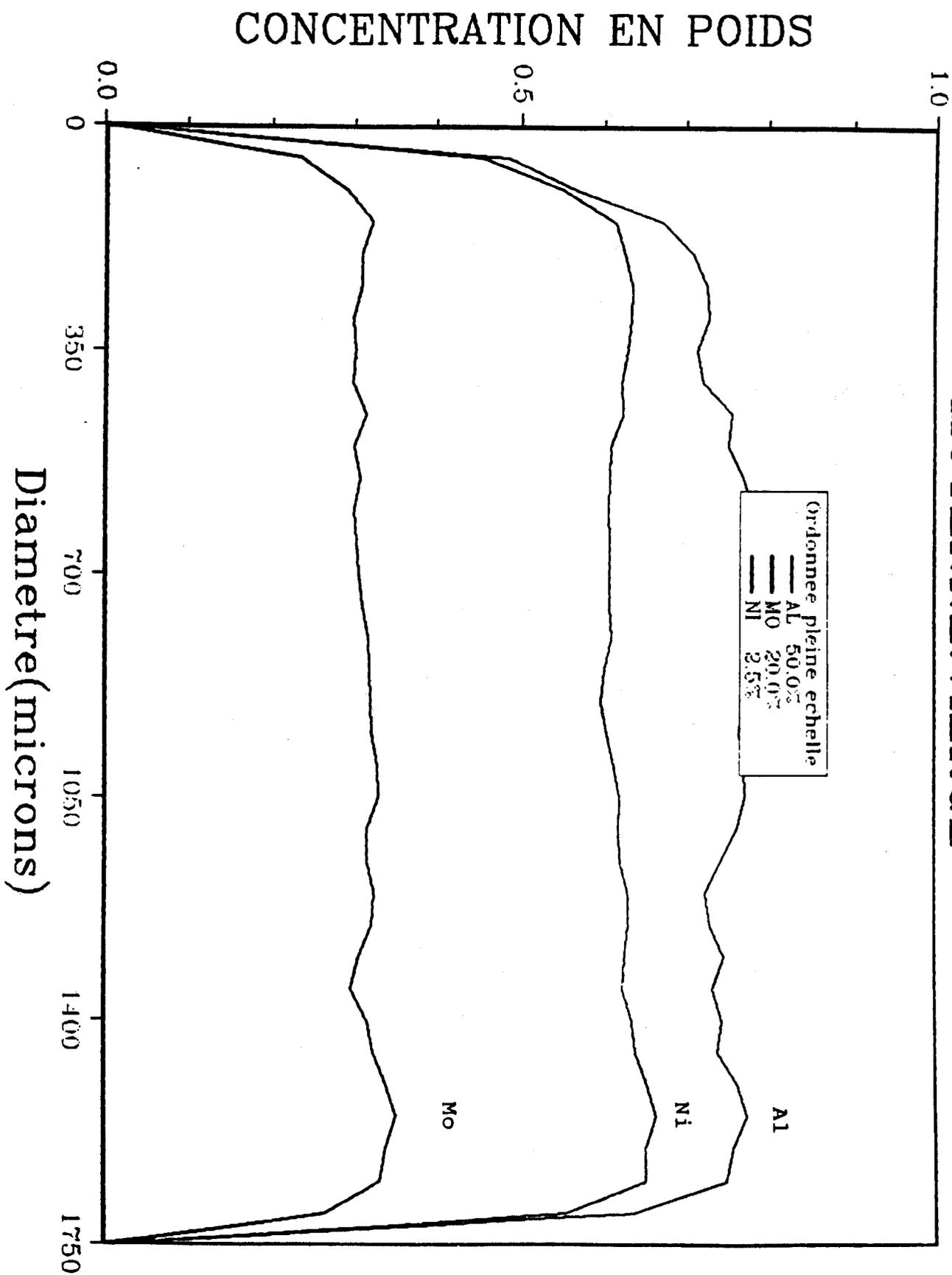
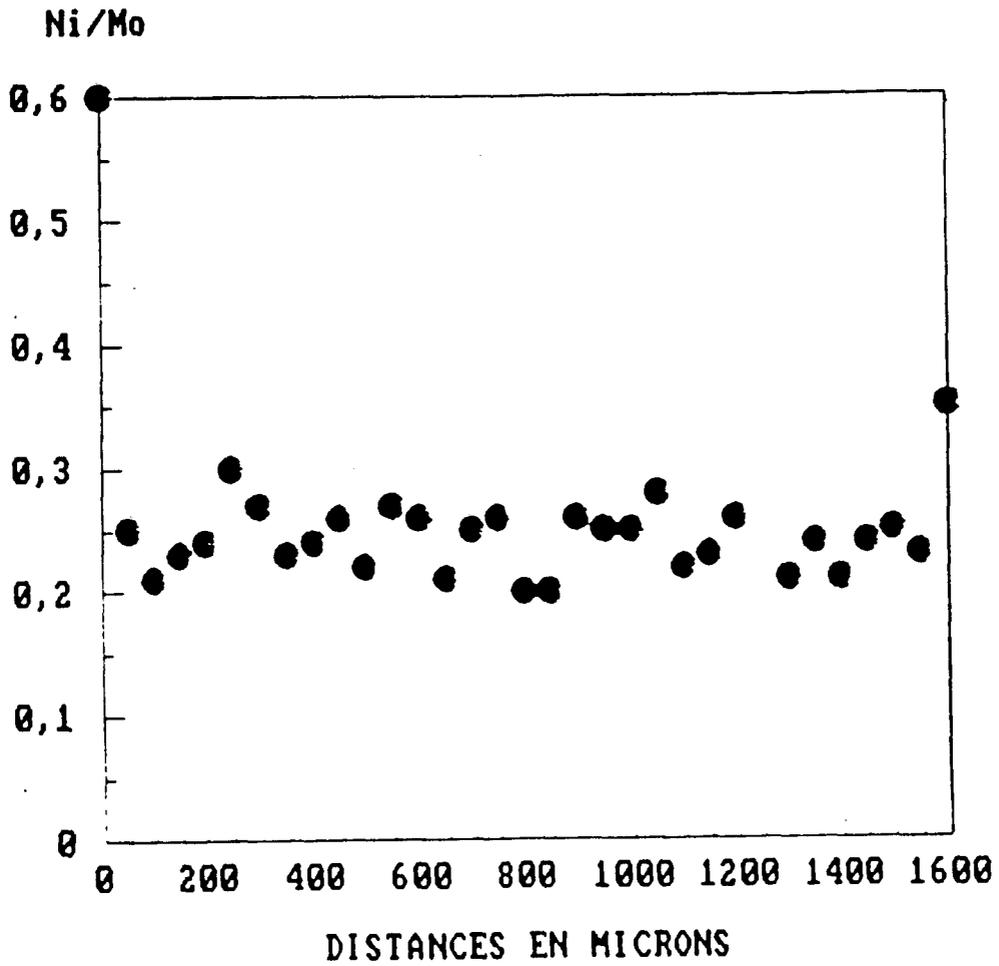


FIGURE 11-18

FIGURE II-19

NiMo VIERGE

Ni/Mo = f (distances en microns)



La figure II-19 représente le rapport Ni/Mo en fonction de la distance dans le grain. Ce rapport semble relativement constant et représentatif de la valeur obtenue par analyse (0,28).

Cette bonne dispersion des éléments est confirmée par les cartographies colorées figure II-20.

V-2b) LE NiMo/Al₂O₃ "après test"

Le profil de concentration des métaux à travers les grains du catalyseur ayant travaillé en HDM est différent de celui observé sur le solide vierge. Si l'on retrouve la même concentration en aluminium et en molybdène - preuve de la stabilité de ce dernier - il n'en est pas de même pour le vanadium, évidemment absent sur le catalyseur vierge, et surtout le nickel. On peut voir, à travers le choix arbitraire de quelques grains, la répartition non uniforme du vanadium (figure II-21).

De plus, les profils de microsonde 1-2-3 montrent qu'il existe du vanadium au centre du grain (0,6 à 1,5% en poids de V) en quantité parfois supérieure à la concentration en nickel (entre 0,6 et 0,7%), nous reviendrons un peu plus loin sur cet aspect des relations vanadium-nickel; sur les profils 4 et 5, la concentration centrale de vanadium est plus faible mais cependant significative (de 0,3 à 0,6%).

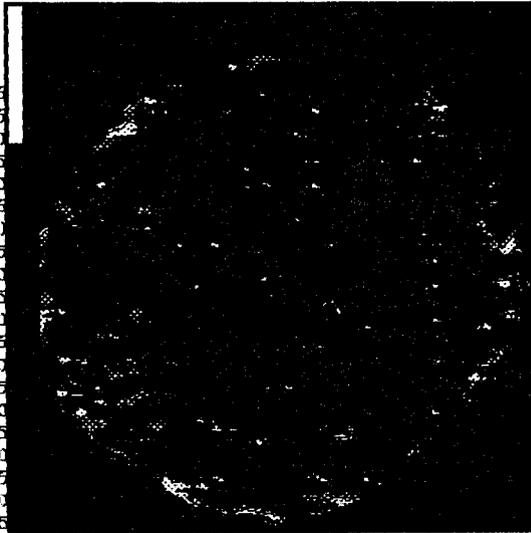
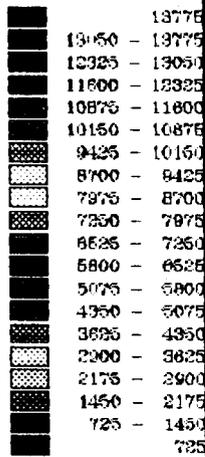
La figure II-22 représente un agrandissement de la répartition moyenne de chaque élément. Une couronne très marquée de sulfure de vanadium, d'une épaisseur d'environ 60 à 90 microns entoure les grains de catalyseur.

Nous n'avons malheureusement pas pu étudier les profils de répartition du vanadium en fonction de la position des grains de catalyseur dans le réacteur. Les cinq grains choisis au hasard donnent cependant tous cette même forme en M, même si les intensités du vanadium varient quelque peu. On n'observe pas de profil en U classique obtenu généralement en milieu ou en fin de réacteur (15), mais cela est tout à fait normal compte-tenu de la très faible épaisseur de notre lit catalytique (environ 1cm).

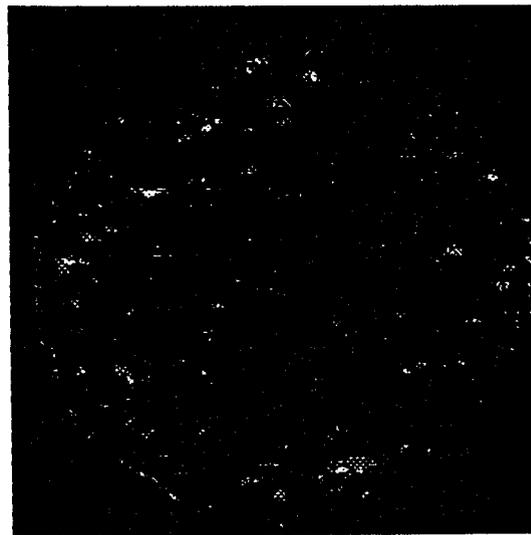
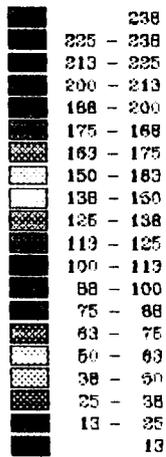
Ce profil en M indique donc que le vanadium diffuse correctement jusqu'au centre du grain, même si la réaction de démétallisation est plus importante à la périphérie du grain, ou plus exactement lors

VIERGE

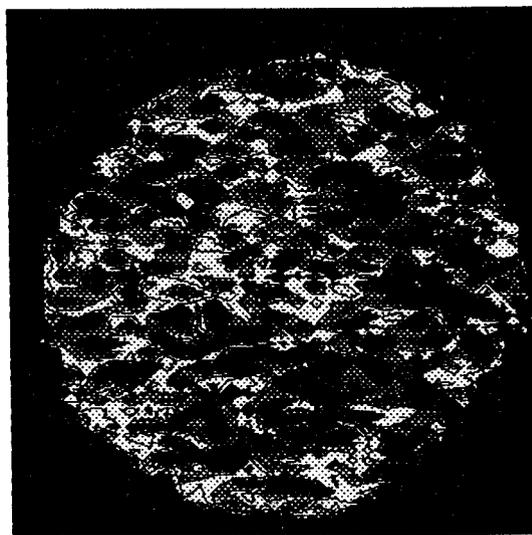
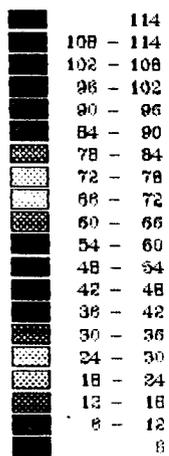
AL



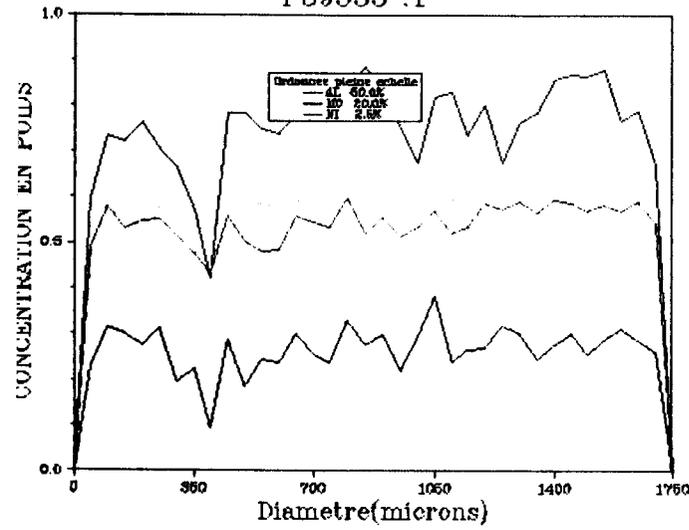
MO



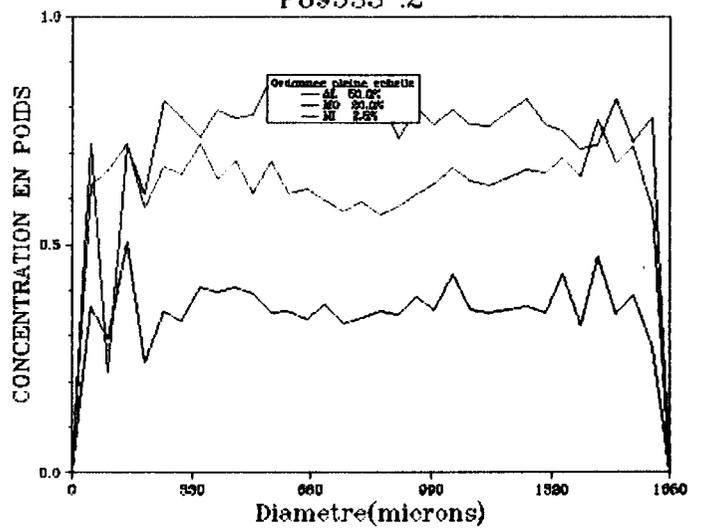
NI



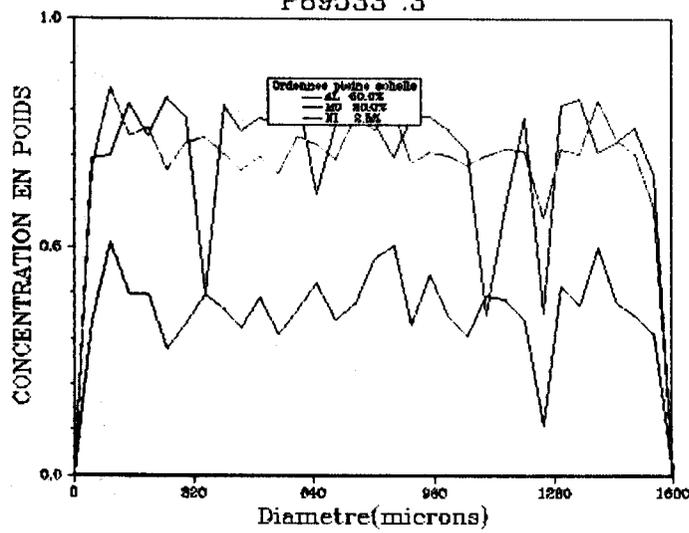
P89533 .1



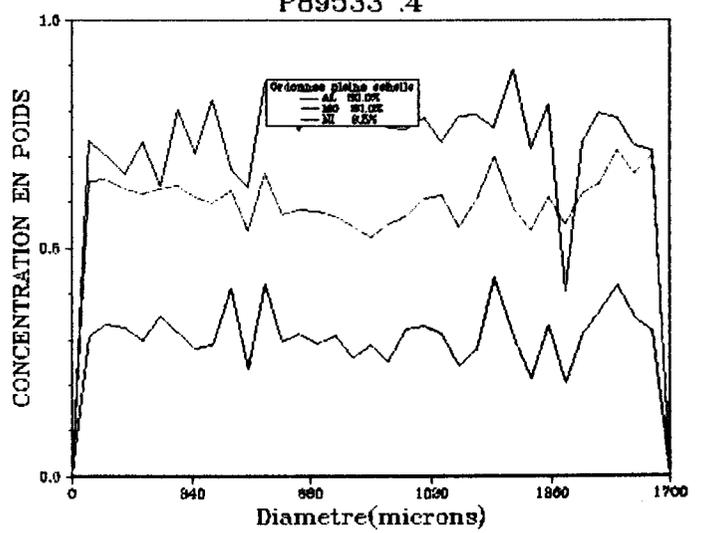
P89533 .2



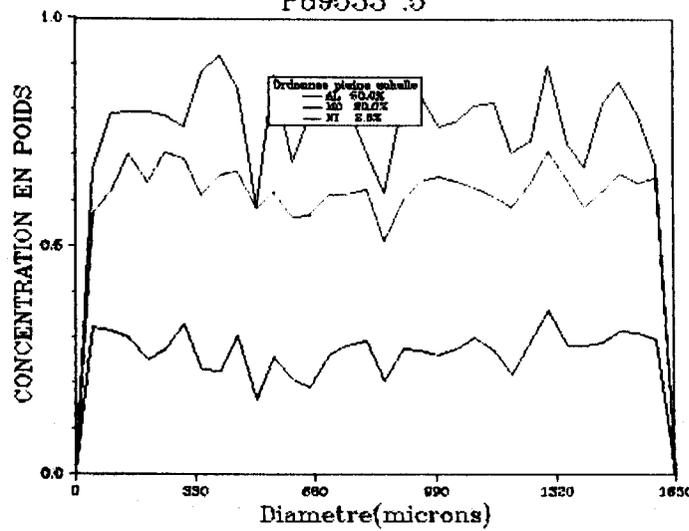
P89533 .3



P89533 .4



P89533 .5



MOYENNE:VIERGE

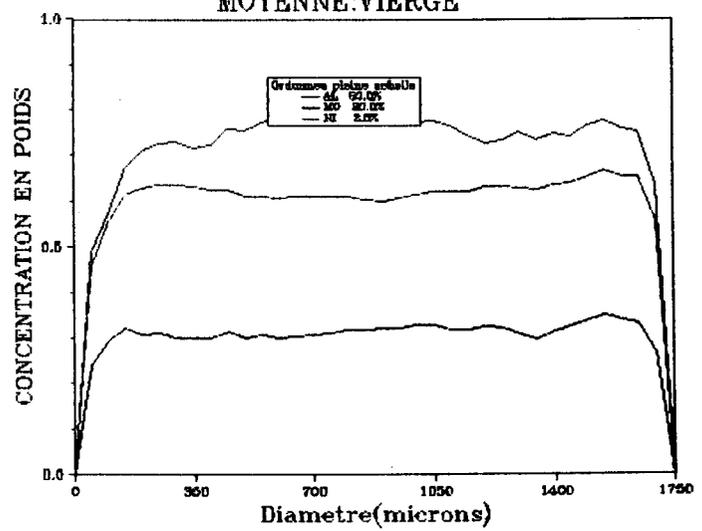
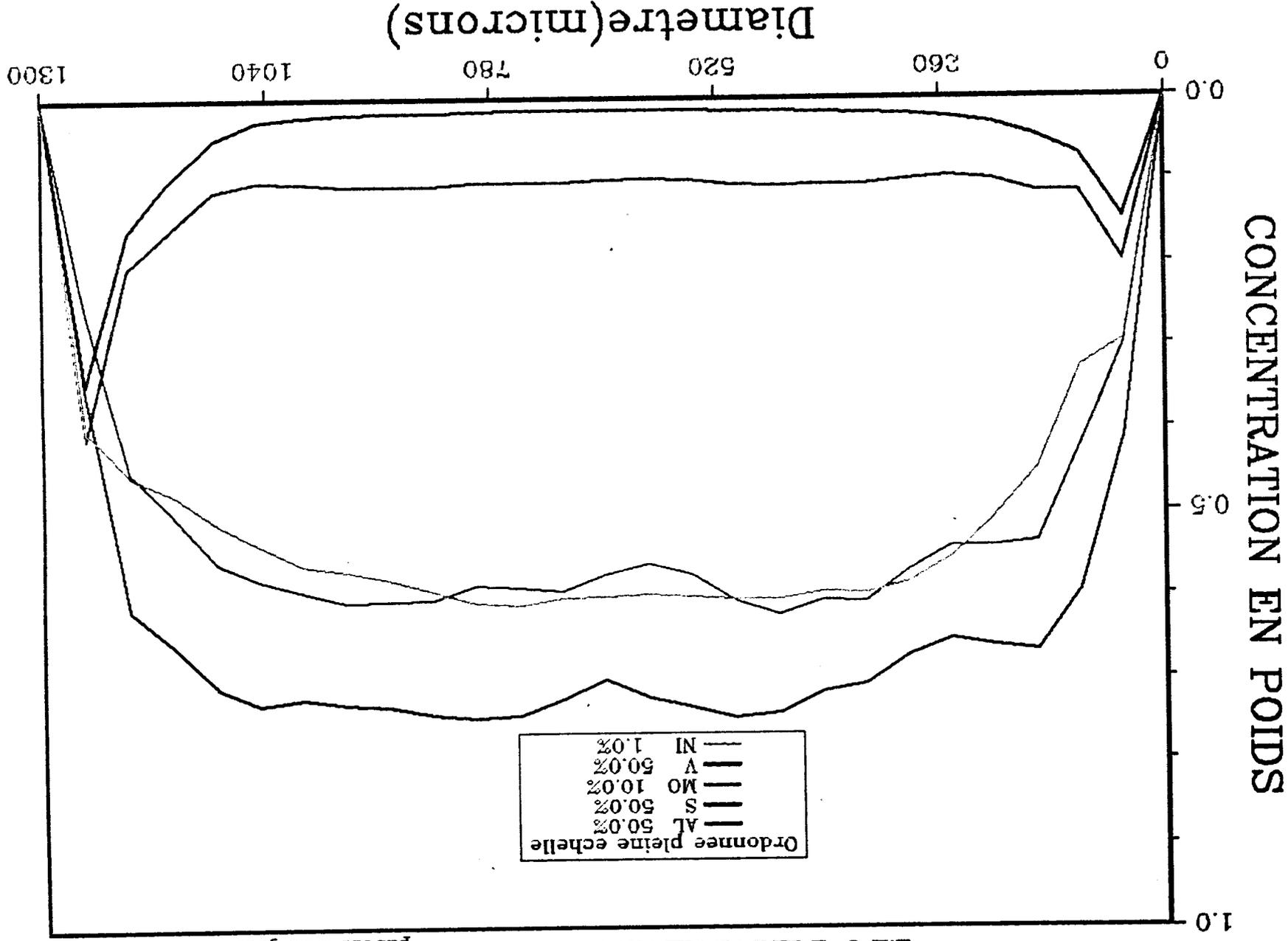


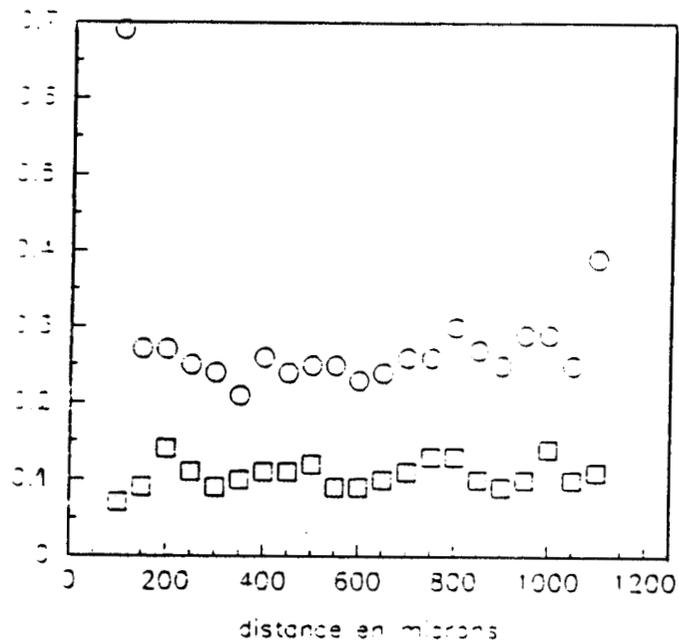
FIGURE II.22:
 Profils de répartition moyenne effectuée à
 partir de 5 grains de NiMo "usé"

MOYENNE:HDM31

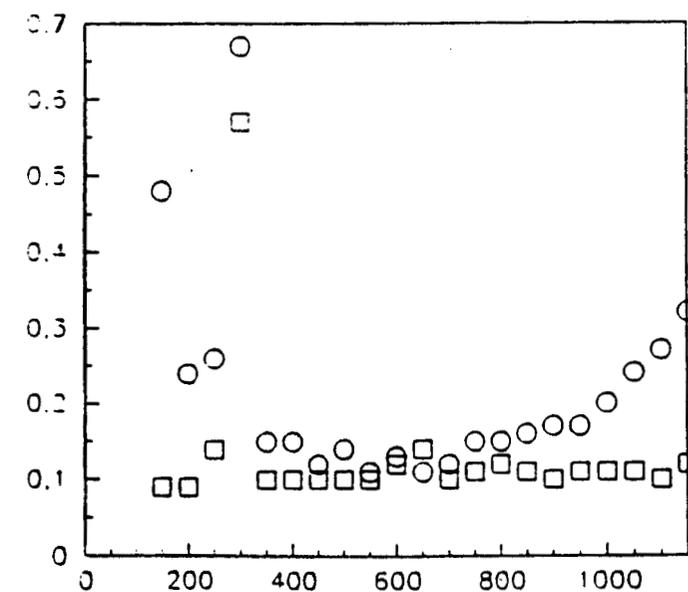
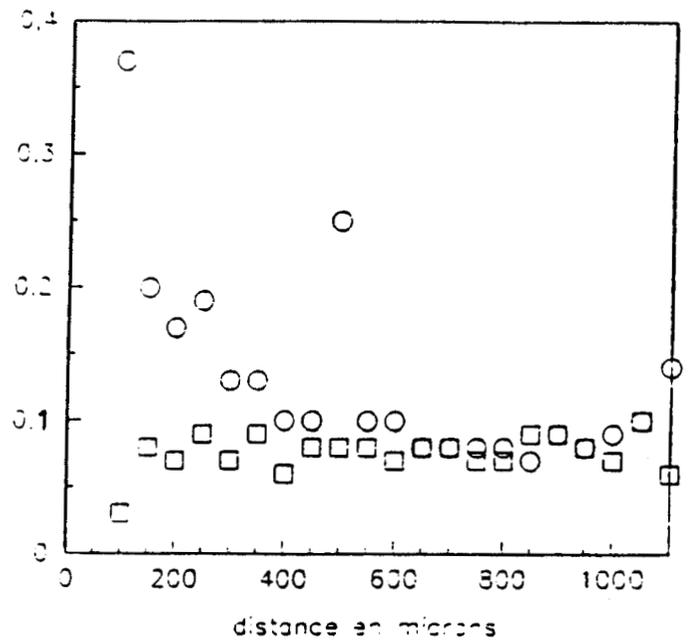


○ V
 □ Ni

○ (X = Ni, V)



X/Mo (X = Ni, V)



X/Mo (X = Ni, V)

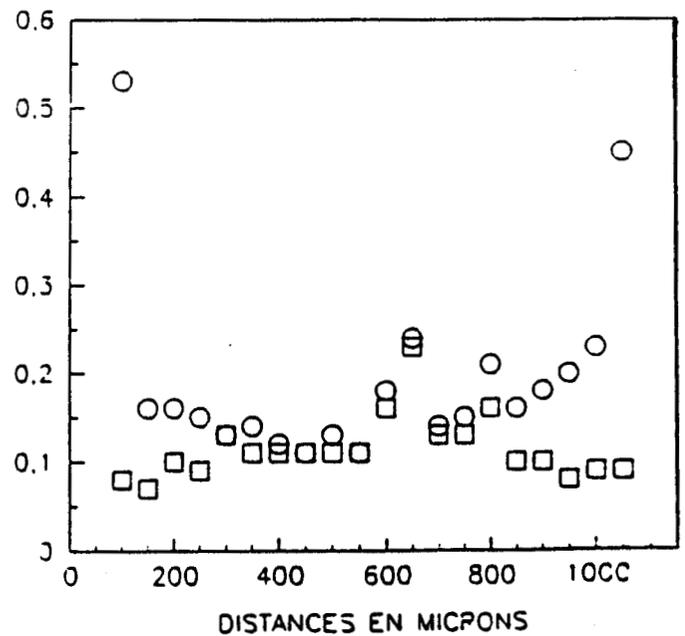
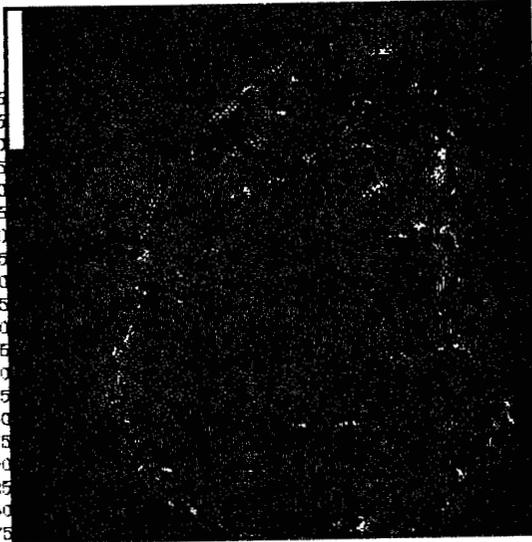
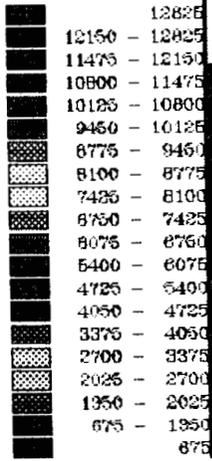
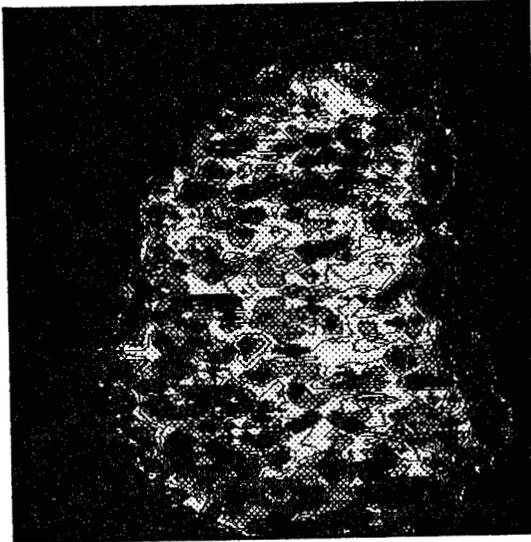
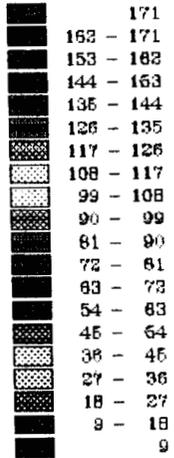


FIGURE II-23: Evolution du rapport X/Mo (X = Ni, V) pour différents grains de NiMo/Al₂O₃ "usé"

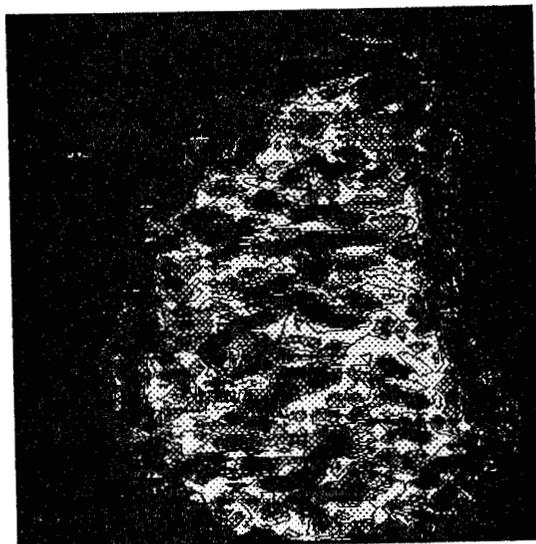
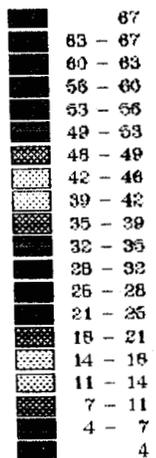
AL



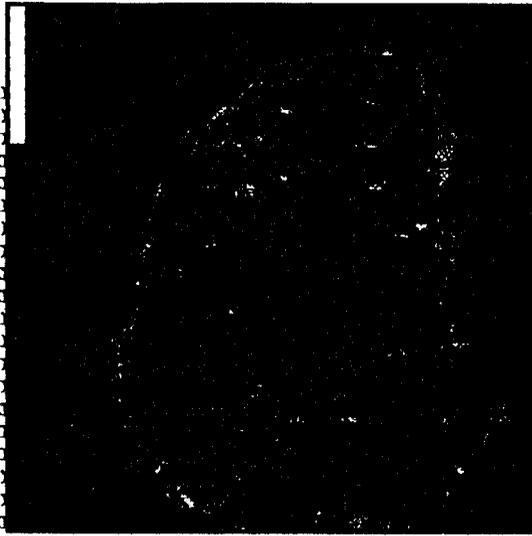
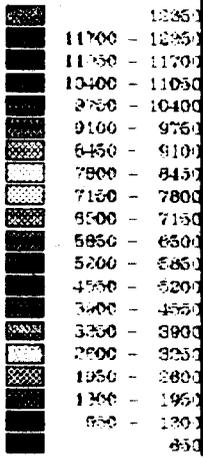
MO



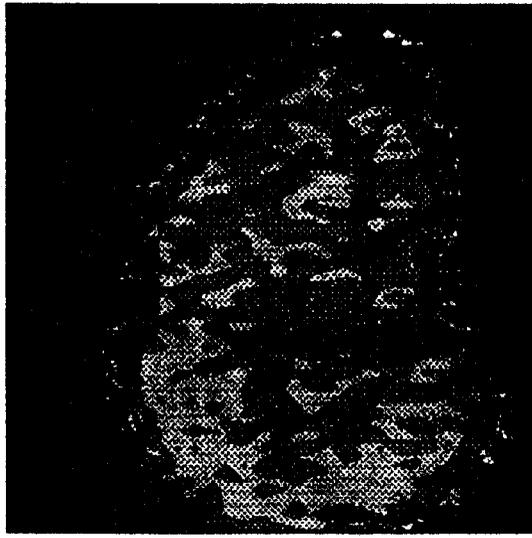
NI



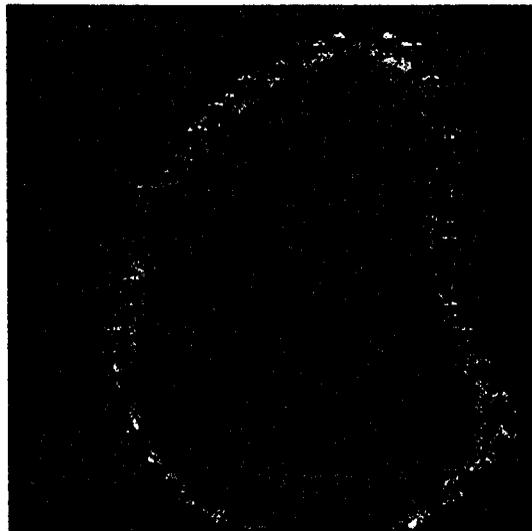
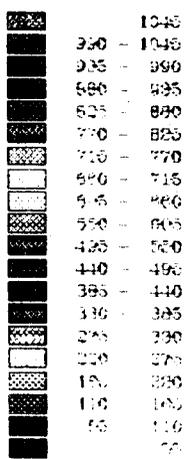
AL



S



V



les premières couches d'épaisseur de ce grain.

Selon WARE et WEI (16), qui ont étudié l'HDM de nickel porphyrines, ce maximum plus ou moins interne des profils en M observés précédemment peut s'expliquer comme suit:

Les Ni-porphyrines réagissent tout d'abord pour former les intermédiaires provoquant le dépôt de métal. Alors que la charge diffuse à l'intérieur des premières particules de catalyseur et réagit, la concentration en intermédiaires augmente et le profil en M apparaît. La position de ce maximum interne peut être variable et dépend des conditions de réaction, à savoir la température, la pression en hydrogène et la molécule utilisée.

En effet, ils obtiennent des maximums plus prononcés avec des Ni-T3MPP qu'avec des Ni-EtioP. Les différents profils obtenus seraient directement liés aux mécanismes d'HDM, c'est à dire aux intermédiaires de réaction.

Plus importants que ces profils en M sont les rapports X/Mo (X = Ni, V), étudiés à travers les grains. La figure II-23 confirme les profils en M observés précédemment, mais indique surtout que pratiquement dans chaque grain, la concentration en vanadium devient supérieur à celle du nickel. Dans certains grains même, le rapport V/Mo est identique à ce qu'était le rapport Ni/Mo sur le catalyseur vierge ce qui semble signifier que, sur certains grains au moins, le nickel a été extirpé des pavés de NiMoS et remplacé par le vanadium. Le nickel se retrouve alors sous forme de sulfure massique non uniformément réparti sur le support, le rapport Ni/Mo retombant sur certains grains à des valeurs inférieures à 0,1.

Les cartographies colorées, présentées figure II-24 confirment l'ensemble des résultats précédents. On peut voir notamment qu'en ce qui concerne l'aluminium et, à moindre degré, le molybdène, la répartition reste homogène à travers le grain, tandis que très nettement la répartition du nickel est totalement bouleversée (comparaison avec la figure II-20) tant en distribution, devenue hétérogène, qu'en intensité notablement diminuée. On retrouve également la couronne de sulfure de vanadium.

VI) MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE PAR TRANSMISSION (STEM)

Les analyses ont été effectuées à l'IFP dans le service de M_r R.SYMANSKI. L'appareil utilisé est un STEM VGHB5 équipé d'un spectromètre X-EDS TRACOR TN5500 et d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons GATAN 607, particulièrement performant pour l'analyse de tous petits volumes de matière à l'échelle du nanomètre (17).

Dans une étude concernant l'HDM de DAO (Deasphalted oil) sur un NiMo/Al₂O₃ classique, H.TOULHOAT (18) a observé des cristallites de sulfure de vanadium de stoechiométrie V₃S₄. Les résultats de microscopie électronique ont montré que le dépôt de métaux cristallisait en une phase (Ni)V₃S₄ dont la taille des cristallites augmente du centre vers la périphérie du grain, perpendiculairement aux plaquettes d'alumines (phénomène de germination autocatalysé par les cristallites de sulfure de vanadium). Il ne semblait pas exister de relation évidente entre MoS₂ et (Ni)V₃S₄. Cette étude utilisant une charge contenant à la fois du nickel et du vanadium (Ni+V = 620ppm), il n'était pas possible de distinguer le nickel provenant de la charge ou du catalyseur.

Nos travaux s'effectuant également sur des NiMo/Al₂O₃ mais à partir de charges sans nickel, il devrait être plus facile de discerner séparément le rôle de chaque élément (Ni, Mo, V).

Deux NiMo/Al₂O₃, ainsi qu'un support, chargés en vanadium (de 5 à 9% en poids de vanadium) ont été analysés.

Les échantillons sont coulés dans la résine, coupés en trapèze et recueillis sur une grille: photo 1.

Les catalyseurs étudiés en STEM ont été broyés avant la coupe sans mesure du profil de répartition en microsonde. Les clichés obtenus répertorient donc un certain nombre d'espèces sans connaître la concentration locale en vanadium.

En fait, il n'a pas été possible de passer les échantillons sans broyage, la couronne de cristallites de sulfure de vanadium autour du grain (cf microsonde de Castaing) empêchant tout échantillonnage: la résine ne pénètre pas dans les pores et les coupes sont impossibles à réaliser.

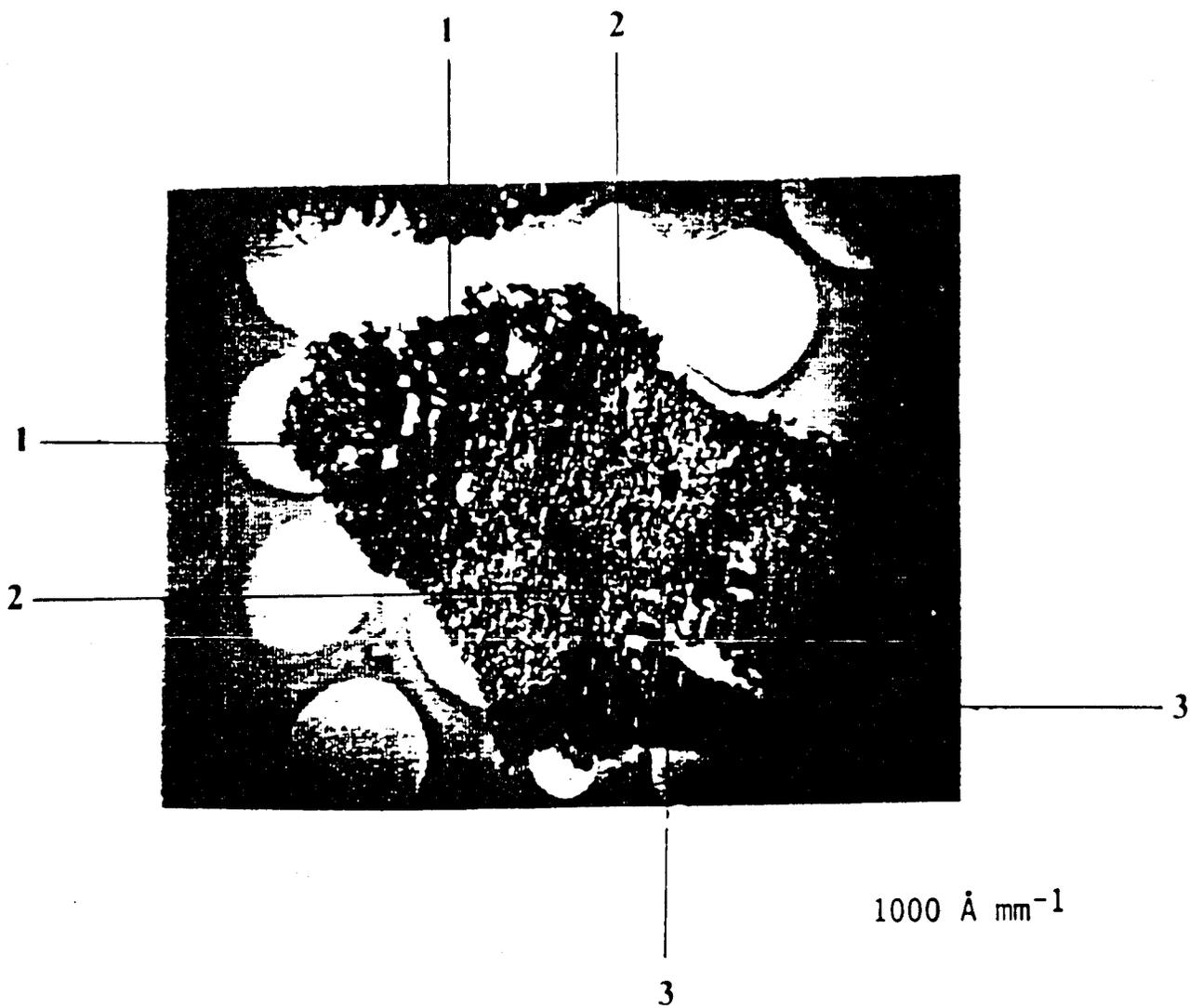


PHOTO 1 : COUPE EN TRAPEZE DU CATALYSEUR RECUEILLIE SUR UNE GRILLE

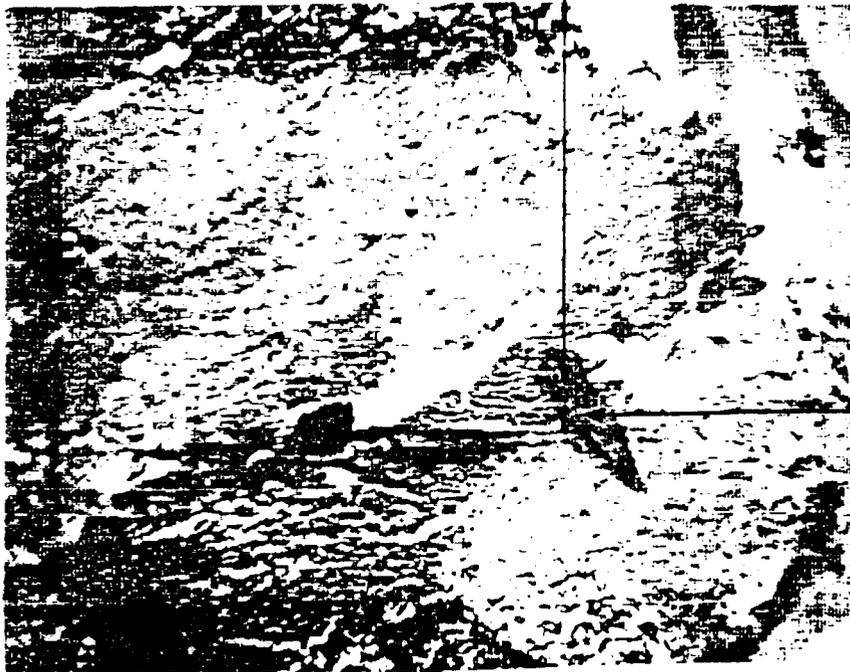


PHOTO 2 : 500 \AA mm^{-1}

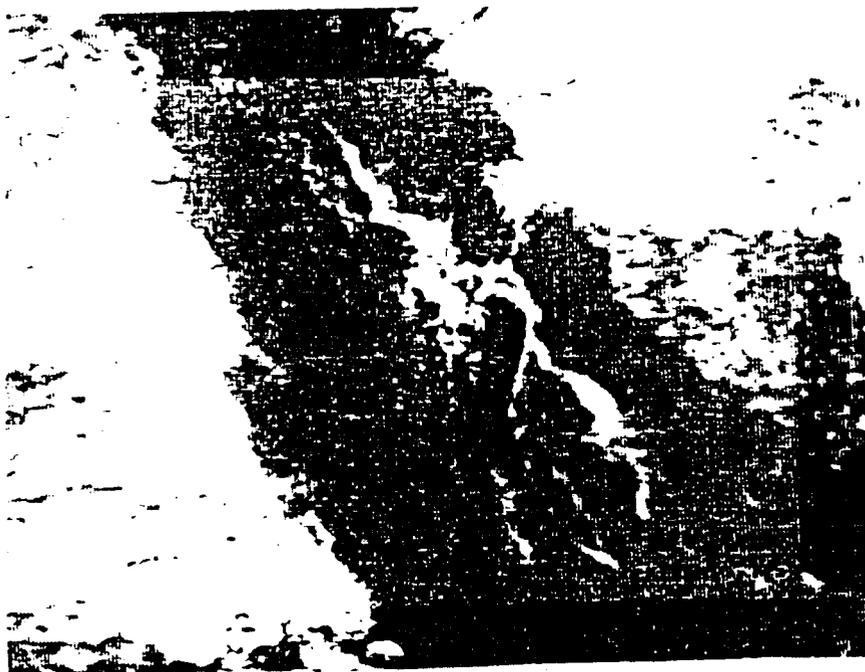


PHOTO 3 : 50 \AA mm^{-1}

CRISTALLITES DE SULFURE DE NICKEL

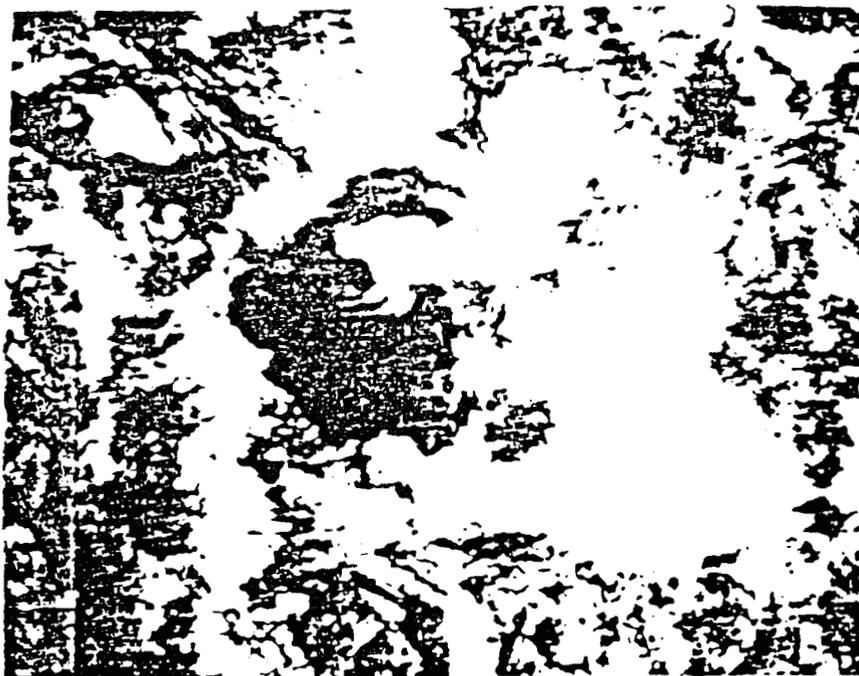


PHOTO 4 : CRISTALLITES DE SULFURE DE VANADIUM
 100 \AA mm^{-1}

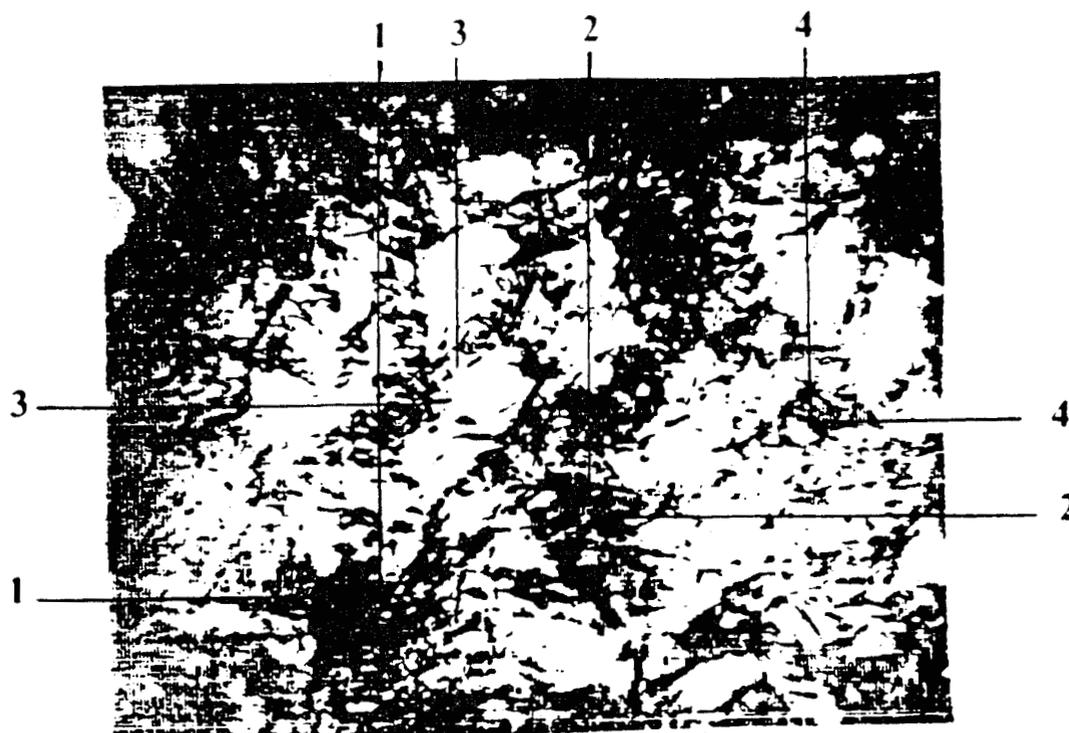


PHOTO 5 : 100 \AA mm^{-1}

ZONE SOMBRE (1-2) : CRISTALLITES DE SULFURE DE
 VANADIUM

ZONE CLAIRE (3-4) : PLAQUETTES D'ALUMINE

Cependant, même si l'on ne peut obtenir de description précise et qualitative des phases présentes sur le catalyseur, un certain nombre d'espèces, voire même de phases, ont été répertoriées.

La photo 1 est représentative du type de coupe obtenue sur les catalyseurs. On observe plusieurs zones distinctes contenant des espèces différentes.

1-La zone 1, zone sombre située au bord de la coupe (et sans doute issue du bord du grain) ne contient que des plaquettes de $VxSy$.

2-Si l'on se déplace au centre de la coupe (et sans doute au centre du grain), on distingue une partie homogène où toutes les espèces V, Ni, S, Mo et Al sont réunies (zone 2), ce qui est conforme aux profils de microsonde de CASTAING.

3-Dans la zone sombre 3, l'analyse indique la présence de $MoS_2 + VxSy$ sans nickel: ce résultat extrêmement important car il suggère la formation d'une phase V-Mo-S sur le catalyseur.

De plus, de nombreux clichés du type 2-3 ont montré l'existence de grosses cristallites de nickel sulfure, indépendantes; les zones claires adjacentes ne contenant pas de vanadium, ni de molybdène.

4-Certaines zones ne présentent que de l'alumine, sans vanadium, d'autres d'importants amas de sulfure de vanadium (photo 4). On peut d'ailleurs évaluer la taille de ces cristallites de sulfure de vanadium: entre 2000 et 3000Å. On peut rappeler que la taille moyenne de ces cristallites, calculée selon le modèle de KERKHOF et MOULIJN en XPS, est de 120Å

Ces clichés confirment l'existence d'une certaine hétérogénéité sur les catalyseurs.

Le même type de résultats a été retrouvé sur le support seul (photo 5)

-zone claire:alumine

-zone sombre:cristallites de sulfure de vanadium.

VII) LA SPECTROSCOPIE EXAFS

La spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) est une technique utilisant les rayons X et qui permet d'obtenir des renseignements structuraux sur l'environnement immédiat d'un atome cible relativement lourd.

Ces analyses ont été menées par M^r J.GOULON de l'Université de Nancy au LURE et ont visé la connaissance de l'environnement chimique du vanadium déposé sur des catalyseurs d'HDM (19).

L'étude d'échantillons synthétisés à l'institut de Recherche de Catalyse par C.GUILARD a montré qu'une similitude certaine semblait exister entre un V₂S₃ supporté sur alumine et le composé VO(OH)(SH), les OH⁻ pouvant être fournis par l'alumine.

Un catalyseur de la thèse de B.MOCAER a été envoyé; il s'agissait d'un vanadium déposé sur alumine (1,3% en poids de V) par HDM de la VOOEP. Une présence majoritaire de vanadyl porphyrines en surface a été trouvée (confirmation des résultats RPE).

Pour compléter cette étude, certains de nos catalyseurs ont été examinés, notamment des Mo/Al₂O₃ et NiMo/Al₂O₃ chargés jusque 8% en poids de V. Des spectres totalement nouveaux ont été obtenus et restent donc pour l'instant en cours d'exploitation.

VIII) CONCLUSION

Cette étude du solide à travers plusieurs techniques physico-chimiques complémentaires, nous a permis de faire ressortir un certain nombre d'événements se passant lors de la réaction d'HDM d'une molécule test - la VOOEP - sur un catalyseur d'HDT classique. Nous avons d'abord mis en évidence la formation d'un vanadium sulfure mal réparti en surface et se présentant sous forme de cristallites V_xS_y.

Ces cristallites forment une couronne très marquée à la périphérie du grain, ont une dimension moyenne de 120Å mais peuvent atteindre des tailles de l'ordre de 3000Å.

L'analyse centésimale indique une stoechiométrie S_{1,1}V₁ sur les catalyseurs à base de molybdène et, une pseudo stoechiométrie de S_{0,7}V sur le support seul.

Cette pseudo stoechiométrie provient du fait qu'une quantité significative (environ 20%) de molécule organique - la VOOEP -

s'adsorbe sur le solide sans être détruite.

Le nickel, initialement en position de promoteur sur les pavés de MoS_2 (phase NiMoS) du catalyseur $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, semble être progressivement déplacé de sa position de décoration par le vanadium au fur et à mesure que la concentration de ce dernier augmente. Il se forme alors une phase "VMoS" et des cristallites de nickel sulfure.

Le vanadium étant détecté jusqu'au centre du grain en quantité souvent supérieure à celle du nickel, la substitution du nickel par le vanadium en décoration de MoS_2 est en effet une hypothèse tout à fait plausible. De plus, la présence sur certains clichés de microscopie électronique, d'une part de $\text{MoS}_2 + \text{VxSy}$ seul et, d'autre part de cristallites de sulfure de nickel indépendants, semble confirmer cette hypothèse.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) B.G. SILBERNAGEL, J. Catal, 56 (1979) 315.
- (2) B. MOCAER, J. GRIMBLOT, T. DES COURIERES, J. BOUSQUET, JP. BONNELLE, Actes du Colloque Franco Vénézuélien, I.F.P., Rueil Malmaison (1985).
- (3) M.J. LEDOUX, O. MICHAUX, S. HANTZER, P. PANISSOD, P. PETIT, J.J. ANDRE, H.J. CALLOT, J. Catal, 106 (1987) 525.
- (4) C.TAKEUCHI, S. ASAOKA, S. NAKATA, Y. SHIROTO, ACS Symposium, Div. Petr. Chem., Preprints, Miami Beach, (1985).
- (5) T.H. FLEISH, B.L. MEYERS, J.B. HALL, G.L. OTIT, J. Catal., 86 (1984) 147.
- (6) L.A. RANKEL, D. ROLLMANN, Fuel, 62(1) (1923) 44.
- (7) L.A. RANKEL, Preprints, Div. Petr. Chem. Am.Chem. Soc., 26 (1981) 689.
- (8) B. MOCAER, Thèse de doctorat, Lille (1985).
- (9) J. WEITKAMP, W. GERHARDT, D. SCHOLL, 8th Internl. Congress Catalysis, Berlin II (1984) 269.
- (10) D.S. THAKUR, G.S. THOMAS, Appl. Catal., 15 (1983) 197-225.
- (11) B.D. BEREZIN, Russ.J. Phys. Chem., 36(3) (1962) 258.
- (12) F.P.J.M. KERKHOF, J.A. MOULIJN, J. Phys. Chem , 83 (1979) 1612.
- (13) P. DUFRESNE, Thèse de doctorat, Lille (1985)
P. DUFRESNE, J. GRIMBLOT, JP. BONNELLE, Bull. Soc. Chim. France, I (1980) 89.
- (14) S. HOUSSENBAYE, S. KASZTELAN, H. TOULHOAT, J.P. BONNELLE, J. GRIMBLOT, J. Phys. Chem., accepted.
- (15) R. AGRAWAL, J. WEI, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23 (1984) 515.
- (16) R.A. WARE, J. WEI, J. Catal, 93 (1985) 100 - 121.
- (17) J. LYNCH, R. SZYMANSKI, J. Microsc. Spectrosc. Electron, 10 (1985) 485-490.
- (18) H. TOULHOAT, J.C. PLUMAIL, C. HOUPERT, R. SZYMANSKI, P. BOURSEAU, C. MURATET. Rapport interne IFP (1986).
- (19) J. GOULON, A. RETOURNARD, P. FRIANT, C. GOULON-GINET, C. BERTHE, J.F. MULLER, J.L. PONCET, R. GUILARD, JC. ESCALIER, B. NEFF, J. Chem. Soc. (1984) 1095-1103.

CHAPITRE III: L'ANALYSE DES EFFLUENTS ET LE MECANISME D'HDM

L'analyse des charges et des effluents a été effectuée selon deux techniques différentes, détaillées dans le paragraphe I: une fraction des échantillons prélevés est analysée au C.R.E.S, une autre fraction est étudiée par spectrométrie d'absorption U.V-visible dans notre laboratoire.

La spectrométrie d'absorption U.V-visible permet de suivre, à travers l'apparition (ou la disparition) de pics caractéristiques, l'évolution des produits au cours de la réaction; l'analyse élémentaire de connaître la concentration en métal, et donc en espèces métallées (paragraphe II).

A partir de nos résultats, et de la littérature, nous essaierons de proposer un mécanisme tenant compte des intermédiaires intervenant dans la réaction (paragraphe III).

Enfin, dans le dernier paragraphe, nous étudierons l'évolution, en fonction du temps, du taux de démétallisation, l'influence des conditions opératoires (concentration en VOOEP, débits...) sur le dépôt de métal et sur chaque catalyseur utilisé ($\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3).

I) LES TECHNIQUES D'ANALYSE

Grâce au système de by-pass du micropilote, le mélange réactionnel est prélevé régulièrement, toutes les heures, au cours de la réaction.

I-1) L'ANALYSE ELEMENTAIRE:

La fraction envoyée au C.R.E.S a permis:

-Le dosage du vanadium (ou du nickel) à partir de dilution dans le xylène par spectrométrie d'émission à torche à plasma (ICP-AES), la correction de matrice se faisant par la méthode de l'étalon

interne.

-Le dosage du soufre à partir d'une combustion à 1000°C de la prise d'échantillon. On détecte spécifiquement du SO₂ formé en fluorescence U.V (méthode relative)

-le dosage de l'azote à partir d'une combustion à 950°C de la prise d'échantillon, suivie d'une zone catalytique de réduction des NOx en NO et détection spécifique de ce NO en cellule de chimie luminescence.

I-2) LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION U.V VISIBLE:

Les porphyrines et leurs complexes métallés possèdent des spectres d'absorption très différents, caractéristiques de leur structure moléculaire.

Généralement les porphyrines comportent quatre bandes d'absorption numérotées de I à IV. STERN (1) les classa en trois grands groupes:

-les types ETIO: les bandes d'intensité diminuent de cette manière
IV > III > II > I.

La plupart des porphyrines appartiennent à cette famille (figure III-1a)

-les types RHODO: porphynes substituées par des groupements formyles ou carboxyles telles que
III > IV > II > I (figure III-1b)

-les types PHYLLLO: caractéristiques des porphyrines telles que
IV > II > III > I (figure III-1c)

On note un déplacement systématique vers le rouge des bandes d'absorption chez les porphyrines métallées (effet bathochrome ou "red shift").

Les spectres électroniques des métalloporphyrines sont caractérisés par deux types de bandes d'absorption:

-les bandes α et β dans la région 500-600nm: La bande α 's'apparente aux bandes I et III des porphyrines libres, la bande β aux bandes

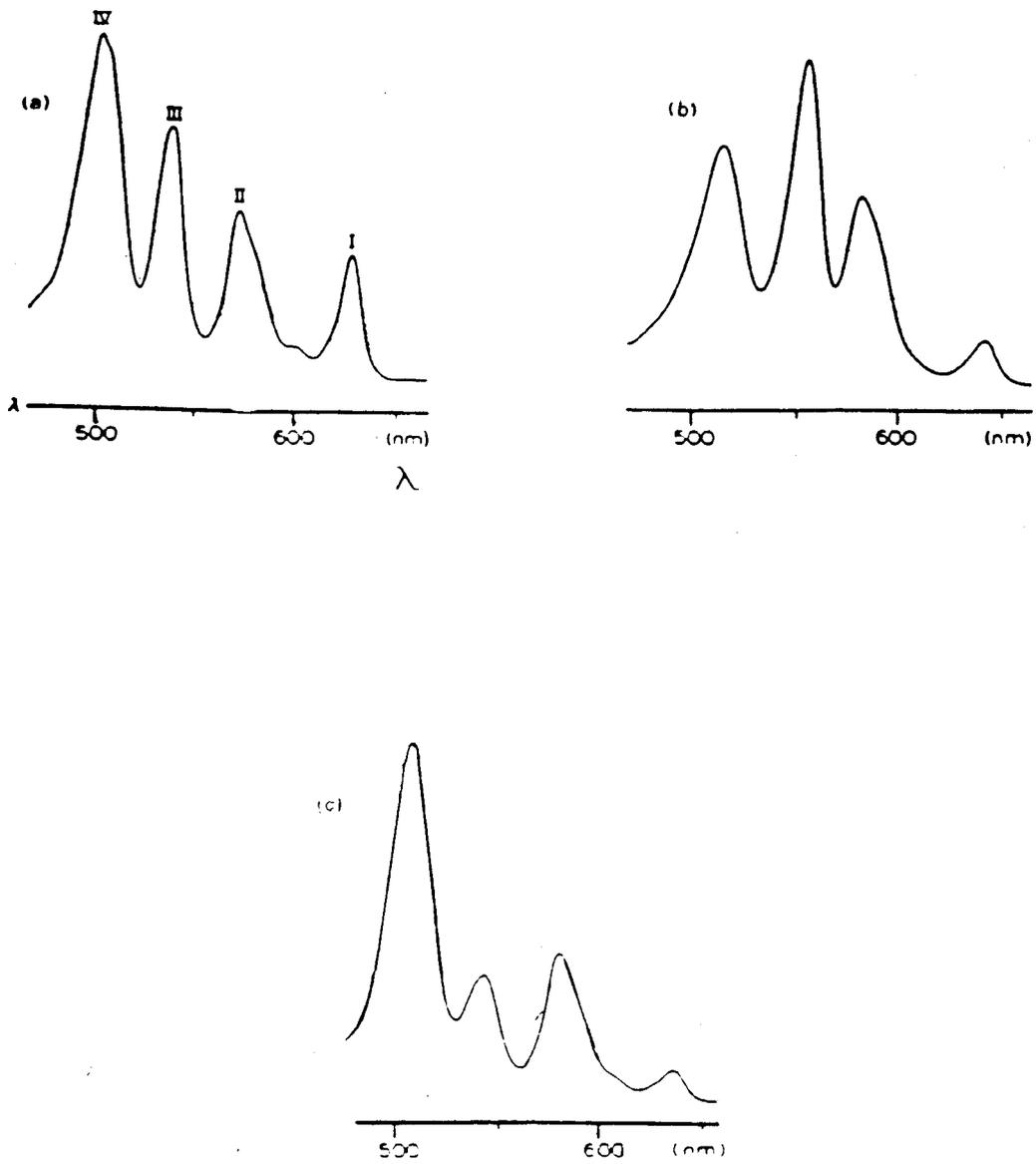


FIGURE III-1: LES DIFFERENTS TYPES DE SPECTRES D'ABSORPTION U.V VISIBLE DE PORPHYRINES DANS LA CHLOROFORME (1)

- a) Type ETIO
- b) Type RHODO
- c) Type PHYLLO

II et IV.

-la bande de soret entre 380 et 420nm dont le coefficient d'extinction moléculaire est beaucoup plus important.

La coordination avec des extra-ligands provoque un déplacement des bandes d'absorption vers de plus grandes longueurs d'onde (2).

Le spectre classique des octaéthyl porphyrines métallées, comme la VOOEP, consiste essentiellement en:

- une bande α vers 570nm

- une bande β vers 533nm

-une bande de soret à 400nm

Avec $\text{SORET} \gg \alpha > \beta$

Le spectre de la VOOEP dans la décaline est représenté Figure III-2

L'appareil utilisé est un BECKMAN 5270.

II) LES RESULTATS D'ANALYSE: LES INTERMEDIAIRES DE REACTION

L'analyse élémentaire des échantillons permet de connaître la concentration en vanadium total; la spectrométrie d'absorption U.V visible, les différentes espèces intervenant dans la réaction.

II-1) LES CHARGES

Les porphyrines présentent de gros problèmes de solubilité. Cette limite de solubilité varie selon le type de porphyrines et de solvants organiques utilisés. La table 1 en donne quelques exemples.

La préparation de la charge est donc effectuée de la manière suivante:

La VOOEP est mélangée dans la décaline pendant 1 semaine. Avant le test, on laisse la solution reposer pendant une nuit pour éviter toute suspension de particules qui entraîne fatalement des bouchages de pompe. La concentration exacte de porphyrines

FIGURE III-2: SPECTRE D'ABSORPTION U.V VISIBLE DE LA CHARGE VOOEP DANS LA DECALINE

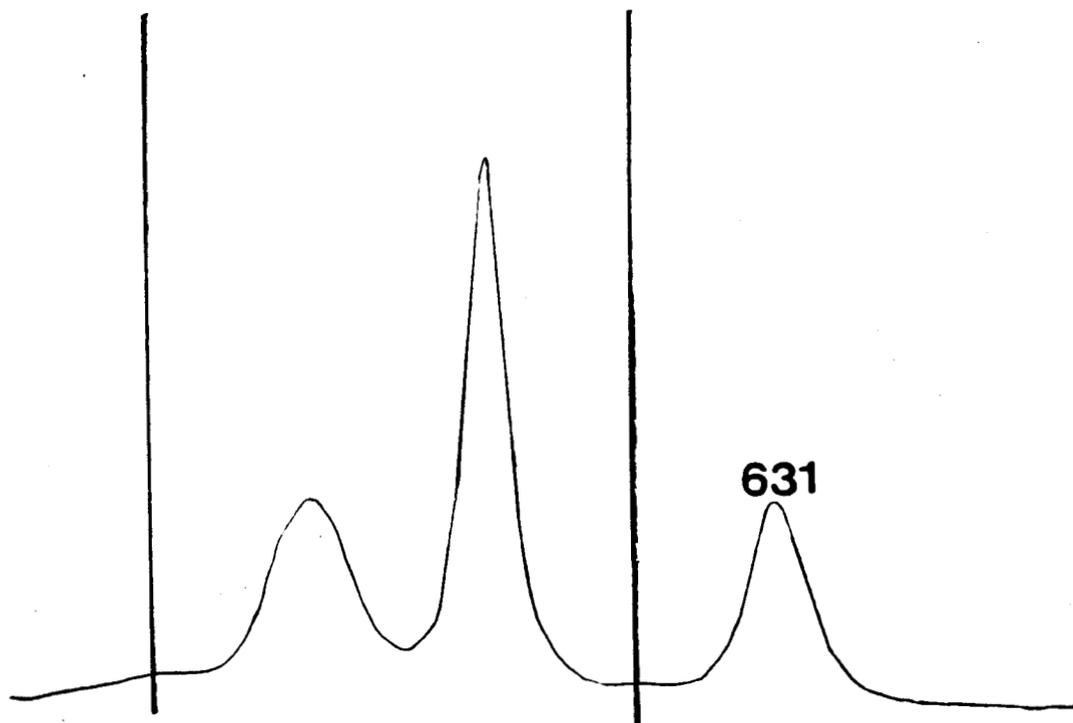
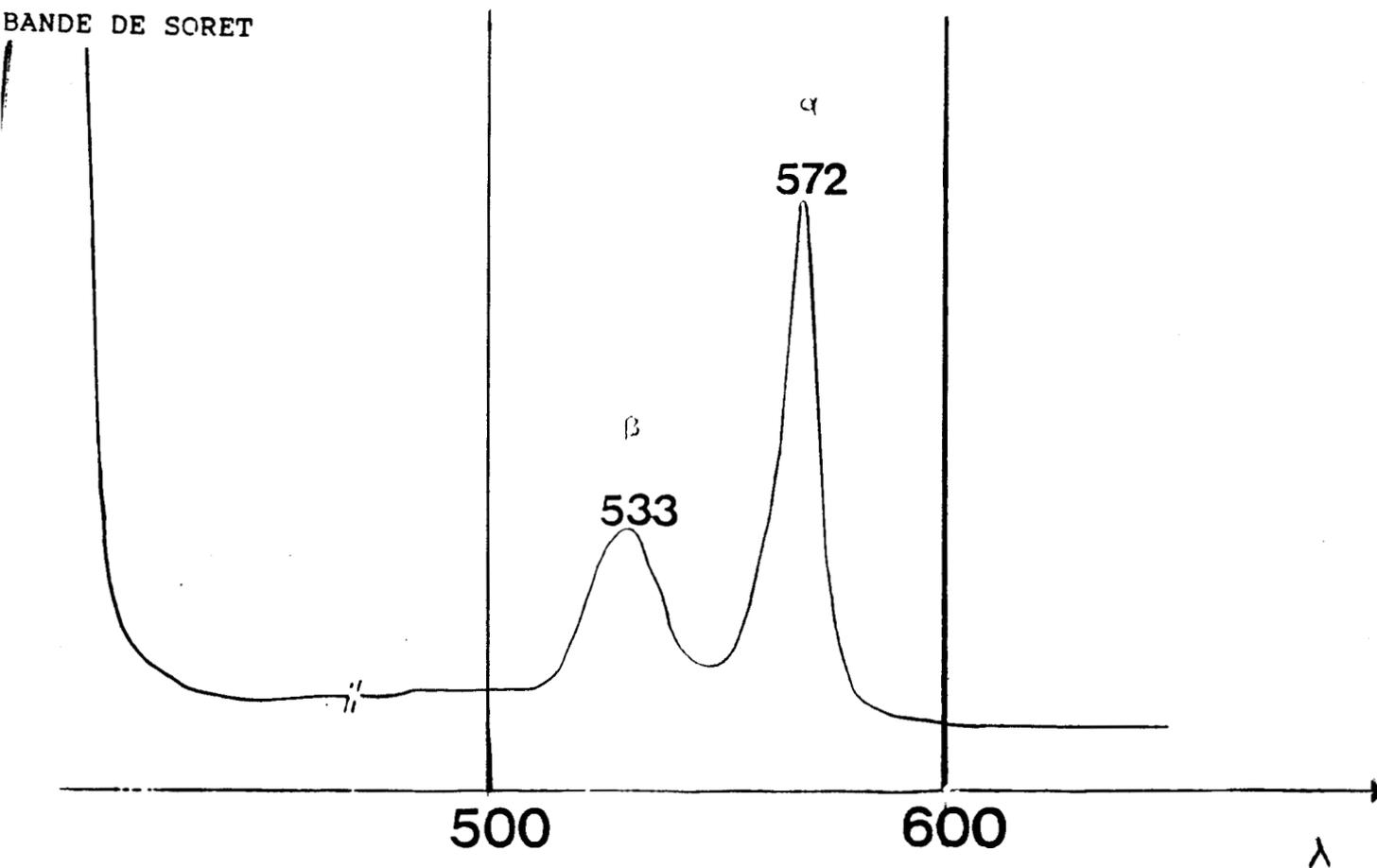


FIGURE III-3: TYPE CLASSIQUE DE SPECTRE D'ABSORPTION U.V VISIBLE DES EFFLUENTS DANS LA DECALINE

TABLE 1: SOLUBILISATION DES PORPHYRINES

PORPHYRINES	SOLVANT	CONDITIONS	SOLUBILITE ppm	REF.
NiEtioP, VOEtioP, NiTPP VOTPP	Nujol	t=3h T= 204-315°C	40 20	3
VOEtioP, VOTPP NiETIOP, NiTPP	CH ₂ Cl ₂		2000	4
NiEtioP NiTMPP	Nujol	t=3h T=204-315°C	30 60	5
NiTPP NiTMPP	Nujol	t=3h T=204-315°C	20 120	6
NiTMPP NiEtioP	Décaline	T=140°C sous N ₂	57 52	7

NiTPP: Ni-Tétraphénylporphyrine

NiEtio: Ni-Etioporphyrine

NiTMPP: Ni-Méso-Tétra-(3-méthylphényl)porphyrine

envoyées n'est donc pas connue par simple pesée mais, mesurée par spectrométrie d'absorption U.V visible. On travaille généralement avec des concentrations de l'ordre de 10^{-3} mol/l.

La tendance générale des résultats d'analyse élémentaire de ces charges présente constamment des concentrations en vanadium inférieures à celles calculées à partir des spectres U.V-visible et utilisant les coefficients d'extinction de la VOOEP dans CH_2Cl_2 donnés dans la littérature

($\epsilon_{572\text{nm}} = 28400$ et $\epsilon_{533\text{nm}} = 13300$) (8).

Malheureusement, les coefficients d'extinction caractéristiques de la VOOEP dans la décaline n'existent pas dans la littérature. Ces coefficients étant étroitement liés à la nature du solvant utilisé, nous les avons donc recalculé en considérant les résultats de l'analyse quantitative élémentaire.

On utilisera donc, dans la décaline:

$$\epsilon_{572\text{nm}} = 39000$$

$$\epsilon_{533\text{nm}} = 14800$$

II-2) LES EFFLUENTS

La spectrométrie d'absorption U.V visible donne, quel que soit le catalyseur, le spectre représenté figure III-3 avec, bien entendu, des intensités dépendant des conditions réactionnelles.

On observe, par rapport au spectre de la VOOEP pure, l'apparition d'un nouveau pic à 631nm qui s'accompagne systématiquement d'un changement de couleur de la solution du rouge vers le violet.

Le but de ce paragraphe est donc d'évaluer, en se servant par ailleurs des résultats d'analyse élémentaire, l'espèce, ou les espèces, caractéristiques de ce produit.

Nous avons vu dans le chapitre I que les porphyrines pouvaient subir, sous certaines conditions, des réductions, voire même des démétallisations, par voie thermique. RANKEL(9), dans

une étude effectuée à partir de VO(TPP) sans catalyseur, obtient environ 50% de conversion des porphyrines de départ en espèces hydrogénées, qu'il attribue à des métallochlorines.

Si l'on regarde maintenant nos résultats d'analyse (table 2), on remarque que, quelque soit le catalyseur, les concentrations en vanadium calculées à partir des pics caractéristiques de la VOOEP (572nm, 533nm) en spectrométrie d'absorption U.V sont toujours inférieures aux résultats d'analyse (même sur les blancs): il manque de 14 à 54% de métal.

On peut d'ores et déjà conclure que ce pic inconnu à 631nm correspond donc à une espèce porphyrinique **MÉTALLÉE** .

WEI (10), dans une étude effectuée à partir de vanadylétioporphyrines (569nm; 530,5nm) détecte lui aussi un pic à 631nm. En comparant, de la même façon, ses résultats d'analyse et de spectrométrie d'absorption U.V, il observe une différence de concentration en vanadium obtenue séparément par les deux techniques: l'écart est supérieur de 10 à 20% en faveur des résultats d'absorption atomique. Il en conclut que ce pic correspond, sans aucun doute, à une espèce métallée.

De nombreux auteurs ont déjà étudié la réaction d'HDM à partir de porphyrines métallées (nickel ou vanadyl), les différents intermédiaires proposés sont récapitulés table 3. On peut noter une tendance générale favorable à la formation de chlorure métallée, parfois unique intermédiaire (6, 11), parfois intermédiaire important mais pas le seul (7, 10).

L'espèce caractérisée par le pic à 631nm (longueur d'onde proposée pour la VOOEC dans la littérature) semblerait donc être de la chlorure métallée. Toutefois, il ne semble pas que ce soit le seul intermédiaire.

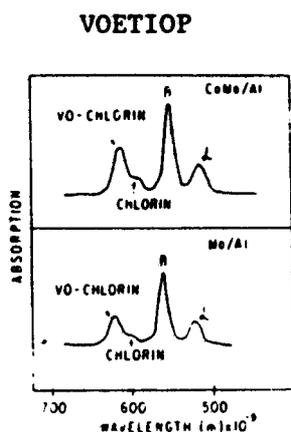
En effet, en supposant l'existence d'un unique produit, il est

TABLE 2: CONCENTRATION EN VANADIUM CALCULEE PAR U.V OU
OBTENUE PAR ANALYSE

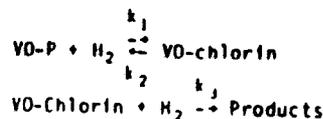
Concentration en V calculée par U.V €572 = 39000 €533 = 14800 mol/l	Concentration en V obtenue par analyse élémentaire mol/l	% de V manquant par rapport aux résultats d'analyse	
$7,4 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	53,7%	NiMo/Al ₂ O ₃
$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	38,7%	NiMo/Al ₂ O ₃
$6,9 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	13,8%	NiMo/Al ₂ O ₃
$6,8 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	29,2%	Mo/Al ₂ O ₃
$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	27,2%	Mo/Al ₂ O ₃
$8,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	26,7%	Mo/Al ₂ O ₃
$5 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	20,6%	Al ₂ O ₃

TABLE 3 (suite)

MORALES
(11)
Co/Al₂O₃
Mo/Al₂O₃
CoMo/Al₂O₃
(15% MoO₃)
Sulfuré
220°C
74 bars



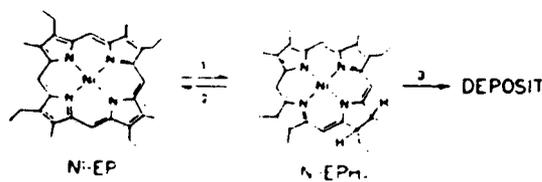
631nm: VOETIOP
600nm: ETIOP



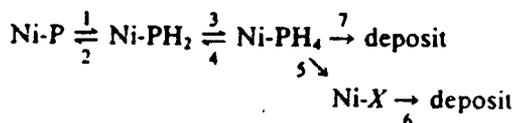
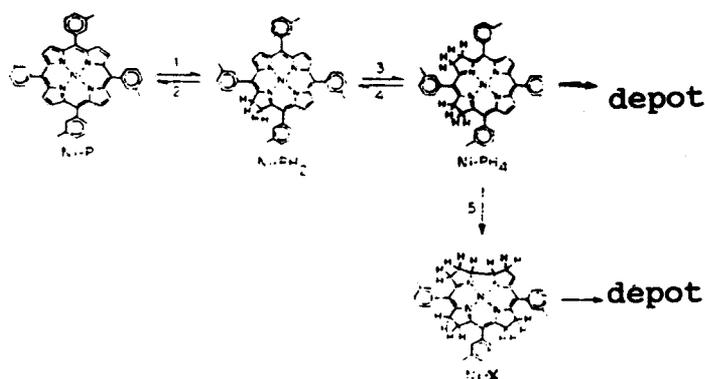
WEI
(6, 10, 20)
CoMo/Al₂O₃
(12,2% MoO₃)
287-357°C
70-125°C

NiETIOP

616nm: NiETIOP



NiTMPP
NiTTP⁽⁵⁾



VOETIOP
VOTPP

631nm: VOETIOP
632nm: VOTPC
592nm

- (1): Ni Méso-Tétra-(3-méthylphényl) Porphyrine
(2): Ni Méso-Tétra-(3-méthylphényl) Isobactéριοchlorine
(3): Ni Méso-Tétra-(3-méthylphényl) Chlorine
(4): Ni Méso-Tétra-(3-méthylphényl) Héxahydroporphyrine
(5): Ni Tétrapphényl Porphyrine

facile de calculer le coefficient d'extinction correspondant: c'est ce que donne la table 4. On observe une grande disparité des résultats.

WEI (10), après séparation par chromatographie des produits d'HDM, observe un déplacement du pic à 631nm vers 627,5nm; il en déduit, outre la présence d'un composé principal qu'il attribue à de la chlorine métallée, l'existence probable d'autres intermédiaires très voisins des métallochlorines. Cette dernière hypothèse pourrait expliquer, en plus des incertitudes d'analyse inhérentes à l'obtention de faibles concentrations (jusque 10^{-5} mol/l de vanadium), les variations du coefficient d'extinction calculé en considérant un intermédiaire unique caractérisé par le pic à 631nm.

La figure III-4 représente l'évolution du coefficient d'extinction calculé à partir des spectres U.V visible des différents tests et, donnant des quantités variables du ou des intermédiaires. On s'aperçoit que pour des taux de transformation faible en VOOEP, on s'oriente vers un ϵ d'environ 100000 tandis que pour des taux élevés, on obtient à peu près 10000. Si l'on considère le pic à 631nm comme étant un mélange d'au moins deux produits, on peut penser que la chlorine, pour les taux élevés en VOOEP, évolue elle-même vers une espèce isomère ou plus hydrogénée.

L'étude des effluents et la comparaison avec la littérature semblent donc indiquer la présence de chlorine métallée, et dans certains cas, d'une seconde espèce peu différente morphologiquement de la première.

II-3) LES BLANCS

Pour s'assurer que la (ou les) espèce(s) obtenue(s) est (sont) consécutive(s) à la réaction catalytique, deux blancs ont été effectués dans les conditions expérimentales habituelles de démétallation: 100bars et 350°C (voir table 2, Chapitre I) sans

TABLE 4: Analyse de la VOOEP contenue dans les effluents et calculs du coefficient d'extinction de(s) la bande(s) à 631nm

% VOOEP	€631 CALCULE	
47,1%	14920	NiMo/Al ₂ O ₃
60,5%	17180	NiMo/Al ₂ O ₃
87,5%	87270	NiMo/Al ₂ O ₃
71%	34300	Mo/Al ₂ O ₃
74,2%	27650	Mo/Al ₂ O ₃
74%	43060	Mo/Al ₂ O ₃
84,9%	73030	Al ₂ O ₃

$$\% \text{ VOOEP dans les effluents} = \frac{C(\text{VOOEP})_{U.V(572nm, 533nm)}}{C(\text{vanadium})_{Analyse}} * 100$$

$$\epsilon_{631nm} = \frac{D.0631nm}{C_{Analyse} - C_{U.V}}$$

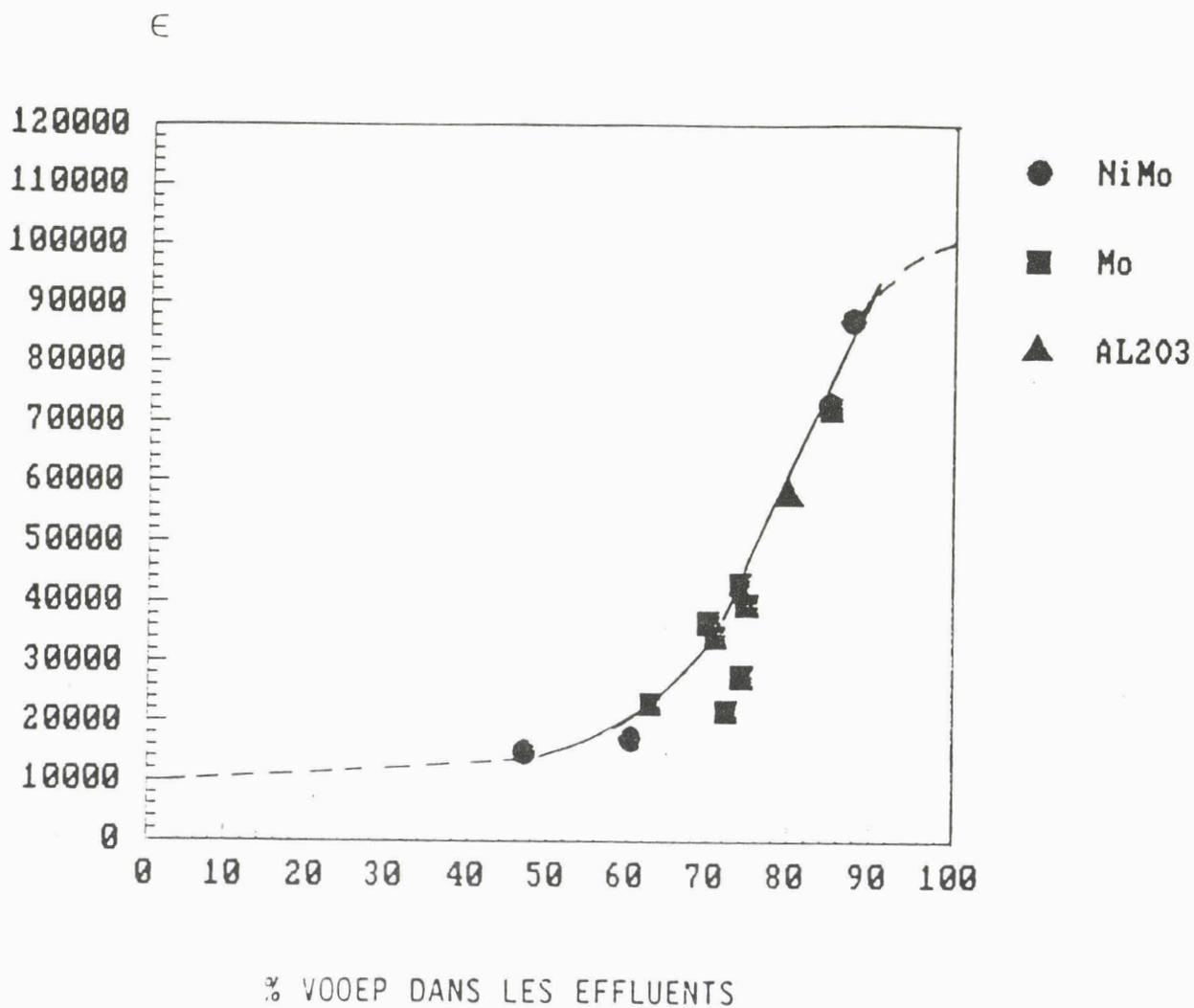


FIGURE III-4: EVOLUTION DU COEFFICIENT D'EXTINCTION ϵ EN FONCTION DU % DE VOOEP PRESENT DANS LES EFFLUENTS

catalyseur.

On observe dans les prélèvements le même pic à 631nm avec la décoloration violette de la solution.

Ces blancs montrent que l'obtention de ce(s) produit(s) n'est pas seulement d'origine catalytique. Il convient donc d'approfondir la réaction de réduction des porphyrines de manière à proposer un mécanisme plus précis, confirmant ou infirmant l'hypothèse suivante:

Le pic d'absorption U.V visible du pic à 631nm correspond à de la chlorine métallée coexistant avec d'autres espèces porphyriniques hydrogénées et métallées, dont l'origine n'est pas forcément catalytique.

III) LA REDUCTION DES PORPHYRINES: ETUDE DES INTERMEDIAIRES POSSIBLES DE REACTION

III-1) LA REDUCTION SOUS HYDROGENE

Il existe 26 structures isomériques (12) possibles pour les dihydroporphyrines obtenues à partir de porphyrines symétriques. La plupart de ces structures sont encore théoriques, seulement trois d'entre elles ont été définies et caractérisées en détail:

- les chlorines
- les phlorines
- les porphodiméthènes (Figures III-5)

Par ailleurs, la réduction des métalloporphyrines dépend aussi de l'atome central: les Fe(III), Mn(III) et Sn(IV) porphyrines sont, par exemple, facilement réduites chimiquement et photochimiquement, d'une autre façon les Mg et Zn porphyrines sont plus difficiles à réduire. Le rôle de ce métal central a été étudié par de nombreux auteurs (13), mais rien de précis n'a pu être mis à jour jusqu'à présent.

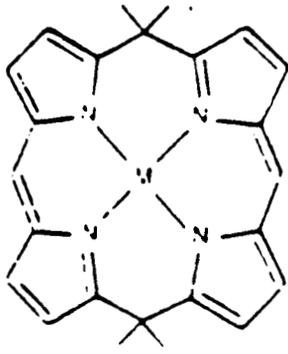


FIGURE III-5a: METALLOPORPHODIMETHENE

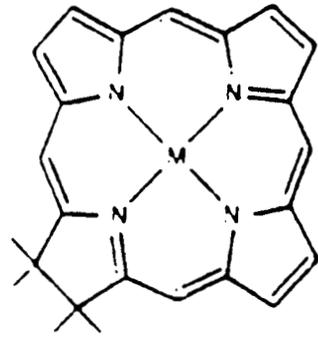


FIGURE III-5b: METALLOCHLORINE

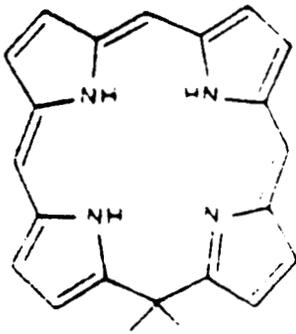


FIGURE III-5c: PHLORINE

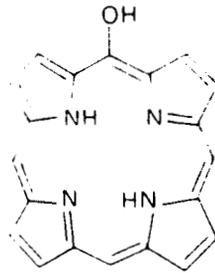


FIGURE III-5d: OXOPHLORINES

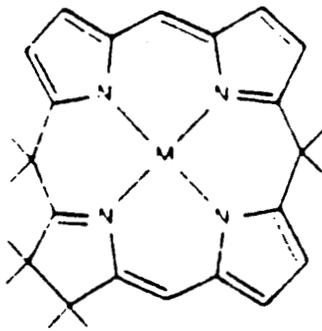
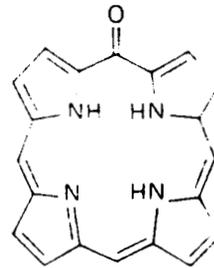


FIGURE III-5e: METALLOCHLORINEPORPHODIMETHENE

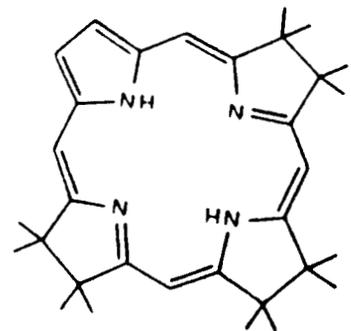


FIGURE III-5f: METALLOHYPOBACTERIOCHLORIN

Définir précisément les produits de réduction des porphyrines et des métalloporphyrines semble donc assez délicat, tous les intermédiaires n'étant pas clairement caractérisés, notamment en ce qui concerne la VOOEP.

Trois hydrogénations semblent donc possibles: réduction en chlorine, en phlorine ou /et en porphodiméthènes.

III-1a) la réduction en porphodiméthène

Les spectres d'absorption U.V visible des porphodiméthènes présentent une bande d'absorption assez faible aux alentours de 500nm et une autre bande intense aux environs de 430nm (figure III-6). Ce même type de spectre est observé pour les métalloporphodiméthènes.

Ces spectres ne coïncident pas du tout avec ceux que nous avons obtenus sur nos effluents (631nm) et sont donc à écarter.

III-1b) la réduction en phlorine

Les spectres d'absorption U.V visible des phlorines présentent une structure moins fine que les porphyrines de part la perte d'aromaticité du macrocycle. Les coefficients d'extinction de la bande de Soret et de la bande rouge sont considérablement réduits.

Pour les phlorines libres, la bande rouge se situe aux environs de 650nm et peut se déplacer, lors de la formation de cations, jusque 750nm.(figure III-7)

Les métallophlorines présentent, quant à elles, une bande de soret plus intense, la bande rouge se situant vers 900nm: on peut d'ores et déjà éliminer les métallophlorines car aucune bande n'a jamais été détectée vers 900nm dans nos effluents.

Les phlorines non métallées ont, quant à elles, déjà été répertoriées comme intermédiaire de réaction dans la littérature (table 3).

En effet, MITCHELL (14), dans une étude concernant la démetalisation de VOETP sur un CoMo/Al₂O₃ sulfuré, a remarqué la présence d'une nouvelle espèce qui disparaît après exposition à l'air. Pour MITCHELL, cette disparition est caractéristique de phlorine

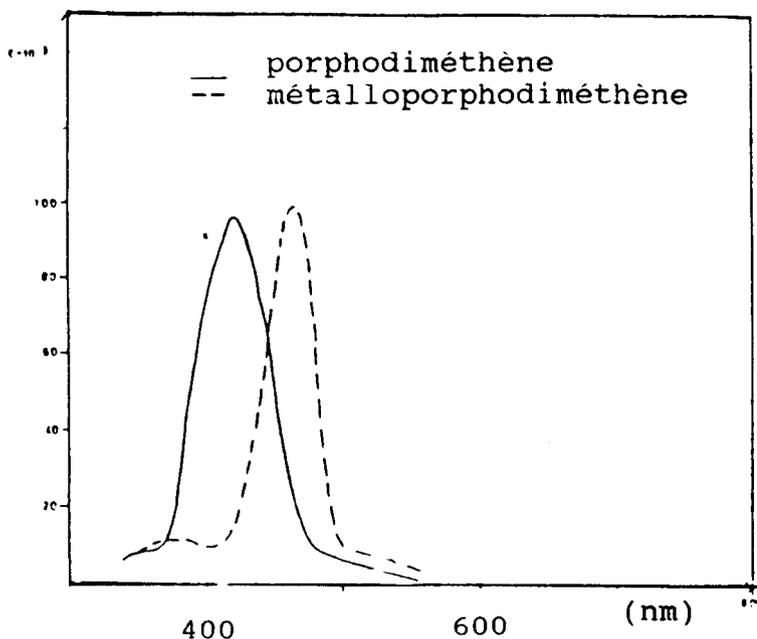


FIGURE III-6: SPECTRE D'ABSORPTION U.V VISIBLE DE L' α - γ DIMETHYLOCTAETHYL β - δ PORPHODIMETHENE ET DE SON COMPLEXE Zn (12)

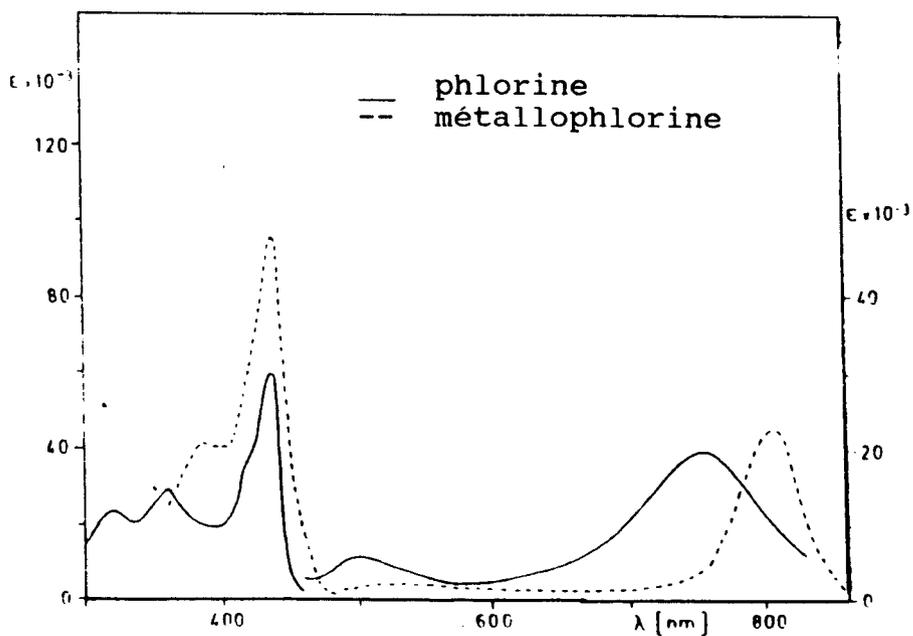


FIGURE III-7: SPECTRE D'ABSORPTION U.V VISIBLE DE LA TETRAPHENYLPHLORINE ET DE SON COMPLEXE Zn (12)

qui s'oxyde facilement en porphyrine de départ.

Les porphyrines liées au catalyseur s'hydrogèneront donc , après démétallisation, au niveau du carbone méso en phlorine; cette hydrogénation étant catalysée par la présence de MoS₂.

Sur les catalyseurs oxyde, après chauffage à 300°C sous N₂, MITCHELL remarque un intermédiaire de type oxophlorine (figure III-5d): les porphyrines sont alors oxydées tandis que le molybdène du catalyseur est réduit.

La suggestion d'intermédiaires de type phlorine est aussi proposée par BENCOSME (15) dans la démétallisation de vanadyl porphyrines sur un catalyseur RuHCl(Co)(PPH₃)₃.

Toutefois, nous avons vu que les résultats d'analyse obtenus sur les effluents requièrent une espèce porphyrinique métallée pour le pic à 631nm.

D'autre part, les auteurs ayant trouvé des phlorines comme intermédiaires ont tous détecté un pic d'absorption U.V aux environs de 650nm (conformément à la littérature: figure III-7), ce qui n'est pas notre cas.

Nous ne retiendrons donc pas les phlorines, qu'elles soient métallées ou non, comme intermédiaires de réaction. La dernière possibilité reste donc la chlorine métallée, ce qui semble confirmer notre hypothèse initiale.

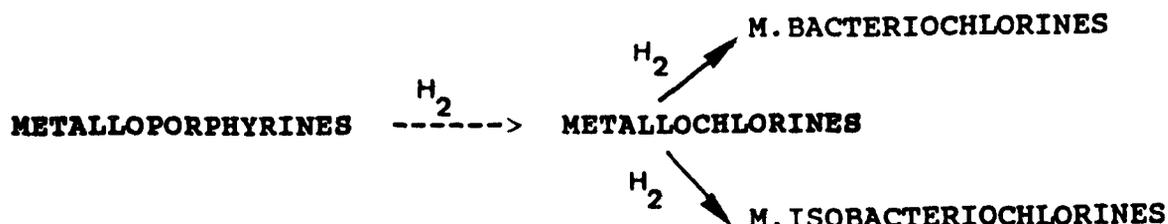
Quelles seraient alors les espèces métallées, susceptibles de coexister avec cette chlorine métallée ?

III-1c) Approche des intermédiaires de réaction coexistant avec la chlorine métallée

H.SCHEER (12) a effectué la synthèse de mésotétraphénylporphyrines (MTPP) à partir de pyrroles et de benzaldéhydes et obtient systématiquement des porphyrines hydrogénées, notamment des chlorines. Ces chlorines sont formées par réduction de la porphyrine et sont généralement accompagnées de bactériochlorines et/ou d'isobactériochlorines (cis-bactériochlorines), cette dernière se trouvant d'ailleurs en

quantité plus importante. Certains auteurs ont par ailleurs remarqué que l'atome central stabilise la forme isobactérochlorine.(12, 16, 17)

On pourrait donc obtenir le schéma suivant:



Certains résultats trouvés par WEI(10) et WEITKAMP(7) confirment ce mécanisme: dans des tests effectués à partir de Nickel porphyrine (NiTPP), tous deux détectent la présence d'isobactérochlorine.

D'autres auteurs décelèrent encore d'autres sous-produits issus de la réduction mais aucun d'entre eux n'a pu préciser leur structure moléculaire ou leur spectre d'absorption.(12, 18)

Ces réductions classiques ne sont toutefois pas les seules voies d'obtention des hydroporphyrines. Le schéma ci-dessus indique les différents produits que l'on peut obtenir par réduction chimique de la VOOEP dans nos conditions expérimentales: il ne tient pas compte d'un phénomène que nous avons observé au cours de notre étude, à savoir l'évolution des spectres d'absorption des solutions lorsque celles-ci sont abandonnées à la lumière et à l'oxygène de l'air.

En effet, après un certain séjour à la lumière (au moins trois semaines), on constate que les effluents évoluent lentement: On observe notamment:

- une diminution de l'intensité du pic à 631nm parallèlement à une ré-augmentation de celle du pic de la VOOEP.
- un dédoublement du pic à 631nm (vers 650 nm) avant disparition totale.

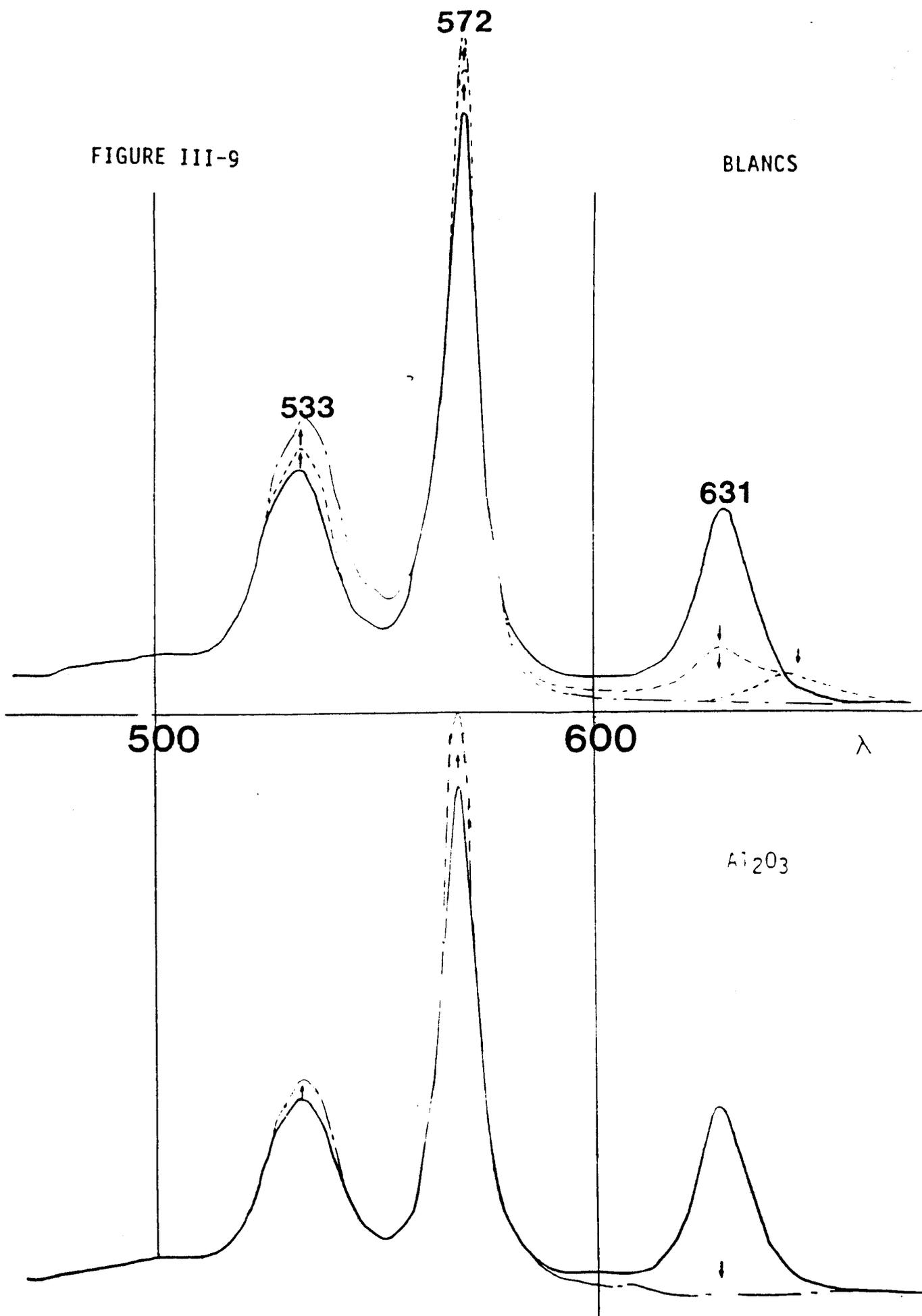


FIGURE III-8: EVOLUTION DES SPECTRES U.V VISIBLE DES EFFLUENTS

FIGURE III-11

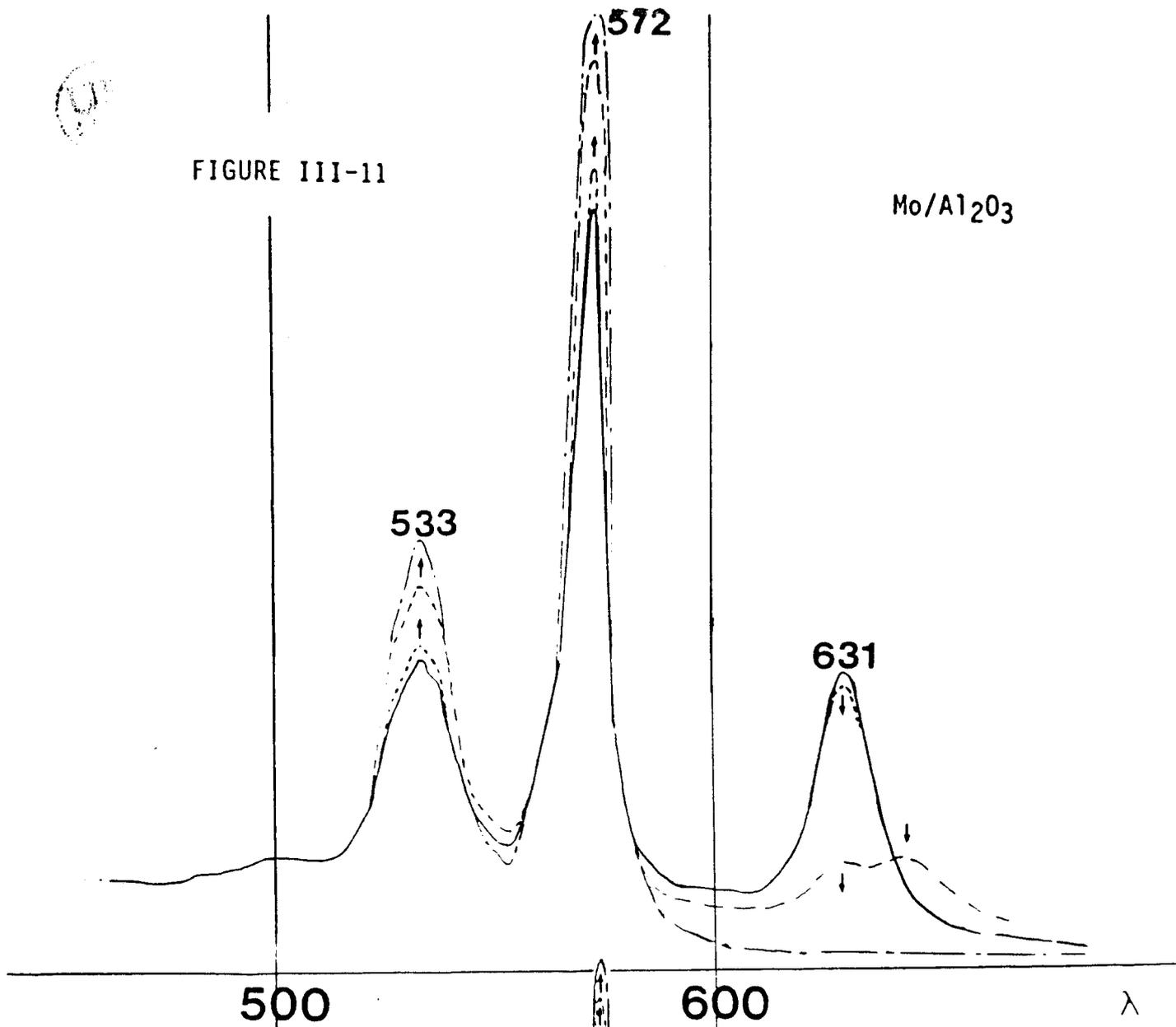
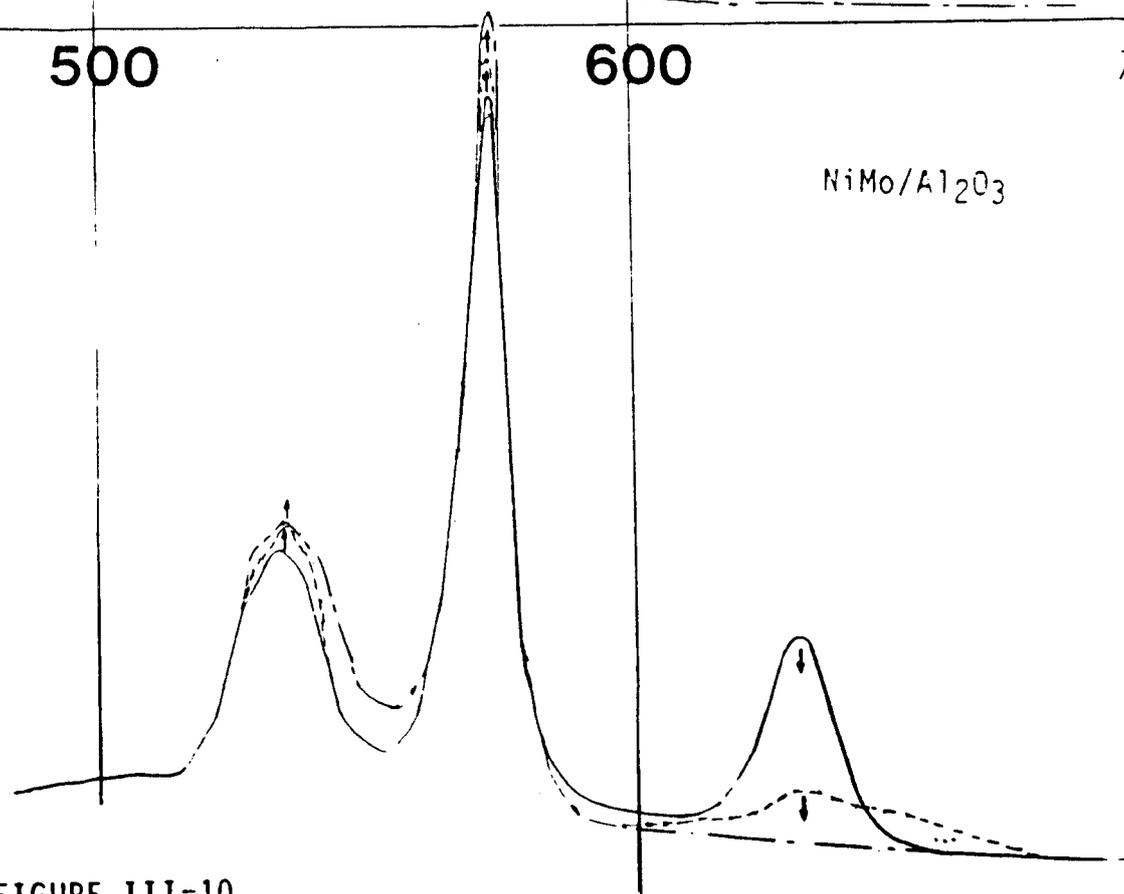


FIGURE III-10



Ce phénomène est constant quel que soit le catalyseur, et même avec les effluents des blancs (absence de catalyseur).

Les figures III-8 à III-11 nous montrent ces évolutions.

Après disparition totale du pic à 631nm, la concentration en VOOEP calculée d'après l'intensité de son pic à 572nm coïncide de nouveau avec les résultats d'analyse (table 2).



Ce fait, même s'il ne résulte pas d'un phénomène catalytique, est important pour la compréhension du mécanisme et la détermination des espèces intermédiaires de réaction.

C'est pourquoi, nous allons essayer d'approfondir l'étude des réactions photochimiques des porphyrines, mécanismes importants à l'origine de la photosynthèse.

III-2) LA REDUCTION PHOTOCHIMIQUE

Les métalloporphyrines et leurs dérivés hydrogénés sont le siège, parfois même à température ambiante, sous l'action de la lumière et de l'oxygène de l'air, de réactions photochimiques.

KRASNOVSKII (19) a étudié, par exemple, la chaîne de ces réactions qui mène à la chlorophylle, et a détecté dans les différents mélanges, de nombreux produits hydrogénés.

L'étude d'autres composés de type porphyrinique compléta ses résultats.

Dans la photoréduction des métallochlorines, KRASNOVSKII a observé un produit adsorbant à 523nm et 411nm. Cette espèce ressemblerait à une métallochlorineporphodiméthène (12), (figure III-5e), mais n'a actuellement pas pu être isolée. Cette métallochlorineporphodiméthène (tétrahydroporphyrine) se retransforme très lentement, à l'air libre, en porphyrine de départ.

Ces données permettent d'établir un récapitulatif général:

*Une métalloporphyrine peut être photoréduite en:

-métallochlorine et métalloporphodiméthène (dihydrométalloporphyrines)

-métallo bactério, et isobactériochlorine
(tétrahydrométalloporphyrines)

-métallohypobactéριοchlorines (hexasahydroporphyrines) (figure III- 5f)

*Une métallochlorine peut être transformée en métallochlorine-porphodiméthène (tétrahydrométalloporphyrine)

*Une métalloporphodiméthène peut s'isomériser en métallochlorine

L'ensemble de ces produits hydrogénés est capable de se photooxyder à l'air et de redonner la molécule initiale: la métalloporphyrine.

L'ensemble de nos résultats s'interprète donc plus facilement à la lumière de ces faits expérimentaux. Dans nos conditions expérimentales, la VOOEP se transforme en produits plus ou moins hydrogénés. De ce point de vue, le rôle du catalyseur n'est pas parfaitement établi puisque les expériences effectuées en absence de ce catalyseur, les "blancs", indiquent que l'on obtient au moins qualitativement, les mêmes produits. De plus RANKEL (9) a montré qu'une hydrogénation par voie thermique était tout à fait possible à ces températures. Il apparaît toutefois qu'il s'agit bien de produits hydrogénés et non pas d'une isomérisation puisque la même expérience effectuée sous atmosphère de gaz inerte (N_2) pendant plus de 24 heures laisse intacte la VOOEP.

Ainsi, seules les étapes d'hydrodémétallisation et d'hydrogénation qui lui succèdent seraient d'origine catalytique. Il est connu par ailleurs que ces hydrogénolyses sont beaucoup plus faciles sur les molécules perhydrogénées (10).

Les solutions d'hydrométalloporphyrines obtenues après réaction et abandonnées à la lumière et à l'air libre, évoluent lentement pour redonner, sans aucun doute par photooxydation, la VOOEP d'origine.

En comparant nos spectres U.V visible avec les données bibliographiques de toutes ces espèces répertoriées, nous allons essayer de trier les différents intermédiaires possibles selon nos résultats expérimentaux.

IV) ANALYSE DES SPECTRES U.V-visible

IV) ANALYSE DES SPECTRES U.V-visible

Les spectres d'absorption des hydroporphyrines sont caractérisés par leur grande intensité, et nombre d'entre eux sont aujourd'hui connus. Cependant, selon les espèces l'atome central des espèces métallées, les solvants utilisés, on observe des déplacements assez importants.

Parmi les hydroporphyrines, les chlorines, les bactériochlorines et les isobactériochlorines, ainsi que leurs complexes métallés, ont des bandes d'absorption caractéristiques dans des régions comprises entre 350 et 450nm pour la bande de Soret (bande β) et 600-900nm pour les autres bandes (bande Q ou bande rouge).

Les autres hydroporphyrines sont moins bien définies et les bandes d'absorption, moins intenses, se situent autour de 500nm.

IV-1) LES CHLORINES LIBRES ET METALLEES (figure III-12)

Les chlorines libres présentent une bande rouge intense aux alentours de 660nm ($\epsilon = 70000$) et une bande de Soret (avec un double épaulement) aux environs de 400nm. La double bande aux alentours de 500nm est plutôt caractéristique des chlorines libres.

Pour les métallochlorines, la bande rouge est plus intense et se déplace plus ou moins fort vers le bleu (effet hypochrome ou blue shift) selon l'atome central.

IV-2) LES BACTERIOCHLORINES LIBRES ET METALLEES (figure III-13)

Les bactériochlorines présentent une bande d'absorption étroite aux alentours de 750nm ($\epsilon = 80000$), une bande d'absorption intermédiaire plus faible à environ 540nm et une bande de Soret vers 400nm.

Comparativement aux bactériochlorines libres, les complexes métallés sont déplacés vers le rouge (effet bathochrome), accompagnés d'un effet hyperchrome pour la bande rouge

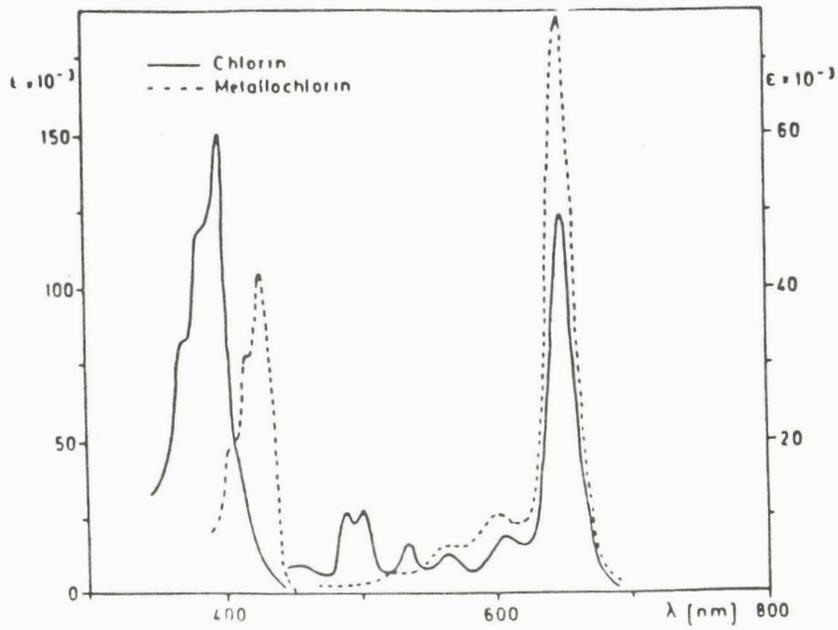


FIGURE III-12: TYPE DE SPECTRE U.V. VISIBLE D'UNE CHLORINE ET D'UNE METALLOCHLORINE (12)

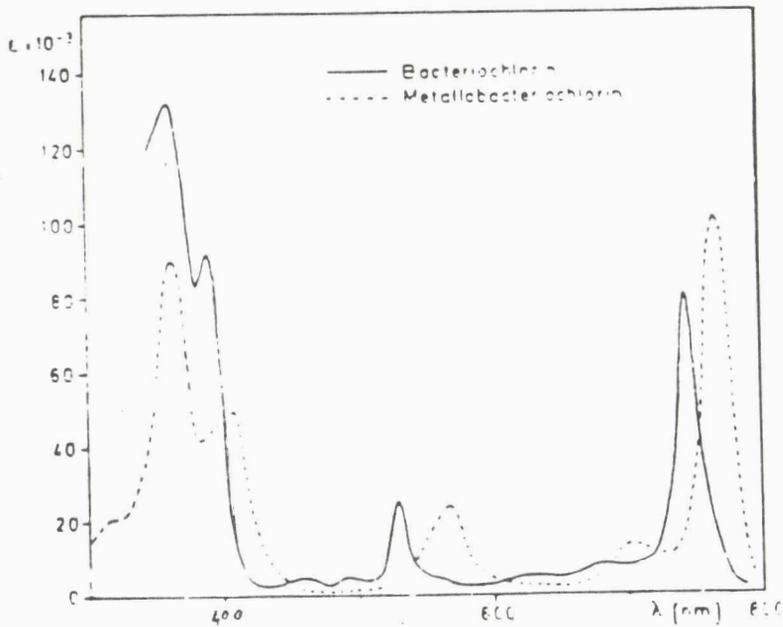


FIGURE III-13: TYPE DE SPECTRE U.V. VISIBLE D'UNE BACTERIOCHLORINE ET D'UNE METALLOBACTERIOCHLORINE (12)

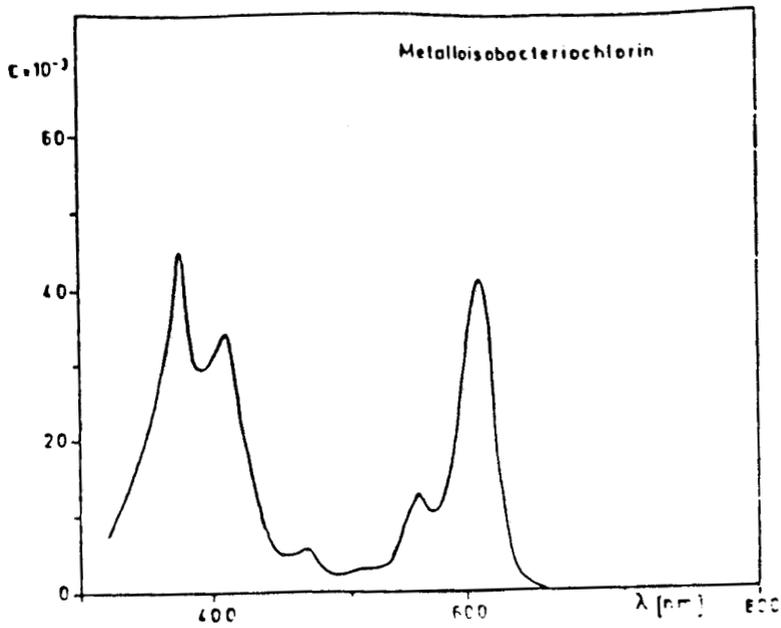


FIGURE III-14: TYPE DE SPECTRE U.V VISIBLE D'UNE METALLOISO-BACTERIOCHLORINE (12)

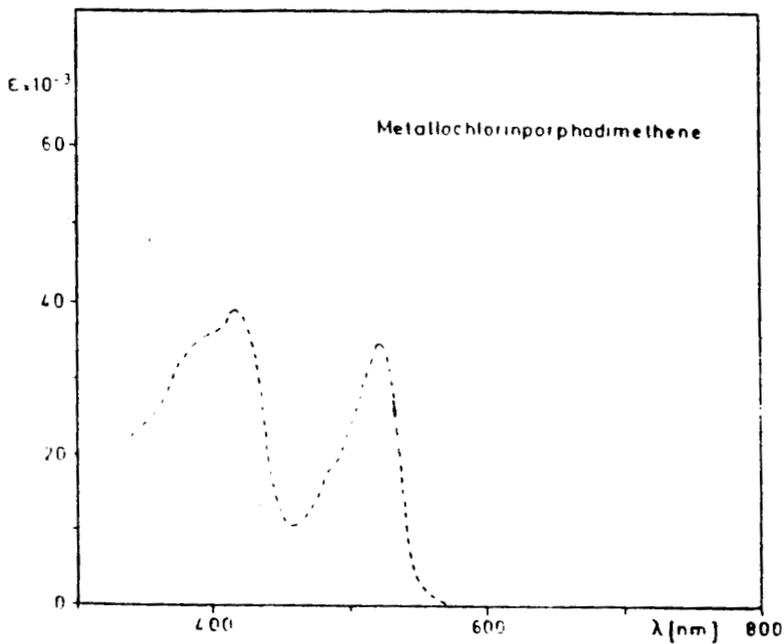


FIGURE III-15: TYPE DE SPECTRE U.V VISIBLE D'UNE METALLOCHLO-RINEPORPHODIMETHENE (12)

Ce mécanisme ne peut, bien entendu, qu'être qualitatif. Il est en effet pratiquement impossible, étant donné le nombre impressionnant de possibilités, le peu de données bibliographiques, et les déplacements importants que peuvent occasionner le changement de solvant ou de métal central, d'accéder aux concentrations de chacun des composants des mélanges obtenus. Bien entendu d'autres méthodes physicochimiques ont été essayées pour déterminer la nature des produits (I.R, Spectrométrie de masse), mais la complexité et l'évolution des mélanges a rendu impossible le déchiffrement des résultats.

V) LES TAUX DE DEMETALLISATION

La démétallisation est donc vraisemblablement le premier acte catalytique, les étapes précédentes n'étant fonction que de la température et la pression d'hydrogène.

Les prélèvements réguliers de la phase réactionnelle ont permis de suivre, par spectrométrie d'absorption U.V, le taux de démétallisation de la VOOEP et, par conséquent, le dépôt de métal sur le catalyseur en fonction du temps.

La mesure de ce taux de démétallisation s'effectue, en fait, en plusieurs étapes:

- 1) Calcul du taux de déporphyrinisation: c'est à dire la quantité de VOOEP disparue, par dosage U.V-visible de la VOOEP restante dans les effluents.
- 2) Calcul du taux de démétallisation: c'est à dire la quantité totale de métal (contenu dans la VOOEP et les métallohydroporphyrines) déposée sur le catalyseur.

V-1) LE TAUX DE DEPORPHYRINISATION

Le taux de déporphyrinisation correspond au pourcentage

de VOOEP disparu de la charge après son passage sur le catalyseur et se calcule de la manière suivante:

$$X(\text{VOOEP}) \text{ en } \% = \frac{C(\text{VOOEP})_{\text{initiale}} - C(\text{VOOEP})_{\text{effluents}}}{C(\text{VOOEP})_{\text{initiale}}} \cdot 100$$

Ce taux de déporphyrinisation évolue avec la masse de vanadium déposée sur le catalyseur.

V-1a) LES CATALYSEURS A BASE DE Mo

La figure III-16 donne le taux de déporphyrinisation en fonction du dépôt de vanadium sur les Mo/Al₂O₃ et sur les NiMo/Al₂O₃. Ce test a été effectué avec une concentration initiale en VOOEP de 1.3 · 10⁻³ mol/l.

Sur le Mo/Al₂O₃, la conversion des porphyrines est totale au début de la réaction, puis diminue rapidement à partir de 4% en poids de vanadium déposé. Sur ce catalyseur, le taux de déporphyrinisation est toujours supérieur à celui du NiMo/Al₂O₃ où l'on observe, dès le début de la réaction, une diminution de la conversion: le rôle du nickel dans la démétallisation ne serait donc pas prépondérant.

MORALES (11), dans une étude d'HDM effectuée à partir de la VOetioporphyrine à 300°C, a montré que le Co n'avait aucun effet promoteur sur le système CoMo/Al₂O₃ par rapport au système Mo/Al₂O₃.

La figure III-18 montre que X(VOOEP) dépend de la concentration initiale en VOOEP utilisée: avec une concentration initiale faible (6,6 · 10⁻⁴ mol/l), la conversion des porphyrines est pratiquement totale en début de réaction puis diminue lentement pour atteindre, après 8% en poids de vanadium déposé, 96%. Pour une concentration deux fois plus élevée (1,3 · 10⁻³ mol/l), la désactivation est

EVOLUTION DU TAUX DE DEPORPHYRINISATION
 X(VOOEP) EN FONCTION DU DEPOT DE VANADIUM SUR
 DES Mo/Al₂O₃ ET DES NiMo/Al₂O₃

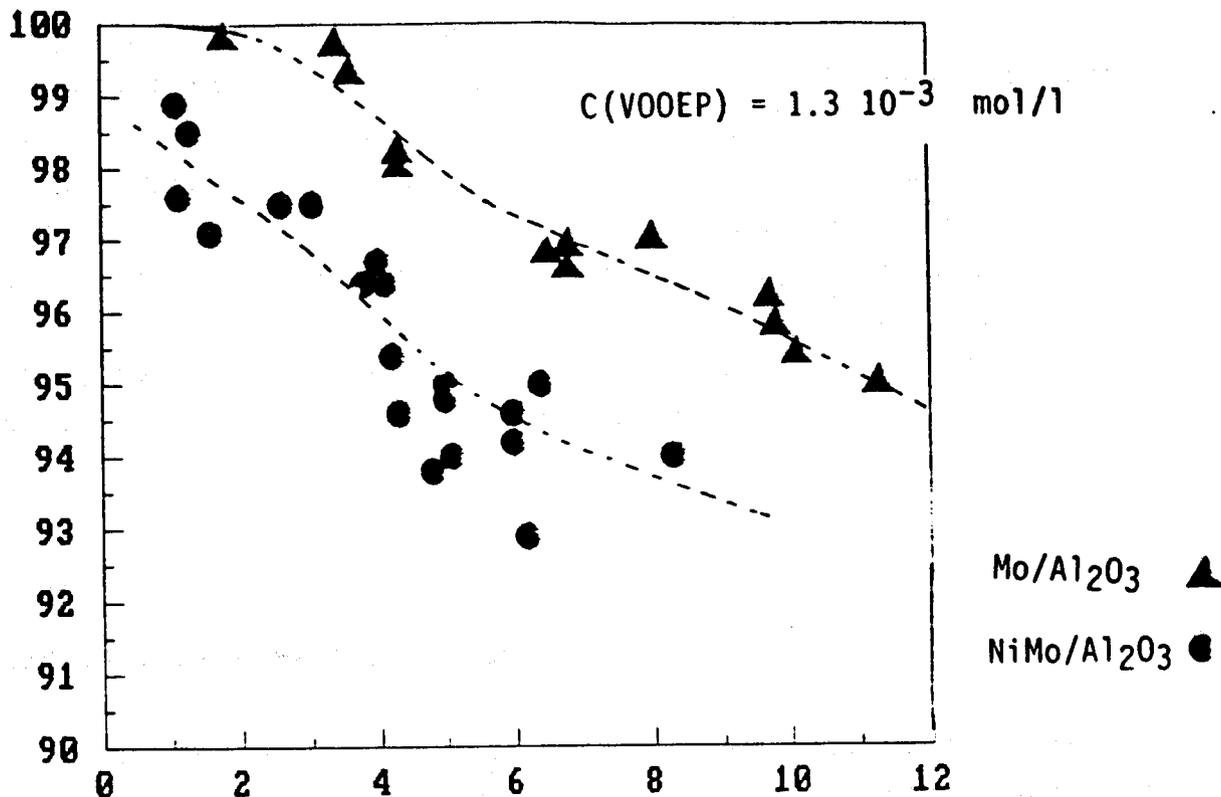


FIGURE III-16 % V en pds

EVOLUTION DE LA DENSITE OPTIQUE DU PIC A 631nm
 EN FONCTION DU DEPOT DE VANADIUM SUR LES
 Mo/Al₂O₃ ET LES NiMo/Al₂O₃

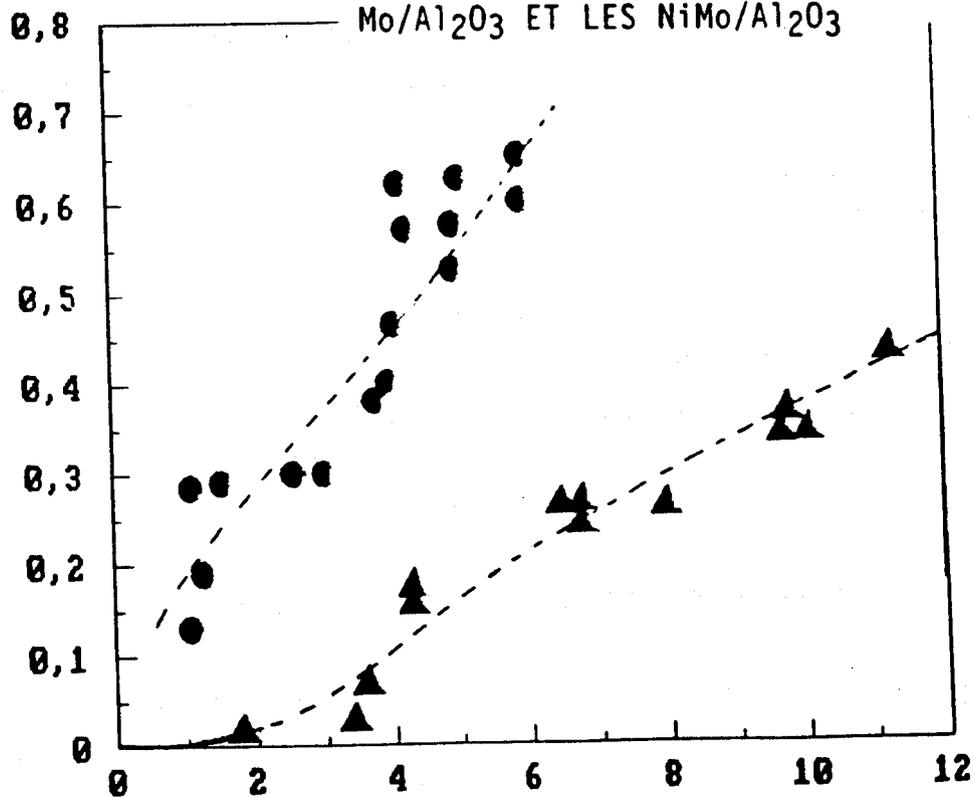


FIGURE III-17: % V en pds

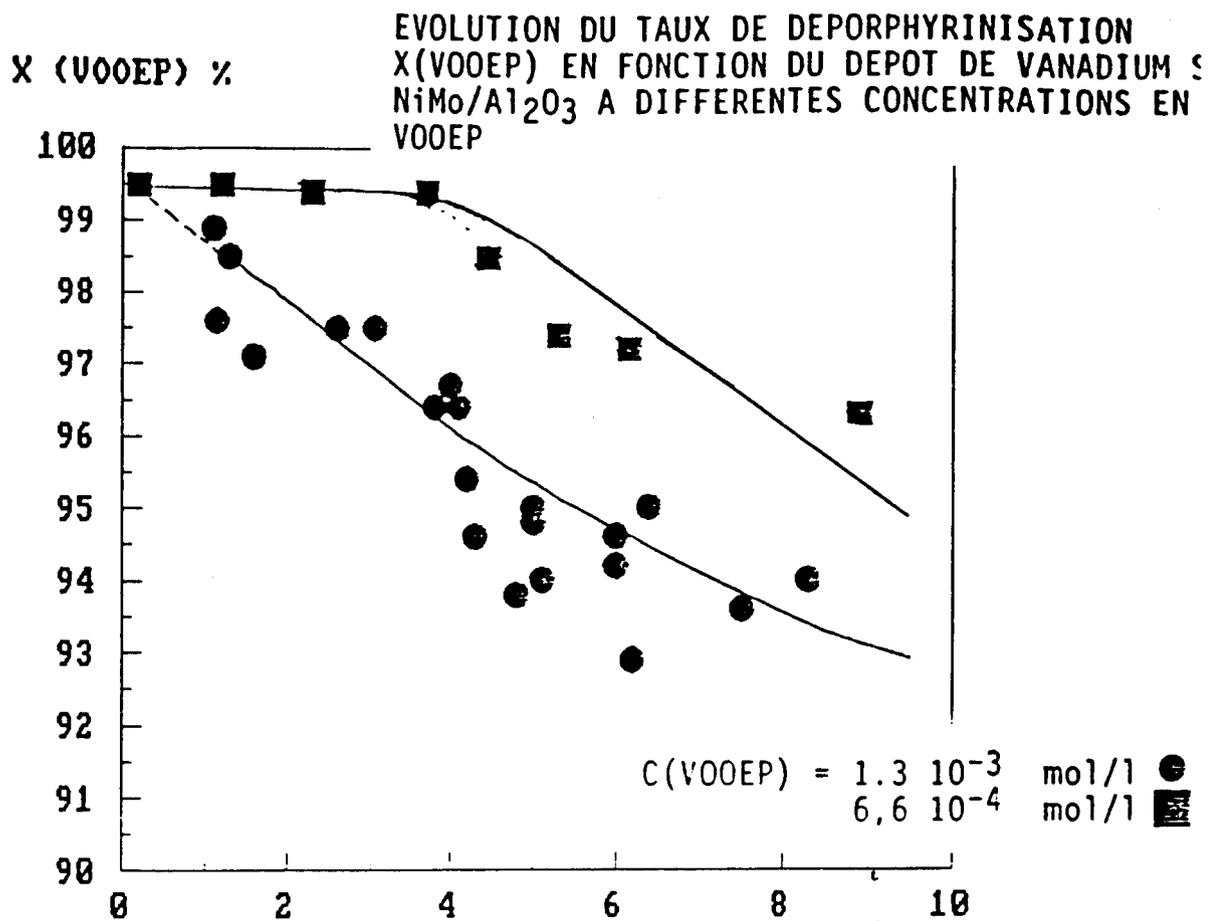


FIGURE III-18: % pds en V

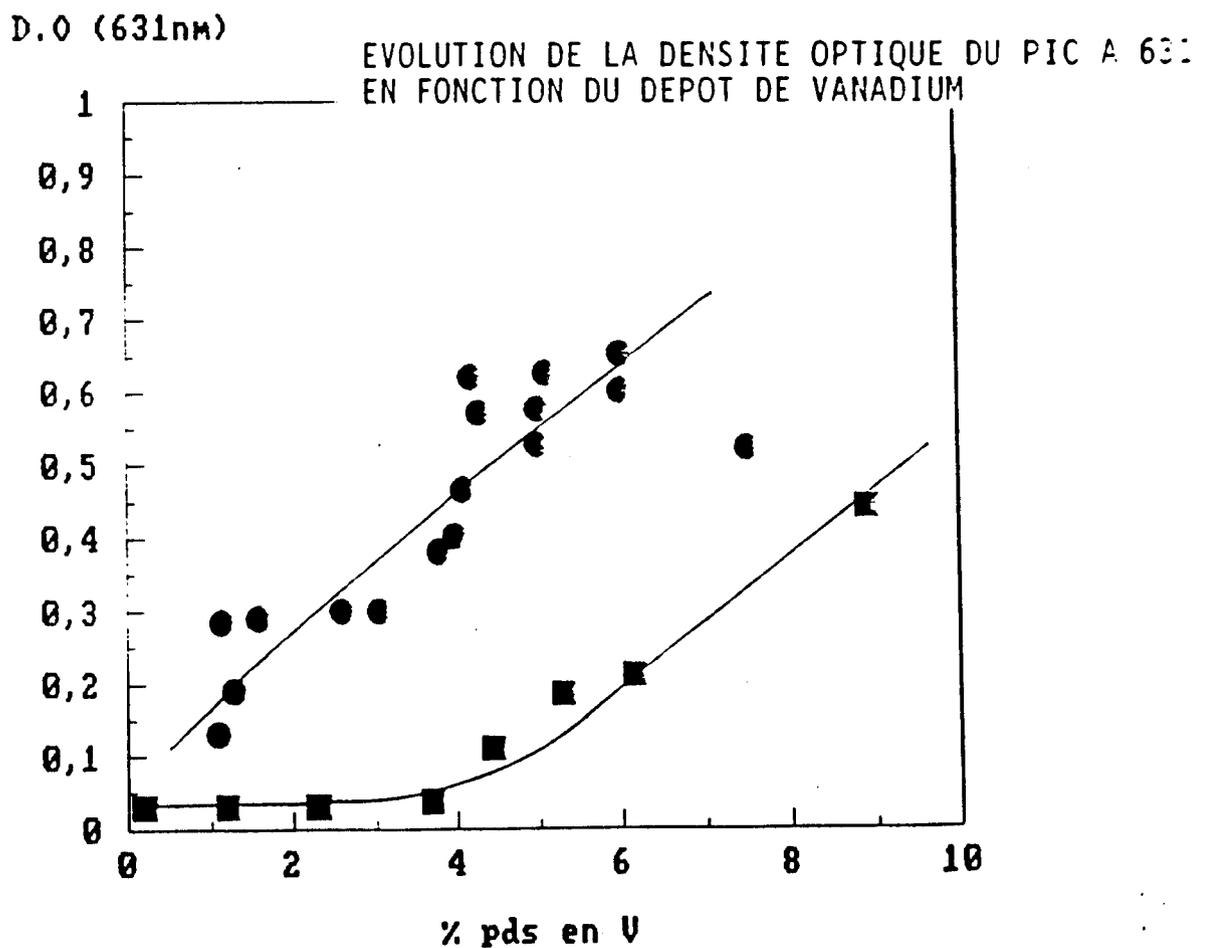


FIGURE III-19

plus rapide et commence dès le début de la réaction, le taux de déporphyrinisation est constamment plus faible et atteint 93% pour 8% en poids de métal déposé.

Dans des travaux effectués à partir de NiTPP sur un $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ (chapitre I), WEITKAMP (7) a étudié la conversion des nickel porphyrines (notée X_{NiP}), le degré de démétallisation (X_{HDM}), le rendement en nickel chlorines et en autres produits (figure III-20a). Initialement la charge est totalement démétallée, puis se désactive selon deux allures successives: une première très rapide, une seconde plus lente où les rendements en produits deviennent à peu près constants. WEITKAMP a aussi montré que la démétallisation dépendait des conditions utilisées (tels les débits de charge) (figure III-20b)

V-1b) LES ALUMINES

La figure III-21 représente le taux de déporphyrinisation en fonction du pourcentage de vanadium sur une alumine chargée jusqu'à 5,1% en poids: $X(\text{VOOEP})$ augmente en fonction du dépôt de métal: on passe de 90 à 98% de taux de déporphyrinisation.

La figure III-23 représente ce même taux de déporphyrinisation sur deux alumines, présulfurées ou non, plus faiblement chargées en vanadium (jusque 0,6%). Après une légère diminution, $X(\text{VOOEP})$ augmente rapidement, pratiquement de 10% pour un dépôt de 0,4% en poids de métal. Il est à noter que ce taux de déporphyrinisation est plus faible sur l'alumine non sulfurée: on passe de 64 à 76% par rapport à une réhausse de 80 à 88% sur l'alumine sulfurée.

V-2) LE TAUX DE DEMETALLISATION

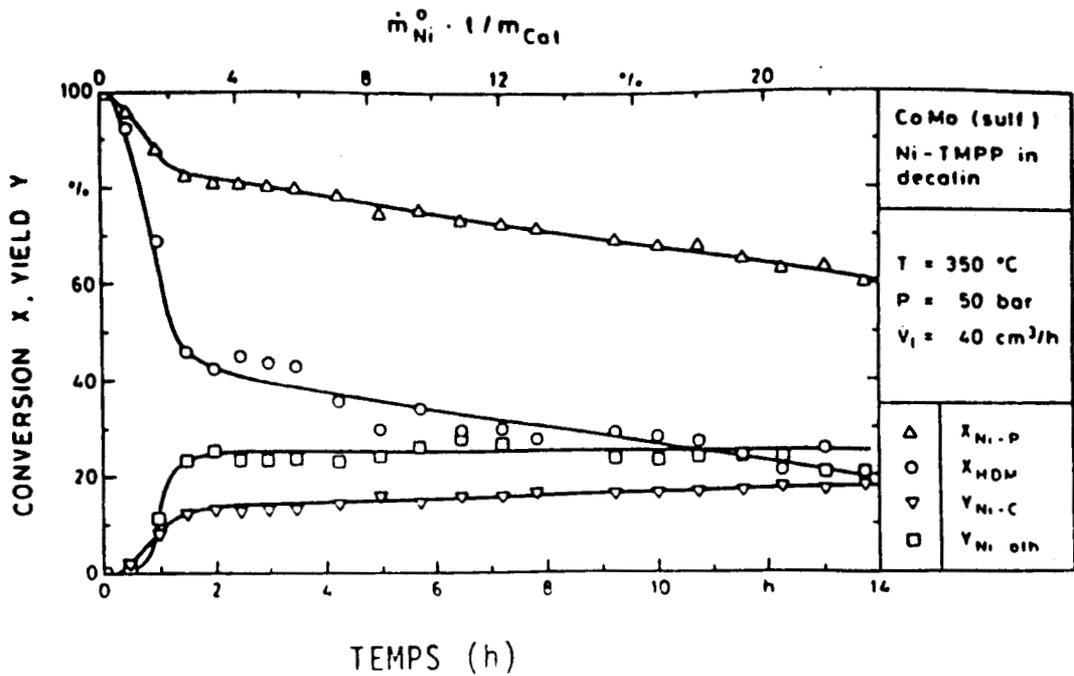


FIGURE III-20a (7): EVOLUTION SUR UN CoMo/Al₂O₃ DE LA CONVERSION EN Ni-PORPHYRINE (X_{Ni-p}), DU TAUX DE DEMETALLISATION (X_{HDM}) ET DU RENDEMENT EN Ni-CHLORINE ET AUTRES PRODUITS (Y_{Ni-C} ET Y_{Ni, oth}) EN FONCTION DU TEMPS

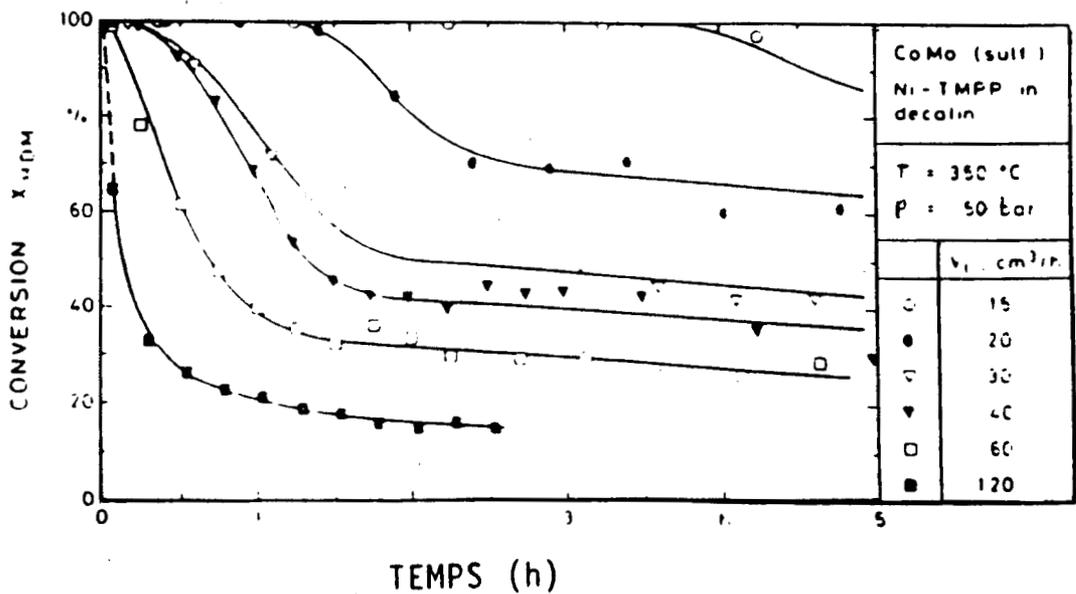


FIGURE III-20b: EVOLUTION DU TAUX DE DEMETALLISATION POUR DIFFERENTS DEBITS DE CHARGE

V-2a) LES CATALYSEURS A BASE DE Mo

L'intensité du pic d'absorption des effluents à 631nm évolue, elle aussi, en fonction du pourcentage de vanadium déposé sur le catalyseur.

Cette absorption étant le fait d'espèces métallées (cf paragraphe précédent), on peut l'utiliser pour le calcul du taux de démétallisation.

Ces espèces n'ayant pas pu être définies quantitativement, il est difficile de parler en terme de concentration comme dans le taux de déporphyrinisation.

Cependant, l'évolution générale des produits en fonction du temps est tout aussi révélatrice.

Si les figures III-16 et III-18 représentent le pourcentage de VOOEP disparue dans les effluents, les courbes III-17 et III-19, relatives à l'évolution du pic à 631nm, correspondent à l'apparition des métallohydroporphyrines dans les effluents.

La quantité de métallohydroporphyrines détectée est, quelque soit le catalyseur, proportionnelle à la concentration en VOOEP mesurée dans les effluents, ce qui semble confirmer l'existence d'un équilibre non catalytique entre la VOOEP et les produits métallés hydrogénés: équilibre qui s'établit par l'intermédiaire de nos conditions opératoires.

Toutefois, la densité optique du pic à 631nm reste relativement petite: elle est inférieure à 0,7 pour le NiMo, à 0,5 pour le Mo/Al₂O₃ pour des pourcentages en poids de 7 à 10%. Dans le paragraphe précédent, nous avons extrapolé les coefficients d'extinction correspondants au mélange des porphyrines hydrogénées: $\epsilon_a = 10000$, $\epsilon_b = 100000$.

En adoptant, dans le pire des cas, le coefficient d'extinction minimal de 10000, la concentration maximale de métallohydroporphyrines présentes dans les effluents serait d'environ 7.10^{-5} mol/l, pour 10% en poids de métal déposé.

Or, le taux global de démétallisation est calculé à partir du taux de déporphyrinisation (X(VOOEP)) auquel on a retranché

les métallohydroporphyrines. Le taux d'hydrodémétallisation est donc, au maximum, inférieur de 5% par rapport au taux de déporphyrinisation, compte-tenu de la faible concentration en produits métallés et hydrogénés retrouvés dans les effluents.

Quelque soit le catalyseur utilisé, le taux de démétallisation est donc AU MINIMUM de 88% environ sur les catalyseurs à base de molybdène: le dépôt de métal est très important, ce qui confirme nos conditions d'HDM.

V-2b) LES ALUMINES

Sur ces supports, les densités optiques évoluent inversement à celles observées sur les catalyseurs à base de molybdène. Elles diminuent en fonction du dépôt de métal (figure III-22). Ce résultat est conforme à ceux obtenus précédemment en taux de déporphyrinisation. Compte-tenu de la déporphyrinisation, le taux de démétallisation global augmente donc avec le pourcentage de vanadium.

De la même façon la figure III-24 représente l'évolution des D.O sur les alumines plus faiblement chargées: après une légère augmentation en début de test, le pic à 631nm diminue et confirme alors les résultats obtenue sur l'alumine à 5,1%.

Plusieurs résultats essentiels se dégagent donc de cette étude:

-le taux d'HDM est toujours très important (supérieur ou égal à 88% pour des dépôts en vanadium de l'ordre de 10%): il diminue lentement pour les catalyseurs à base de molybdène; pour les alumines au contraire, après une très passagère diminution, le taux d'hydrodémétallisation, plus faible initialement que pour les catalyseurs précédents (à partir de 66%) augmente en fonction du dépôt de métal pour atteindre des valeurs supérieures à 95%: le dépôt de vanadium semble donc présenter un effet autocatalytique

LES ALUMINES

% UO₂EP

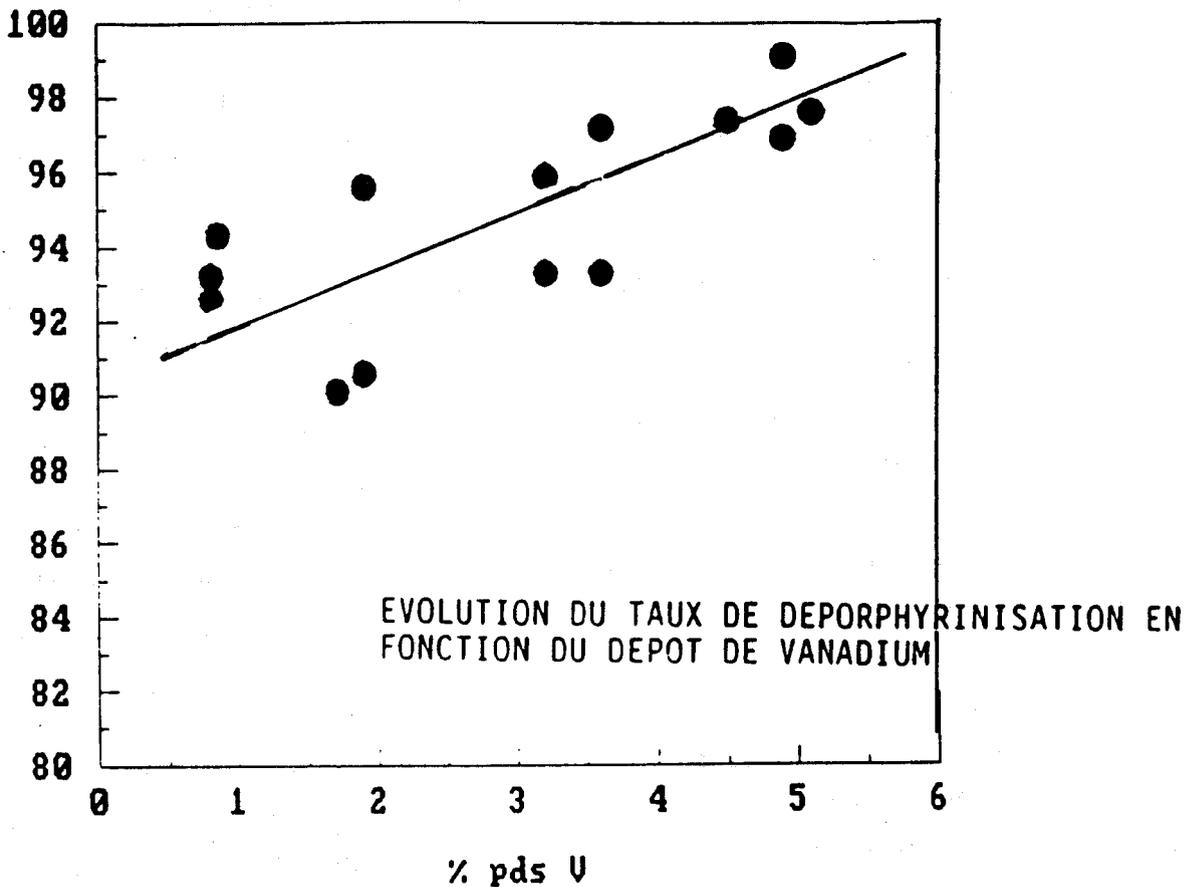


FIGURE III-21

D.O (631nm)

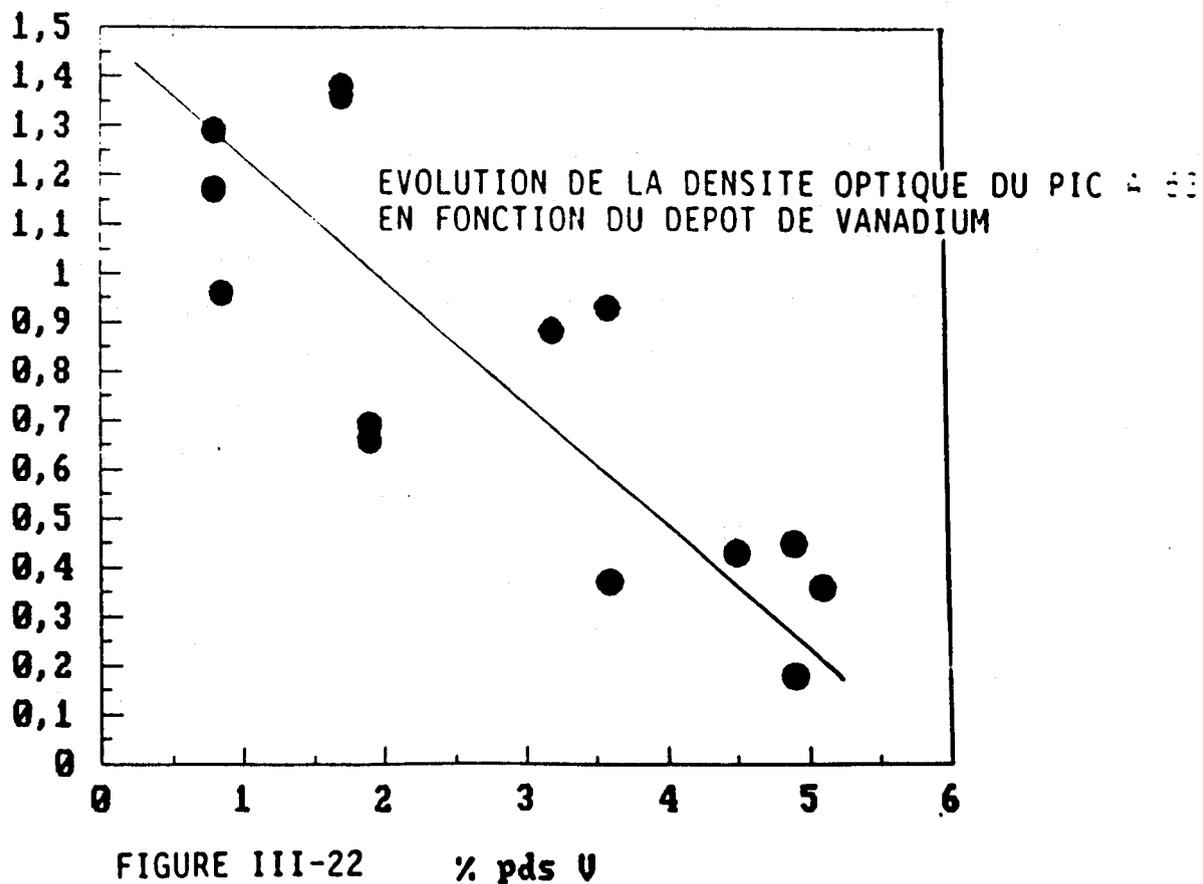


FIGURE III-22

EVOLUTION DU TAUX DE DEPORPHYRINISATION SUR
DEUX ALUMINES (SULFUREE, NON SULFUREE) EN FONC-
TION DU DEPOT DE VANADIUM

% VOOEP

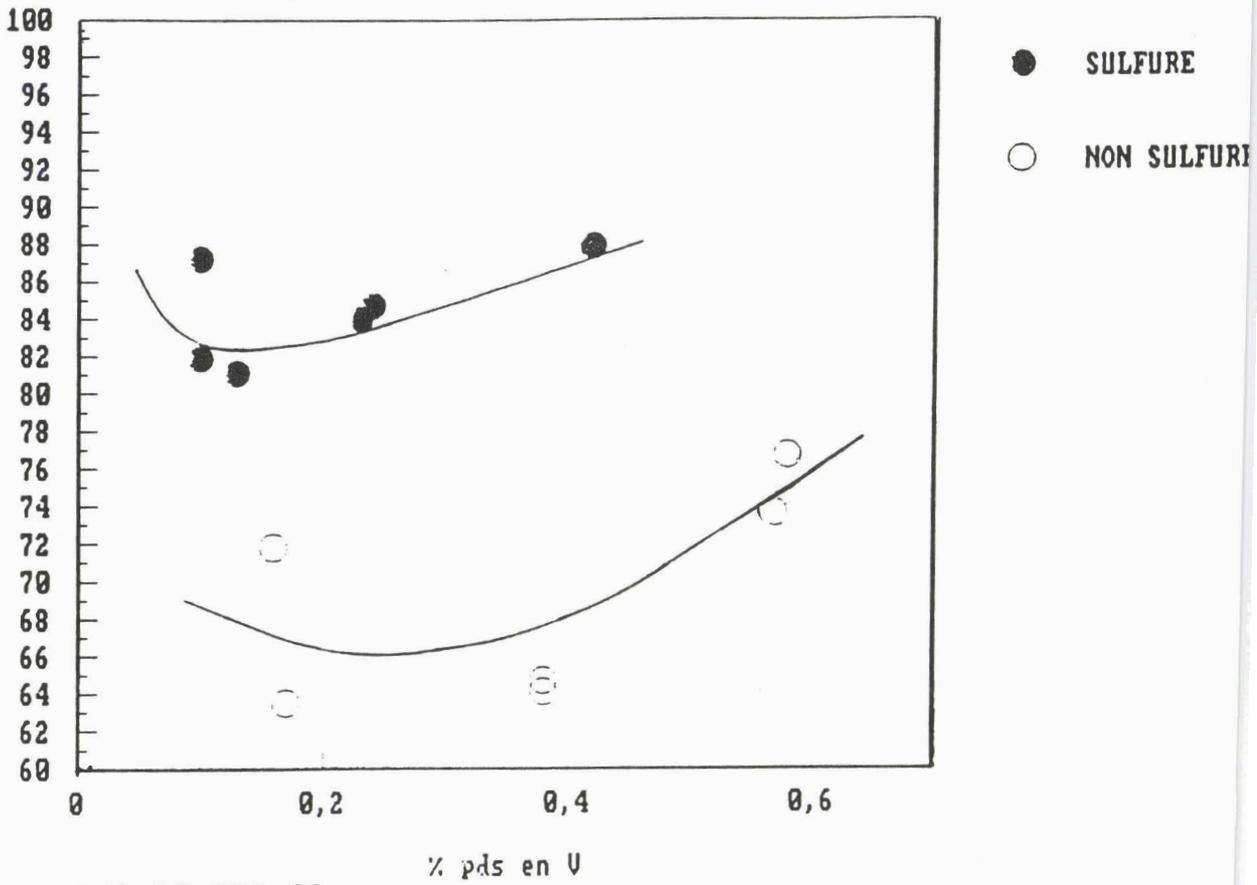


FIGURE III-23:

D.O (631nm)

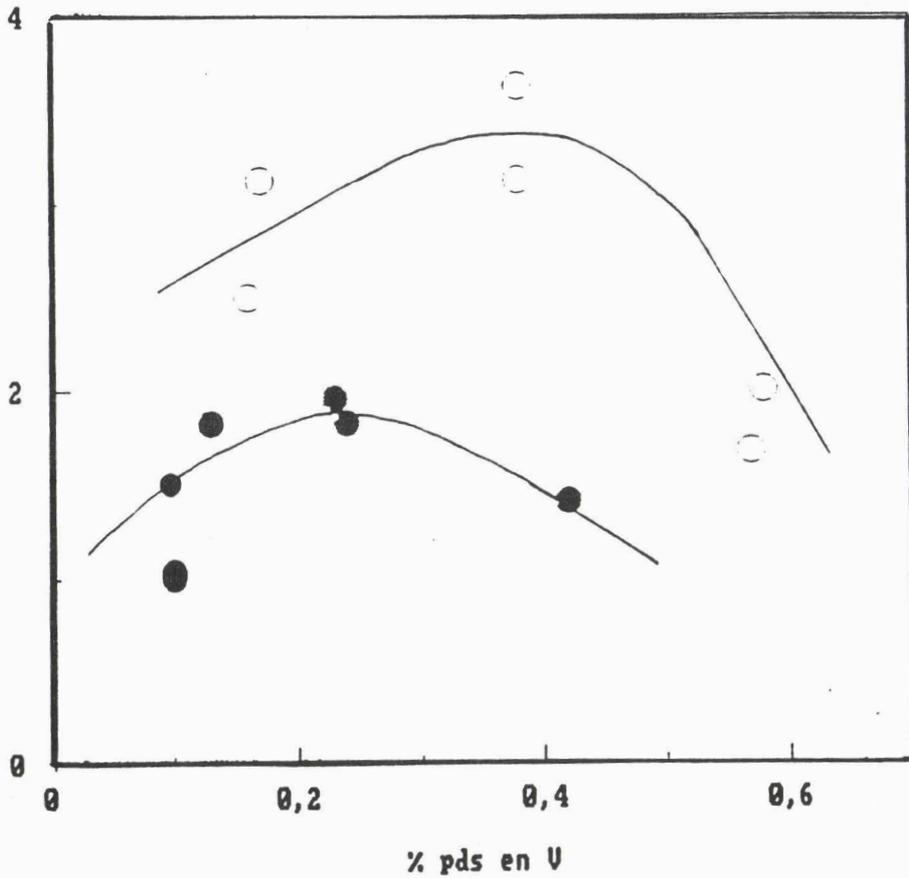


FIGURE III-24

sur les supports et, plutôt inhibiteur sur les autres catalyseurs. -le nickel ne semble pas jouer de rôle prépondérant dans la réaction d'hydrodémétallisation.

Pour confirmer ce dernier résultat, d'autres tests ont été effectués dans les mêmes conditions opératoires mais avec un temps de contact plus petit. En effet, les taux de conversion obtenus étant très élevés, l'écart entre les catalyseurs n'est pas toujours significatif.

Nous avons donc décidé de diminuer ces taux de démétallisation, et de s'intéresser spécifiquement aux premiers temps de la réaction.

V-3) TESTS A VITESSES INITIALES VARIABLES

Deux séries de tests ont été effectuées à débit de charge plus important (de 5 à 10 fois plus grand); étant limité expérimentalement par le débit d'hydrogène, la réaction s'est poursuivie dans les deux cas, à 40 l/h (table 5).

Pour chacun des tests, le pourcentage atomique de métal détecté sur le catalyseur est pratiquement identique sur le Mo et sur le NiMo. (table 5)

Le taux de démétallisation donné table 5 est calculé par analyse: c'est la différence de concentration en vanadium dans les effluents totaux (c'est à dire recueillis en fin de réaction) et la charge initiale.

La démétallation est toujours plus importante pour le catalyseur sans nickel, même à taux de conversion plus bas (jusque 67%).

La réaction a été suivie par spectrométrie d'absorption U.V, les résultats sont donnés figure III-25 et III-26.

Le pourcentage en vanadium est calculé en fonction du temps auquel a été soutiré le prélèvement instantané et la quantité atomique totale de métal obtenue par analyse.

TABLE 5

T = 350°C; P = 100 bars ; dH₂ = 40 l/h

	SERIE 1	SERIE 2
dH _c (cc/h)	150	300
Pdécaldine (bars)	34	51
Taux de démétallisation: (analyse)		
NiMo/Al ₂ O ₃	85%	67%
Mo/Al ₂ O ₃	90%	78%
% en pds V: sur les deux catalyseurs	1%	0,5%

FIGURE 25

$$\%(VOOEP) = f(\% \text{ pds V})$$

%(VOOEP)

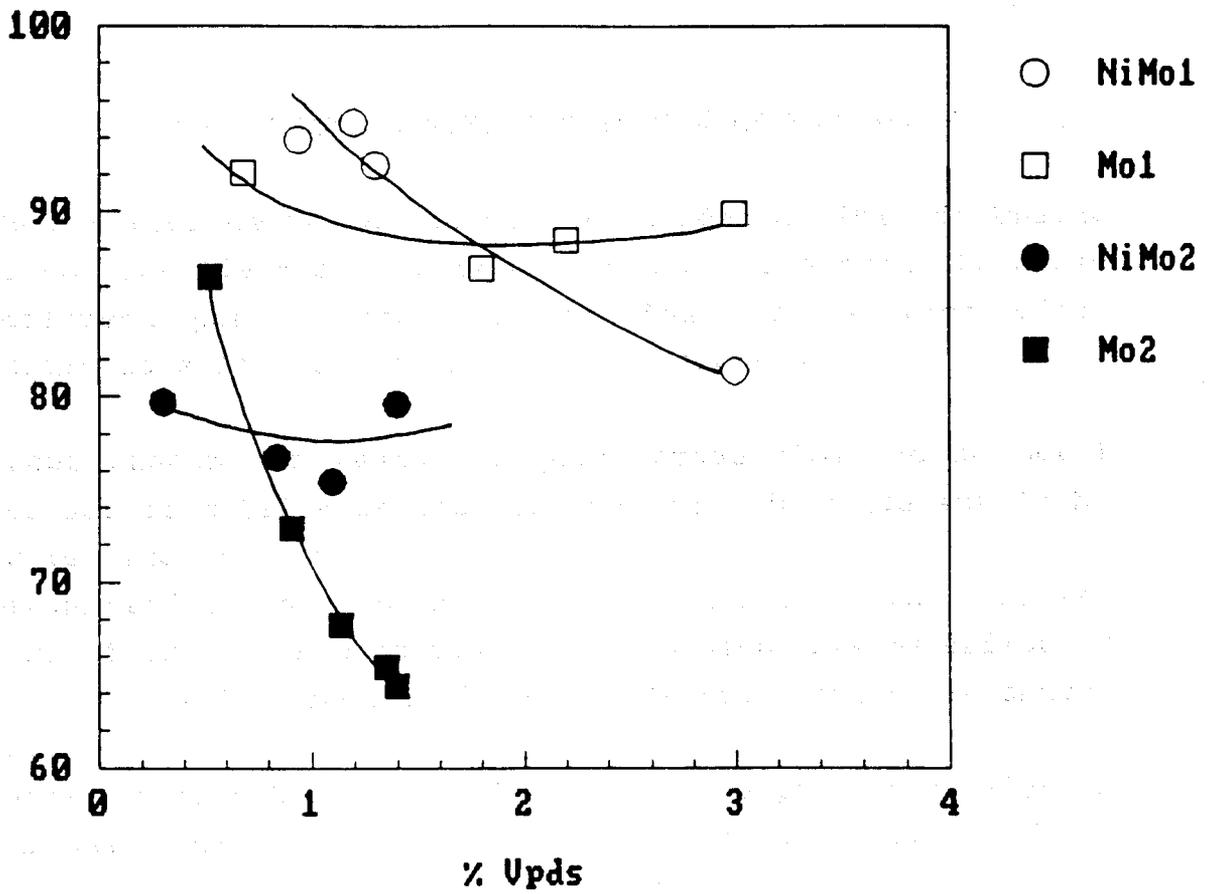
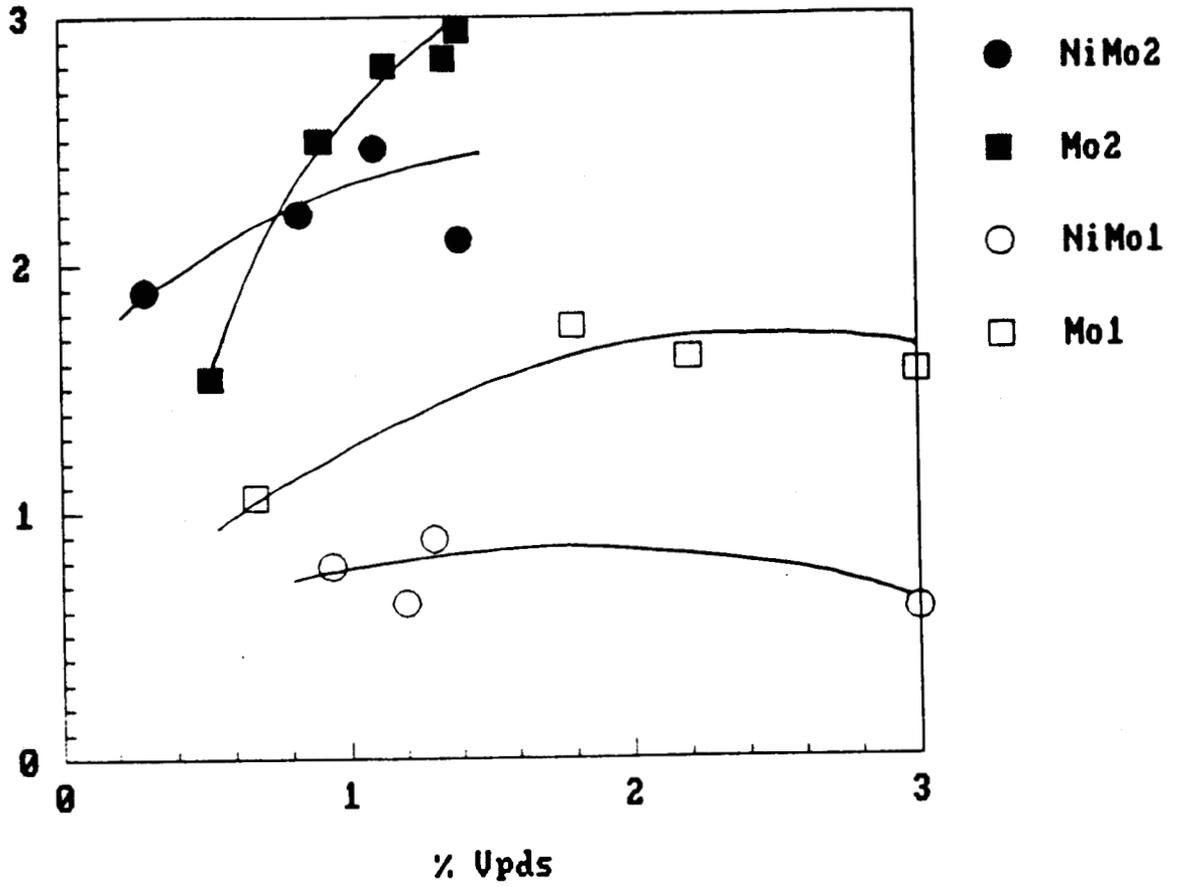


FIGURE 26

$D.O (631nm) = f(\% pds V)$

D.O(631nm)



En début de test, le taux de déporphyrinisation est plus important sur les Mo/Al₂O₃, il diminue au cours de la réaction, croise la courbe des NiMo/Al₂O₃ et devient même inférieur.

Les courbes des NiMo sont assez constantes: X(VOOEP) compris entre 90 et 95% pour le NiMo1, 75 et 80% pour le NiMo2.

Les courbes données par les densités optiques fournissent les mêmes conclusions.

Ces résultats confirment donc le fait que le nickel ne joue pas de rôle prépondérant dans la démétallisation.

VI) CONCLUSION

Nous avons donc essayé, à travers cette analyse des effluents, de déterminer les principaux intermédiaires de la réaction de démétallisation et de mesurer le dépôt de métal en fonction du temps, selon les catalyseurs et les conditions expérimentales.

La spectrométrie d'absorption U.V donne, quelque soit le catalyseur, un nouveau pic à 631nm; l'analyse élémentaire montre que ce nouveau pic est forcément une espèce porphyrinique métallée. Ces intermédiaires se répertorient aussi dans les blancs et ne sont donc pas uniquement d'origine catalytique.

Une étude bibliographique plus poussée de la réduction des porphyrines nous a amené à proposer un mécanisme réactionnel dans lequel l'intermédiaire principal est la chlorine métallée. Ce produit n'est pas le seul, il coexiste probablement avec de l'isobactéριοchlorine métallée en plus faible quantité. En outre, ces produits évoluent photochimiquement et sont facilement réoxydables en porphyrine de départ.

S'il est sûr que la VOOEP est en équilibre avec ces métallo-porphyrines hydrogénées, ces espèces ne sont pas encore précisément caractérisées, ce mécanisme est donc purement qualitatif. Certaines études, dans la littérature confirment toutefois les tendances que nous avons observées.

Outre la détermination des produits intermédiaires, la spectrométrie d'absorption U.V a permis de contrôler le taux de démétallisation en fonction du temps.

Plusieurs éléments se dégagent de cette étude:

-Dans les conditions expérimentales normales (30cc/h, 15l/h), la démétallisation est importante: jamais inférieure à 88%;

-Le taux de démétallisation est plus fort pour les Mo/Al₂O₃ que les NiMo/Al₂O₃.

-A temps de séjour plus bas, donc à taux de conversion plus faibles, le rôle non prépondérant du nickel dans la réaction de démétallisation s'est confirmé.

-Sur les alumines, le taux de démétallisation est moins fort (à partir de 66%), il diminue en début de réaction puis augmente au fur et à mesure de l'ajout de métal pouvant atteindre des valeurs supérieures à 95%. Le dépôt de vanadium agit de façon autocatalytique sur le support pour la réaction d'hydrodémétallisation effectuée selon nos conditions opératoires.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) STERN, coordination compounds of Porphyrins and Phtalocyanines, B.D. BEREZIN, (1981) 210.
- (2) N. SENGLLET, Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne, (1988).
- (3) C. W. HUNG, J. WEI, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 23(3) (1984) 505.
- (4) P.C.H. MITCHELL, C.E. SCOTT, 7th Internl. Congress on Catalysis, Tokyo, B(1980).
- (5) J.A. Webster, J. WEI, ACS Symposium, Div. Petr. Chem., Preprints, Miami Beach (1985) 37.
- (6) R.A. WARE, J. WEI, J. Catal., 93 (1985) 100-122-135.
- (7) J. WEITKAMP, W. GERHARDT, D. SCHOLL, 8th Internl. Congress on Catalysis, Berlin II (1984) 269.
- (8) R. BONNETT, P. BREWER, K. NORO, T. NORO, Tetrahedron, 34 (1977) 379.
- (9) L.A. RANKEL, Preprints, Div. Petr. Chem. Am. Chem. Soc., 26 (1981) 689.
- (10) J. WEI, C.W. HUNG, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 19 (1980) 250-263.
- (11) A. MORALES, J.J. GARCIA, R. PRADA, O. ABRAHAMS, L. KATAN, 8th Internl. Congress on Catalysis - Berlin II, (1984) 341.
- (12) H. SCHEER, the porphyrins, D. DOLPHIN, II(B) (1978) 1-85.
- (13) J.W. BUCHLER, the porphyrins, D. DOLPHIN, I (1978) 390-474.
- (14) P.C.H. MITCHELL, C.E. SCOTT, Polyhedron, 5 (1986) 237-341.
- (15) S. BENCOSME, M. LABADY, Appl. Catal., 22 (1986) 221-229.
- (16) H.W. WHITLOCK, R. HANAUER, M.Y. OESTER, B.K. BOWER, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 7485.
- (17) O. EISNER, J. Chem. Soc., (1957) 3461.
- (18) D. DOLPHIN, J. Heterocycl. Chem., 7 (1970) 275.
- (19) A.A. KRASNOVSKII, Prog. Photosynth. Res. Proc. Int. Congr. (1st), 2 (1968) 709.
- (20) R. AGRAWAL, J. WEI, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 23 (1984) 505-514.

CHAPITRE IV: ETUDE DE L'INFLUENCE DU DEPOT DE VANADIUM SUR L'ACTIVITE EN HYDROGENATION DU TOLUENE POUR CHAQUE CATALYSEUR

Pour mesurer l'influence du dépôt de métal, qui, nous l'avons vu dans le chapitre II, se présente sous forme de vanadium sulfure, des mesures d'activité en hydrogénation du toluène sont effectuées juste après les étapes de démétallisation.

Le vanadium sulfure est-il un promoteur ou un poison pour la phase active?

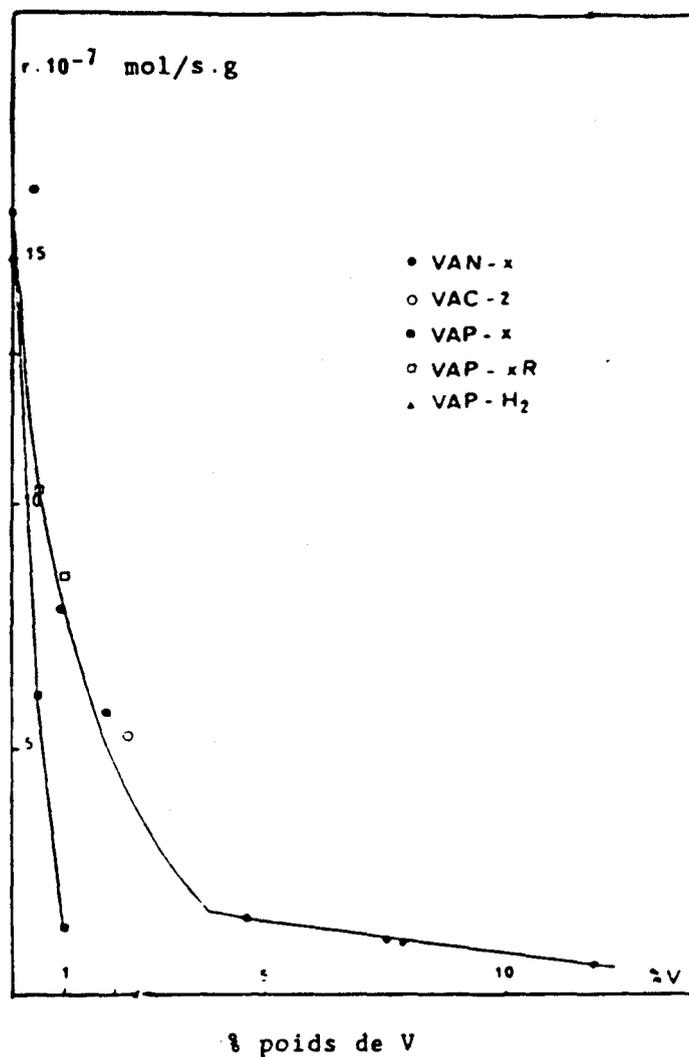
Certains auteurs tels LEDOUX (1) et WEITKAMP (2) ont montré, en effet, que le dépôt de métal empoisonnait le catalyseur; d'autres tels MITCHELL (3), C. GUILARD (4), ont trouvé au contraire un effet autocatalytique.

Le premier paragraphe de ce chapitre rappellera donc les éléments bibliographiques importants concernant le rôle catalytique du dépôt de métal dans diverses conditions, les paragraphes suivants présenteront l'influence du sulfure de vanadium pour chaque catalyseur étudié: le NiMo/Al₂O₃, le Mo/Al₂O₃ et le support seul. Enfin, d'après l'ensemble de ces résultats, un modèle sera proposé dans le paragraphe III, symbolisant l'évolution des espèces et de la phase active en fonction du dépôt de métal.

I) RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES:

LEDOUX (1), dans une étude effectuée avec de la vanadyl porphyrine (VOTPP), a suivi l'influence du dépôt mécanique de vanadium sur l'activité en HDS du thiophène d'un NiMo (HR346) à pression atmosphérique (figure IV-1). Il observe deux étapes de désactivation:

- une première très rapide: 1% de vanadium suffit pour détruire la phase active.
- une seconde plus monotone qu'il attribue au bouchage des pores.



VAN-X: imprégnation de NH_4VO_3
 VAC-2: Vanadyl acetyl acétonate
 VAP-X: (VO)MTHOPP*
 VAP-XR: régénère (500°C sous air pendant 2 heures)
 VAP-H₂: H₂MTHOPP

x: % poids de V

*: vanadyl meso-tétra-(p-n-hexyloxyphényl)porphyrine

FIGURE IV-1: ACTIVITE EN HDS EN FONCTION DU DEPOT DE VANADIUM (%PDS) SUR NiMo-HR346 (1)

Cet effet poison est plus important sur les catalyseurs sulfurés que sur les phases oxydes.

LEDOUX considère qu'il existe deux possibilités pour expliquer l'empoisonnement des catalyseurs:

1) Pendant la sulfuration, le vanadium entre en compétition avec le nickel sur le bord des cristallites de MoS_x de façon à former une espèce V-Mo qui empêche la décoration du nickel.

2) Le vanadium n'entre pas en compétition avec le nickel mais se lie sur les plans de base du MoS_x utilisant les plans S-Mo-S pour développer une structure dispersée VMo₄S₈ (de type V₅S₈).

WEITKAMP (2), dans ses travaux concernant la réaction d'HDM à partir de nickel porphyrines, avait aussi trouvé deux étapes de désactivation: une première assez rapide issue du dépôt d'une couche monomoléculaire d'espèces nickel sur les sites actifs de la phase CoMoS, une seconde phase plus lente également attribuée au bouchage des pores (chapitre III: figure III-20).

MITCHELL (3), a étudié l'HDS du thiophène sur un CoMo/Al₂O₃ à partir de porphyrine libre et de métalloporphyrines (vanadyl et nickel). La désactivation commence dès les très faibles concentrations en porphyrines, elle est plus importante pour les porphyrines libres que pour les métalloporphyrines: la molécule entière, et non seulement le métal, empoisonne le catalyseur (figure IV-2).

Toutefois, pour les VOETP, les premières additions suffisent à augmenter l'activité en HDS: l'activité ne commence à chuter qu'à partir de $1,4 \cdot 10^{-5}$ mol/g de porphyrine, ce qui correspond à environ 5% de surface recouverte. MITCHELL associe cet effet promoteur au dépôt de métal issu de la démétallisation des métalloporphyrines jusqu'à ce que l'effet poison des molécules déposées devienne dominant.

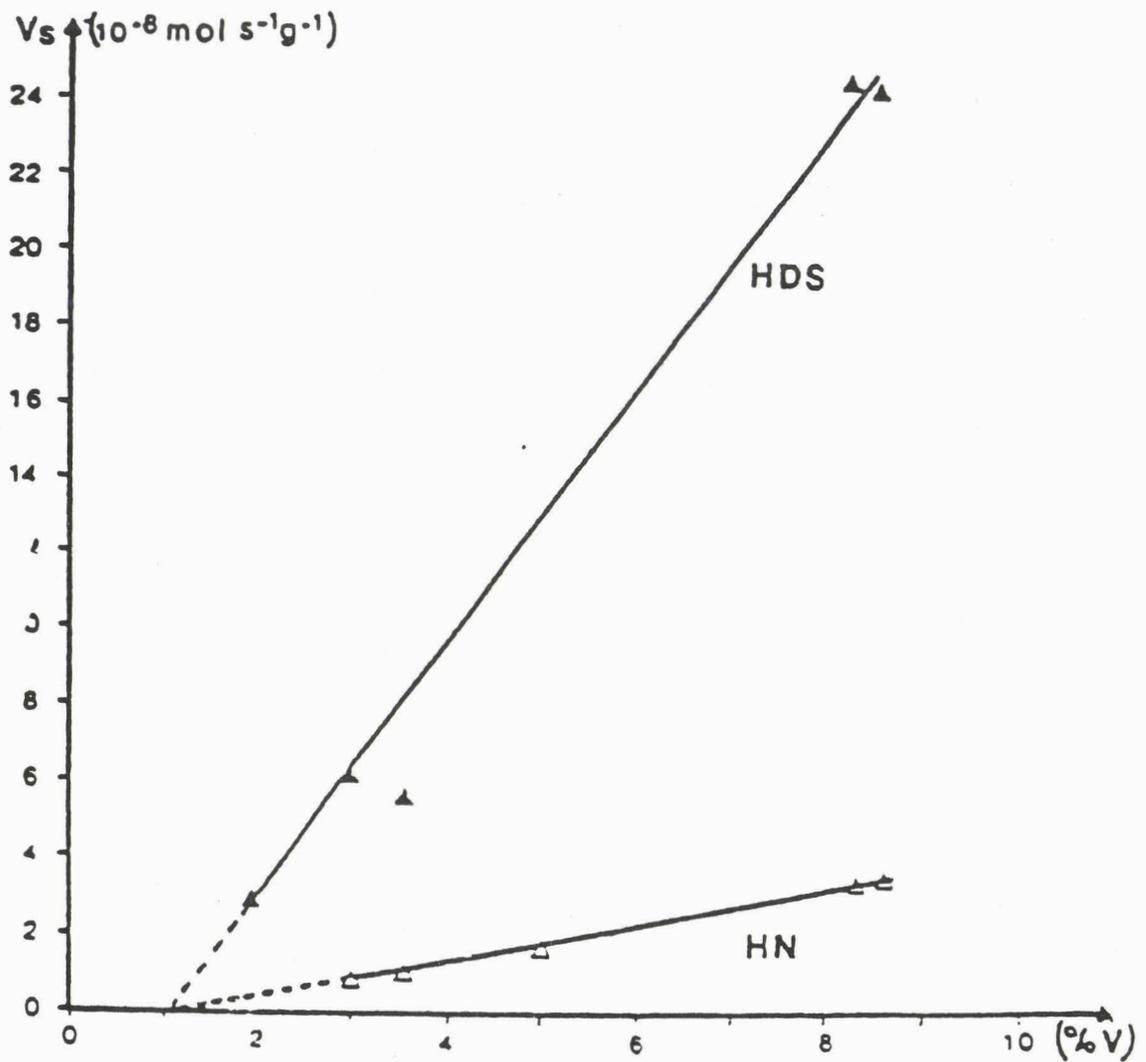


FIGURE IV-3 : Activités spécifiques (HDS et HN) en fonction de la teneur en vanadium sur $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4)

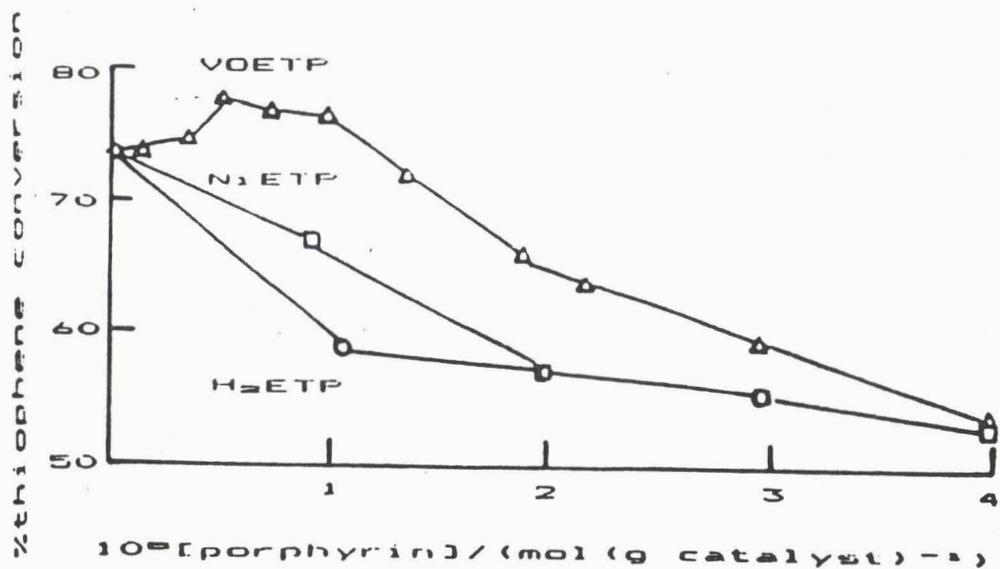


FIGURE IV-2: Empoisonnement d'un $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ par des porphyrines libres et métallées.

Conversion en Thiophène (300°C , 1atm) en fonction de la concentration en porphyrine sur le catalyseur (3)

TABLE 1 : Comparaison des propriétés catalytiques des sulfures de vanadium supportés et de celles des catalyseurs Mo, CoMo et NiMo déposés sur alumine. (4)

Catalyseurs	V (HDS T) ($10^{-8} \text{ mol.s}^{-1} \text{ g}^{-1}$)	V (EN BP) ($10^{-8} \text{ mol.s}^{-1} \text{ g}^{-1}$)
V/Al ₂ O ₃ 600°C (8,4 % V)	18,2	4,2
V/Al ₂ O ₃ 400°C (8,4 % V)	24	3,3
Mo/Al ₂ O ₃ (11 % Mo)	32	1,2
CoMo/Al ₂ O ₃ (9,5 % Mo, 2,7 % Co)	293	2,8
NiMo/Al ₂ O ₃ (9,5 % Mo, 2,7 % Ni)	345	17

D'autre part, C. GUILARD (3) a comparé les propriétés catalytiques de sulfures de vanadium supportés à celles de catalyseurs conventionnels d'hydrotraitement NiMo et CoMo sur alumine, ainsi qu'au sulfure de molybdène déposé sur ce même support. Leurs activités dans la réaction d'hydrogénation du biphenyle et d'HDS du thiophène sont consignés table 1: le sulfure de vanadium présente des propriétés hydrogénantes supérieures à celles du CoMo/Al₂O₃, cependant l'activité de l'échantillon NiMo/Al₂O₃ n'est pas encore atteinte. Dans la réaction d'HDS du thiophène, l'activité du V/Al₂O₃ est moins intéressante, bien que son activité soit du même ordre de grandeur que celle du Mo/Al₂O₃.

Cette activité est proportionnelle à la teneur en vanadium du catalyseur, quelque soit la méthode de préparation (figure IV-3) mais dépend du mode d'activation (plus le catalyseur est sulfuré et sa stoechiométrie proche de V₂S₃, plus son activité est grande)

Les activités des sulfures de vanadium sont donc sujettes à débat, certains auteurs trouvent des effets promoteurs, d'autres des effets d'empoisonnement.

II) ETUDE DE L'INFLUENCE DU DEPOT DE VANADIUM SUR L'ACTIVITE EN HYDROGENATION DU TOLUENE POUR CHAQUE CATALYSEUR

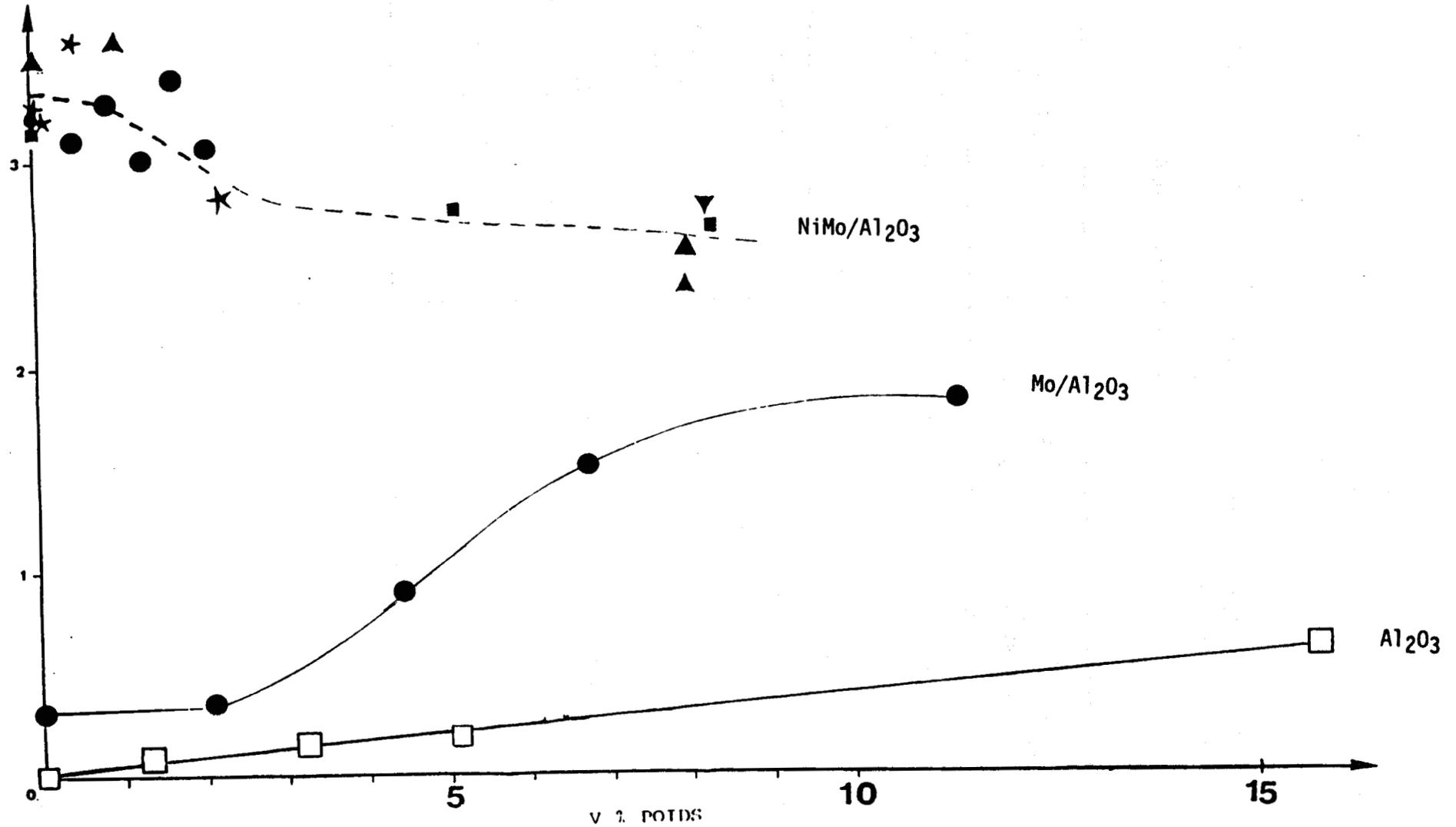
La figure IV-4 représente l'activité en hydrogénation du toluène en fonction du dépôt de vanadium obtenu à partir de plusieurs étapes de démétaillisation.

II-1) NiMo/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃, Al₂O₃

La courbe obtenue avec le système NiMo a été réalisée à partir de plusieurs catalyseurs avec différentes concentrations en VOOEP dans la décaline, ce qui explique la relative dispersion des points.

FIGURE IV-4: EVOLUTION DE L'ACTIVITE EN HYDROGENATION DU TOLUENE EN FONCTION DU DEPOT DE VANADIUM

$a \cdot 10^{-3} \text{ (mol.h}^{-1}\text{.g}^{-1}\text{)}$



L'activité en hydrogénation du toluène est constante jusque 2% en poids de vanadium puis diminue lentement; à partir de 5%, l'activité ne varie que très faiblement (figure IV-4).

Sur le $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, l'activité initiale est très faible ($0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$) et correspond à l'activité du MoS_2 non promu par le nickel (5). Elle augmente à partir de 2% en poids de vanadium mais demeure encore inférieure à l'activité obtenue par le système V-Ni-Mo: à 11 % en poids de vanadium, l'activité en hydrogénation est de $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ sur le $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, elle est de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ sur le $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Cependant l'évolution générale des courbes des Mo et des NiMo semblent tendre vers une activité similaire pour des charges importantes en vanadium.

Enfin, sur les alumines, de part l'absence de phase active MoS_2 , l'activité initiale est nulle. Elle augmente linéairement, mais très faiblement, en fonction du dépôt de vanadium: à 15% en poids de vanadium, l'activité mesurée est seulement de $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$.

II-2) $\text{V}(\text{Acac})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Les résultats obtenus sur les alumines semblent donc montrer qu'il existe un effet autocatalytique des sulfures de vanadium dans nos conditions d'hydrodémétallisation. Nous avons donc essayé de préparer, par imprégnation à sec d'un sel de vanadium: le vanadylacétylacétonate ($\text{V}(\text{acac})_2$) sur le support, un catalyseur contenant du vanadium et de tester son activité selon nos conditions opératoires.

II-2a) LA PREPARATION

La solution de $\text{V}(\text{acac})_2$ est dissoute à 140°C dans de la décaline, puis mélangée lentement pendant une heure avec les billes d'alumines. La solution (verte) est ensuite évaporée pendant trois heures dans un évaporateur rotatif: il reste un gros dépôt sur les parois et dans le fond du ballon. La technique

d'imprégnation à sec ne permet pas de contrôler les teneurs des espèces adsorbées, ce qui avait déjà été montré dans la thèse de B.MOCAER (6).

On obtient, par analyse: 5,5 % de V (en poids)
3,5 % de C

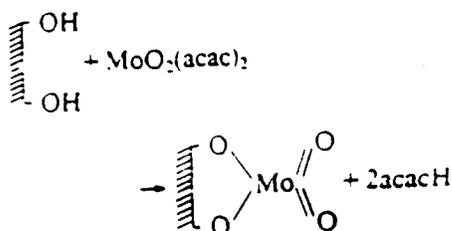
II-2b) LE TEST CATALYTIQUE

Le catalyseur subit le test classique de mesure d'activité:

- sulfuration/réduction
- hydrogénation du toluène

L'activité mesurée est de: $0,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol.h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, plus faible encore que la valeur obtenue sur le support seul à partir de la réaction d'hydrodémétallisation de la VOOEP ($0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$).

L'analyse XPS montre que le catalyseur est très mal sulfuré. L'énergie de liaison $V_{2p_{3/2}}$ obtenue, $516,1 \pm 0,4 \text{ eV}$ est caractéristique d'un vanadium dans un environnement oxyde. Dans une étude concernant l'imprégnation de $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ et $\text{VO}(\text{acac})_2$ sur alumine, J.A ROBERT VAN VEEN (7) a montré que les espèces molybdène (ou vanadyl) se liaient rapidement avec les groupements OH^- de la surface selon l'équation:



Ce résultat peut justifier la mauvaise sulfuration du catalyseur observée par XPS. Le vanadium reste dans un environnement oxyde, il n'y a pas création de cristallites de sulfure de vanadium et donc d'effet autocatalytique.

III) DISCUSSION

La stoechiométrie S/V a donc été évaluée à 1,1 pour chaque catalyseur (cf chapitre II), la valeur réelle pour les alumines étant plus faible à cause d'environ 20% de VOOEP adsorbée. Ces cristallites de $VS_{1,1}$ ne paraissent pas très actifs en hydrogénation du toluène sur le support car l'activité finale obtenue est assez faible. En fait, l'adsorption des molécules de VOOEP non transformées semble empoisonner l'effet autocatalytique des cristallites de sulfure vanadium. Cet effet poison ne se retrouve pas sur les catalyseurs à base de molybdène car aucune quantité de vanadium porphyrinique n'a été détectée par R.P.E ou par X.P.S.

L'évaluation de l'activité en hydrogénation du toluène en fonction du vanadium sur le Mo et le NiMo/Al₂O₃ ne peut être uniquement expliquée par la formation de ces cristallites de sulfure de vanadium sur le support.

On observe que l'activité reste peu modifiée sur les deux catalyseurs jusque 2% de métal, après quoi elle augmente notablement sur le Mo/Al₂O₃ ou diminue lentement sur le NiMo/Al₂O₃. Cette activité paraît tendre vers la même limite pour de fortes charges en vanadium.

D'après les résultats X.P.S, le nickel migre de sa position de décoration en fonction du pourcentage de métal déposé, une partie du vanadium semble interagir avec la phase active MoS₂, son effet promoteur étant plus faible que celui du nickel (5).

A.WAMBEKE, dans sa préparation de catalyseurs V-Mo-Al₂O₃ par des méthodes classiques telles que l'imprégnation à sec de sels de vanadium sur la phase oxyde ou le catalyseur Mo/Al₂O₃ présulfuré, n'a observé aucun effet promoteur. La formation de la phase V-Mo-S s'avère donc difficile à obtenir. Toutefois le dépôt dynamique d'une VOOEP obtenue par nos conditions d'hydrodémétallisation semble favoriser la création d'espèces vanadium capables d'interagir avec la phase active MoS₂.

La figure IV-5 symbolise l'évolution de la surface catalytique en fonction du dépôt de vanadium. L'état I correspond au catalyseur

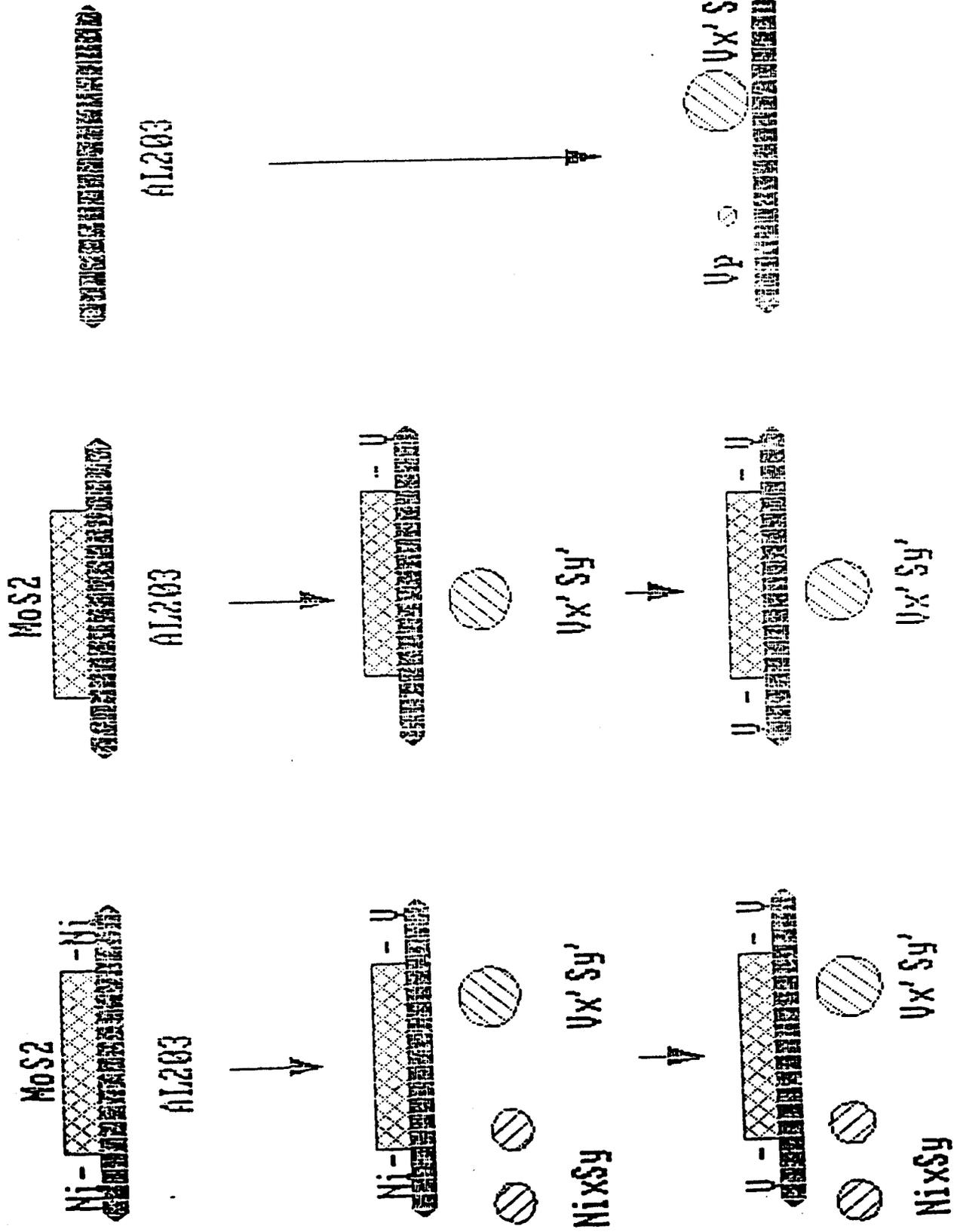


FIGURE IV-5: EVOLUTION DE LA SURFACE CATALYTIQUE EN FONCTION DU DEPOT DE VANADIUM

DEPOT DE V (% pds)

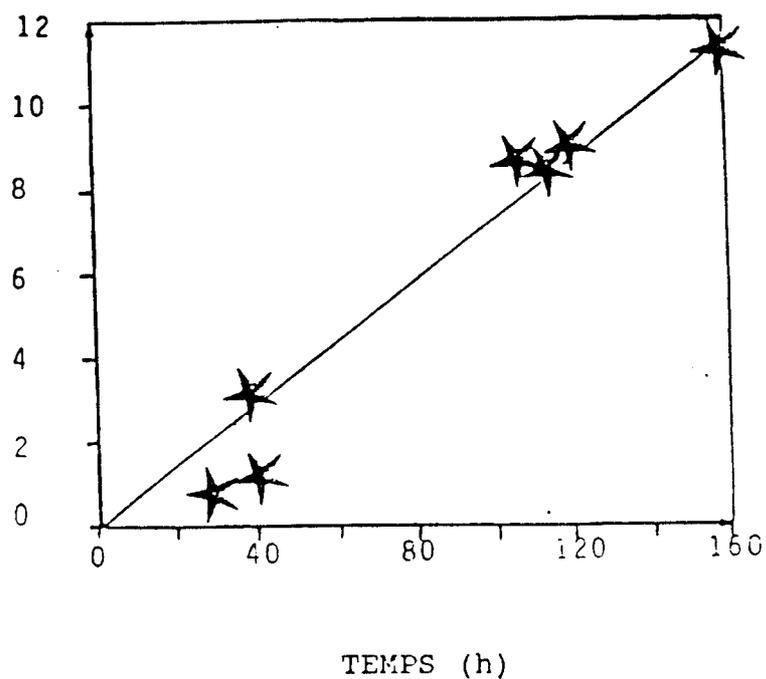


FIGURE IV-6: EVOLUTION DU DEPOT DE VANADIUM (% pds) EN FONCTION DU TEMPS SUR LES Mo et les NiMo/Al₂O₃.

vierge sulfuré sans aucun dépôt de vanadium. Au fur et à mesure de l'ajout de métal, il y a création de cristallites de sulfure de vanadium. Ces cristallites déposés sur le support sont peu actives dans nos conditions opératoires. D'autre part, du vanadium se place en décoration sur les pavés de MoS_2 et substitue les atomes de nickel sur les $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pour former la phase supportée V-Mo-S (état II).

Sur les alumines, on n'obtient que du sulfure de vanadium et de la VOOEP non transformée.

Enfin, dans le dernier état, état III, non caractérisé expérimentalement, le vanadium occupe toutes les positions de décoration sur les pavés de MoS_2 ; les catalyseurs initiaux $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont complètement transformés en $\text{V-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de même activité.

Cette évolution est progressive en fonction du dépôt de métal (figure IV-6). On note que la phase V-Mo-S est toutefois moins active que la phase NiMoS dans la réaction d'hydrogénation du toluène.

D'autre part, si l'on considère que les pavés de MoS_2 sont constitués de 61 atomes de molybdène (8), 18 atomes de nickel peuvent se trouver en décoration. La quantité de vanadium nécessaire pour substituer tous les atomes de nickel en position de décoration est de 1,4% en poids, ce qui très est faible et facilement obtenu sur nos catalyseurs.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) M.J. LEDOUX, O. MICHAUX, S. HANTZER, P. PANISSOD, P. PETIT, J.J. ANDRE, H.J. CALLOT, J. Catal., 106 (1987) 525.
- (2) J. WEITKAMP, W. GERHARDT, D. SCHOLL, 8th Internat. Congress Catalysis, Berlin II, (1984) 269.
- (3) P.C.H. MITCHELL, C.E. SCOTT, polyhedron, 5 (1986) 937-241.
- (4) C. GUILARD, thèse de doctorat, Lyon (89).
- (5) A. WAMBEKE, thèse de doctorat, Lille (87).
- (6) B. MOCAER, thèse de doctorat, Lille (1985).
- (7) J.A. Robert VANVEEN, journal of colloid and interface science, 121(1) (1988).
- (8) KASZTELAN I, H. TOULHOAT, J. GRIMBLOT, JP. BONNELLE, Appl. Catal., 13 (1984) 127 et Bull. Soc. Chim. Belg., 93 (1984) 807.

CHAPITRE V: ETUDE DE LA REACTION D'HYDRODEMÉTALLISATION D'UNE CHARGE REELLE: LE DAO BOSCAN.

L'évolution des schémas de raffinage vers une conversion plus poussée des résidus conduit, entre autres, à utiliser le procédé d'hydrotraitement sur des charges plus lourdes. Il peut s'agir par exemple de distillats sous vide (DSV), résidus sous vide désasphaltés (DAO ou deasphalted oil), voire de résidus atmosphériques (RA) ou sous vide (RSV).

Notre travail s'étant essentiellement consacré à la réaction d'hydrodémétallisation d'une charge modèle: la VOOEP, nous avons voulu vérifier les résultats obtenus sur charge réelle. En effet, plusieurs questions peuvent se poser: la VOOEP est-elle suffisamment représentative pour l'étude de l'hydrodémétallisation de charges pétrolières? Le rôle du vanadium est-il prépondérant dans cette réaction d'HDM, quelle est l'influence de l'environnement chimique sur les performances en démétallisation? L'étude de l'hydrodémétallisation d'un DAO BOSCAN, dans les conditions opératoires habituelles (100 bars, 350°C) sur un NiMo/Al₂O₃, nous a permis de répondre à ces questions.

Après quelques rappels sur les résidus désasphaltés, nous étudierons l'influence de l'hydrotraitement de ce DAO sur les performances en hydrogénation du toluène d'un NiMo classique. L'apparition d'un phénomène nouveau, à savoir l'empoisonnement brutal et réversible du catalyseur nous a conduit à étudier, dans la dernière partie, l'hydrodémétallisation de la VOOEP dans un environnement aromatique typique des résidus désasphaltés.

I) RAPPELS CONCERNANT LES DAO

Le schéma simplifié figure V-I situe l'origine des principales charges lourdes susceptibles d'être traitées dans les unités de conversion.

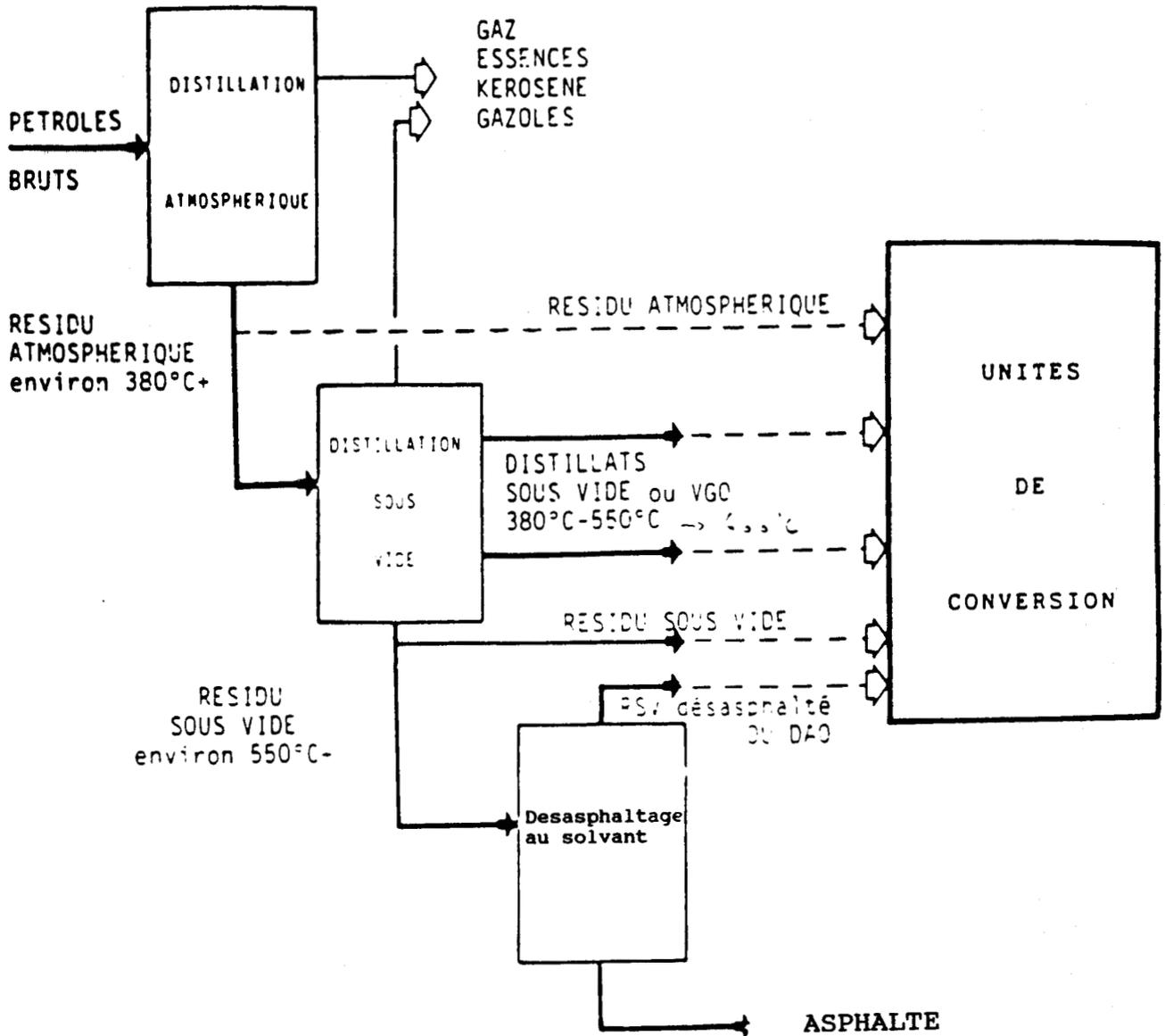


FIGURE V-1: SCHEMA DU TRAITEMENT DES CHARGES LOURDES DANS LES UNITES DE CONVERSION (1)

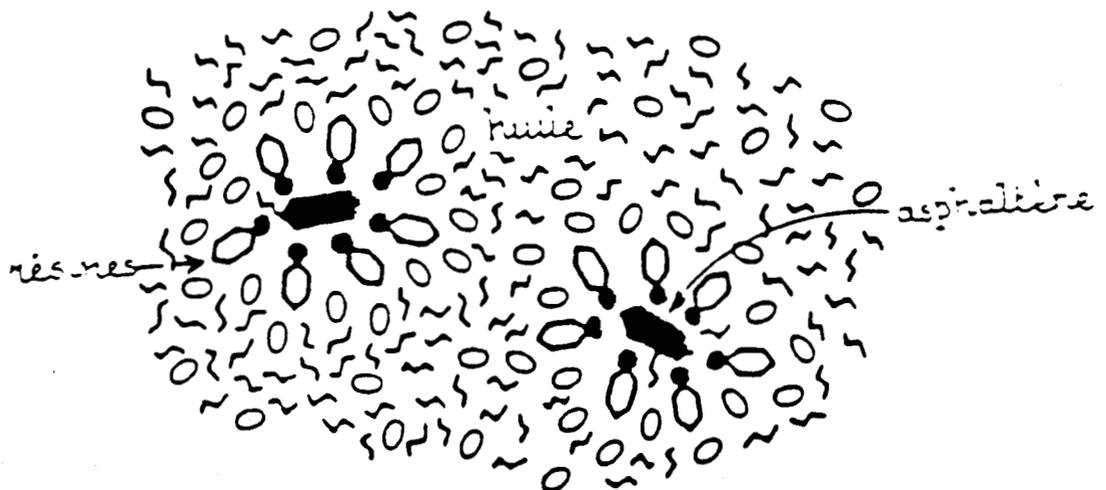


FIGURE V-2: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA STRUCTURE DES RESIDUS (1)

Pour notre étude, nous avons choisi un DAO BOSCAN obtenu par désasphaltage au solvant des résidus sous vide.

Cette opération de séparation est rendue possible par la structure particulière des RSV (1). Il s'agit d'un système colloïdal: la phase continue est constituée d'un milieu huileux (hydrocarbures et composés aromatiques lourds appelés résines) dans lequel sont dispersés des micelles (ou agrégats de molécules lourdes accolées) : les asphaltènes. Ces asphaltènes contiennent du carbone, de l'hydrogène et beaucoup d'autres hétéroatomes tels que le soufre, l'azote, l'oxygène et les atomes métalliques. Les résines se positionnent à l'interface entre les micelles d'asphaltènes et les hydrocarbures, et stabilisent ainsi la structure colloïdale (figure V-2).

L'introduction dans cette solution de paraffines légères (C3, C4, C5) provoque la précipitation des asphaltènes et même éventuellement des résines (2).

Le produit précipité s'appelle l'ASPHALTE (riche en asphaltènes), la fraction non précipitée est généralement dénommée "huile désasphaltée".

Le DAO présente donc des caractéristiques très améliorées par rapport au RSV: teneur faible en asphaltènes et teneur en métaux limitée.

Cependant, ces DAO sont parfois hydrotraités avant utilisation dans une unité de conversion.

La table I donne les principales caractéristiques d'un DAO BOSCAN désasphalté au propane

II) ETUDE DES PERFORMANCES EN HYDROGENATION DU TOLUENE SUR UN NiMo/Al₂O₃ A PARTIR DE L'HYDRODEMÉTALLISATION DE DAO BOSCAN:

II-1) LES TESTS CATALYTIQUES

Nous avons vu dans le chapitre IV que l'activité en

TABLE I: CARACTERISTIQUES D'UN DAO BOSCAN

ELEMENTS:

Vanadium:	380ppm
Soufre (% en poids)	6.5
Azote total	3900ppm

QUALITES:

M_V (15°C)	
kg/l	0,995
Viscosité (100°C)	
Cst	163
% en poids C	82,9
H	10,8
C/H	1,56
Indice de Réfraction (60°C)	1,539
% C.C pds	9,2

hydrogénation du toluène restait quasi constante jusqu'environ 2% en poids de dépôt de vanadium sur les catalyseurs à base de molybdène. Cette même activité diminue lentement pour les NiMo jusqu'à une limite unique pour de fortes charges en vanadium.

Compte-tenu de ces résultats, un premier test avec 50 heures de débit de la solution de DAO a été effectué afin d'obtenir un dépôt de métal suffisamment conséquent pour le test en hydrogénation du toluène qui doit suivre.

Le test n°1 (2,5% en pds de V) fournit une activité finale en hydrogénation du toluène de $0,1 \cdot 10^{-3}$ mol.h-1.g-1 (table 2). Il faut rappeler que, pour le même dépôt de métal effectué à partir de l'hydrodémétallisation des VOOEP, on trouvait une activité d'environ $2,8 \cdot 10^{-3}$ mol.h-1.g-1, soit 30 fois plus élevée.

Dans le test n°2, la durée d'envoi de la charge a été réduite à environ 7 heures. Après ce délai, on retrouve la même très faible activité en hydrogénation du toluène de $0,1 \cdot 10^{-3}$ mol.h-1.g-1 alors que pour un dépôt de 0,7% en poids de vanadium par HDM de la VOOEP, on obtenait une activité inchangée par rapport à l'activité initiale, soit $3,2 \cdot 10^{-3}$ mol.h-1.g-1. Une augmentation de la température de réaction jusque 380°C (test n°3) entraîne la même chute d'activité après seulement 7 heures de passage du DAO BOSCAN.

L'empoisonnement du catalyseur, malgré des dépôts très faibles en vanadium (0,7% pds) est donc très important à partir de ces huiles désasphaltées.

La figure V-3 représente, pour le test n°2, la chute d'activité en hydrogénation du toluène après seulement 0,7% de dépôt de V.

On remarque, qu'après plusieurs jours de passage de la solution de toluène dans la décaline (plus un "lavage" de 24 heures à la décaline pure), on retrouve une activité de $2 \cdot 10^{-3}$ mol.h-1.g-1 soit plus de la moitié de l'activité initiale du catalyseur réduit et sulfuré.

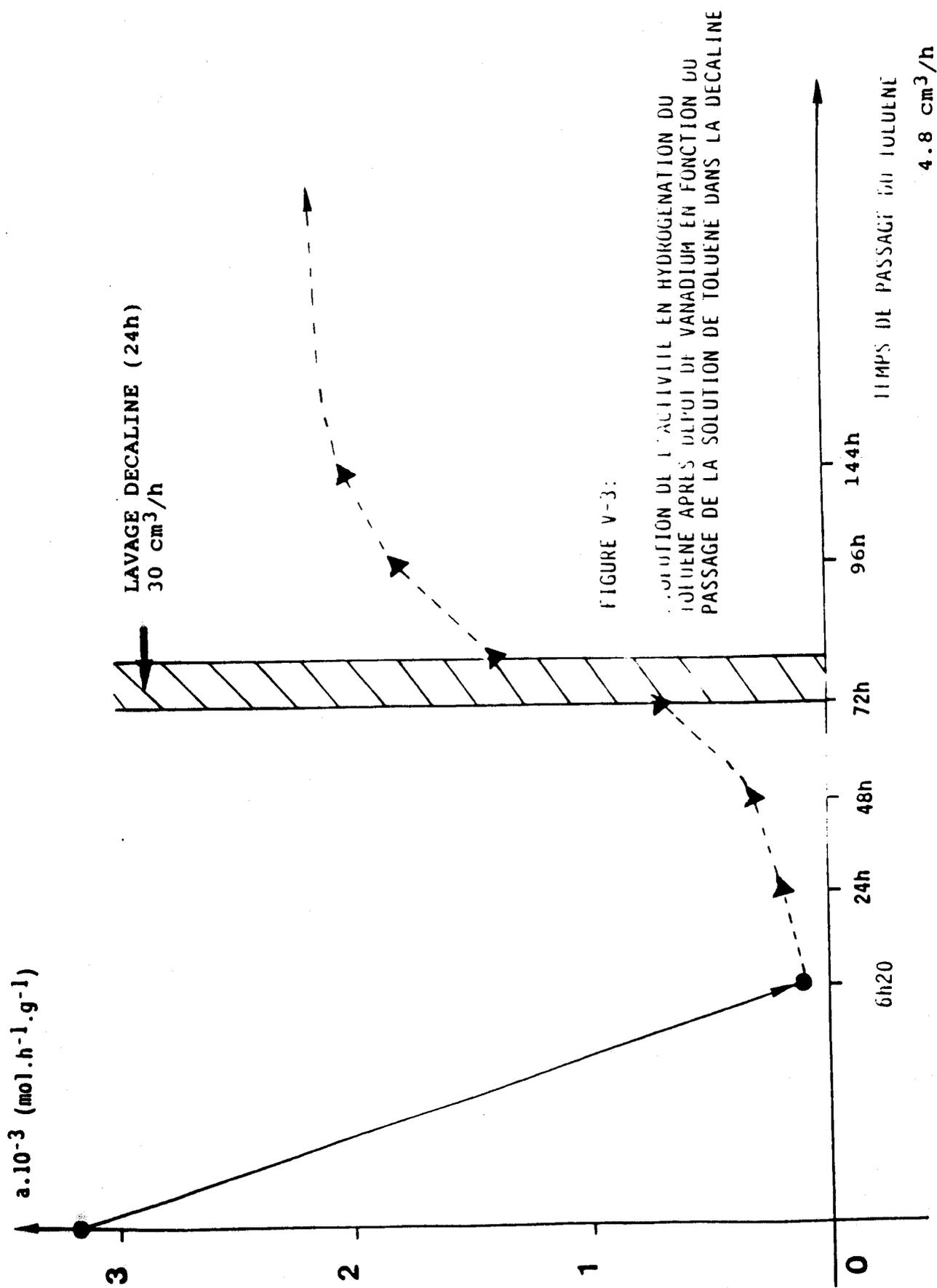


FIGURE V-3:

EVOLUTION DE L'ACTIVITE EN HYDROGENATION DU TOLUENE APRES DEPOT DE VANADIUM EN FONCTION DU PASSAGE DE LA SOLUTION DE TOLUENE DANS LA DECALINE

**TABLE 2: INFLUENCE DU DEPOT DE VANADIUM SUR L'ACTIVITE EN
HYD DU TOLUENE**

TEST N°	t(h) de passage du DAO sur le catalyseur	% pds V	a _{finale} 10 ⁻³ mol.h ⁻¹ .g ⁻¹
1	50h (350°C)	2,6	0,1
2	6h20 (350°C)	0,7	0,1
3	6h20 (380°C)	0,7	0,1
4	120h (350°C)	4,5	0,1

**TABLE 3: ANALYSE DES CHARGES ET DES EFFLUENTS
TAUX DE DEPOT DES METAUX**

	N ppm	V ppm	TAUX DE DEPOT DU V
CHARGE	770	75	
TEST n° 1			
t=26h	700	38	49%
t=50h	770	48	36%

L'empoisonnement du catalyseur par le DAO BOSCAN présente donc un caractère réversible.

Afin de mieux comprendre ce phénomène, différent des résultats obtenus à partir de l'hydrodémétallisation des VOOEP, nous avons analysé les effluents et étudié l'état chimique du vanadium déposé sur le catalyseur.

II-2) ANALYSE DES EFFLUENTS ET DES CATALYSEURS

Compte-tenu de sa viscosité importante (163 cSt à 100°C), le DAO a été dilué dans la décaline. Les résultats d'analyse de la charge et des effluents sont répertoriés table 3.

Un prélèvement effectué au bout de 26 heures sur le test n°1 donne un taux de démétallisation de 49% pour le vanadium. Une quantité non négligeable de métaux se dépose donc durant le passage du DAO sur le catalyseur, ce que confirment les travaux de MORALES (3) concernant l'adsorption de porphyrines BOSCAN sur des CoMo/Al₂O₃ où les taux d'HDS et d'HDV atteignent respectivement 60% et 55%.

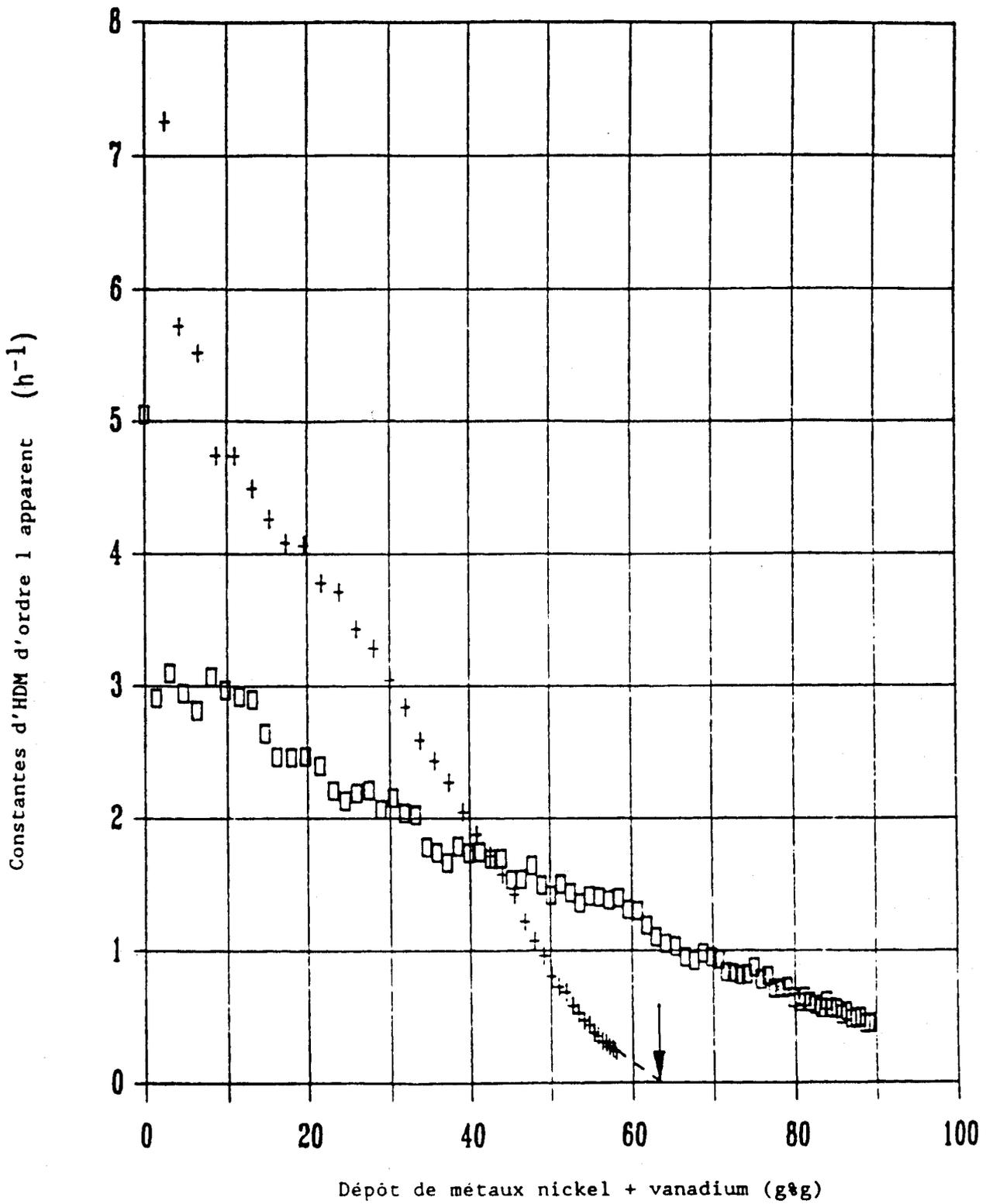
Au bout de 50 heures, les dépôts de vanadium et de nickel ont diminué respectivement jusque 36% et 30%: la désactivation du catalyseur est donc rapide et importante.

TOULHOAT (4), dans une étude effectuée également à partir de DAO et sur des NiMo classiques a observé une désactivation notoire des catalyseurs, dépendante par ailleurs de la température de réaction (figure V-4).

Afin de connaître l'environnement du vanadium déposé, et de ce fait, confirmer ou infirmer la démétallisation, les catalyseurs ont été analysés par XPS.

La figure V-5a présente les spectres, après test, du catalyseur n°1 à 2,5% poids de V pour le niveau V2p_{3/2}.

On distingue deux pics: le premier vers 516,6 +/- 0,4 eV caractéristique d'un vanadium dans un environnement porphyrinique, le second vers 513,8 +/- 0,4 eV représentatif d'un sulfure de vanadium.

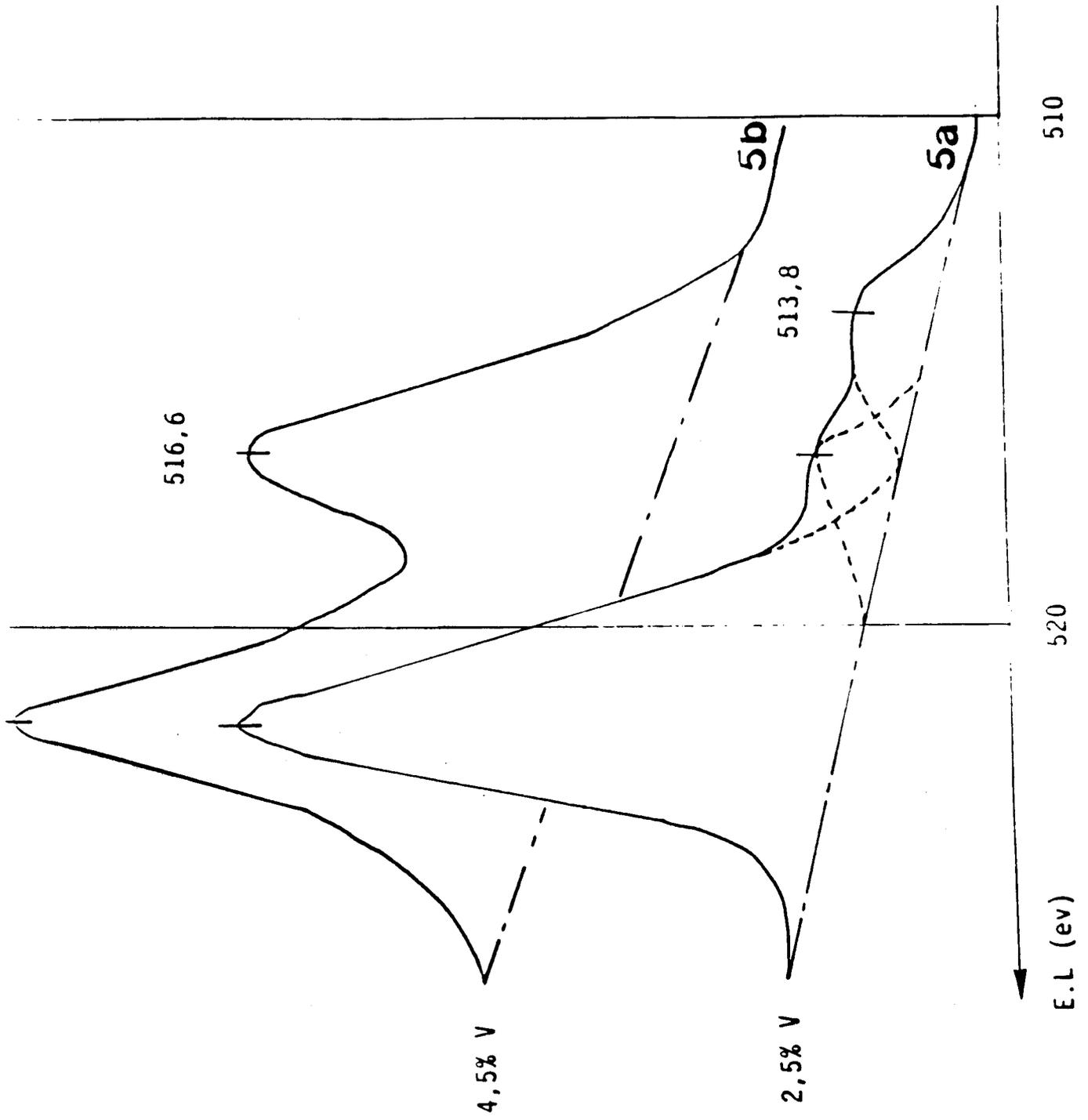


□ Cat.A;380°C;10MPa

+ Cat.A;400°C;10MPa

FIGURE V-4: ETUDE DE L'HDM DE DAO BOSCAN SUR UN NiMo/Al₂O₃

(4)



De part la teneur assez faible en métal (2,5% poids de V), la déconvolution des pics n'est pas très précise. Un catalyseur plus fortement chargé a donc été préparé spécifiquement pour l'analyse XPS et contient 4,5% pds de V (test n°4). On détecte un unique pic vers 516,6 +/- 0,4 eV, caractéristique d'un vanadium porphyrinique (figure V-5b).

On peut déduire de cette étude qu'il y a peut-être une réelle démétallisation dans les tous premiers moments de passage du DAO (d'où la présence de sulfure de vanadium sur le catalyseur n°1) mais qu'en fait, l'empoisonnement du catalyseur est très rapide (activité en hydrogénation du toluène de $0,1 \cdot 10^{-3}$ mol.h-1.g-1 pour 0,7% en poids de V): le vanadium porphyrinique détecté dans chaque cas montre bien l'absence de réaction de démétallisation.

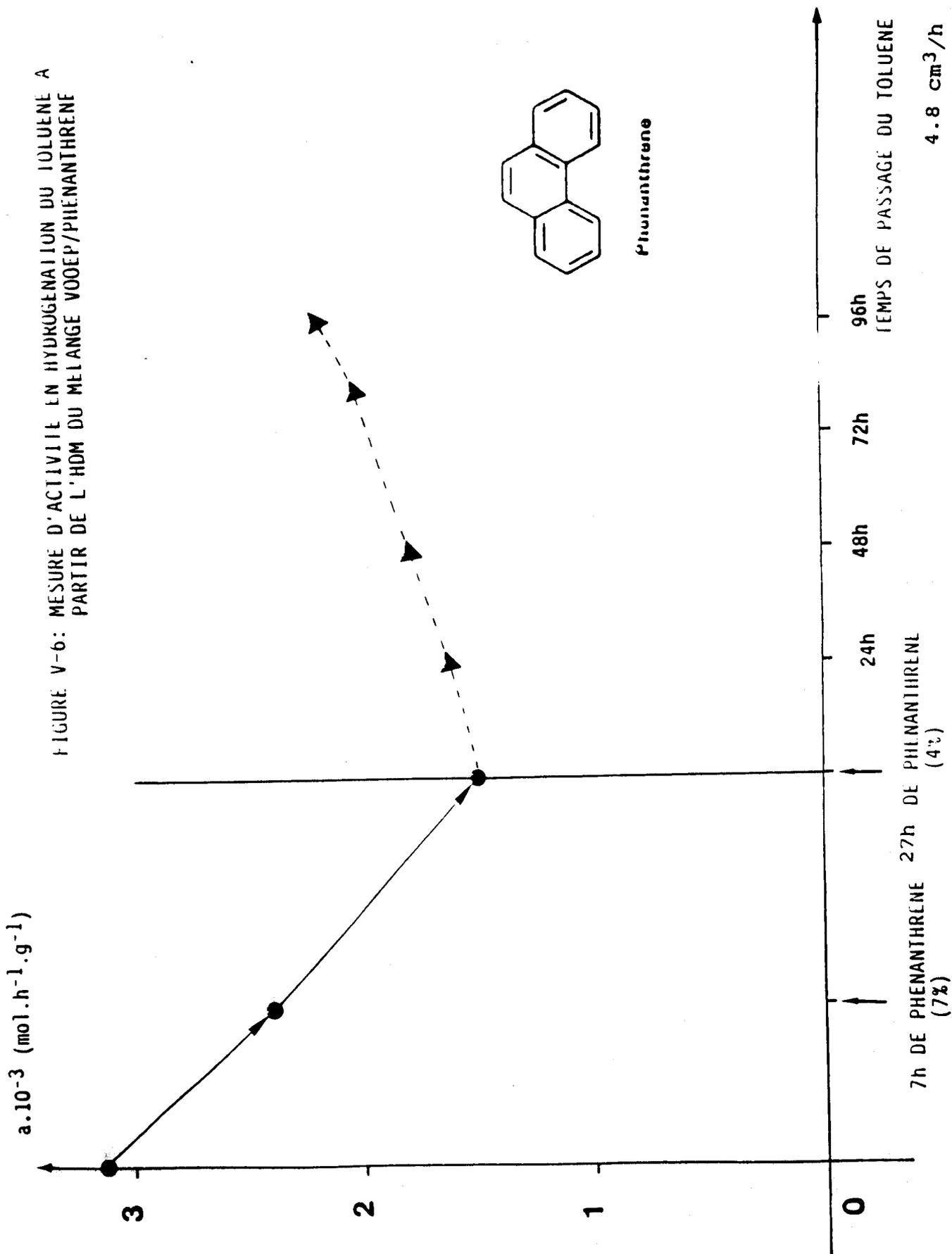
Les taux de dépôt de vanadium et de nickel calculés grâce à l'analyse des effluents (jusqu'à environ 50%) correspondraient à un dépôt physique des molécules métallées: ce qui explique, d'une part le caractère rapide de l'empoisonnement et d'autre part sa réversibilité. En effet, le "lavage" du catalyseur par passage de la solution toluène-décane provoque la désorption des molécules déposées et la libération des sites actifs en hydrogénation d'où une réaugmentation d'activité de cette réaction.

L'empoisonnement brutal et réversible du catalyseur semble donc provoqué par le dépôt physique des molécules métallées sur les sites actifs du solide. Ces molécules se désorbent assez facilement par passage d'un solvant.

Comment expliquer ce dépôt physique et la non démétallisation des molécules de type porphyrinique présentes dans les DAO, alors que les performances en HDM de ces mêmes catalyseurs étaient excellentes pour des charges contenant la VOOEP seule? Les conditions de test étant les mêmes, seule la nature de la charge a varié, notamment l'environnement chimique du vanadium.

En effet, outre la présence d'autres impuretés tels que le nickel, le soufre ou l'azote, les résidus désasphaltés contiennent une quantité non négligeable d'aromatiques lourds.

FIGURE V-6: MESURE D'ACTIVITE EN HYDROGENATION DU TOLUENE A PARTIR DE L'HDM DU MELANGE VOOEP/PHENANTHRENE



L'étape suivante a consisté à étudier l'évolution d'une charge contenant la VOOEP dans un mélange d'aromatiques représentatif de celui des DAO afin de comprendre le rôle de ces molécules lourdes.

III) ETUDE DE L'HDM DE LA VOOEP DANS UN ENVIRONNEMENT AROMATIQUE

III-1) PREPARATION DE LA CHARGE

Une nouvelle charge est utilisée, formée d'un mélange de VOOEP et de phénanthrène, aromatique condensé représentatif du contenu des DAO.

Deux solutions ont été préparées dans la décaline à respectivement 7 et 4% (en poids) de phénanthrène et $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol/l de vanadium.

III-2) LES TESTS CATALYTIQUES

La figure V-6 représente l'activité en hydrogénation du toluène en fonction du temps de passage du mélange VOOEP/phénanthrène.

Un premier passage sur le catalyseur pendant 7 heures de la solution à 7% de phénanthrène provoque une chute d'activité de $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol.h-1.g-1 à $2,3 \cdot 10^{-3}$ mol.h-1.g-1.

Un second passage pendant 20 heures de la solution à environ 4% de phénanthrène entraîne une diminution de $2,3 \cdot 10^{-3}$ mol.h-1.g-1 à $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol.h-1.g-1.

En prolongeant pendant quatre jours l'envoi de toluène, on observe, comme dans le cas d'empoisonnement par la charge DAO BOSCAN, une remontée d'activité jusque $2,2 \cdot 10^{-3}$ mol.h-1.g-1, on peut penser que cette activité peut encore être rehaussée par des lavages plus prolongés.

L'empoisonnement observé par le mélange VOOEP + phénanthrène montre donc bien l'effet inhibiteur important du phénanthrène sur les réactions d'hydrotraitement même si la chute d'activité en hydrogénation du toluène n'est pas aussi forte que pour les

résidus désasphaltés, ces charges réelles contenant évidemment beaucoup d'autres impuretés telles que l'azote, le soufre ou le nickel et susceptibles d'accentuer l'empoisonnement.

D'autre part, l'analyse des effluents par spectrométrie d'absorption U.V visible fournit des taux de déporphyrinisation d'à peine 40% contre 92% pour les charges constituées de VOOEP seules dans la décaline.

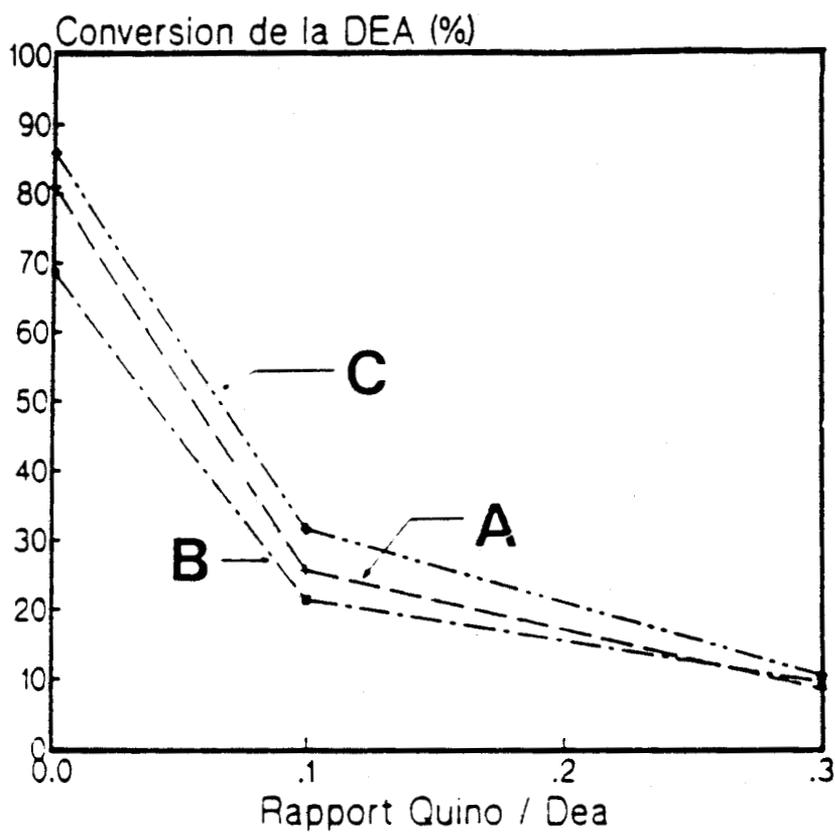
Ces résultats montrent bien l'effet inhibiteur à double détente qu'ont les aromatiques condensés sur les catalyseurs d'HDT. Ces aromatiques "recouvrent" en effet le catalyseur (la taille du phénanthrène est d'environ $55 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) et bloquent les sites d'HDM, empêchant ainsi les molécules de type porphyrinique de se démétaller. Ainsi, ces molécules de type porphyrinique restent elles-mêmes déposées (simple adsorption) sur la surface du catalyseur (de manière réversible d'ailleurs) et bloquent à leur tour - sans doute conjointement aux aromatiques - les sites d'hydrogénation du toluène, faisant alors chuter notablement l'activité du catalyseur.

L'empoisonnement brutal du catalyseur observé lors des tests d'hydrogénation du toluène s'explique donc par la compétition d'adsorption importante existant entre les diverses molécules contenues dans le résidu désasphalté et les organo-métalliques. Les molécules aromatiques exercent un effet inhibiteur sur toutes les conversions, provoquant l'empoisonnement des sites actifs du catalyseurs, aussi bien en hydrogénation qu'en hydrodémétallisation.

Ces problèmes de compétition sont fréquents et compliqués et semblent pouvoir être généralisés à différentes réactions intervenant dans les hydrotraitements. Une étude (5) récente concernant l'hydrodéazotation de la 2,6 diéthyl aniline (DEA) sur des NiMo/Al₂O₃ commerciaux montre que la quinoleïne est un inhibiteur important pour la réaction: la figure V-7 présente cette chute de la conversion de la DEA en fonction du rapport quinoleïne / DEA.

HDN de la DEA
Inhibition par la Quinoleine sous 30 bar.

A **B** **C**



A,B,C: Différents catalyseurs commerciaux (5)

FIGURE V-7

IV) CONCLUSION

L'étude de l'hydrodémétallisation d'une charge réelle telle que le DAO BOSCAN a permis de mettre en évidence un phénomène non visible avec une charge constituée uniquement de métallo-porphyrine synthétisée.

Après un passage plus ou moins long de la VOOEP et, son HDM effective entraînant un dépôt réel de vanadium sur un catalyseur NiMo/Al₂O₃, l'activité en hydrogénation du toluène décroît lentement jusqu'à une valeur asymptotique (chapitre IV). Il ne s'agit pas d'un empoisonnement mais du changement de la nature même de la phase active par échange de métal sur les arêtes de pavés de MoS₂.

Le passage, même pendant un court laps de temps, de charge réelle DAO BOSCAN induit une désactivation quasi totale du catalyseur en hydrogénation du toluène. Il s'agit ici d'un empoisonnement par les molécules type porphyrinique des sites actifs qui se déposent telles quelles sur la surface du catalyseur sans se démétaller. Il semble qu'une sévère compétition d'adsorption entre les molécules aromatiques condensées et les molécules porphyriniques sur les sites actifs d'HDM soit responsable de ce fait.

En effet, tandis que les taux de démétallisation sont supérieurs à 92% avec les molécules modèles (VOOEP), ces taux baissent de plus de la moitié en présence d'une petite quantité de phénanthrène sensée représenter l'ensemble des aromatiques lourds d'une charge réelle.

Ainsi, la faible activité en hydrogénation du toluène des catalyseurs d'HDT classiques pourrait s'expliquer par une compétition d'adsorption entre les diverses molécules contenues dans les charges réelles, compétition en défaveur des organo-métalliques. On aurait en fait, un mécanisme d'empoisonnement à double détente: les molécules aromatiques condensées empoisonnent les sites d'HDM et empêchent ainsi les molécules de type porphyrinique d'évoluer normalement. Ces molécules très larges (160.10^{-20} m²) gênent alors l'accès aux sites d'hydrogénation de molécules plus "réactives"(6) .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) X. NORMAND, l'industrie du raffinage du pétrole, tome II (1978).
- (2) BRAY - The science of petroleum, 3 (1966).
- (3) A. MORALES, R. GALIASSO, Fuel, 61 (1982) 13-17.
- (4) H. TOULHOAT, J.C. PLUMAIL, C. HOUPERT, R. SZYMANSKI, P. BOURSEAU, G. MURATET
Rapport interne IFP (1986).
- (5) O. BERTRAND, P. MAGNOUX - Rapport CRES stage (1989).
- (6) C.E. SCOTT, thèse, Université de Reading.

CONCLUSION

L'évolution des schémas du raffinage vers une conversion plus poussée des résidus, conduit, entre autres, à utiliser le procédé d'hydrotraitement sur des charges plus lourdes. Un des grands problèmes de ce procédé est la désactivation des catalyseurs par le dépôt de métaux et, plus particulièrement le vanadium.

Cette étude effectuée sur l'hydrodémétallisation d'une charge modèle - la Vanadyloctaéthylporphyrine - sur des catalyseurs classiques d'hydrotraitement tels que le NiMo/Al₂O₃, le Mo/Al₂O₃ et sur le support seul, a permis en s'affranchissant de la complexité de charges pétrolières réelles, de caractériser le vanadium déposé au cours de l'acte catalytique.

Le taux de démétallisation est contrôlé par spectrométrie d'absorption U.V visible en fonction du temps. Ce taux de démétallisation est toujours important dans nos conditions opératoires: jamais inférieur à 88% sur les catalyseurs à base de molybdène. Sur le support seul, la démétallisation est moins forte (à partir de 66%) au début de la réaction mais augmente au fur et à mesure du dépôt de vanadium (>95%), ce qui semble confirmer l'effet autocatalytique du vanadium sur le support seul alors qu'il serait plutôt inhibiteur sur les autres. D'autre part, le taux de démétallisation est plus élevé sur les Mo/Al₂O₃ que sur les NiMo/Al₂O₃, même à basse conversion, et démontre ainsi le rôle non prépondérant du nickel dans la réaction de démétallisation.

Le passage plus ou moins long de la VOOEP, entraîne donc un dépôt de métal sur le catalyseur. L'analyse XPS détecte la formation d'un vanadium sulfure mal réparti en surface, se présentant sous forme de cristallites de VxSy. Ces cristallites forment une couronne très marquée à la périphérie du grain. Leur dimension moyenne est de 120Å mais peut atteindre, d'après la microscopie électronique, des tailles de 3000Å.

L'analyse centésimale indique une stoechiométrie $V_1S_{1,1}$ sur les catalyseurs à base de molybdène et une pseudo stoechiométrie de $VS_{0,7}$ sur les alumines seules. Cette valeur plus faible sur le support provient de l'adsorption d'environ 20% de VOOEP, non détruites, détectées par RPE et XPS sur le solide.

L'étude de l'activité en hydrogénation du toluène des catalyseurs a permis de mesurer l'influence de ce dépôt de métal. En effet, sur le support seul, ces cristallites de $VS_{1,1}$ ne paraissent pas très actifs car l'activité finale obtenue est assez faible. En fait, l'adsorption des molécules de VOOEP non transformées semble empoisonner l'effet autocatalytique des cristallites de sulfure de vanadium. Cet effet poison ne se retrouve pas sur les catalyseurs à base de molybdène car aucune quantité de vanadium porphyrinique n'a été détectée par XPS ou RPE.

L'activité en hydrogénation du toluène reste peu modifiée sur le Mo/Al_2O_3 et le $NiMo/Al_2O_3$ jusque environ 2% en poids de vanadium, après quoi elle augmente notablement sur le premier et diminue lentement sur le second. Cette activité paraît tendre vers la même limite pour les fortes charges en métal.

En fait, le vanadium semble se placer progressivement en décoration sur les pavés de MoS_2 et substituer, sur les $NiMo/Al_2O_3$, les atomes de nickel pour former une phase supportée V-Mo-S. Lorsque le vanadium occupe toutes les positions de décoration sur les pavés de MoS_2 , les catalyseurs initiaux Mo/Al_2O_3 et $NiMo/Al_2O_3$ sont complètement transformés en V-Mo/ Al_2O_3 de même activité. Dans la réaction d'hydrogénation du toluène, cette phase V-Mo-S est moins active que la phase Ni-Mo-S.

La diminution d'activité observée sur le $NiMo/Al_2O_3$ ne provient pas d'un empoisonnement par le dépôt de vanadium mais plutôt du changement de la nature même de la phase active par échange du vanadium sur les arêtes du pavé de MoS_2 .

Le dépôt dynamique par hydrodémétallisation d'une VOOEP, selon nos conditions opératoires, semble donc favoriser la création d'espèces vanadium capables d'interagir avec la phase active MoS_2 .

Pour comprendre la façon dont la VOOEP est démétaillée, une étude mécanistique, effectuée par spectrométrie d'absorption U.V, a mis à jour les différents intermédiaires possibles intervenant dans la réaction de démétaillage. En fait, il existe un équilibre entre la VOOEP et certaines porphyrines métallées hydrogénées. Seule la réaction de démétaillage, étape lente du processus, est catalytique. L'intermédiaire principal est de la chlorine métallée, coexistant avec de l'isobactérochlorine métallée (tétrahydroporphyrine) en plus faible quantité.

Enfin, pour compléter ces travaux, une étude similaire a été effectuée sur l'hydrodémétaillage d'une charge réelle - un DAO BOSCAN - sur le NiMO/Al₂O₃. Cette étude a permis de mettre en évidence un phénomène non visible avec la VOOEP. Le passage d'une très faible quantité de DAO (0,7% en poids de vanadium) induit une désactivation quasi totale du catalyseur en hydrogénation du toluène.

En fait, il semble qu'une compétition d'adsorption sévère existe entre les molécules aromatiques condensées et les porphyrines sur les sites actifs d'HDM, compétition en défaveur des organométalliques: les aromatiques condensés empoisonnent les sites d'HDM et empêchent ainsi la démétaillage des molécules de type porphyrinique qui gênent alors l'accès aux sites d'hydrogénation.

Les conclusions acquises dans ce travail peuvent servir de base pour une étude plus poussée concernant ces problèmes de compétition d'adsorption entre les différentes molécules contenues dans les charges pétrolières, phénomènes importants, sans doute à l'origine de la désactivation rapide des catalyseurs d'hydrotraitement. Il serait intéressant d'étudier plus profondément le moyen d'éliminer ces aromatiques condensés (cycles de lavage par des solvants sélectifs par exemple) et d'évaluer l'influence d'un tel procédé sur les activités en hydrogénation ou en hydrodémétaillage des catalyseurs.

"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 ($h\nu_{AlK\alpha} = 1487$ 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/ γ Al₂O₃ 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_{1s}, Al_{2p}, C_{1s}, S_{2p}, V_{2p3/2}) ou doublets (Mo_{3d3/2 - 5/2}) parfois accompagnés de pics satellites situés vers les basses énergies cinétiques par rapport au pic principal (Ni_{2p3/2}). On observe également des pics issus du processus Auger ayant une énergie cinétique indépendante de l'énergie excitatrice. Enfin, chaque pic intense (O_{1s}) 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_{2p3/2}
- V_{2p3/2}
- le doublet Mo_{3d3/2 - 5/2}
- S_{2p} (doublet non résolu)
- N_{1s}
- Al_{2p}
- O_{1s}
- C_{1s}

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-

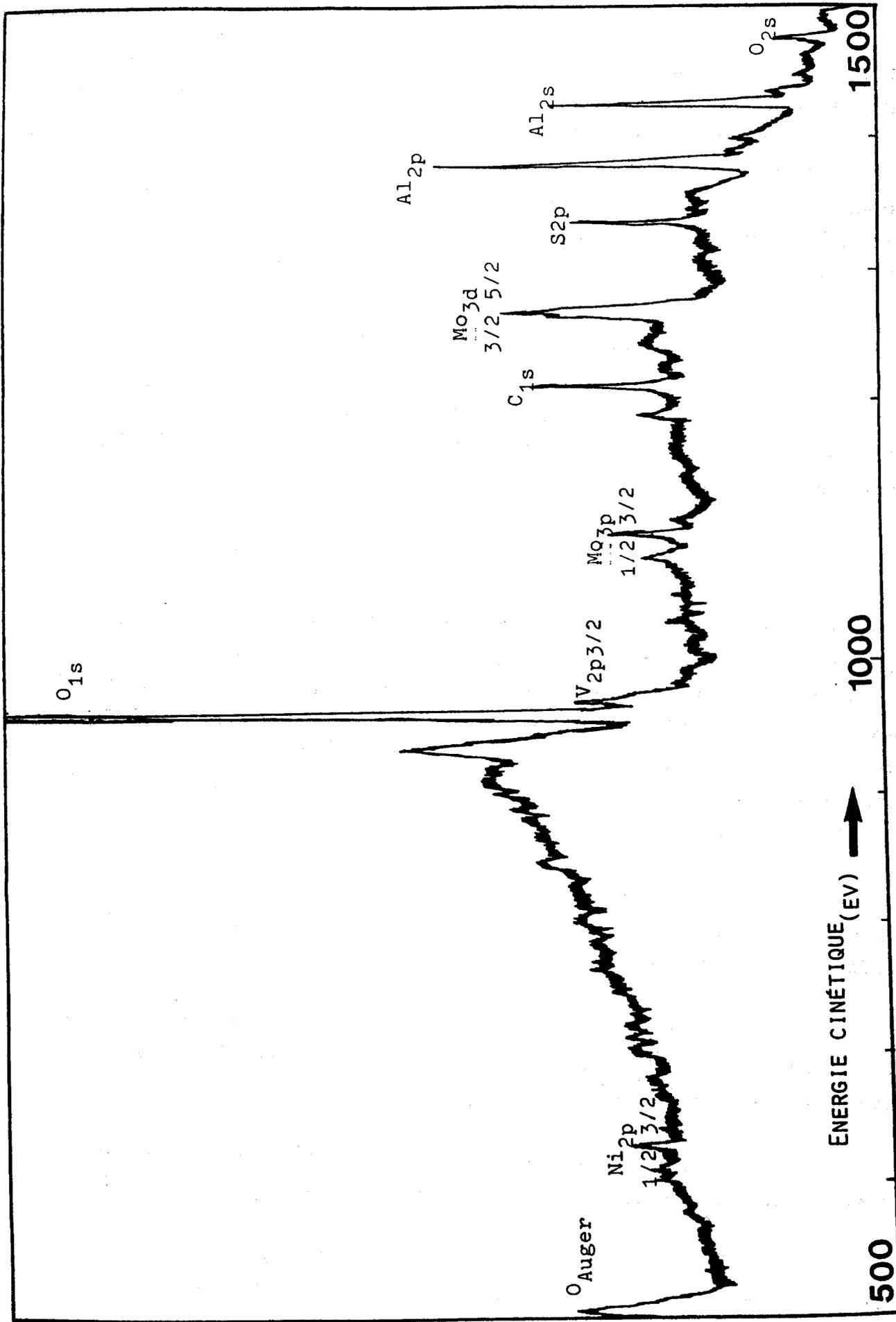


Figure 1.1 : SPECTRE PHOTOELECTRONIQUE DANS LE DOMAINE DES ENERGIES CINÉTIQUES DE 500 A 1500 ev POUR UN CATALYSEUR NiMo/Al₂O₃ CHARGE EN VANADIUM

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 ϕ_{sp}

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

Cette fonction ϕ_{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_{2p} à 74,8 ev).

Nous avons utilisé la référence Al_{2p} pour tous les échantillons supportés et la référence C_{1s} 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_{ca}) et pour le niveau Al_{2p} ou C_{1s}, 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 λ) (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 λ . En fait il s'agit d'une fonction exponentielle (formule 1.4) et moins de 1 % des électrons provenant d'une profondeur de 3λ 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

σ = 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

λ = libre parcours moyen de l'électron

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

Par intégration jusqu'à la profondeur z on obtient :

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

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

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

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 migrations 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 :

$$\left(\frac{Ax}{By}\right)_{S.P.X} = \frac{F\sigma Ax \{NA\} TAx \lambda Ax}{F\sigma By \{NB\} TBy \lambda By} \quad (1.7)$$

Dans les conditions courantes de fonctionnement du spectromètre, T est proportionnel à l'énergie cinétique ($T = aE_c$) et λ 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 :

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

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 :

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

avec $\frac{p}{s} b$ = rapport atomique

σ_i = section de capture de i

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

Z = fonction du support

α_1 = c/λ , nombre sans dimension représentant la taille des cristallites

λ = libre parcours moyen

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

$$\frac{I_p}{I_{s_{mono}}} = \frac{p}{s_b} \frac{D(\epsilon p)}{D(\epsilon s)} .z. \quad (1.10)$$

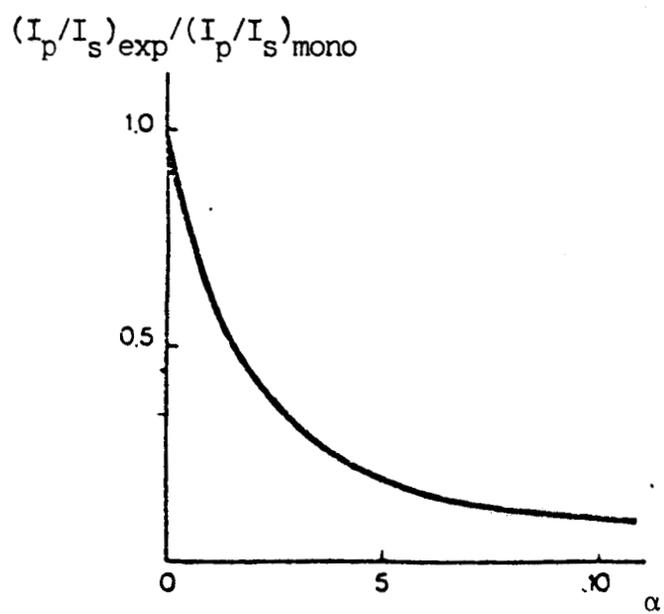


Figure 1.2 : COURBE THEORIQUE POUR LA DETERMINATION DE α (5)

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)

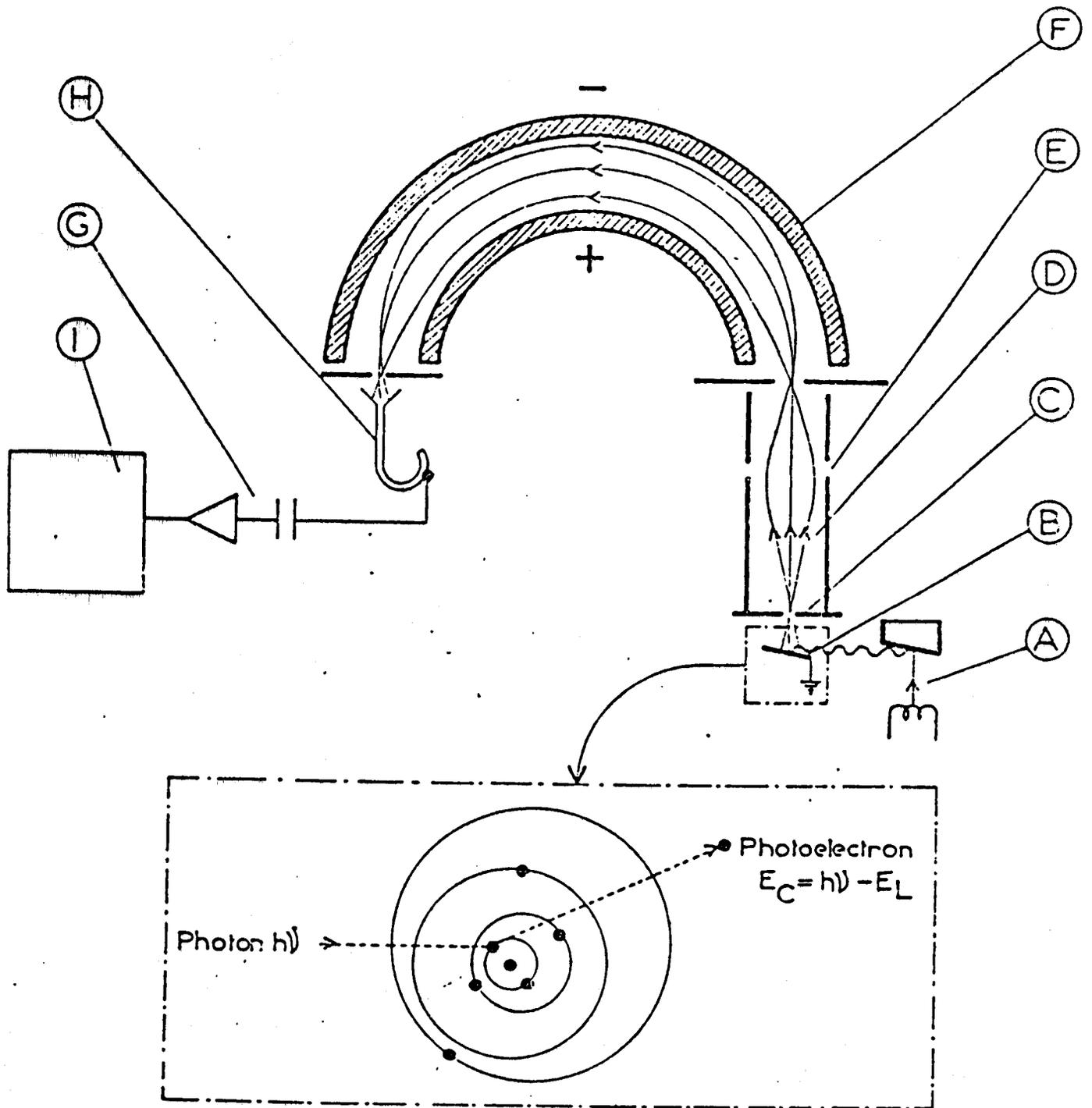
1.4. DESCRIPTION DU SPECTROMETRE

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 SPECTROMET

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 résonance 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
 β = magnéton de Bohr
 ν = 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)

