

N° d'ordre : 508

50376
1990
123

70715

50376
1990
123

THESE

présentée à

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

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Abdelhak KHERBECHE



**"REACTIONS D'HYDROGENATION ET D'HYDRODEAZOTATION DE
MOLECULES MODELES SUR CATALYSEURS Mo ET NiMoAl₂O₃"**

NATURE DES SITES CATALYTIQUES ET ELEMENTS MECANISTIQUES

Soutenance prévue le 6 mars 1990 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

J.P. BONNELLE	Président
F. TRIFIRO	Rapporteur
R. HUBAUT	Rapporteur
G. MARTINO	Examineur
G. PEROT	Examineur
J. JOFFRE	Examineur
J. GRIMBLOT	Examineur

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, URA CNRS D04020, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois.

Je tiens à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur BONNELLE, ma sincère gratitude pour m'avoir permis d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions. Je lui suis également reconnaissant d'avoir voulu présider le jury de cette thèse.

Je ne saurais comment remercier Monsieur R. HUBAUT, Maître de conférence à l'I.U.T. de Béthune, qui a bien voulu diriger et mener à bien ce travail. Qu'il trouve ici ma gratitude, non seulement pour les encouragements, les conseils, la pleine disponibilité, l'enthousiasme, les qualités humaines et l'intérêt constant qu'il n'a cessé d'accorder à mes recherches, mais aussi pour sa contribution à l'élaboration de ce mémoire. Mes très vifs remerciements.

Je suis heureux de remercier Monsieur F. TRIFIRO, Professeur à l'Université de BOLOGNE, qui a accepté d'examiner ce travail, Monsieur G. MARTINO, Directeur de recherche de la Direction de cinétique et catalyse de l'I.F.P., Monsieur G. PEROT, Professeur à l'Université de Poitiers et M. J. JOFFRE, Maître de conférence à l'E.N.S.C de Montpellier, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer au jury de cette thèse.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur J. GRIMBLLOT, Professeur à l'E.N.S.C. de Lille, pour l'intérêt qu'il a toujours porté à ce travail, ainsi qu'à la disponibilité constante dont il a fait preuve pour la rédaction de ce mémoire.

Les réalisations mécaniques du montage sont dues à M. M. CLEMENT et M. D. CLAYES, qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements.

Je remercie également M. J.C. MARCHAL pour les réalisations électroniques, M. P. VANDERHEYDEN pour les travaux photographiques, Mme SAINLEGER pour le tirage de cette thèse et Mme DESBONNET pour la dactylographie de ce mémoire.

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

TABLE DES MATIERES

-0000000-

INTRODUCTION GENERALE	1
<u>CHAPITRE I</u> : INTRODUCTION	4
I - SITUATION DU PROBLEME	5
II - L'HYDROTRAITEMENT	5
III - LES CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT	7
1 - Les différents modèles	9
2 - Stoechiométrie S/Mo du catalyseur $\text{MoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	15
3 - Relation entre activités et stoechiométrie S/Mo	15
IV - REACTION D'HYDRODESAZOTATION (HDN)	17
V - SITES ACTIFS ET MECANISMES REACTIONNELS	19
<u>CHAPITRE II</u> : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	23
I - MONTAGE SOUS PRESSION	24
I.1 - Le système d'introduction des réactifs	27
I.1.a - Les circuits des gaz	
I.1.b - Circuit des liquides - pompe HPLC	

I.2 - Le système réactionnel	28
I.2.a - Le réacteur	
I.2.b - Système anti-condensation	
I.2.c - Régulation de pression et système de sécurité	
I.3 - Le système d'analyse	29
I.3.a - Chromatographie en phase gaz	
I.3.b - Principe d'analyse des produits	
II - CATALYSEURS ET REACTIFS	30
II.1 - Catalyseurs	30
II.1.a - Préparation des catalyseurs	
II.1.b - Obtention du précurseur oxyde	
II.1.c - Addition du second métal	
II.1.d - Caractéristiques du support	
II.1.e - Activation des catalyseurs	
II.2 - Réactifs	34
II.2.a - Pression partielle de la pyridine	
II.2.b - Temps de contact et L.H.S.V.	
II.3 - Conditions expérimentales	35
II.4 - Activité et sélectivité	36
II.5 - Protocole expérimental	36
<u>CHAPITRE III</u> : HYDROGENATION DU TOLUENE	38
I - INTRODUCTION	39
II - CATALYSEUR $\text{MoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	39
III - CATALYSEUR $\text{NiMoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	41
IV - DISCUSSION	41
IV.1 - Parallèle entre activité et présence de lacunes anioniques	41
IV.2 - Modèle d'adsorption du toluène	42

IV.3 - Rôle du nickel	43
V - CONCLUSION	46
CHAPITRE IV : TRANSFORMATION DE LA PYRIDINE SUR CATALYSEURS A BASE DE MOLYBDENE SUPPORTES SUR Al₂O₃. MISE EN EVIDENCE DE DEUX MECANISMES SIMULTANES	49
INTRODUCTION	50
I - RESULTATS EXPERIMENTAUX	50
I.1 - Catalyseur NiMoS ₂ - γ Al ₂ O ₃ - Evolution de l'activité en HDN en fonction du temps de contact	50
I.2 - Catalyseur MoS ₂ - γ Al ₂ O ₃	61
I.3 - Conclusion	62
II - ROLE DE LA PRESSION	63
II.1 - Catalyseur MoS ₂ - γ Al ₂ O ₃	63
II.2 - Catalyseur NiMoS ₂ - γ Al ₂ O ₃	63
II.3 - Conclusion	63
III - CINETIQUE FORMELLE	67
III.1 - Voie A - Réactions successives	69
III.1.a - Tous les composés ont la même constante d'adsorption	
III.1.b - Tous les produits ont la même constante d'adsorption, différente du réactif	
III.1.c - Les constantes d'adsorption sont négligeables devant celles de NH ₃	
III.1.d - Corrélations avec les résultats	
III.1.d.a - bpy et Ppn sont peu différents	
III.1.d.b - bpy et Ppn sont différents	

III.2 - Voie B - Hydrogénolyse directe	71
III.2.a - b _{py} et b ^{NH3} sont peu différents	
III.2.b - b _{py} et b ^{NH3} sont différents	
 IV - CONCLUSION	 73
 <u>CHAPITRE V : SITES ACTIFS ET MECANISMES DE REACTION</u>	 78
 I - INTRODUCTION	 79
 II - ROLE DE LA TEMPERATURE DE REDUCTION	 80
II.1 - Activités des catalyseurs réduits	80
II.1.a - Catalyseur MoS ₂ -γAl ₂ O ₃	
II.1.b - Catalyseur NiMoS ₂ -γAl ₂ O ₃	
II.2 - Sélectivité en pentane des catalyseurs réduits	82
II.2.a - Catalyseur MoS ₂ -γAl ₂ O ₃	
II.2.b - Catalyseur NiMoS ₂ -γAl ₂ O ₃	
 III - DISCUSSION	 85
III.1 - Les sites actifs	85
III.2 - Rôle du nickel	91
III.3 - Mécanismes de réactions	96
III.3.a - Hydrogénation des diènes conjugués	
III.3.b - Hydrogénation du toluène	
III.3.c - HDN de la pyridine	
 IV - CONCLUSION	 101
 CONCLUSION GENERALE	 107

INTRODUCTION GENERALE

-0000000-

INTRODUCTION GENERALE

L'hydrotraitement qui est un processus connu, et employé depuis longtemps dans l'industrie pétrolière, a été depuis réexaminé dans le contexte de l'hydroliquéfaction de charbon, et du raffinage des liquéfiats et d'autres bruts non classiques. Son principe consiste à traiter un mélange d'hydrocarbures et de composés organiques contenant des hétéroatomes : soufre, azote ou des organométalliques, avec l'hydrogène sous pression en présence de catalyseurs typiquement à base de molybdène additionné au cobalt et au nickel sous formes sulfures, supportés sur alumine.

Bien qu'un certain nombre de catalyseurs existent sur le marché et donnent satisfaction et que des procédés industriels soient opérationnels, des questions d'ordre fondamental tels que le rôle exact du catalyseur, les réactions mises en jeu dans le processus catalytique, le mécanisme de ces réactions et la nature des catalyseurs restent encore en suspens et sont discutés dans le chapitre I.

Notre travail concerne plus particulièrement l'étude de l'hydrogénation d'un noyau aromatique ainsi que l'hydrodéazotation d'une amine aromatique contenant donc un hétéroatome : "l'azote", les molécules modèles choisies sont respectivement le toluène et la pyridine.

Pour permettre l'étude de ces réactions, nous avons conçu et réalisé un montage que nous décrivons dans le chapitre II. Ce montage permet de travailler sous pression moyenne, jusqu'à ~ 70 atm, grâce à un système d'introduction de produits, et une analyse en ligne.

Dans le chapitre III, nous exposons les résultats obtenus dans l'étude de l'hydrogénation du toluène. Nous reportons les activités en fonction de la température de réduction des catalyseurs Mo et NiMo- γ Al₂O₃.

Dans le chapitre IV, le même effet de la température de réduction, de la pression et du temps de contact sur l'activité et la sélectivité en HDN de la pyridine sur Mo et sur NiMo- γ Al₂O₃ sont étudiés.

Enfin dans le chapitre V, au vu des résultats précédents, et des connaissances antérieures du groupe hydrotraitement, nous proposons des sites actifs et les mécanismes de l'HDN et de l'HYD sur les catalyseurs à base de molybdène

CHAPITRE I

INTRODUCTION

-0000000-

CHAPITRE I

INTRODUCTION

I - SITUATION DU PROBLEME

La demande croissante de la part de la pétrochimie, des fractions moyennes et légères, dont la production actuelle est insuffisante, a poussé les industriels à mettre au point des techniques de traitement des fractions moyennes et lourdes, et des résidus de distillation. Ils ont également dû envisager, pour diversifier leurs sources en hydrocarbures, l'extraction, jugée jusqu'ici peu rentable, d'huiles lourdes non conventionnelles provenant de sables asphaltiques, de schistes bitumineux (par pyrolyse), et de charbon (par liquéfaction).

II - L'HYDROTAITEMENT

L'hydrotraitement est donc un procédé industriel permettant de diminuer la teneur en composés hétéroatomiques présents dans les fractions pétrolières issues des tours de distillation.

En présence de catalyseurs spécifiques et d'hydrogène (sous pression), les molécules organiques sulfurées et azotées sont converties en hydrocarbures et H₂S (Hydrodésulfuration, HDS) ou NH₃ (Hydrodésazotation, HDN). Il s'agit d'une opération de purification (raffinage), rendue nécessaire, pour éviter la pollution par dégagement de gaz nocifs lors de la combustion, et pour protéger les catalyseurs utilisés en aval dans les unités de craquage et de reformage.

L'hydrotraitement utilise des catalyseurs à l'état sulfure, possédant plusieurs fonctions dont les principales sont : l'hydrogénation d'insaturés et

l'hydrogénolyse des liaisons Carbone-hétéroatome. Il est devenu le procédé de valorisation des coupes les plus lourdes, très chargées en impuretés ; son développement repose sur l'efficacité des catalyseurs, dont on attend qu'ils réalisent les mises aux spécifications en une seule opération. Actuellement, cet objectif n'est pas atteint.

Les catalyseurs les plus performants associent le molybdène (ou le tungstène) au cobalt (ou le nickel) supporté sur alumine.

On constate que ces sulfures mixtes catalysent de façon correcte l'hydrodésulfuration, mais sont beaucoup moins satisfaisants en hydrodésazotation, malgré des conditions opératoires de pression et de température plus élevées.

L'amélioration de l'hydrotraitement passe par une désazotation plus complète des charges, dans lesquelles on peut schématiquement distinguer deux familles de composés azotés.

Le premier groupe contient des molécules dites "non basiques", par opposition à l'autre groupe qui contient des molécules dites "basiques" (Tableau I.1)

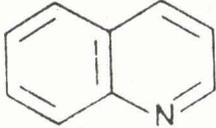
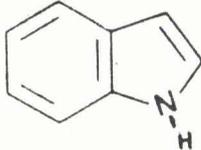
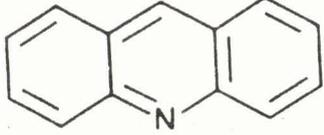
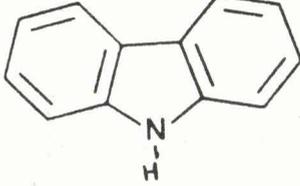
Molécules basiques	Molécules non basiques
 Pyridine	 Pyrrole
 Quinoléine	 Indole
 Acridine	 Carbazole

TABLEAU I.1

Molécules azotées basiques et non basiques

Dans la mesure où, dans la séquence réactionnelle hydrogénation-hydrogénolyse, la première étape peut être le facteur limitant du processus global, il est important d'étudier l'HDN en présence de catalyseurs présentant un pouvoir hydrogénant marqué.

III - LES CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT

Ces catalyseurs sont actuellement commercialisés sous forme oxyde, et travaillent sous forme sulfure. Les travaux réalisés sur de tels catalyseurs montrent que l'association d'un métal du groupe VIb (tel le Mo ou le W) à un métal du groupe VIII (Ni ou Co) augmente les propriétés catalytiques du premier quelle que soit la réaction mise en jeu. Il s'agit du phénomène de synergie catalytique.

Le classement qualitatif des différents couples sulfurés proposé par LEPAGE (1), pour les principales réactions d'hydrotraitement, montre l'intérêt du nickel lorsque les propriétés hydrogénantes sont recherchées (Tableau I.2).

	Couples à l'optimum
Hydrogénation des aromatiques et oléfines (HYD)	NiW > NiMo > CoMo - CoW
Hydrodésulfuration (HDS)	CoMo > NiMo > NiW > CoW
Hydrodésazotation (HDN)	NiMo = NiW > CoMo > CoW

TABLEAU I.2

Classification des couples de sulfures des métaux des groupes VI et VIII par ordre d'activité, d'après LEPAGE (1)

Dans le cas du catalyseur (CoMo) déposé sur alumine, la phase active possède, selon TOPSOE (2), la structure en feuillets de MoS₂ et les ions Co sont répartis sur les arêtes de ces feuillets, dispersés sur le support (Figure I.1).

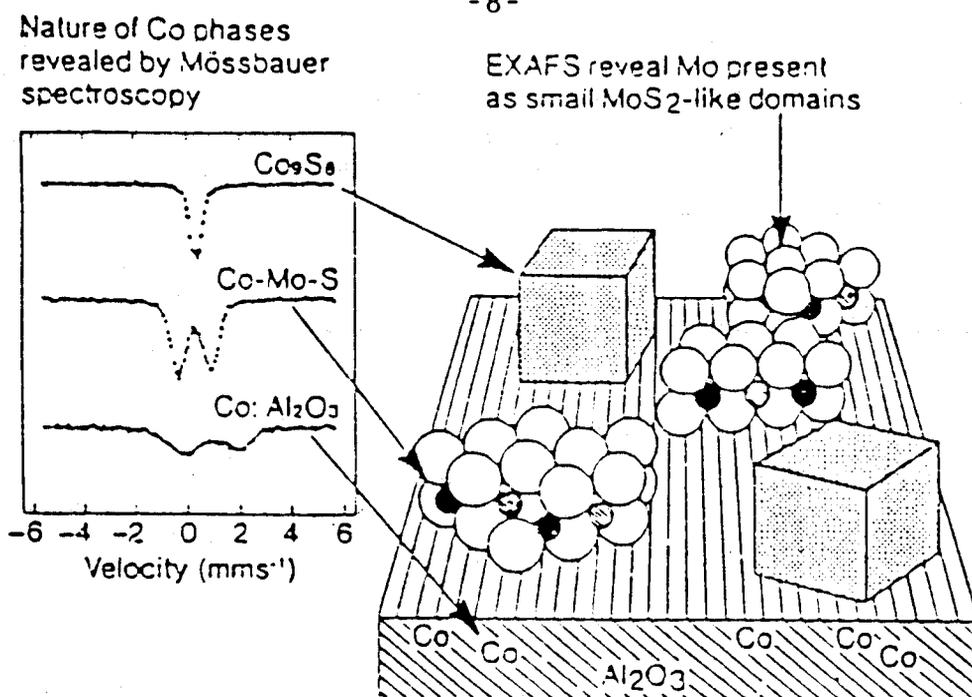


FIGURE 1.1

Illustration schématique des différentes phases présentes sur CoMo/Al₂O₂. d'après TOPSØE (2)

C'est à cette structure particulière de sulfure mixte dans laquelle les ions Mo et Co sont en interaction, qu'est attribué l'effet promoteur du second sur le premier.

Il ne peut cependant être précisé si les centres actifs appartiennent au nickel (Co) ou au molybdène (W), ou à leur association, chaque espèce étant perturbée par la présence de l'autre.

Le classement des différents couples reporté par LEPAGE n'est pas toujours respecté en raison de conditions expérimentales très différentes. THAKUR et coll. (3) observent en HDS du thiophène à 305°C et sous légère pression d'hydrogène (3 bars) une activité comparable pour les deux couples Ni-Mo et Co-Mo, tandis que pour l'hydrogénation du cyclohexène, le couple Co-Mo est plus actif.

Le couple Ni-W, lui, a une activité supérieure tant en HDS qu'en hydrogénation du cyclohexène.

LEDOUX et coll. (4) ont proposé une classification en fonction de l'activité mesurée à pression atmosphérique en HDS du thiophène, et en HDN de la

pyridine. Ainsi, à l'exception du Co-Mo qui montre une meilleure performance aux basses pressions d'hydrogène, le classement est le suivant :



Leurs résultats sont en accord avec tous les auteurs.

ABOULGHEIT (5) a étudié en autoclave, sous pression de 200 bars à 350°C - 400°C l'hydrodésazotation de l'Indole et de la Quinoléine. Il remarque que le catalyseur NiW/Al₂O₃ est le mieux adapté à cette réaction, suivi par le Ni-Mo et le Co-Mo. Cet auteur attribue le classement d'activité catalytique à la présence du Ni qui a un pouvoir hydrogénant plus élevé que le Cobalt.

OLIVE et coll. (6) ont comparé les valeurs des constantes de vitesses des étapes d'hydrogénation, et de la première rupture C-N, dans la réaction d'HDN de l'Indole, et en ont conclu que les catalyseurs promus au Nickel sont plus actifs que les catalyseurs promus au Cobalt, leur classement concorde avec celui de LEDOUX.

1) Les différents modèles

Pour décrire la structure et expliquer les propriétés catalytiques des catalyseurs sulfures d'hydrotraitement, différents modèles ont été proposés :

a) Modèle monocouche proposé par LIPSCH et SCHUIT (7), (Figure I.2), dans lequel, le Molybdène est en interaction avec les oxygènes du support et le promoteur, dans les sites interstitiels vacants de l'alumine.

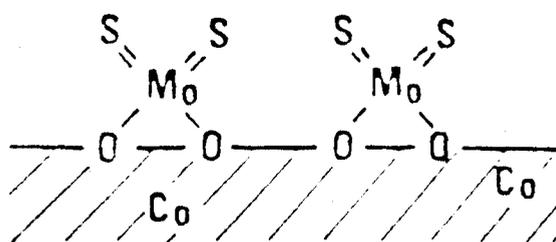
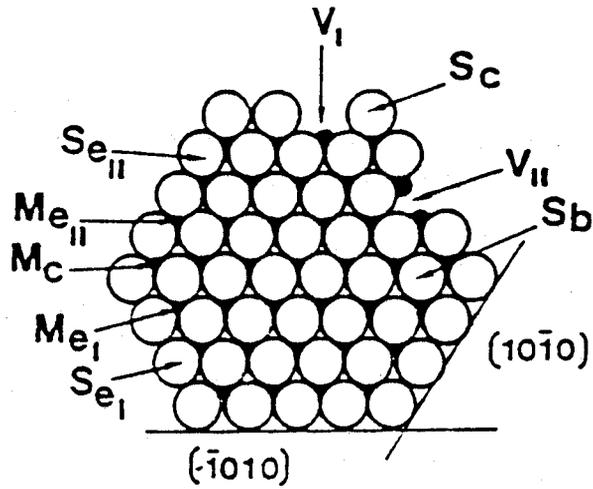


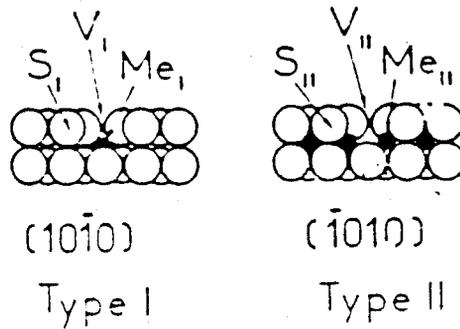
FIGURE I.2

Modèle Monocouche

b) Modèle d'intercalation et de pseudointercalation, développé par VOORHOEVE et STUIVER (8) (Figure I.3), dans lequel les atomes du promoteur



Top view : basal plane (0001)



Side view

FIGURE 1.5

Vues de dessous et de face d'un pavé hexagonal de MoS₂ constitué de 37 ions Mo, comportant les différents ions soufre et molybdène et les insaturations (M, S et V symbolisent respectivement métal, soufre et insaturation ; et les indices e, b, c signifient de bord (du pavé), basal et de coin).

e) Modèle géométrique développé par KASZTELAN et coll. (11), que nous rappelons ci-dessous :

Cette modélisation géométrique propose une structure du catalyseur $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ constitué de feuillets de sulfure de Molybdène de forme et de taille identique, dispersés à la surface de l'Alumine. Pour un feuillet de MoS_2 donné, différentes localisations des ions Molybdènes sont possibles, suivant leur appartenance au plan de base Mo_b , au bord "edge", Mo_e , ou aux coins, "corner", Mo_c (Figure I.5).

Sur ces mêmes feuillets de MoS_2 , différents ions soufre peuvent également être distingués, selon leurs positions : S_b , S_e , S_c . Les ions appartenant au plan de base (0001) sont liés à 3 molybdènes : $\text{S}_b(\text{III})$; les sulfures d'arête sont, soit reliés à un seul Mo : $\text{S}_e(\text{I})$ dans le plan (1010), soit reliés à 2 Mo : $\text{S}_e(\text{II})$ dans le plan $(\bar{1}010)$; enfin, les sulfures de coin sont toujours terminaux : $\text{S}_c(\text{I})$ (Figure I.6).

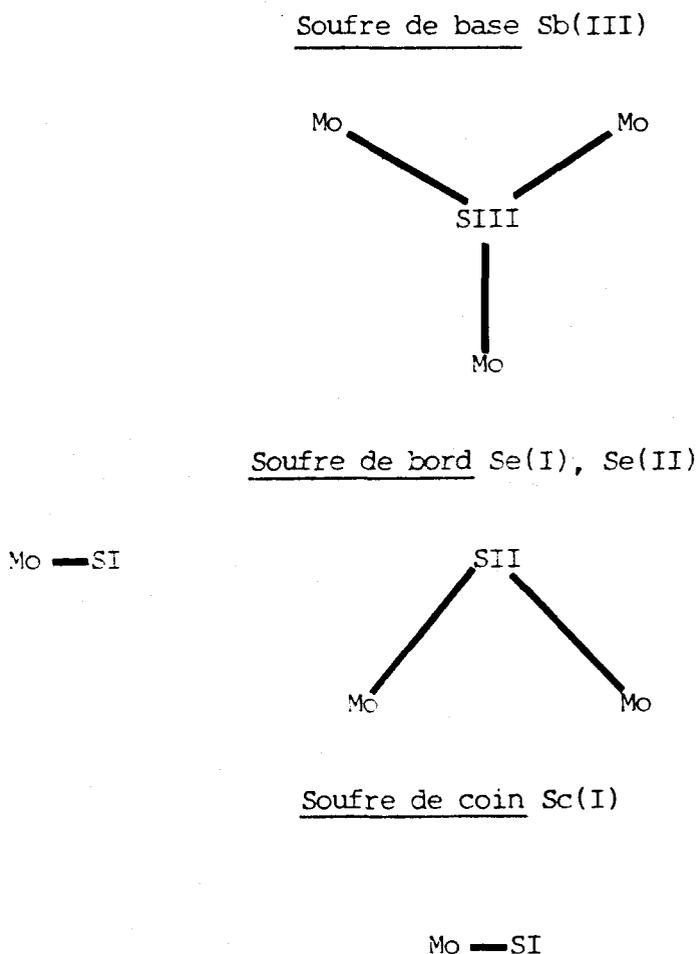


FIGURE I.6

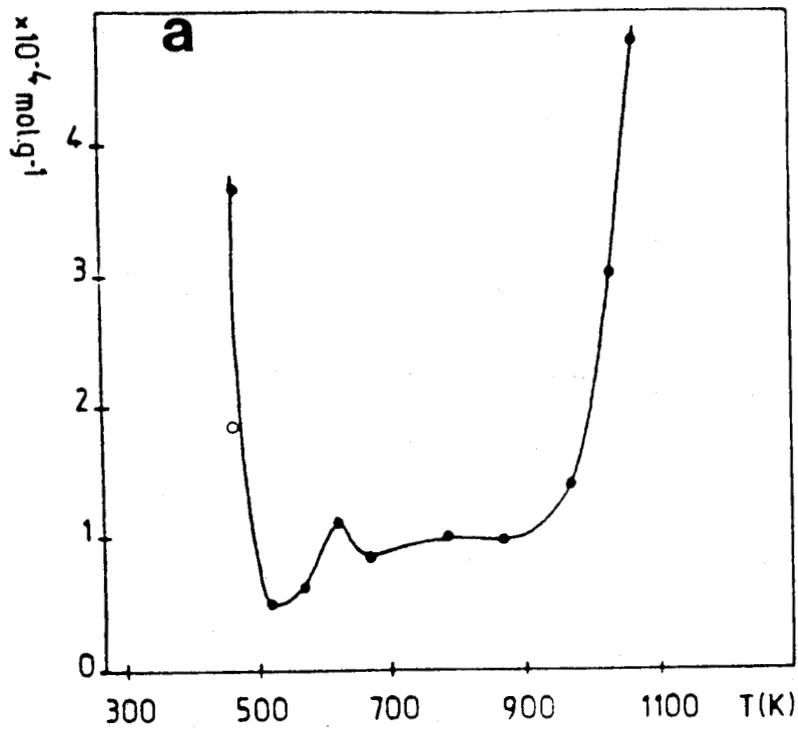


FIGURE 1.7.a

Evolution de la quantité de H₂S dégagée en fonction de la température de réduction du MoS₂- γ Al₂O₃

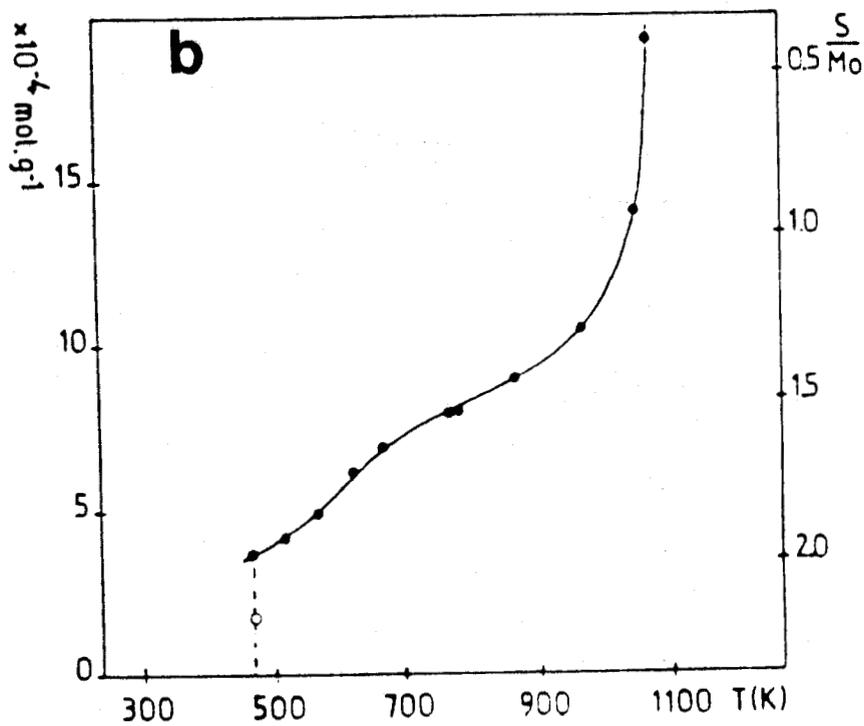


FIGURE 1.7.b

Evolution de la quantité cumulée de H₂S dégagée et de la stoechiométrie S/Mo en fonction de la température de réduction pour l'échantillon MoS₂- γ Al₂O₃

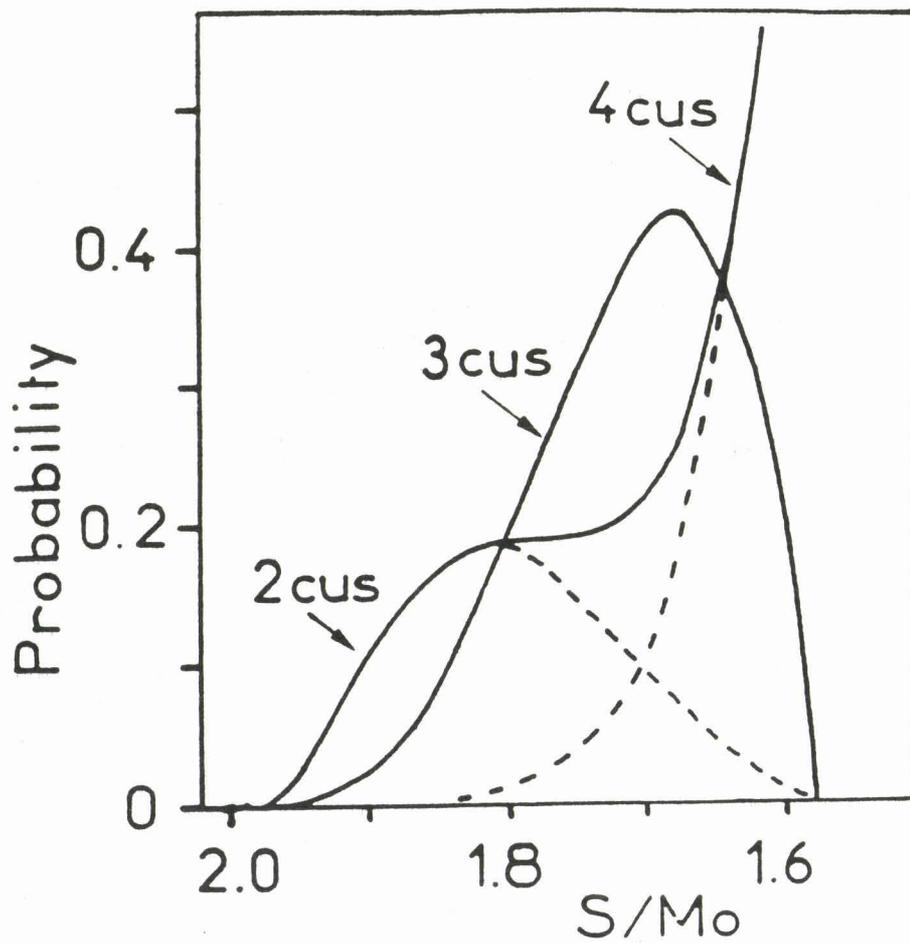


FIGURE I.8

Evolution statistique de la fraction d'ions Mo de type III de 2 à 4 insaturations, en fonction de la stoechiométrie S/Mo pour un feuillet hexagonal de 61 Mo.

2) Stoechiométrie S/Mo du catalyseur MoS₂-γAl₂O₃

Il est bien établi aujourd'hui que les catalyseurs d'hydrotraitement sont constitués de petits cristallites de MoS₂ (2,12), formés de 1 à 5 feuillets empilés selon une structure lamellaire (13). Les bords des feuillets y jouent un rôle tout à fait particulier : fixation des ions promoteurs, localisation probable de sites actifs (2,8,12,14).

Ces feuillets de sulfures métalliques saturés en soufre peuvent, sous l'action combinée de l'hydrogène et de la température, perdre un certain nombre de ces soufres et générer ainsi des lacunes anioniques.

Le nombre de ces vacances anioniques, peut être déterminé en mesurant la quantité de soufre dégagée sous forme d'H₂S. Les figures I.7.a et I.7.b indiquent respectivement la quantité d'H₂S formée et la quantité cumulée d'H₂S pour chaque température de réduction (15).

De l'ensemble de ces résultats, il se dégage trois domaines de températures, qui correspondent au départ des trois types différents de soufre (S_I, S_{II}, S_{III}).

Dans la gamme de température entre 293 K et 973 K, on distingue les soufres S_I du plan (10 $\bar{1}$ 0), et S_{II} du plan ($\bar{1}$ 010) qui sont touchés par la réduction. A une température supérieure à 973 K, les soufres S_{III} du plan de base (0001) sont retirés, ce qui conduit à la destruction totale du feuillet.

Le départ de soufre conduit à la création d'insaturation de coordination autour des Mo du feuillet. Les lacunes créées sont de différentes natures, les S_I sont les plus faibles et s'en vont à des températures de réduction (Tr) assez basses (Tr < 473 K). Ce sont alors les molybdènes de bord dans le plan (10 $\bar{1}$ 0) qui deviennent insaturés et les lacunes existantes sont terminales (V_I). Les S_{II} sont ensuite enlevés pour 473 K < Tr < 973 K et les Mo du plan ($\bar{1}$ 010) sont touchés. Les lacunes formées sont des V_{II}. Enfin, lorsque les S_{III} basaux s'en vont, ce sont les Mo de base, du plan (0001) qui sont affectés et les lacunes créées sont de type V_{III}.

On peut noter que, le molybdène étant en "sandwich" entre ces soufres sur chacun des pavés de MoS₂, les molybdènes d'arêtes peuvent avoir de 1 à 4 lacunes selon la température de réduction. KASZTELAN et coll. (16) ont évalués, de manière statistique, la répartition de ces vacances avec la température de réduction (Figure I.8).

3) Relation entre activités et stoechiométrie S/Mo

L'activité en hydrogénation des diènes, tel l'isoprène, évolue en fonction de la stoechiométrie en soufre de la phase active. Cette activité est directement

dépendante du nombre de lacunes générées au cours de la réduction (Figure I.9).

L'activité en isomérisation, évaluée à partir du cis-1,3 pentadiène, est, elle aussi, tributaire de la stoechiométrie en S du catalyseur et donc du nombre de lacunes existant sur les pavés (Figure I.9).

La comparaison des figures I.8 et I.9 a permis à WAMBEKE et coll. (15) de tirer un certain nombre de renseignements à propos de la nature et de la qualité des sites actifs en hydrogénation et isomérisation des diènes :

- sur le catalyseur $\text{MoS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, les ions molybdène sont les seuls sites actifs.

- les sites hydrogénants sont des Mo de bord appartenant aux plans $(\bar{1}010)$ et possédant 3 insaturations (Figure I.10).

- les sites d'isomérisation sont les Mo de bord appartenant aux plans $(10\bar{1}0)$ et $(\bar{1}010)$ avec 2 ou 4 vacances anioniques (Figure I.11).

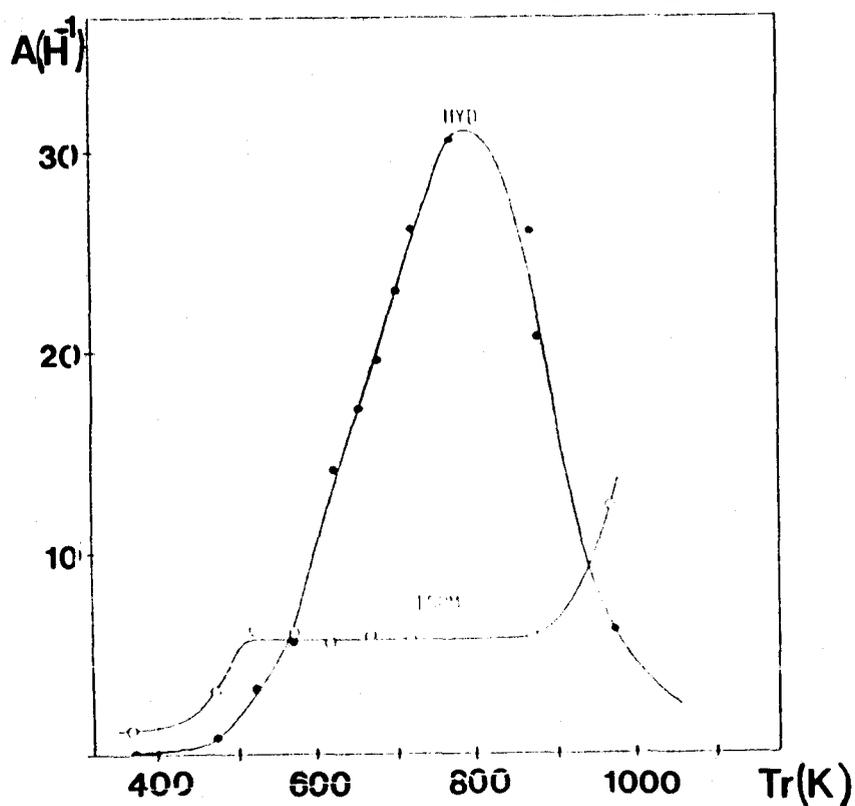


FIGURE I.9

Activité ($\text{mol}_{\text{HC}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{Mo}$) en hydrogénation et en isomérisation du cis-1,3 pentadiène à 323 K, en fonction de la température de réduction de $\text{MoS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

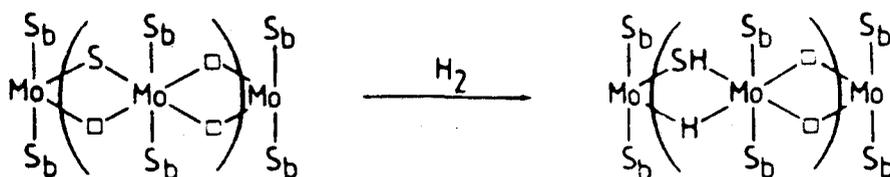


Figure I.10

Site hydrogénant 3MeII

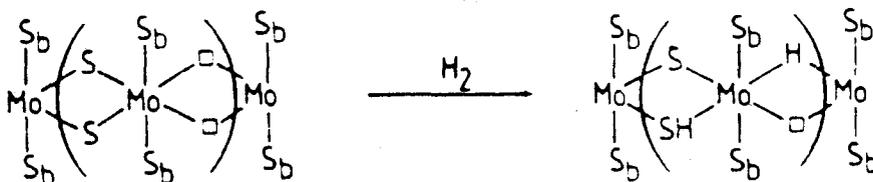


FIGURE I.11

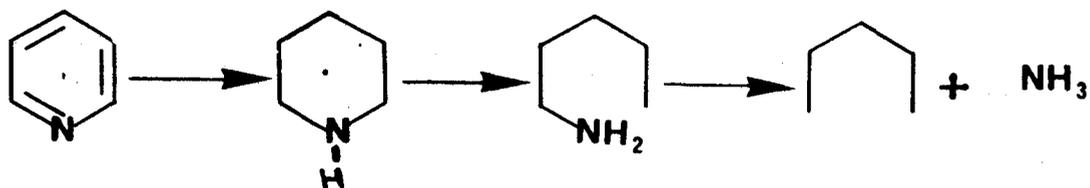
Site isomérisant 2MeII

Sur les NiMoS₂-γAl₂O₃, le problème est plus complexe, puisque ce sont les atomes de Ni, en décoration, qui sont aux extrémités des pavés, avec possibilité de lacunes anioniques partagées entre Ni et Mo.

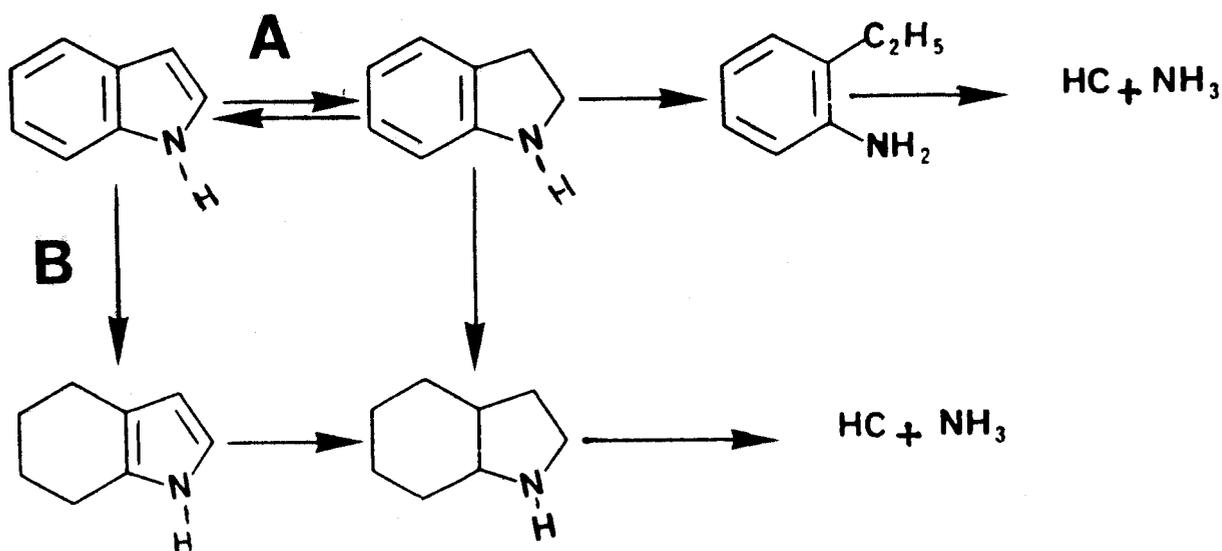
IV - REACTION D'HYDRODESAZOTATION (HDN)

La réaction d'HDN des amines nucléaires sur les catalyseurs d'hydrotraitement semble devoir passer par l'étape d'hydrogénation de l'hétérocycle aromatique avant la rupture de la liaison C-N.

Les étapes consécutives hydrogénation-hydrogénolyse sont reconnues depuis les travaux de Mc ILVRIED (17), selon le schéma réactionnel.

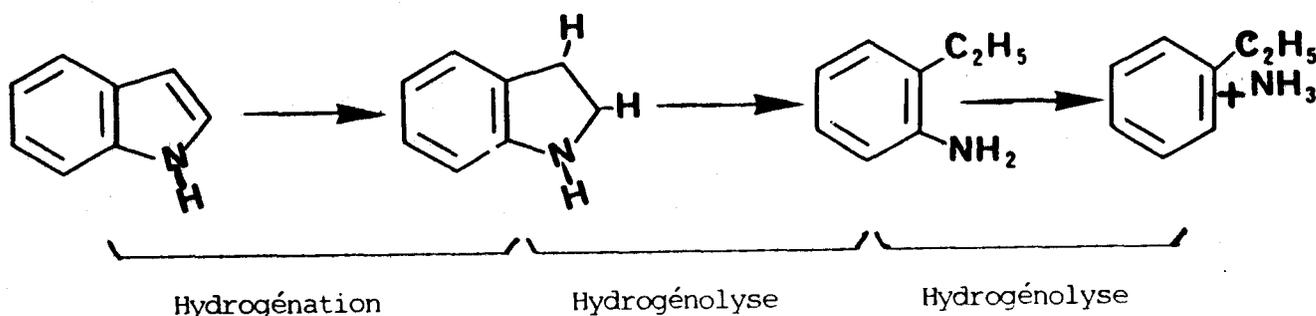


Les résultats proposés par COCHETTO et SATTERFIELD (18) dans l'hydrotraitement de la quinoléine confirment le passage par l'étape d'hydrogénation.



Selon les conditions expérimentales la réaction emprunte la voie A ou la voie B.

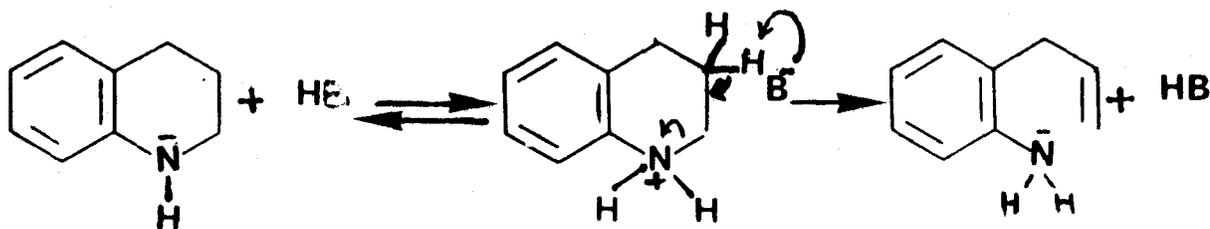
ABOULGHEIT (5) a proposé un schéma réactionnel simplifié pour la même réaction.



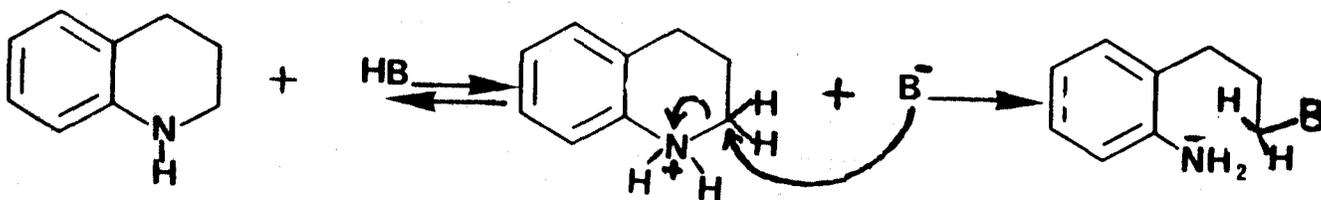
V - SITES ACTIFS ET MECANISMES REACTIONNELS

Les catalyseurs sulfures capables de réaliser l'hydrodésazotation doivent donc nécessairement posséder des sites capables d'accomplir la réaction d'hydrogénation et celle d'hydrogénolyse. Certains auteurs ont proposé pour ces réactions deux types de sites différents, mais la nature exacte de ces sites reste très incertaine. On peut même imaginer une différence uniquement structurale pour un même site lié aux atomes métalliques de la phase sulfure.

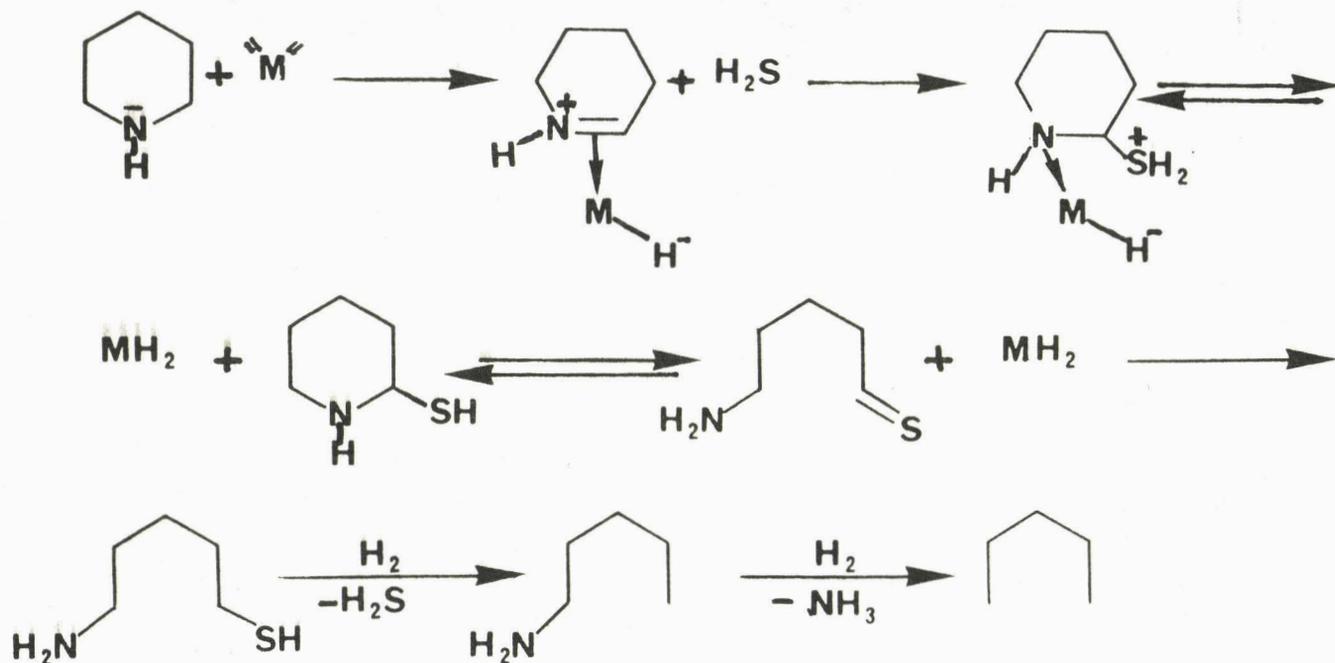
Le mécanisme de la seconde étape, la désazotation, est lui même encore controversé. KATZER et coll. (19) suggèrent une réaction de dégradation de type Hoffman par élimination en β de l'hétéroatome.



Tandis que NELSON et coll. (20) pensent que le nucléophile attaque le carbone Sp^3 en α de l'azote et se substitue à ce dernier pour former une liaison intermédiaire.



LAINE (21), quant à lui, propose la formation d'un complexe intermédiaire de type organométallique. Il y aurait alors véritablement hydrogénolyse de la liaison C-N. Le processus pourrait être assisté par la présence d'un nucléophile tel HS^- .



Cette description de LAINE paraît en accord avec les études cinétiques développées par DESCAT (22). Dans le cas de la pyridine, le schéma consécutif hydrogénation-hydrogénolyse est modélisé en faisant intervenir deux types de sites qui se distinguent par leurs propriétés d'adsorption.

Concernant l'adsorption de l'amine aromatique sur les sites du catalyseur, HO (23) propose que les composés azotés s'adsorbent perpendiculairement au plan de bord de MoS_2 par l'atome d'azote. La figure I.12 montre que les deux types de position horizontale et verticale coexistent.

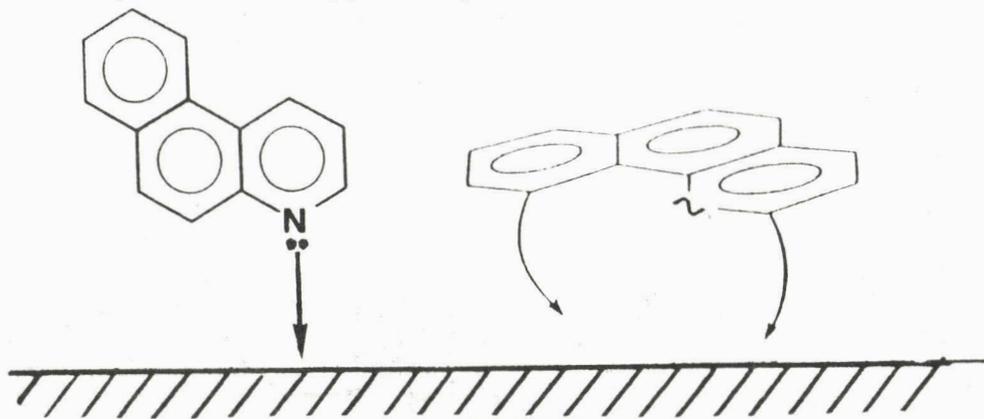


FIGURE I.12

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.F. LEPAGE
"Catalyse de contact"
Ed. Technip, IFP (1978)
- (2) H. TOPSØE
Surface properties and catalysis by non-Metals
J.P. BONNELLE and all, Eds, Dordrecht, Amsterdam (1983), p. 329.
- (3) D.S. THAKUR, P. GRANGE and B. DELMON
J. Catal, 91 (1985), 323.
- (4) M.J. LEDOUX, G. AGOSTINI, R. BENAZOUZ and O. MICHAUX
Bull. Soc. Chim. Belg., 93, n° 8-9, (1984), 636.
- (5) A.K. ABOULGHEIT
Appl. Catal., 16, (1985), 45.
- (6) J.L. OLIVE, S. BIYOKO, C. MOULINAS and P. GENESTE
Appl. Catal., 19, (1985), 173.
- (7) J.MJ LIPSCH, C.G.A. SCHUIT
J. Catal., 15, (1969), 179.
- (8) R.J.H. VOORHOEVE, J.C.M. STUIVER
J. Catal., 23, (1971), 228.
- (9) B. DELMON
Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. Prep., 22. (1977), 503.
- (10) H. TOPSØE and B.S. CLAUSEN
Appl. Catal., 25, (1986), 275.
- (11) S. KASZTELAN, H. TOULHOAT, J. GRIMBLOT and J.P. BONNELLE
Appl. Catal., 13, (1984), 127 ;
Bull. Soc. Chim. Belg., 93, (1984), 807.
- (12) F.E. MASSOTH and G. MURALIDHAR
"Proc. of the Climax 4th Int. Conf. on Chemistry and Uses of Molybdenum"
H.F. BARRY and P.C.H. MICHELL, Eds, Climax Molybd. Compagny, Ann
Arbor, Michigan, (1982), 343.

- (13) K. TANAKA, T. OKUHARA
J. Catal., 78, (1982), 155.
- (14) H. TOPSØE, B.S. CLAUSEN, R. CANDIA, C. WIVEL and S. MORUP
J. Catal., 68, (1981), 433.
- (15) A. WAMBEKE, L. JALOWIECKI, S. KASZTELAN, J. GRIMBLOT and J.P. BONNELLE
J. Catal., 109, (1988), 320
- (16) S. KASZTELAN, L. JALOWIECKI, A. WAMBEKE, J. GRIMBLOT and J.P. BONNELLE
Bull. Soc. Chim. Belg., 96, (1987), 1003.
- (17) H.G. Mc ILVRIED
Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 10, (1971), 125.
- (18) J.F. COCHETTO and C.N. SATTERFIELD
Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 20, (1981), 49.
- (19) J. KATZER and R. SIVASUBRAMANIAN
Catalysis Reviews, 20, n° 2, (1979), 155.
- (20) N. NELSON and R.B. LEVY
J. Catal., 58, (1975), 48.
- (21) R.M. LAINE
Catal. Rev., 25(3), (1983), 459.
- (22) G. DESCAT
Thèse de Docteur Ingénieur, CAEN (1984).
- (23) T.C. HO
Catal. Rev. Sci. Eng., 30(1), (1988), 117-160.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

-0000000-

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La réaction d'hydrodésazotation est une réaction difficile à réaliser eu égard l'énergie importante de la liaison à rompre : $Csp^3 - N$ (73 Kcal.) et $Csp^2 - N$ (147 Kcal.). De plus, les résultats exposés dans la littérature semblent indiquer que les amines aromatiques nucléaires, telle la pyridine, nécessitent l'hydrogénation totale du cycle aromatique avant l'hydrogénolyse de la liaison carbone - hétéroatome (transformation de Csp^2 en Csp^3).

Pour ces raisons, la réaction d'HDN nécessite des conditions opératoires sévères, haute température et moyenne pression d'hydrogène.

Il est à noter que l'équilibre thermodynamique, pyridine \rightleftharpoons pipéridine, nous impose de choisir pression et température de manière judicieuse (Figure II.1). Nous avons donc été amené à concevoir et à réaliser un appareillage capable de travailler sous pression d'hydrogène et possédant des sécurités permettant de mener des tests de manière continue, avec une analyse en ligne.

Ce chapitre présente, dans un premier temps, le bati et ses particularités, puis dans un second temps, les catalyseurs, les réactifs et les conditions opératoires utilisés.

I - MONTAGE SOUS PRESSION

Le bati comprend trois parties distinctes (Figure II.2) :

i) le système d'introduction des réactifs.

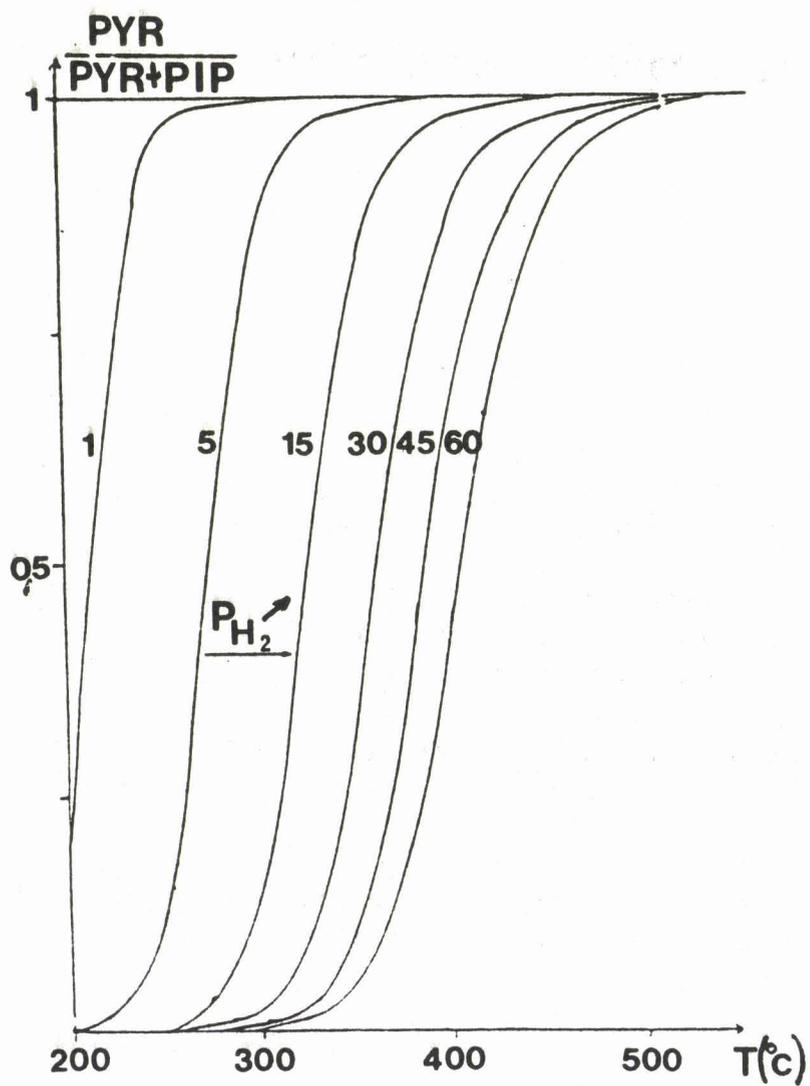


FIGURE II.1

Diagramme pression-température de l'équilibre :
pyridine \rightleftharpoons pipéridine

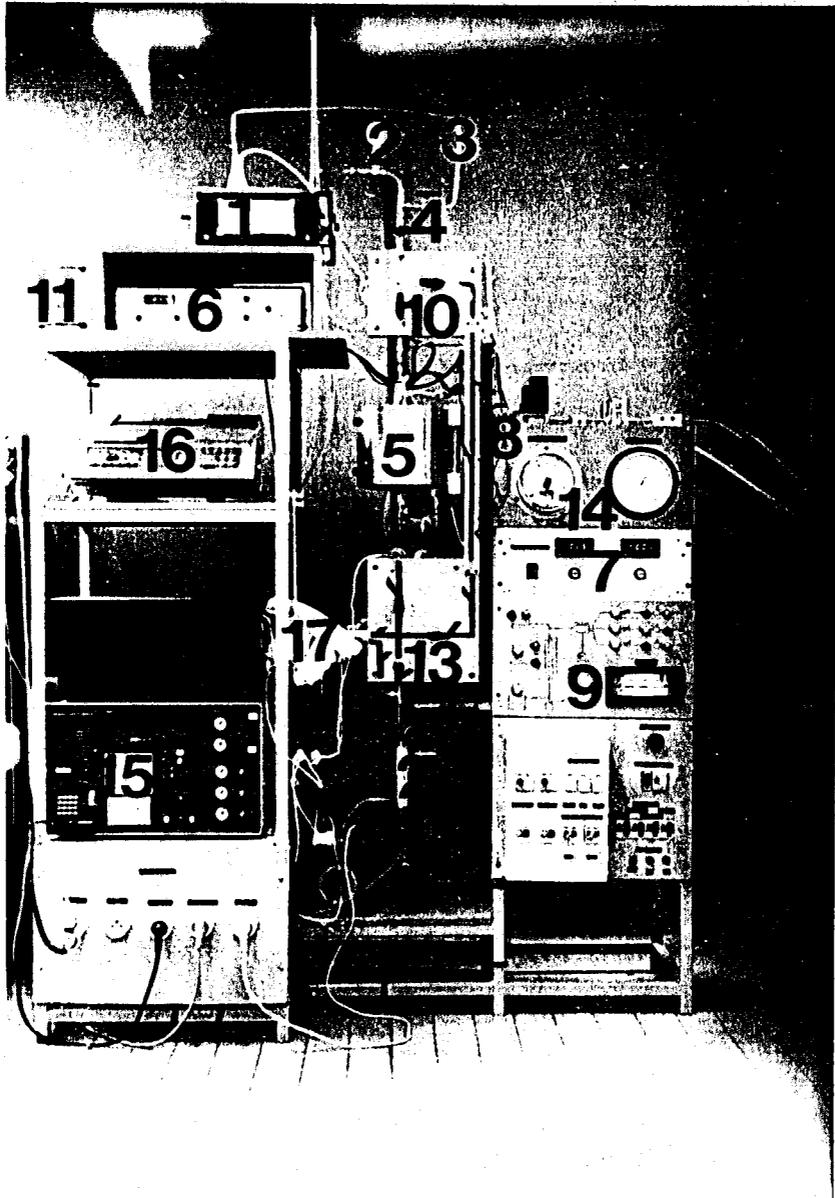


FIGURE 11.2

Montage sous pression

- ii) une partie centrale (système réactionnel), comprenant le réacteur, la régulation et l'ensemble des systèmes de sécurités.
- iii) le système d'analyse.

I.1 - Le système d'introduction des réactifs

I.1.a - Les circuits des gaz

*** Circuit d'hydrogène**

L'hydrogène de qualité U ($O_2 < 5$ ppm, $H_2O < 5$ ppm) fourni par l'air liquide est détendu grâce à un manomètre détendeur haute pression et purifié des traces d'oxygène par un DEOXO (catalyseur au palladium permettant la réaction $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$) ; l'eau est piégée dans une colonne à tamis moléculaire.

Un filtre NUPRO à cartouche en acier inox fritté (\varnothing des pores = 7μ), protège des petites particules solides, un débitmètre massique BROOKS 5780 situé en aval, qui permet la régulation du débit de gaz . (7).

*** Circuit d'hélium**

L'hélium n'étant utilisé qu'en balayage de sécurité, ce circuit ne comporte aucun système de purification, ou de régulation de débit. Il sert à purger le montage de toute trace d'hydrogène, en cas d'anomalie de pression ou excès de température.

I.1.b - Circuit des liquides-pompe HPLC

Lorsqu'on étudie une réaction en microréacteur dynamique sous pression d'hydrogène P, la vitesse linéaire d'une molécule pour un même débit ramené aux conditions normales (P_{atm} , $25^\circ C$) est P fois plus faible qu'à pression atmosphérique.

Les volumes du montage en aval de l'introduction des réactifs doivent alors être minimisés de manière à réduire les temps de prétraitement et de mise en régime du catalyseur.

Nous avons choisi l'utilisation de la pompe HPLC (GILSON 302 à débit constant), pour introduire le mélange réactionnel (réactifs et solvant inerte) . (1).

L'utilisation de la tête faible débit, 5 SC ($0,5 \mu l/mn$, $5 ml/mn$) demande sous atmosphère d'hydrogène une attention particulière afin d'éviter d'assécher les billes en rubis permettant d'éviter la remontée des gaz dans la charge lors de la montée en pression. Un circuit particulier (3) permet à la pompe de tourner en circuit fermé en dehors des périodes de manipulation afin d'avoir

constamment les clapets de la tête humidifiés par le liquide. Un manomètre (2) permet d'autre part de vérifier la montée en pression de la pompe, parallèlement à celle du circuit réactionnel en début de manipulation.

I.2 - Le système réactionnel

I.2.a - Le réacteur

Le réacteur de fabrication en acier inoxydable 18/8 comporte, à l'intérieur, une gaine thermométrique autour de laquelle s'enfilent une dizaine de bagues, l'ensemble maintient le lit catalytique au centre du réacteur et assure un préchauffage du mélange réactionnel.

La mesure de la température est prise exactement au sein du lit catalytique, deux thermocouples (8), l'un sur le programmeur, l'autre sur la sécurité température (9). Par le déplacement longitudinal du thermocouple dans sa gaine, nous avons pu vérifier qu'il n'existait pas de gradient de température entre la tête et le centre du lit catalytique.

I.2.b - Système anti-condensation

Le four du réacteur (5) est du type à blocs chauffants commandé par un programmeur électronique (6).

Le circuit avant et après le réacteur est chauffé par des plaques (10) à une température suffisante, à l'aide de résistances chauffantes commandées par un alternostat (11), pour qu'il n'y ait pas de condensation. Le condensateur (12), situé en fin de circuit, est refroidi par un courant d'eau, et piège les produits condensables. Après chaque manipulation, le condensateur est purgé.

I.2.c - Régulation de pression et système de sécurité

Un régulateur de pression, DEVERSEUR GROVE (13), placé à la sortie du montage, permet de fixer la pression totale désirée en amont.

Un tel montage destiné à travailler sous pression élevée nécessite un système de sécurité inhérent au risque d'une éventuelle surpression ou à celui de fuites d'hydrogène, gaz inflammable. Trois anomalies de fonctionnement ont donc été envisagées :

*** Température élevée**

Le thermocouple de sécurité (8) est relié au régulateur de température de type PYRECTRON (9) qui fonctionne en "tout ou rien". Lorsque la température est trop élevée, le relai sécurité température coupe à la fois le chauffage du réacteur et l'introduction du réactif liquide, stoppe l'arrivée d'hydrogène et admet l'hélium dans le circuit.

*** Pression anormalement élevée ou basse**

Un manomètre (14), à deux contacts, raccordé au mélangeur, permet de fixer deux pressions limites, l'un pour la haute pression et l'autre pour la basse pression. En cas d'anomalie, les relais HP (haute pression) ou BP (basse pression) basculent coupant en même temps le chauffage et l'introduction des réactifs, mais agissent également sur l'électrovanne de sécurité qui ferme le circuit gaz (hydrogène), et ouvre le circuit d'hélium dans le cas de dépression.

Le retour de ces relais sécurité pression n'est possible que manuellement et demande donc l'intervention du manipulateur après suppression de la cause du défaut.

II.3 - Le système d'analyse

I.3.a - Chromatographie en phase gaz

L'analyse du mélange réactionnel est réalisée en ligne sur une fraction du flux total, prélevé à la sortie du réacteur à l'aide d'une vanne d'injection automatique 6 voies VALCO, haute pression 70 bars, haute température 300°C, comprenant une boucle d'échantillon de 50 µl (17). Au début des cycles programmés sur le C.P.V., les 50 µl sont envoyés dans le chromatographe, INTERSMAT I.G.C. 131 (15), équipé d'une colonne en pyrex de 3 m de longueur, rempli de 10% carbowax 20 M sur Chromosorb WAV 80/100 et 5% potasse. Cette colonne est choisie en fonction d'une part de la forte polarité des composés azotés, et de leur caractère basique d'autre part.

*** Analyse des gaz après détente**

A la sortie du bati, est placé un tube en verre équipé d'un septum, permettant de prélever un échantillon, des produits gazeux détendus, à l'aide d'une seringue de 5 ml pour l'injecter sur une colonne SE30 afin de séparer les produits les plus légers (C1, C2, C3, C4,...).

I.3.b - Principe d'analyse des produits

Un intégrateur DELSI ICR1B (16) complète l'équipement d'analyse chromatographique. Dans le tableau II.1 sont résumés les temps de rétention et les coefficients de réponse des produits de réaction relatifs par rapport à la pyridine.

Produit	Temps de rétention	Coefficient de réponse relatif par rapport à la pyridine
n.pentane	1'56	0,9
n.pentyl-amine	5'	1,1
pipéridine	6'	1
Pyridine	12'	1
n.pentyl-pipéridine	15'	0,6

TABLEAU II.1

II - CATALYSEURS ET REACTIFS

II.1 - Catalyseurs

Les réactions étudiées dans ce travail : l'hydrogénation du toluène et l'hydrodésazotation de la pyridine, ont été réalisées sur deux catalyseurs $\text{Mo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

II.1.a - Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs utilisés sont des catalyseurs industriels, préparés suivant des procédés classiques, qui passent généralement par la formation d'un précurseur oxyde MoO_3 (14% en poids) déposé sur alumine, suivie ou accompagnée éventuellement de l'imprégnation à sec du second métal choisi.

II.1.b Obtention du précurseur oxyde

La procédure de type industriel est classique. L'agencement des différentes étapes se présente de la manière suivante :

- calcination de l'alumine 2 heures à 350°C.
- imprégnation à sec par une solution aqueuse de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6,4\text{H}_2\text{O}$.
- maturation une nuit sous atmosphère humide.
- séchage à 110°C.
- calcination sous air, 4 heures à 500°C

ce qui conduit au précurseur oxyde : MoO_3 (14% poids)- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

II.1.c - Addition du second métal

L'agencement des différentes étapes est la suivante :

- solide de départ : MoO_3 (14%) $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.
 - Ajout du sel du promoteur par imprégnation à sec en solvant organique.
 - maturation une nuit.
 - séchage à 80°C
- ce qui conduit au $\text{NiMo-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ sous forme oxyde avec NiO (3%), MoO_3 (14%).

II.1.d - Caractéristiques du support

Les caractéristiques du support sont les suivantes :

- alumine = $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$
- volume poreux = $0,57 \text{ cm}^3/\text{g}$
- aire spécifique = $246 \text{ m}^2/\text{g}$
- densité apparente de grain = $1,11 \text{ g/cm}^3$
- densité vraie = $3,40 \text{ g/cm}^3$

II.1.e - Activation des catalyseurs

* Sulfuration - Réduction

Une masse m de catalyseur est diluée avec des billes de verre de 1 mm de diamètre, pour former un volume d'environ 2 cm^3 , puis placée au coeur du réacteur. Un mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ est alors utilisé pour sulfurer et réduire le précurseur oxyde. H_2S est obtenu à partir d'un composé organique, le diméthylsulfure (DMDS), en solution dans le n-heptane, et envoyé par la pompe haute pression.

A la température de la réaction et sous atmosphère d'hydrogène, le DMDS se décompose facilement en CH_4 et H_2S . La charge sulfurante liquide se compose donc de 1/3 de DMDS et 2/3 de n-heptane.

La pression partielle en H_2S dans le mélange gazeux se calcule par l'expression :

$$\begin{aligned} P_{\text{H}_2\text{S}} &= 2.V_s . (\% \text{ DMDS}) \times \frac{\rho_s}{M_s} \times \frac{P_t}{F_t} \\ &= 2.V_s . (\% \text{ DMDS}) \times \frac{\rho_s}{M_s} \times \frac{P_{\text{H}_2}}{F_{\text{H}_2}} \end{aligned}$$

- P_{H_2S} = pression partielle d' H_2S en torrs.
- V_S = débit total en $\mu l/mn$, de la charge sulfurante (DMDS, n-heptane).
- % DMDS = proportion de DMDS dans la charge (volume liquide).
- ρ_s = masse volumique du DMDS = $1,0625 \text{ g/cm}^3$.
- M_s = masse molaire du DMDS = 96,2.
- P_t = pression totale = $P_{H_2} + P_{\text{réactif}}$ (exprimée en torrs).
- F_t = débit molaire total = débit molaire d'hydrogène.

A pression atmosphérique, pour un débit d'hydrogène réglé à $100 \text{ cm}^3/mn$, et un débit de $32 \mu l/mn$ de la charge sulfurante liquide injectée dans le réacteur par la pompe HPLC, la pression partielle en H_2S est donc :

$$P_{H_2S} = 2 \times 32 \cdot 10^{-3} \times 33 \cdot 10^{-2} \times \frac{1,0625 \times 760}{100 \times 96,2} \times 22400$$

$$P_{H_2S} = 39 \text{ torrs,}$$

soit un rapport $P_{H_2S}/P_{H_2} = 5 \cdot 10^{-2}$.

Le taux d' H_2S est voisin de 5%.

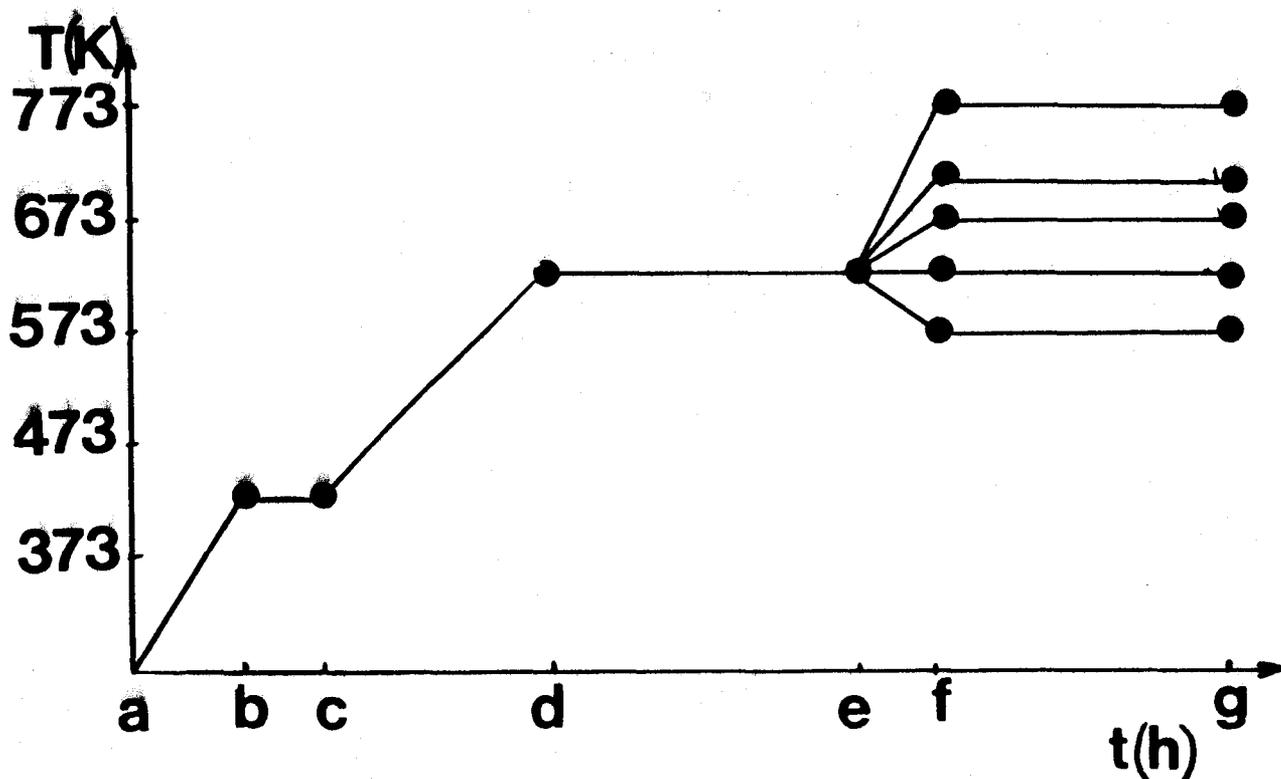
La procédure utilisée pour sulfurer le catalyseur est la suivante :

La température du réacteur est élevée à 423 K sous atmosphère d'hydrogène à pression atmosphérique (débit d'hydrogène = $100 \text{ cm}^3/mn$) Lorsque cette température est atteinte, on envoie la charge sulfurante (débit = $32 \mu l/mn$), quand le mélange arrive au niveau du lit catalytique, on élève la température jusqu'à 623 K à raison de 993 K/h, puis on laisse le catalyseur sous débit de mélange sulfurant pendant 4 heures.

* Réduction

Le traitement sous hydrogène, permettant d'enlever certains atomes de soufre du catalyseur, se fait à pression atmosphérique avec un débit d'hydrogène de $100 \text{ cm}^3/mn$. La gamme de température utilisée est comprise entre 573 K et 773 K, la montée en température est de 993 K/h, jusqu'à la température de réduction désirée, le catalyseur est alors laissé sous flux douze heures.

Le diagramme ci-après résume toutes les étapes du prétraitement.



SCHEMA : Résumé des étapes du prétraitement

- a : envoi de l'hydrogène et montée en température jusqu'à 423 K.
- b : atteinte de la température 423 K, envoi du mélange sulfurant.
- bc : palier à 423 K pour attendre l'arrivée du mélange sur le lit catalytique.
- cd : montée en température jusqu'à 623 K.
- de : palier à 623 K de 4 heures.
- ef : passage à la température de réduction.
- fg : palier de 12 heures, étape de réduction.

*** Phénomène de transfert**

La réaction d'HDN de la pyridine a été étudiée à 573 K sous des pressions d'hydrogène allant de 30 bars à 60 bars, en présence ou en absence d'agent sulfurant dans la charge. Les phénomènes de transfert de matière (diffusion extra et intragranulaire) n'ont pas spécialement été étudiés, mais ont été limités par l'emploi de grains de catalyseurs très petits ($\varnothing < 0,1$ mm).

Les phénomènes de transfert de chaleur ont été minimisés en diluant le catalyseur avec des billes de verre.

II.2 - Réactifs

- Les hydrocarbures utilisés : la pyridine, le DMDS, le n-heptane, le toluène, sont des produits FLUKA dont la pureté est supérieure à 99%.

- Les gaz: hydrogène et hélium, d'une pureté supérieure à 99,95%, proviennent de l'Air Liquide.

II.2.a - Pression partielle de la pyridine

La pression partielle de la pyridine est calculée par :

$$P_{py} = V_1 \times (\% Py) \times \frac{\rho_{py}}{M_{py}} \times \frac{P_{H_2}}{F_{H_2}}$$

- P_{py} : pression partielle de la pyridine (torrs).
- V_1 : débit total de la charge (pyridine + solvant).
- % py : proportion de la pyridine (volume liquide).
- ρ_{py} : masse volumique de la pyridine = 0,98 g/cm³.
- M_{py} : masse molaire de la pyridine = 79.
- P_{H_2} : pression totale.
- F_{H_2} : débit molaire total.

Sous 30 bars, pour un débit d'hydrogène régulé à 35 cm³/mn et 16 µl/mn débit de la charge (pyridine + solvant), injectée dans le réacteur par la pompe HPLC, la pression partielle de la pyridine est de 290 torrs.

II.2.b - Temps de contact et L.H.S.V.

Le temps de contact du réactif sur le catalyseur est modifié par le changement des débits de la charge et d'hydrogène. Ces grandeurs son liées par la formule :

$$t = \frac{m}{F_1} = m \times \frac{P_T}{P_N} \times \frac{1}{F_{H_2}}$$

- t : temps de contact en h.g. mole⁻¹.
- m : masse de catalyseur en g.
- P_T : pression totale en torrs.
- P_N : pression partielle de la pyridine (réactif) en torrs.

- F_{H_2} : débit molaire d'hydrogène.
- F_1 : débit de la charge (pyridine + solvant).

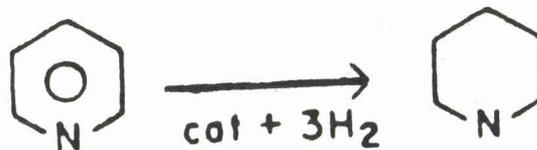
Sous 30 bars, pour un débit d'hydrogène réglé à $35 \text{ cm}^3/\text{mn}$, un débit de $16 \text{ } \mu\text{l}/\text{mn}$ du réactif, et une masse du catalyseur de 200 mg, le temps de contact est de $168 \text{ h.g.mole}^{-1}$.

* L.H.V.S.

Le L.H.V.S. est le volume liquide de réactif par heure rapporté au volume de catalyseur, avec F_N le débit molaire de réactif, le L.H.V.S. est donc F_N/m .

II.3. - Conditions expérimentales

La première étape dans la réaction d'HDN de la pyridine est l'hydrogénation :



Pour éviter d'obtenir un pourcentage de produits reflétant la thermodynamique et non la cinétique, les conditions de température et de pression sont choisies judicieusement en fonction de la courbe d'équilibre de ces deux composés.

La constante d'équilibre dans le cas de la pyridine a pour expression :

$$\log_{10} K_p = \log_{10} \frac{P(\text{Pipe})}{P(\text{Py}) \cdot (P_{H_2})^3}$$

Il apparaît sur les courbes de la figure II.1 que pour des températures de réaction de l'ordre de 573 K, température nécessaire pour réaliser la rupture de la liaison $C_{sp^3} - N$ sur des catalyseurs sulfures, l'hydrogénation du cycle aromatique pyridinique pourra être considérée comme non limitative du point de vue thermodynamique, pour des pressions d'hydrogène supérieures à 15 bars.

II.4 - Activité et sélectivité

*** Activité**

L'activité spécifique exprimée en $\text{mole.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ s'écrit selon la formule :

$$a_s = \frac{\tau(\%) \cdot \rho_{re} \cdot \Phi_{HC} \cdot (\%re)}{m_{cata} \cdot M_{60}}$$

- τ : taux de transformation global.
- ρ_{re} : masse volumique du réactif.
- Φ_{HC} : débit de la charge en $\mu\text{l}/\text{mn}$.
- $(\%re)$: proportion du réactif dans la charge.
- m_{cata} : masse de catalyseur en gramme.
- M : masse molaire du réactif.

*** Sélectivité**

La sélectivité en hydrogénation est le rapport pipéridine apparue, produit de réaction, sur le taux de transformation global :

$$S_1 = \frac{\text{pipéridine}}{\text{(T.T.G.)}}$$

La sélectivité en hydrogénolyse est le rapport n-pentane comme produit de réaction sur le T.T.G. :

$$S_2 = \frac{\text{n-pentane}}{\text{(T.T.G.)}}$$

II.5 - Protocole expérimental

Le catalyseur, d'une masse de 200 mg, est placé dans le réacteur et subit un prétraitement selon le procédé cité précédemment.

Le réactif azoté 10% en pyridine, 90% en n-heptane, est alors introduit dans la ligne d'hydrogène alimentant le réacteur, mais la première mesure de conversion n'est effectuée qu'après une période de 4 heures environ. Cette conversion devient stable après une douzaine d'heures, période nécessaire à la

mise en régime. Quelques analyses chromatographiques du mélange réactionnel sont effectuées pendant ce temps : la mise en régime est plus courte lorsqu'il y a changement de temps de contact. Le protocole expérimental se présente donc ainsi :



Temps (heures)

- A : Mise en place de catalyseur.
- B : Sulfuration.
- C : Prétraitement sous hydrogène
- D : Réaction à un temps de contact donné.

CHAPITRE III

HYDROGENATION DU TOLUENE

-0000000-

CHAPITRE III

HYDROGENATION DU TOLUENE

I - INTRODUCTION

Ce chapitre reporte les résultats obtenus dans l'hydrogénation d'un aromatique sur les deux catalyseurs présentés au chapitre précédent : le MoS_2 - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ et le NiMoS_2 - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Ces deux catalyseurs ont été sulfurés dans les conditions classiques, puis réduits à des températures variables afin d'étudier l'évolution de l'activité en hydrogénation en fonction du nombre de vacances anioniques créées. L'aromatique choisi est le toluène ; les conditions opératoires sont les suivantes :

- Température de réaction = 623 K
- Pression d'hydrogène = 50 atm
- Pression partielle du toluène = 1020,8 torrs
- L.H.S.V. = 1,8.

Dans ces conditions, le seul produit qui ait été observé en quantité significative est le méthyl cyclohexane. L'activité en hydrogénation est définie comme étant le nombre de moles de toluène transformées par unité de temps et unité de masse du catalyseur.

II - CATALYSEUR MoS_2 - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

La figure III.1.a. montre l'évolution de l'activité en hydrogénation du toluène du MoS_2 - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la température de réduction T_r de ce catalyseur.

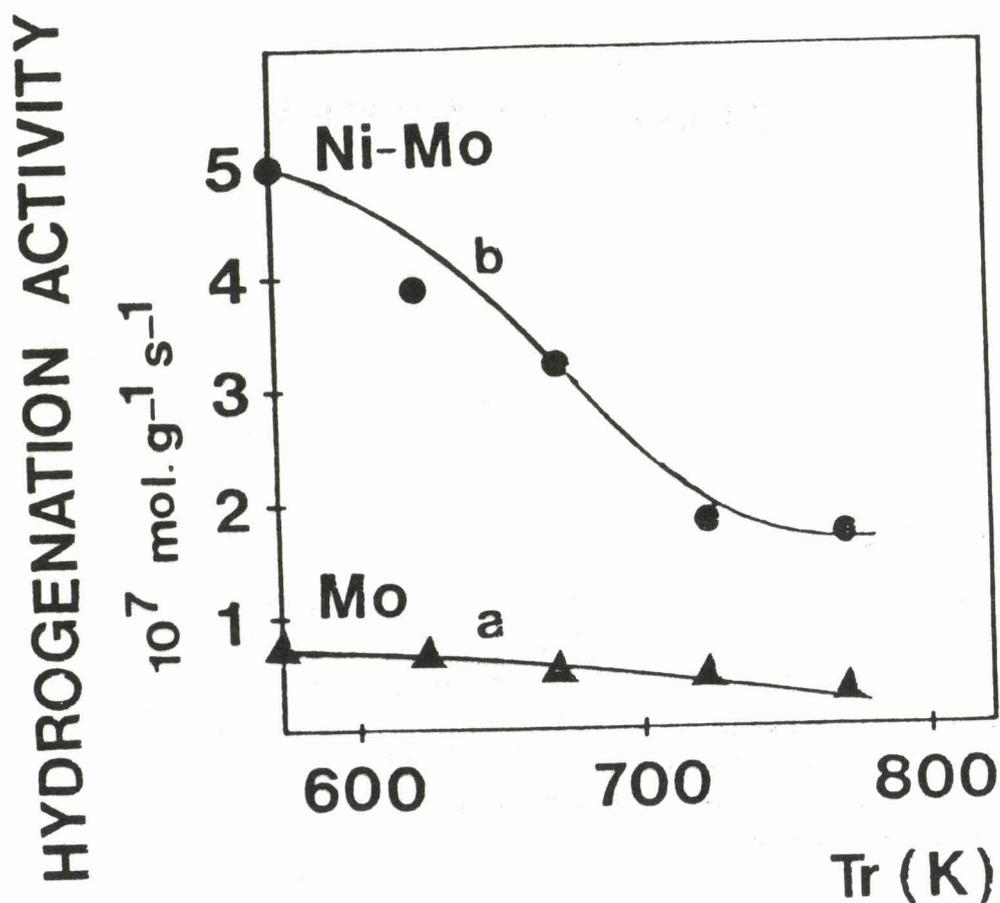


FIGURE III.1

Activité en fonction de Tr à 50 bars.

a) Hydrogénation du toluène sur $\text{MoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

b) Hydrogénation du toluène sur $\text{NiMoS-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

On peut noter que cette activité est toujours faible quelle que soit la température de réduction et qu'elle diminue légèrement lorsque cette température de réduction augmente. L'activité est d'environ $0,8 \cdot 10^{-7}$ mole $\text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, pour $T_r = 573$ K, et d'environ $0,4 \cdot 10^{-7}$ mole $\cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $T_r = 800$ K, soit environ la moitié de l'activité précédente.

Il est clair que l'augmentation du nombre de lacunes entourant le molybdène défavorise l'hydrogénation du toluène, contrairement à ce qui était observé dans le cas des diènes (1).

III - CATALYSEURS $\text{NiMoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Le premier résultat qu'on observe sur la figure III.1.b. est l'important facteur promotionnel du nickel dans l'hydrogénation du toluène. Cet effet promoteur est bien connu et a été reporté plusieurs fois, notamment par notre laboratoire, puisque A. WAMBECKE, dans des conditions opératoires presque identiques ($P_{\text{H}_2} = 60$ bars, V.V.H. = 2) trouve un facteur de promotion de 7 (2).

Ce facteur est défini par Q_p comme étant le rapport entre l'activité optimale du catalyseur promu et l'activité du catalyseur non promu.

Sur ce catalyseur, on remarque également que l'activité diminue notablement lorsque la température de réduction augmente, $5 \cdot 10^{-7}$ mole $\cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $T_r = 573$ K, contre $1,7 \cdot 10^{-7}$ mole $\cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $T_r = 800$ K, soit un rapport d'1/3 environ.

L'allure de cette courbe semble toutefois montrer que le maximum d'activité correspond à une température de réduction aux environs de 573 K, tandis que la chute de l'activité se situe à une température supérieure à 700 K. Pour des températures de réduction élevées (800 K), l'activité tend enfin vers une limite qui n'est plus très éloignée de l'activité obtenue sur le catalyseur non promu.

IV - DISCUSSION

IV.1 - Parallèle entre activité et présence de lacunes anioniques

L'évolution des courbes d'activité obtenue sur $\text{MoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiMoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ semble indiquer que le maximum d'activité en hydrogénation du toluène est obtenu pour des températures de réduction de l'ordre de 573 K. Si on se reporte à la figure I.8 (Chapitre I), qui montre la distribution statistique des lacunes en soufre entourant le métal (Mo) en fonction de ces mêmes températures de réduction, on peut voir que ce maximum en activité

correspond plutôt à des sites à 2 lacunes, c'est-à-dire à une stoechiométrie S/Mo, pour le système $\text{MoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, variant de 1,85 à 1,9. Ce maximum coïncide avec celui obtenu dans les réactions d'isomérisation des dérivés diéniques (3), mais est différent de celui observé dans l'activité en hydrogénation des diènes, qui se situe vers une stoechiométrie S/Mo de 1,5, ce qui correspond à des sites à 3 lacunes (4). Nos résultats sont cohérents avec ceux de VOORHOEVE (5), qui observe une augmentation de l'activité en hydrogénation du benzène, sur un catalyseur WSy, lorsque y diminue de 2 à 1,95. Ils sont semblables également à ceux de KALCHITS et coll. (6), qui observent le même phénomène sur un MoSy, quand le rapport S/Mo diminue de 2,3 à 1,9. Le maximum d'activité en hydrogénation des noyaux benzéniques semble donc bien se situer aux environs d'une stoechiométrie S/métal de 1,8 à 1,9. La figure III.1 montre que ces valeurs de stoechiométrie sont obtenues pour des températures de réduction comprises entre 573 K et 623 K. L'augmentation de la température de réduction qui accroît, parallèlement le nombre de lacunes entourant les sites métalliques entraîne une diminution très nette de l'activité du catalyseur.

IV.2 - Modèle d'adsorption du toluène

L'hydrogénation des noyaux benzéniques nécessite un caractère lacunaire du site métallique moins important que celui réclamé par les diènes. Le maximum en activité correspond au maximum de sites à 2 lacunes anioniques. Les lacunes sont donc dans tous les cas indispensables : c'est ce qu'avait déjà montré RADCHENKO et coll. (7) qui proposaient que les vacances anioniques autour du Mo jouent un rôle essentiel dans l'hydrogénation des aromatiques. Si on admet avec NAG (8) que l'hydrogénation de ces molécules est en relation étroite avec leur tendance plus ou moins forte à établir des liaisons π avec les ions des métaux de transition sur la surface catalytique, on peut alors expliquer l'adsorption des substrats sur les catalyseurs présentant les lacunes anioniques en terme de relation entre nucléophile et électrophile. HUBAUT et coll. (9) ont déjà montré sur un catalyseur oxyde Cu-Cr-O que certains métaux possédant des lacunes tels le Cr et l'Al sont suffisamment électrophiles pour adsorber de nombreuses molécules insaturées comme les diènes conjugués, les carbonyles α,β éthyléniques, les alcools allyliques et même les monoènes, tandis que d'autres métaux, tel le Cu, possédant le même nombre de lacunes anioniques, ont un caractère électrophile trop faible pour adsorber les molécules peu denses électroniquement, comme les monoènes. Le caractère donneur, ou nucléophile, des aromatiques étant sans conteste bien supérieur à celui des éthyléniques et même des diènes conjugués, on conçoit que ces molécules aient besoin d'un caractère lacunaire moins élevé du catalyseur. D'ailleurs, NAG (8) a établi une relation directe entre le "potentiel d'ionisation", ou aptitude nucléophile, ou encore degré de remplissage de la H.O.M.O. (Highest Occuped Molecular Orbital) du substrat et l'activité en hydrogénation de différents aromatiques sur MoS_2 . Ainsi, il doit se former un intermédiaire π -arène (Figure III.2) par transfert d'électrons de la molécule organique à la surface du catalyseur.

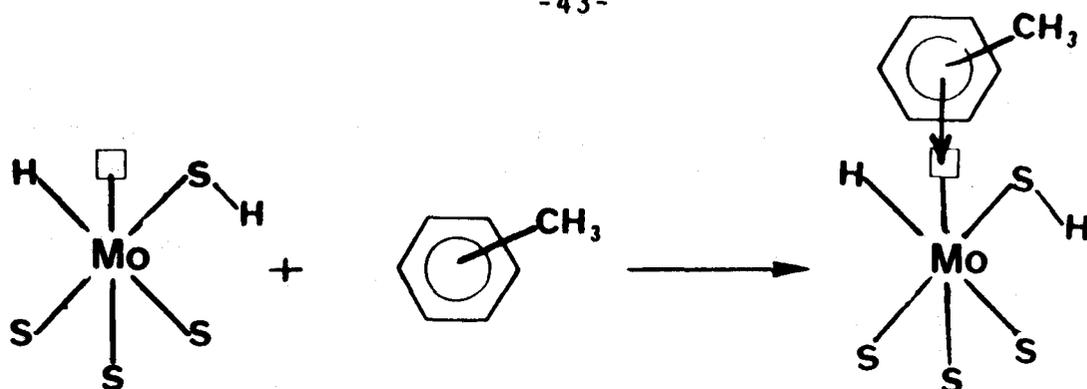


FIGURE III.2

Un tel intermédiaire a été mis en évidence par spectroscopie, par BASSET (10). D'un autre point de vue, la forme plane des aromatiques (règle de Hückel) permet une adsorption monopoint là où la géométrie des diènes exige une adsorption multipoint.

La relative facilité de l'hydrogénation des aromatiques, eu égard leur forte stabilité due à l'énergie de résonance, peut aisément être expliquée par la théorie électronique de MULLIKEN et FUKUI (11). Les électrons du donneur organique sont transférés de sa H.O.M.O. à l'orbitale d vide, de symétrie appropriée ($2t_2g$) du métal sur la surface catalytique. Par effet rétrodonneur, les électrons de cette orbitale d de l'accepteur ionique sont rendus au substrat par transfert dans la L.U.M.O. (Low Unoccupied Molecular Orbital) du substrat, ce qui le déstabilise et le rend ainsi hydrogénable.

La légère diminution de l'activité en hydrogénation avec l'augmentation de la température de réduction peut avoir plusieurs origines. Par exemple, lorsque le caractère lacunaire augmente, c'est-à-dire quand la stoechiométrie S/Mo diminue, le caractère électrophile du catalyseur diminue et affaiblit notablement la liaison π -aryle en rendant ainsi plus difficile l'hydrogénation des aromatiques. Une discussion plus poussée de ces évolutions sera faite dans le dernier chapitre, prenant en compte l'ensemble des résultats obtenus dans l'HDN de la pyridine.

IV.3 - Rôle du nickel

L'activité du $\text{NiMoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ est constamment plus élevée que celle obtenue sur le $\text{MoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Toutefois, il semble que l'écart diminue lorsque la température de réduction augmente. L'effet promoteur du nickel est bien connu sur les catalyseurs réduits et sulfurés, mais les explications sont nombreuses et confuses. On peut envisager un effet électronique du nickel, donneur d'électrons, sur le molybdène, qui accentue l'effet rétrodonneur du métal vers les orbitales antiliantes du substrat et accélère sa déstabilisation (2,12,13).

RADCHENKO et coll. (7) pensent que le rôle principal du nickel est d'augmenter le nombre de lacunes anioniques par formation de Ni_xS_β/MoS_{y-2} où le Ni agit comme cation mobile pour sulfures non stoechiométriques.

D'autre part, les atomes de nickel, périphériques au pavé de MoS_2 , peuvent être entourés de 2 lacunes ; on ne peut donc pas écarter l'hypothèse que ces atomes soient eux-mêmes les sites actifs.

La persistance tardive d'un effet promoteur du nickel cumulée avec la diminution de l'activité peut s'expliquer en imaginant que les premiers atomes de soufre "détachés" du pavé sont ceux liés au nickel de décoration. L'atome de nickel, déstabilisé, s'attache alors aux oxygènes du support alumine en restant attaché, via un "pont soufre", au molybdène (Figure III.3).

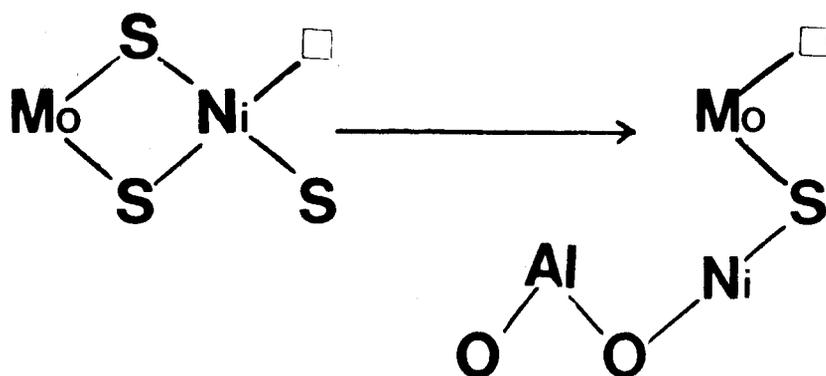


FIGURE III.3

Ce phénomène est à rapprocher des travaux effectués par S. HOUSSENBAY (14). Cet auteur a, en effet, montré que le traitement sous hydrogène provoque une oxydation partielle des espèces nickel sulfurées par départ de soufre avec destruction de la phase "NiMoS".

Cet effet est particulièrement visible sur le spectre X.P.S. du nickel des catalyseurs réduits (Figure III.4), qui prouve l'existence d'espèces particulières pouvant correspondre à des oxysulfures. Si tel est bien le cas, les soufres pontés entre le nickel et le molybdène sont moins labiles et pour des températures de réduction identiques le molybdène aura un caractère lacunaire moins accentué pour le système catalytique $MoS_2/\gamma Al_2O_3$ promu que pour le non promu, d'où la persistance de l'effet promoteur observé.

Il est important de noter d'autre part, la totale réversibilité du phénomène de réduction, c'est-à-dire qu'un catalyseur réduit à 773 K et resulfuré de manière classique, retrouve son activité en hydrogénation initiale.

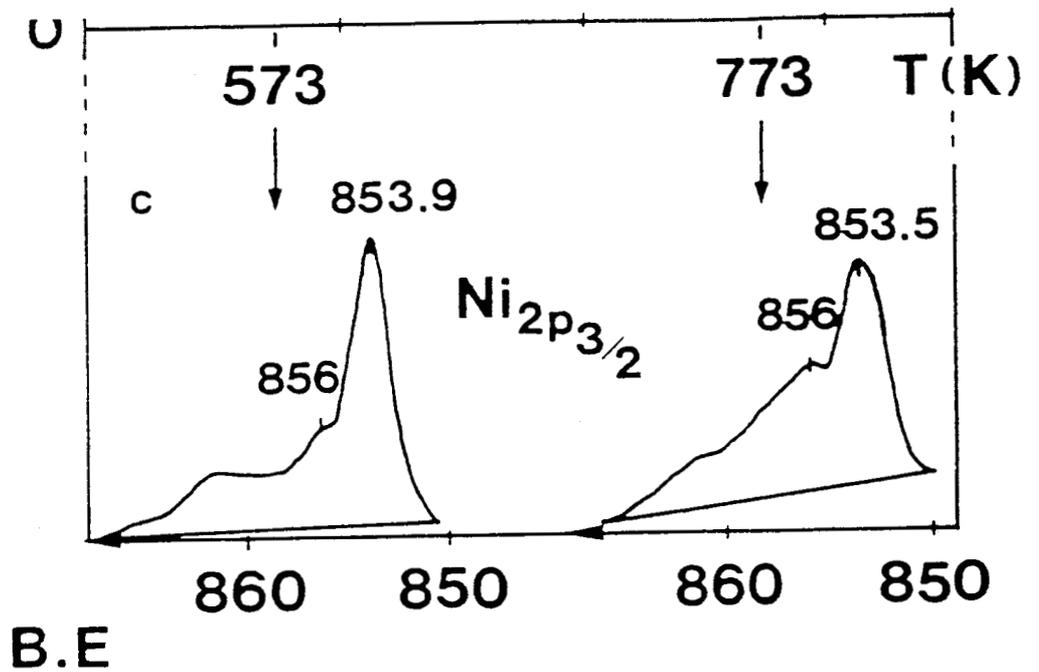


FIGURE III.4

Spectres X.P.S. du Ni_{2p_{3/2}} de catalyseurs
pré-réduits à 573 K et 773 K.

Ce résultat est évidemment plus en accord avec le modèle que nous proposons qu'avec celui de LANDAU qui postule la formation de cristallites de sulfure de nickel.

V - CONCLUSION

L'étude de l'hydrogénation du toluène sur les catalyseurs $\text{MoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiMoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, présulfurés de manière classique, et réduits à des températures variables permet de dégager un certain nombre d'idées essentielles :

- Le nickel a un effet promoteur important sur la réaction d'hydrogénation du toluène.

- Le maximum d'activité se situe vers le maximum de sites à 2 lacunes, sur les deux catalyseurs.

- L'activité en hydrogénation du toluène diminue avec la stoechiométrie S/Mo, cette activité évolue donc inversement au nombre de lacunes entourant le métal actif.

- Le nickel intervient soit par sa nature électropositive, soit en tant que site actif lui-même.

- Lors de la réduction, le soufre peut se lier partiellement avec l'oxygène superficiel de l'alumine, et rendre ainsi moins labiles certains sulfures périphériques des pavés de MoS_2 .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) S. KASZTELAN, L. JALOWIECKI, A. WAMBEKE, J. GRIMBLOT and J.P. BONNELLE
Bull. Soc. Chim. Belg. 96, (1987), 1003.
- (2) A. WAMBEKE, Thèse de doctorat, Lille (1987).
- (3) A. WAMBEKE, L. JALOWIECKI, S. KASZTELAN, J. GRIMBLOT and J.P. BONNELLE
J. Catal. 109, (1988), 320.
- (4) L. JALOWIECKI, Thèse de doctorat, Lille (1989).
- (5) R.J.H. VOORHOEVE
J. Catal., 23, (1971), 236.
- (6) I.V. KALCHITS, E.N. DERYAGINA, V.G. LIPOVICH,
In : Primenerie mechenykh atomov dlya izucheniya neftekhimicheskikh protsessov, M. VNIIOENG, (1965), p. 53, (Russian).
- (7) E.D. RADCHENKO, M.V. LANDAU, B.F. NEFEDOV, L. INIKULINA, G.D. CHUKIN, P.A. ZHDAN, D.A. AGIEVSKY, A.A. SLINKIN
Proceedings du 8th international congress on catalysis, Berlin, (1984), II - 399.
- (8) N.K. NAG
Appl. Catal., 10, (1984), 53.
- (9) R. HUBAUT, M. DAAGE, J.P. BONNELLE
Appl. Catal., 22, (1986), 231.
- (10) JM. BASSET, G. DALMAI-IMELIK, M. PRIMET and R. MUTIN
J. Catal., 37, (1975), 22.
- (11) a - R.S. MULLIKEN,
J. Amer. Chem. Soc. 74, (1952) 811 ; J. Phys. Chem. 56 (1952), 801 ; J. Chem. Phys., 23, (1955), 397.

b - J. FUKUI
Bull. Chem. Soc. Japan, 39, (1968), 498.

c - J. FUKUI and J. FUJIMOTO

ibid., 41, (1968), 1989.

- (12) R.R. CHIANELLI, A.F. RUPPERT, S.K. BEHAL, B.H. KCAR, A. WORLD and R. KERSHAW
J. Catal, 92, (1985), 56.
- (13) S. HARRIS and R.R. CHIANELLI
J. Catal., 98, (1986), 17-31.
- (14) S. HOUSSENBAY, Thèse de doctorat, Lille (1989).

C H A P I T R E I V

**TRANSFORMATION DE LA PYRIDINE SUR
CATALYSEURS A BASE DE MOLYBDENE
SUPPORTES SUR Al_2O_3
MISE EN EVIDENCE DE DEUX MECANISMES
SIMULTANES**

-0000000-

CHAPITRE IV

TRANSFORMATION DE LA PYRIDINE SUR CATALYSEURS A BASE DE MOLYBDENE SUPPORTES SUR Al_2O_3 MISE EN EVIDENCE DE DEUX MECANISMES SIMULTANES

INTRODUCTION

Le chapitre précédent nous a permis d'obtenir un certain nombre de renseignements sur l'hydrogénation du toluène sur des catalyseurs à base de molybdène. L'étude du rôle de la température de réduction de ces derniers, montre que le nombre de lacunes anioniques créées à la périphérie des feuillets augmente avec cette température. D'autre part, le maximum d'activité en HYD du toluène se situe vers les faibles températures de réduction, correspondant à un faible nombre de vacances. L'extension de cette étude sur une molécule possédant un hétéroatome nous a paru intéressante dans le but d'obtenir des renseignements sur la capacité des catalyseurs utilisés à l'hydrogénolyse d'une liaison C-hétéroatome.

La pyridine, se rapprochant fortement du toluène en ce qui concerne l'aromaticité, a donc été choisie.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

I.1 - Catalyseur $NiMoS_2-\gamma Al_2O_3$

Le catalyseur promu au nickel s'étant avéré, dans la réaction d'hydrogénation du toluène, beaucoup plus actif que le catalyseur non promu, il nous a paru important de conduire une étude assez complète de celui-ci dans la réaction d'hydrodésazotation de la pyridine. Ce raisonnement semble d'autant

plus sensé que sur le $\text{MoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, l'activité en hydrogénation du toluène est assez limitée, quelle que soit la température de réduction du catalyseur (Chapitre III). Par la suite une étude plus succincte sur le $\text{MoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, nous montrera qu'en fait le nickel est de peu d'intérêt dans la réaction d'HDN de la pyridine, bien qu'il soit universellement reconnu que cette réaction débute par l'hydrogénation (1,2,3).

*** Evolution de l'activité en HDN en fonction du temps de contact**

La figure IV.1 présente la distribution molaire du réactif et des produits de la réaction d'HDN de la pyridine sous une pression d'hydrogène de 30 atm après réduction du catalyseur à 623 K en fonction du temps de contact. L'allure de la courbe de production de la pipéridine montre qu'il s'agit d'un produit primaire car la pente à l'origine est différente de zéro. Ceci est en accord avec l'observation d'autres auteurs (1).

Par contre si une partie du pentane provient bien de la pipéridine, il est clair qu'il est difficile de tracer une pente nulle à l'origine des temps, donc une fraction du pentane est aussi un produit primaire, ce qui suggère la présence de deux mécanismes. Il faut également signaler l'absence de quantités significatives de n-pentylamine et de n-pentylpipéridine. De même, l'analyse des hydrocarbures légers montre que les réactions de craquage, aboutissant aux (C1, C2, C3, C4,...), n'interviennent pas dans nos conditions expérimentales.

Une étude plus complète a alors été faite sur ce même catalyseur réduit à des températures variables de 573 K à 773 K. On a vu en effet (Chapitre I) que cette température de réduction a une influence primordiale sur le nombre de lacunes anioniques entourant les sites actifs.

La figure IV.2 indique l'évolution de la production totale de la réaction par unité de masse de catalyseur en fonction du temps de contact pour les différentes températures de réduction du catalyseur.

La parfaite linéarité des courbes confirme, bien entendu, le bon fonctionnement du bati. On peut également remarquer que quelque soit le temps de contact, la production totale est maximale pour une température de réduction de 623 K puis diminue continuellement lorsque cette température augmente ; ceci est clairement montré sur la figure IV.3, où l'on a reporté la pente des droites de production précédentes en fonction de la température de réduction.

Nous aurons l'occasion de revenir sur ce résultat dans le prochain chapitre, lorsque nous envisagerons la nature des sites actifs et le mécanisme de l'HDN comme nous l'avons fait, à propos du toluène.

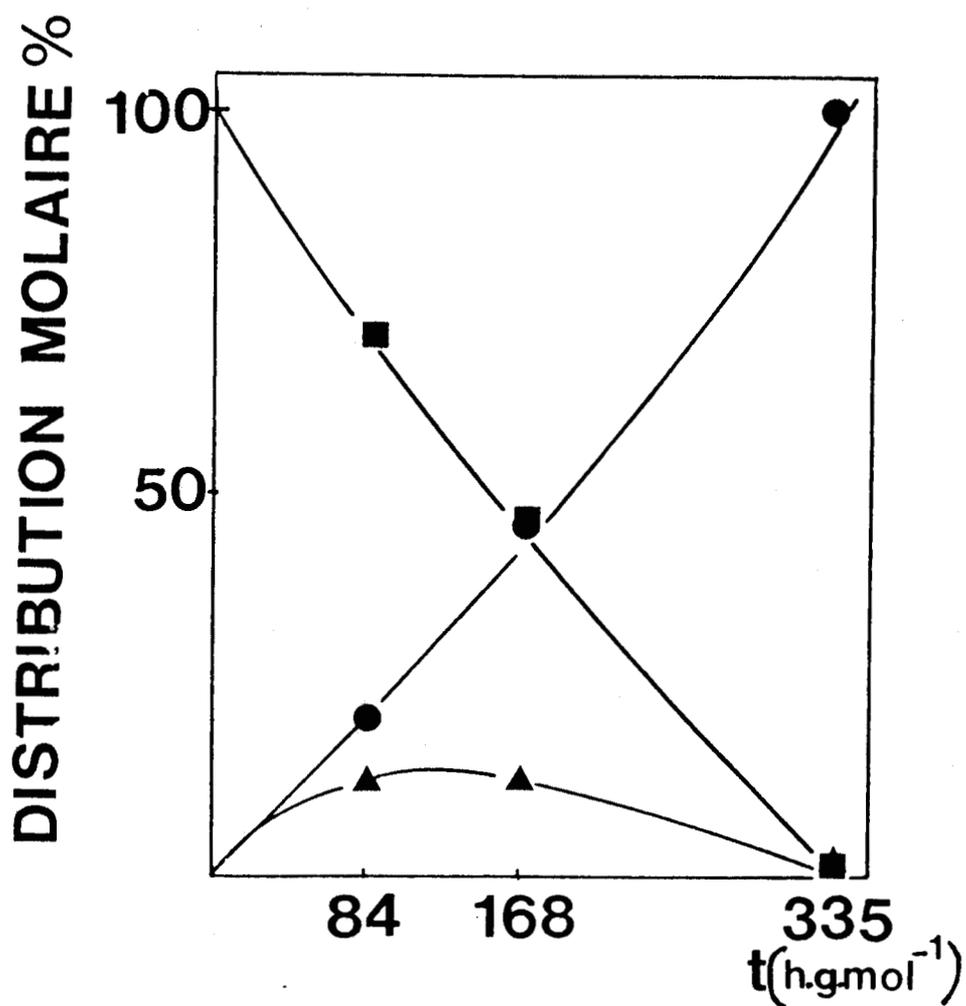


FIGURE IV.1

Distribution molaire à 30 bars, à $T_r = 623$ K
sur $\text{NiMo-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

- A : disparition de la pyridine
- B : produit intermédiaire, la pipéridine
- C : le pentane

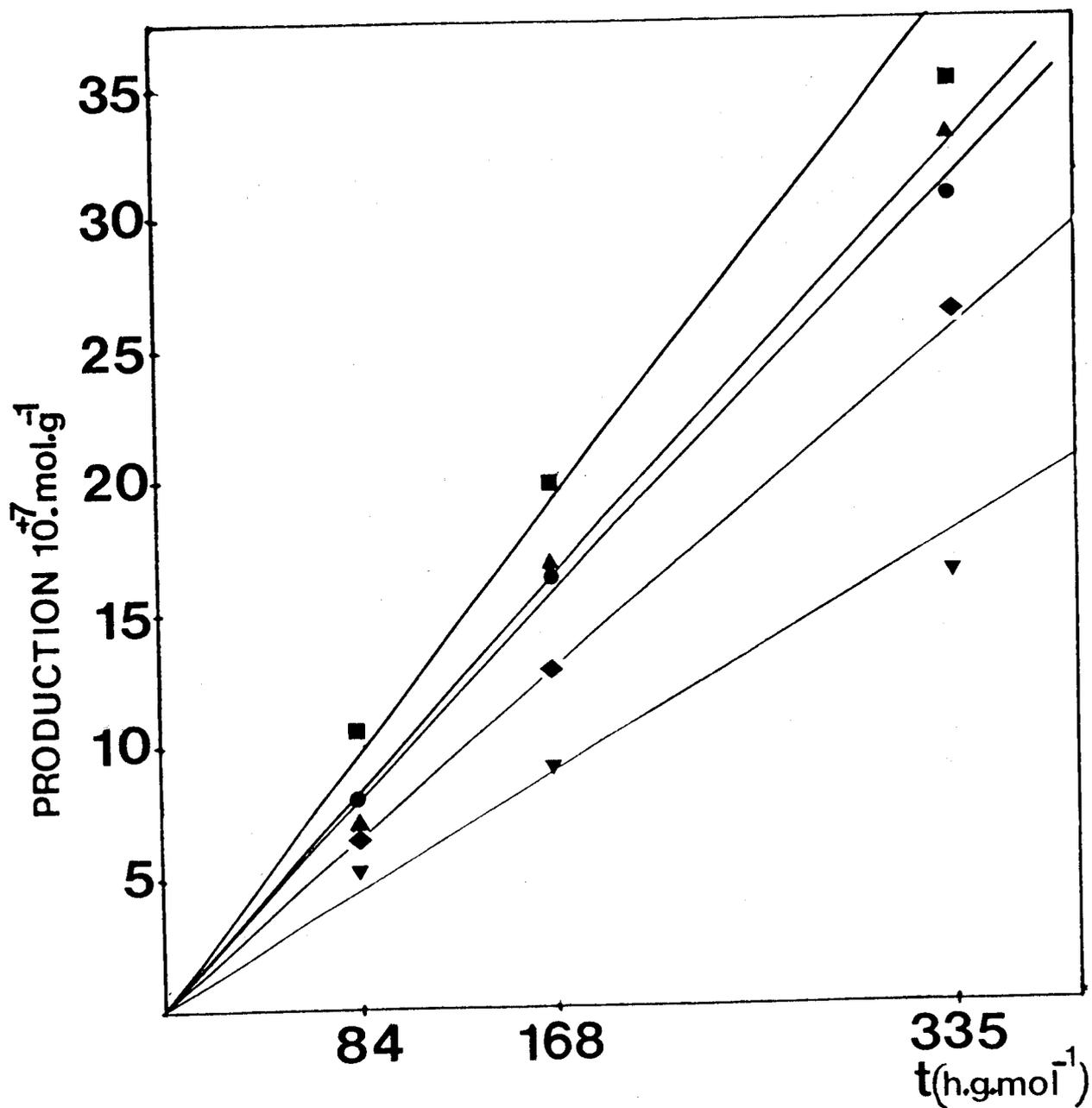


FIGURE IV.2

Production totale en fonction du temps de contact à 30 bars et à \neq températures de réduction sur NiMo- γ Al₂O₃

■ TR = 623 K

▲ TR = 573 K

● TR = 673 K

◆ TR = 723 K

▼ TR = 773 K

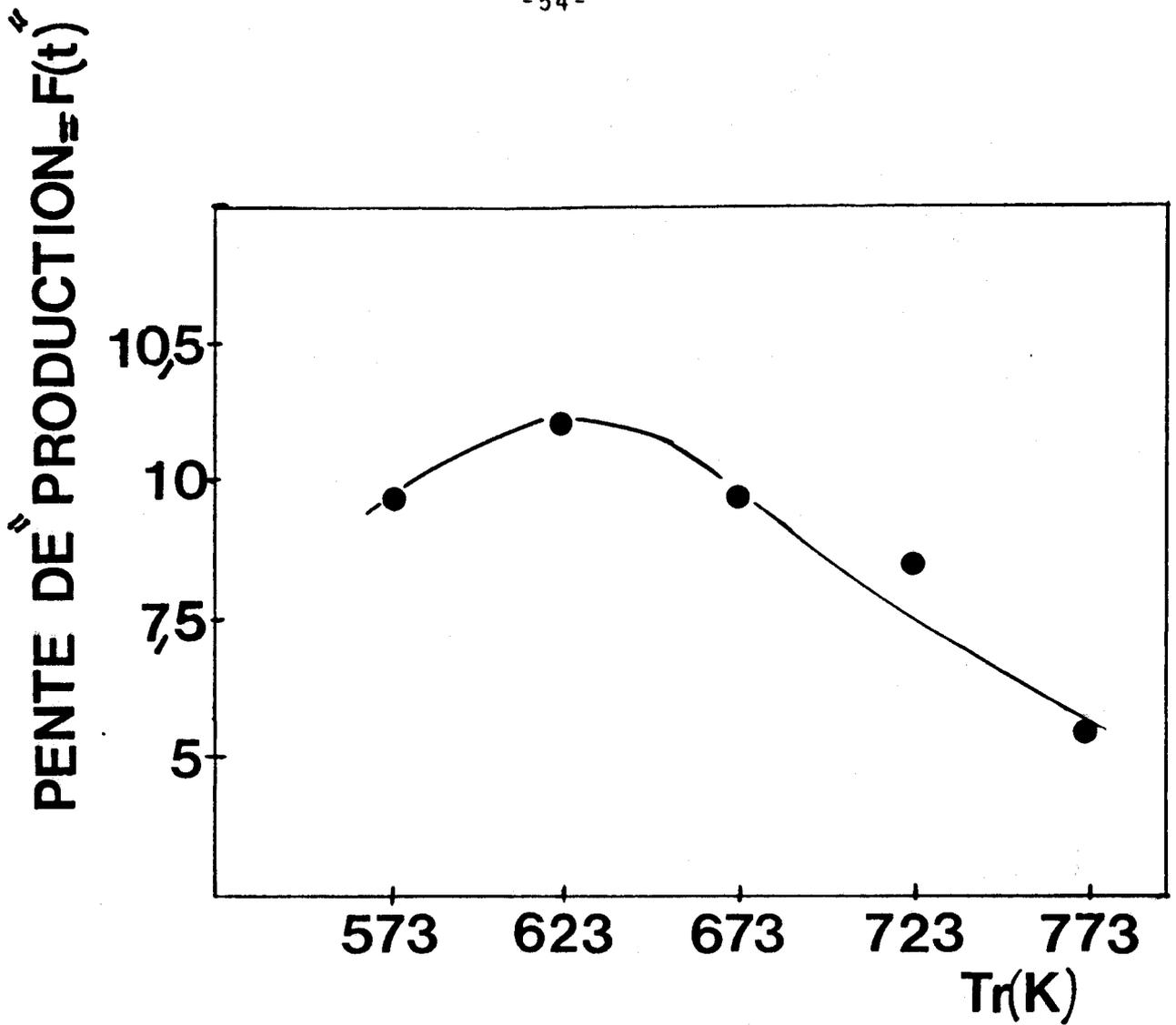


FIGURE IV.3

Variation de la pente des droites de production de la réaction d'HDN = f(temps de contact), en fonction de Tr sur NiMo- γ Al₂O₃

Au lieu de retracer les courbes de distribution molaire en fonction du temps de contact, nous avons alors tracé les activités (pipéridine, pentane et globale) en fonction de ce même temps de contact (Figure IV.4). L'activité globale est constante quelque soit ce temps de contact, les activités en pipéridine et en pentane ne sont par contre plus constantes, lorsque le temps de contact varie, puisque la sélectivité change ; mais ce qui est remarquable, c'est le changement de pente des droites lorsque la température de réduction change. Aux basses températures, l'activité en pentane croît, lorsque celle en pipéridine décroît ; le pentane est donc bien un produit secondaire qui provient de la transformation de la pipéridine. Toutefois, l'extrapolation à temps de contact nul (Tableau IV.1) montre que l'activité en pentane n'est jamais nulle, ce qui confirme qu'une fraction du pentane est primaire. Ce dernier point est vérifié aux hautes températures de réduction (773 K), où l'on voit nettement que les 2 activités en pipéridine et en pentane sont constantes, ce qui paraît être une preuve indiscutable d'une origine du pentane autre que l'hydrogénolyse de la pipéridine de la phase gaz.

Tr	573	623	673	723	773
ap	3,5	6,2	3,9	1,5	2,2

TABLEAU IV.1

Activité en pentane pour un temps de contact nul dans la réaction d'HDN de la pyridine sur un NiMo- γ Al₂O₃ prétraité à différentes températures.

La courbe IV.5 relative à la production du pentane seul, indique elle aussi un maximum d'activité pour une température de réduction de 623 K. L'information essentielle fournie par ces courbes et qui corrobore les courbes IV.4 est que le pentane est toujours, pour une partie, un produit primaire. Aux basses températures de réduction, une fraction du pentane est également produit secondaire puisque ces courbes sont paraboliques, tandis qu'à 773 K, le pentane apparaît être essentiellement un produit primaire. Nous avons donc acquis, grâce à l'ensemble de ces résultats, la certitude de la coexistence de 2 voies différentes permettant d'obtenir du pentane à partir de la pyridine sans augurer des intermédiaires adsorbés possibles même si la pipéridine est le seul que l'on puisse détecter dans le flux réactionnel par notre méthode d'analyse.

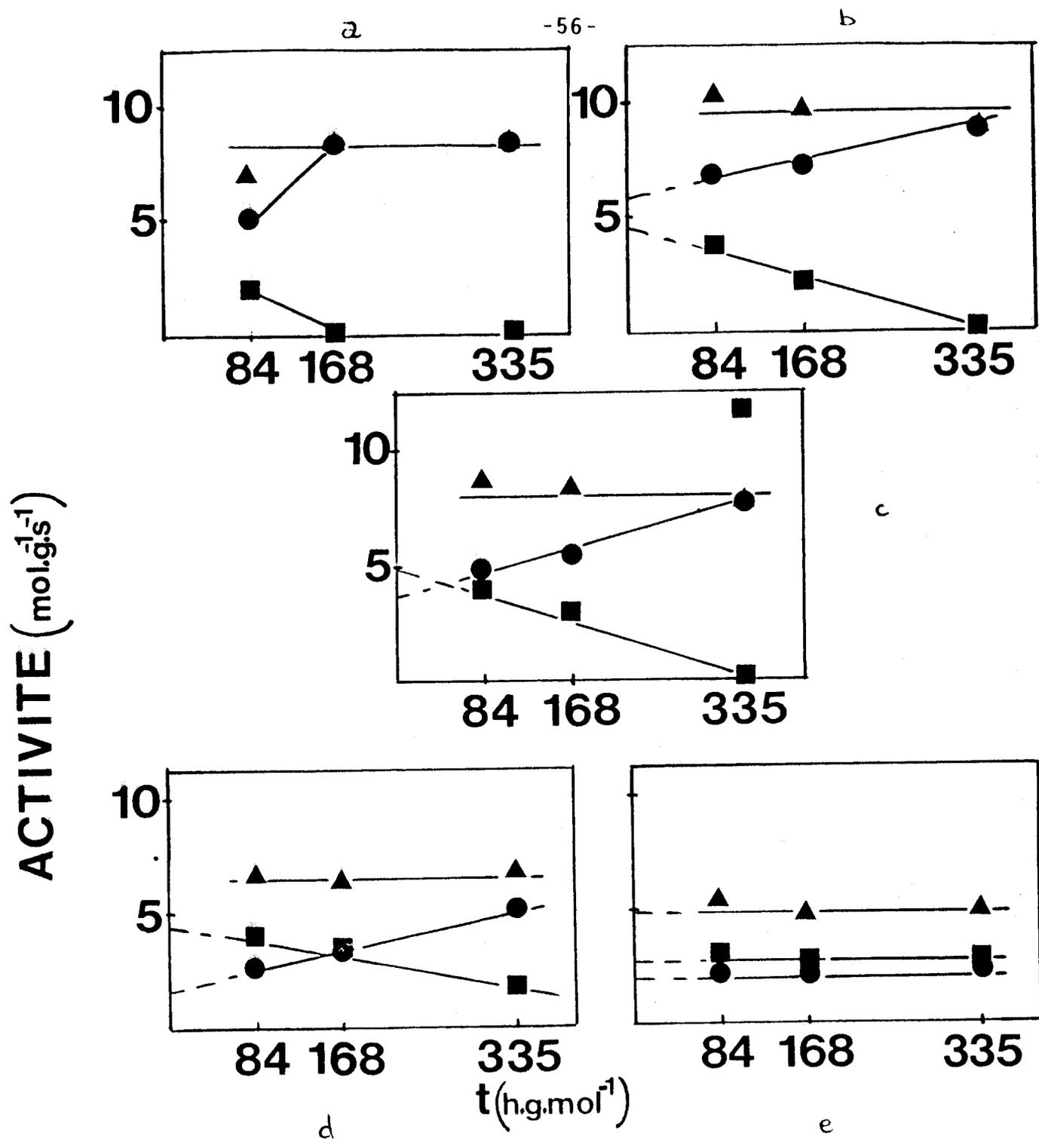


FIGURE IV.4

Etude de l'activité globale ▲, activité en pipéridine ■, et activité en pentane ●, en fonction du temps de contact à différentes températures de réduction (Tr) à 30 bars.

a = 573 K b = 623 K c = 673 K d = 723 K e = 773 K

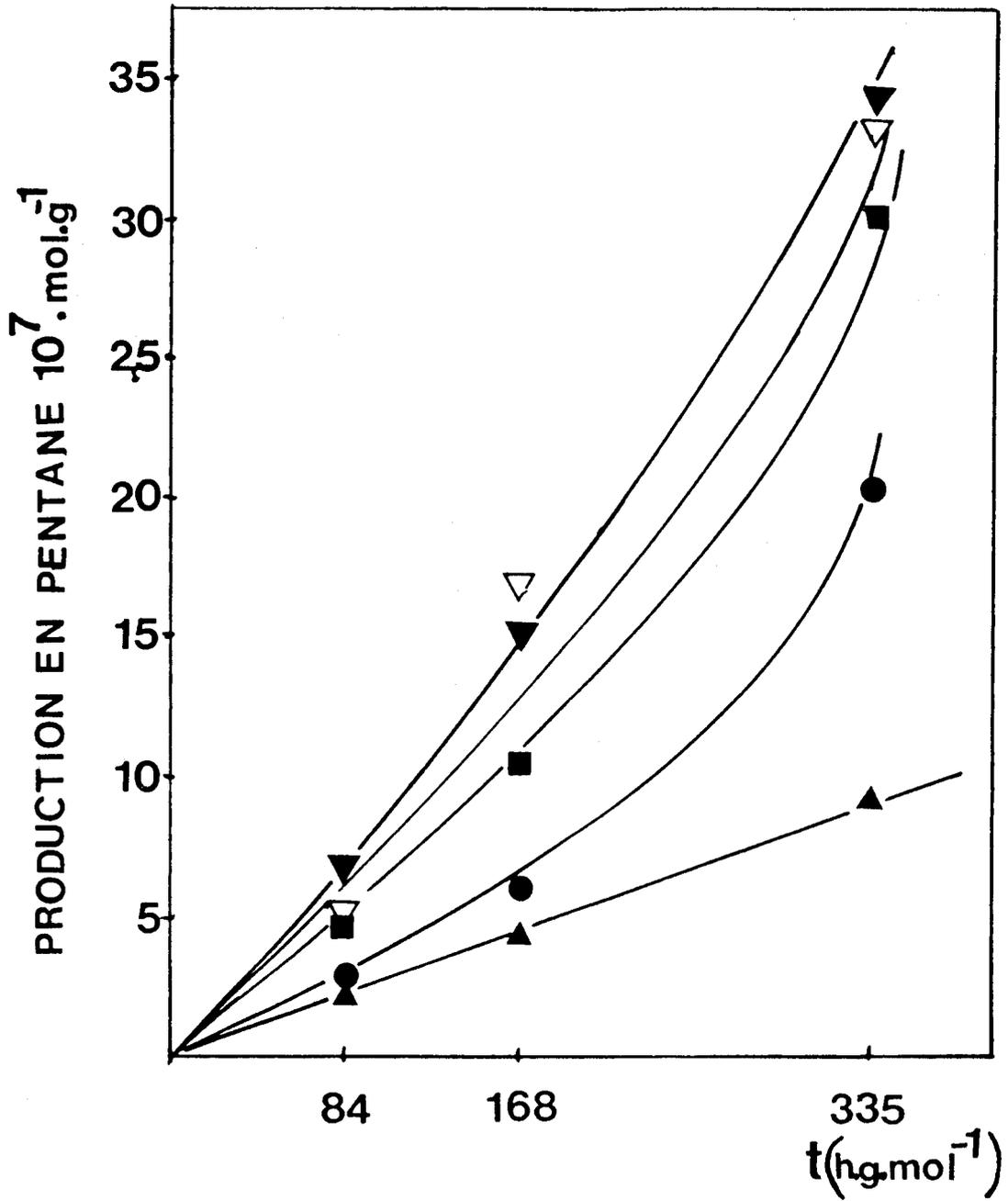


FIGURE IV.5

Etude de la production en pentane en fonction du temps de contact à différentes températures de réduction à 30 atm sur NiMo- γ Al₂O₃

∇ Tr = 623 K \blacktriangledown Tr = 573 K \blacksquare Tr = 673 K
 \bullet Tr = 723 K \blacktriangle Tr = 773 K

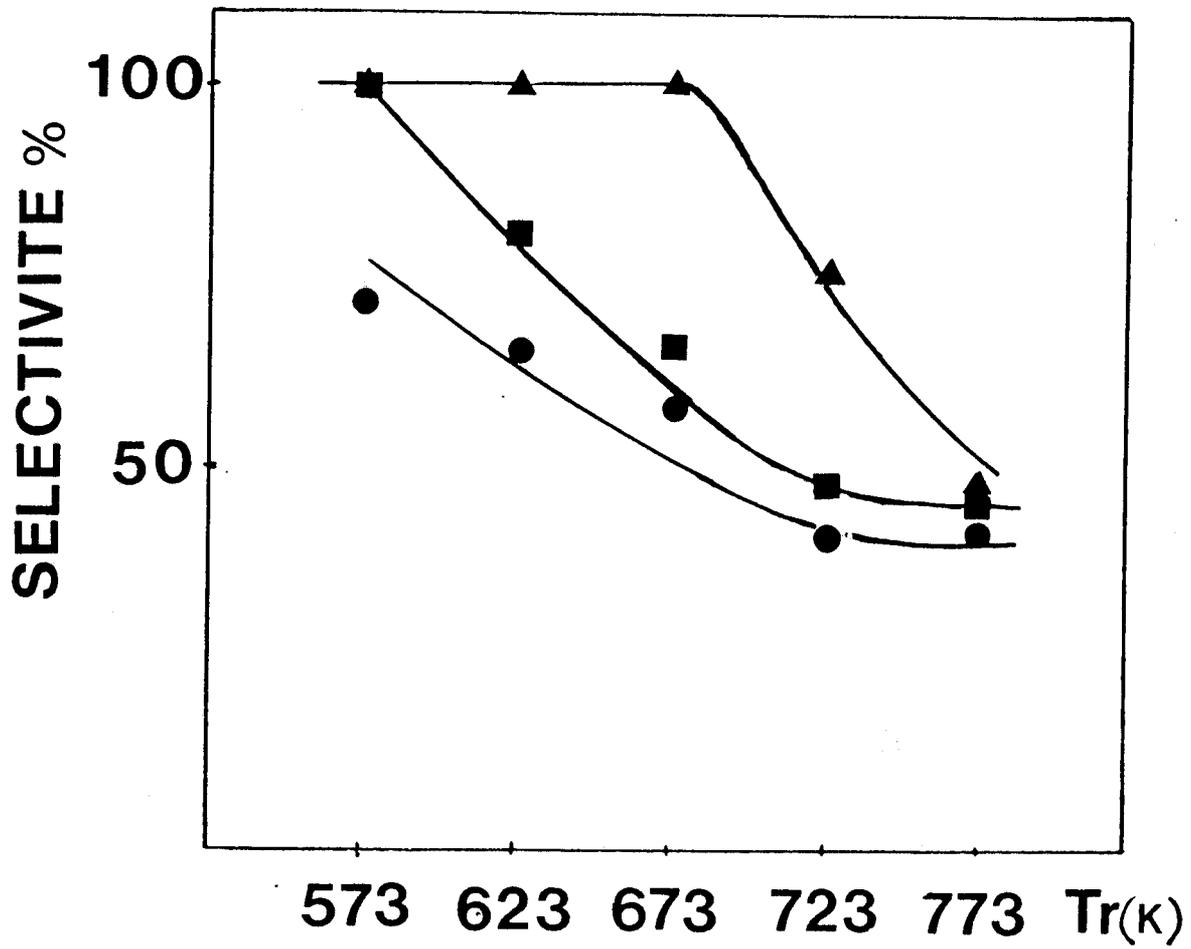


FIGURE IV.6

Etude de la sélectivité en fonction de la température de réduction à \neq temps de contact.

▲ 335 h.g.mole⁻¹

■ 168 h.g.mole⁻¹

● 84 h.g.mole⁻¹

sur NiMo- γ Al₂O₃

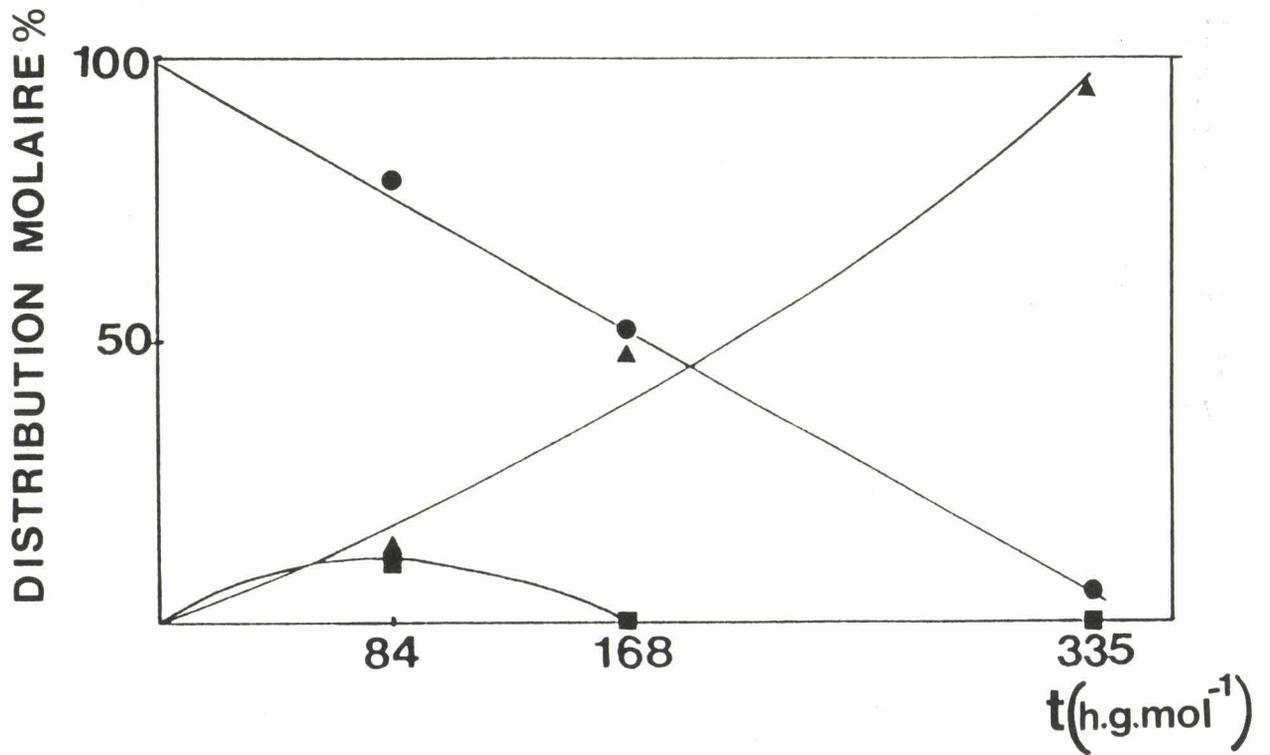


FIGURE IV.7

Distributions molaires des produits de réaction d'H.D.N.
à 30 atm, à Tr = 623 K sur Mo- γ Al₂O₃

- : disparition de la pyridine
- : produit intermédiaire, la pipéridine
- ▲ : le pentane

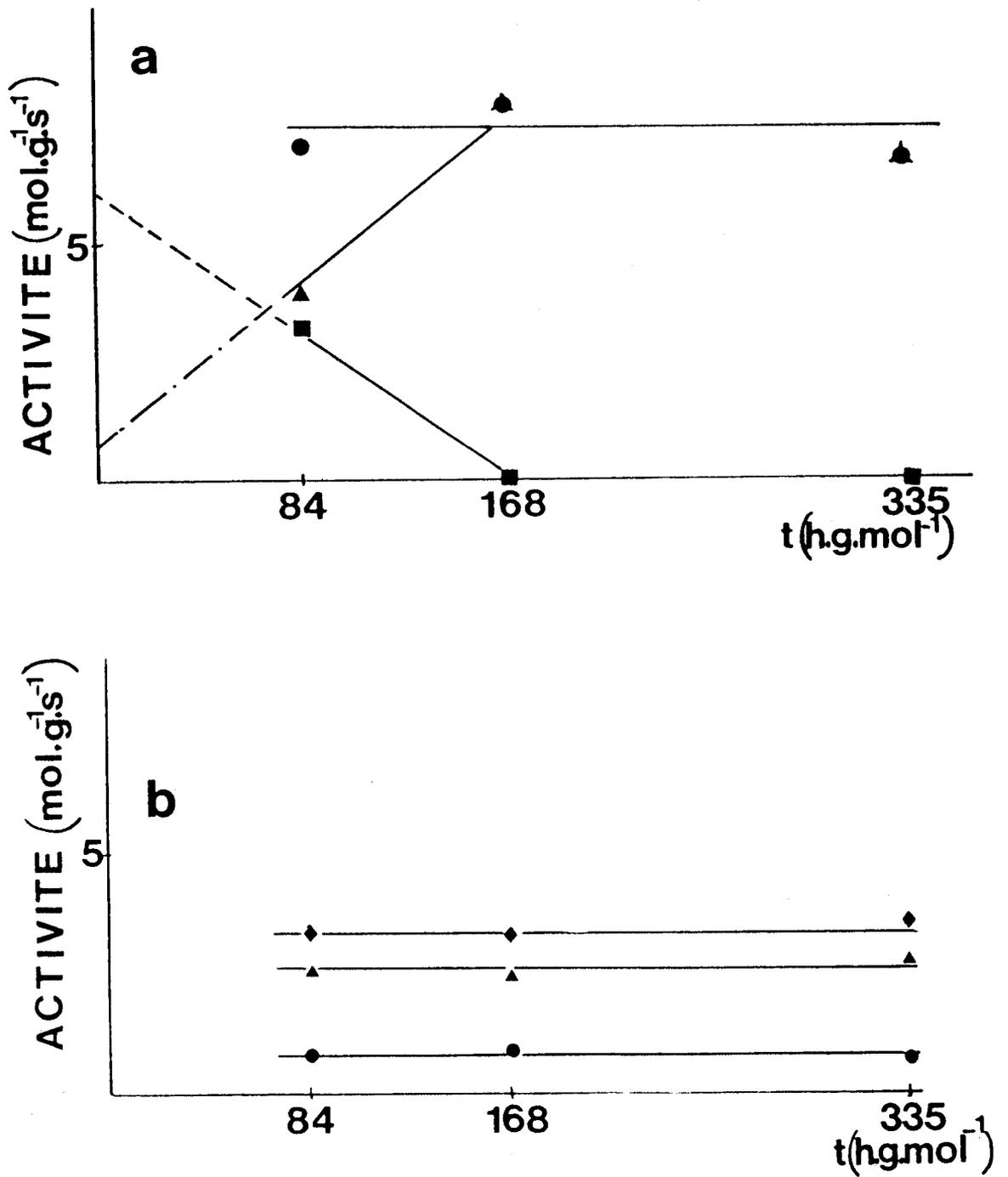


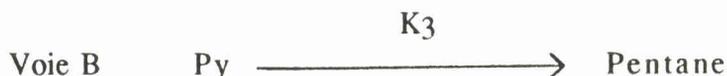
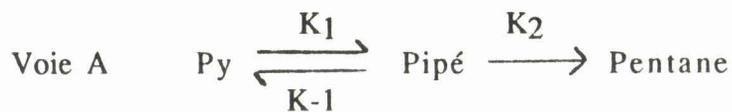
FIGURE IV.8

Activité (globale, en pipéridine, en pentane)
en fonction du temps de contact.

a - 623 K

b - 773 K

On peut écrire :



On sait également que lorsque la température de réduction du catalyseur augmente, K_1 et K_3 augmentent et K_2 diminue (Figure IV.4). Ce qui est intéressant de connaître, c'est si K_3 augmente plus rapidement que K_2 ne diminue, ou inversement. On a donc calculé la sélectivité en pentane (Chapitre II) et tracé cette sélectivité en fonction de la température de réduction pour chacun des temps de contact (Figure IV.6). Si, pour un temps de contact important, $335 \text{ h.g.mole}^{-1}$, la sélectivité reste voisine de 100% dans un large domaine de température de réduction jusqu'à 673 K, on peut voir que dans les trois séries d'expériences, elle décroît lorsque la température de réduction croît pour atteindre des valeurs de 40 à 50% à 773 K. Si on admet, comme les résultats précédents semblent l'indiquer, que la voie B prend de l'importance aux hautes températures de réduction, on en déduit que la constante de vitesse K_3 augmente moins rapidement que ne diminue K_2 , entraînant une baisse dans la sélectivité en pentane.

Ces résultats étant acquis sur le catalyseur $\text{NiMo-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, nous avons mené une étude similaire avec le système $\text{Mo-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ afin de savoir si ce comportement était le fait du nickel ou du molybdène, ou de leur association.

Pour ne pas multiplier le nombre de manipulations, seules deux températures de réduction ont été retenues : 623 K où l'activité en H.D.N. est maximale sur le $\text{NiMo-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ et 773 K où il semble que la voie B devient importante.

1.2 - Mo- γ Al₂O₃

La figure IV.7 représente la distribution molaire du réactif et des produits en fonction du temps de contact. On voit sur cette figure que pour le catalyseur $\text{Mo-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ les résultats sont assez semblables à ceux obtenus avec le $\text{NiMo-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figure IV.1). La pipéridine est un produit primaire et le pentane est aussi, partiellement, un produit primaire. ceci est également confirmé sur la figure IV.8, où l'activité en pentane, à extrapolation pour un temps de contact nul est égale à $1.10^{-7} \text{ mole.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ environ pour une réduction à 623 K. A 773 K, les résultats sont semblables à ceux obtenus pour le catalyseur $\text{NiMo-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

I.3 - Conclusion

Les résultats catalytiques (activité, distribution molaire des produits et sélectivité) obtenus sur les deux catalyseurs à base de molybdène évoluent de façon très similaire lorsque la température de réduction du solide change. C'est donc le molybdène et les lacunes anioniques associées, qui jouent le rôle essentiel.

La présence du nickel dans l'environnement du Mo n'a que peu d'influence sur la réaction d'HDN. Ces résultats indiquent que deux mécanismes coexistent. Aux basses températures de réduction, le mécanisme classique proposé par Mc ILVRIED (1), hydrogénation de la pyridine en pipéridine puis hydrogénolyse de celle-ci en pentane, est prépondérant. Aux hautes températures de réduction, un autre mécanisme, ne passant pas par la pipéridine désorbée, devient important. Nous avons vu au chapitre I que l'élévation de température de réduction entraîne la disparition dans la sphère de coordination du molybdène actif (sur les bords des feuilletts de MoS₂) d'un nombre d'atomes de soufre plus important, ce qui se traduit par l'augmentation du nombre de lacunes autour du molybdène. Il semble donc que l'évolution du mécanisme soit lié, non pas à la formation de nouveaux sites mais plutôt à la transformation de ces sites. Ceci nous apparaît être un résultat très important qui rejoint ceux obtenus lors des réactions d'hydrogénation et d'isomérisation des diènes sur ces mêmes catalyseurs (4). La comparaison des maxima d'activités obtenus dans la réaction d'hydrogénation du toluène et d'HDN de la pyridine, qui se situent à des températures de réduction de respectivement 573 K et 623 K, ce qui correspond à un maximum de lacunes anioniques voisin de 2 par Mo d'une part, et le fait qu'à cette température de réduction le schéma de Mc ILVRIED, hydrogénation de la pyridine en pipéridine, est la voie importante d'autre part, nous laisse penser que les mécanismes sont identiques pour les deux molécules. Le toluène ne possède bien évidemment pas d'atome d'azote, on peut donc prévoir que l'azote de la pyridine ne joue aucun rôle dans la voie A. De la même façon, on peut envisager qu'à des hautes températures de réduction pour lesquelles les sites à 3 lacunes deviennent nombreux, une intervention de l'atome N par l'intermédiaire de son doublet libre provoque l'apparition d'un nouveau mécanisme. Nous aurons l'occasion de revenir sur ces aspects mécanistiques dans le prochain chapitre. Avec les résultats actuels, ce qui nous paraît important, c'est de confirmer définitivement la dualité du mécanisme. Il est vraisemblable que ces deux mécanismes différents n'ont pas le même ordre par rapport à l'hydrogène. Nous avons donc effectué une étude de l'influence de la pression d'hydrogène en choisissant un temps de contact unique.

II - ROLE DE LA PRESSION

II.1 - Mo- γ Al₂O₃

L'étude de l'activité en fonction de la pression sur la réaction d'hydrodésazotation de la pyridine, sur le catalyseur Mo- γ Al₂O₃ a été effectuée à deux températures de réduction différentes 623 K et 773 K. Sur les figures IV.9 et IV.10, nous avons tracé le $\log(P_{H_2})$ en fonction du $\log(\text{activité})$ pour des pressions allant de 30 à 60 atmosphères. On remarque sur la figure IV.9 que la courbe correspondant à l'activité globale a la même allure que celle de la pipéridine, tandis que celle correspondant à l'activité en pentane a une pente nettement moins accentuée. L'ordre par rapport à l'hydrogène est de l'ordre de 1,75 pour la réaction globale, et de 1,8 pour la réaction d'hydrogénation en pipéridine, il n'est que de 0,4 environ pour la formation du pentane. Sur la figure IV.10 correspondant à une température de réduction de 773 K, les résultats sont nettement différents. Les ordres par rapport à l'hydrogène sont tous à peu près identiques, et égaux à 1,5, même pour la réaction de formation du pentane. Ici encore, les résultats montrent qu'aux basses températures de réduction, l'hydrogénation de la pyridine en pipéridine est la voie essentielle, tandis que l'hydrogénolyse de l'amine saturée est d'ordre faible par rapport à l'hydrogène. Aux hautes températures de réduction, l'ordre par rapport à H₂ devient important pour ce qui concerne l'apparition du pentane, ce qui implique que la formation du pentane puisse se faire par une voie différente de celle de l'hydrogénolyse de la pipéridine présente dans la phase gazeuse.

II.2 - NiMo- γ Al₂O₃

Les résultats obtenus sur le catalyseur "promu" sont un peu plus délicats à interpréter. On peut tout de même observer, sur la figure IV.11, que comme sur le Mo- γ Al₂O₃, l'ordre par rapport à l'hydrogène de la réaction d'hydrogénation en pipéridine est toujours peu différent de l'ordre global (ordre d'environ 1,6 à 1,7).

En ce qui concerne la réaction de formation du pentane, on peut remarquer la complexité de la courbe qui montre que l'ordre apparent par rapport à H₂ n'est pas constant. Il est à noter toutefois qu'à haute température de réduction, cette courbe tend à se redresser et à avoir une pente de l'ordre de 1,6. Aux températures intermédiaires, la superposition des deux mécanismes de formation du pentane rend l'interprétation difficile.

II.3 Conclusion

L'étude des ordres par rapport à l'hydrogène confirme la complexité des mécanismes réactionnels de réaction mis en jeu lors de l'HDN de la pyridine. Si le schéma de Mc ILVRIED peut être en partie retenu, lorsque le catalyseur n'est pas ou peu "réduit", il n'en n'est plus de même aux hautes températures de réduction. Avant d'évoquer le problème de la véritable nature des sites actifs,

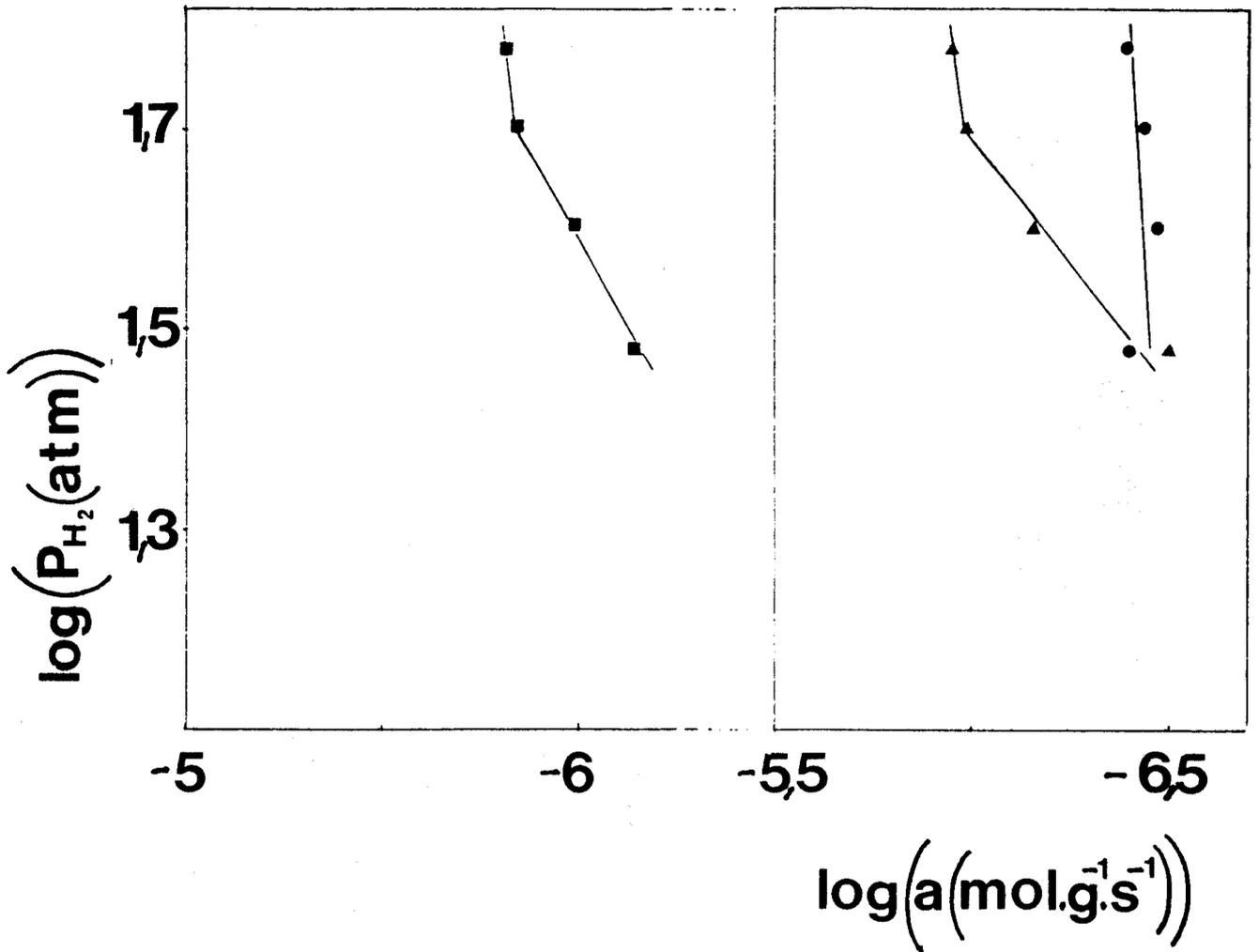


FIGURE IV.9

$$\text{Log}_{10}(P_{H_2}) = f \log_{10}(a)$$

■ : activité totale en H.D.N.

▲ : activité en pipéridine

● : activité en pentane

à 623 K, à $t = 84.\text{h.g.mole}^{-1}$, sur Mo- γ Al₂O₃

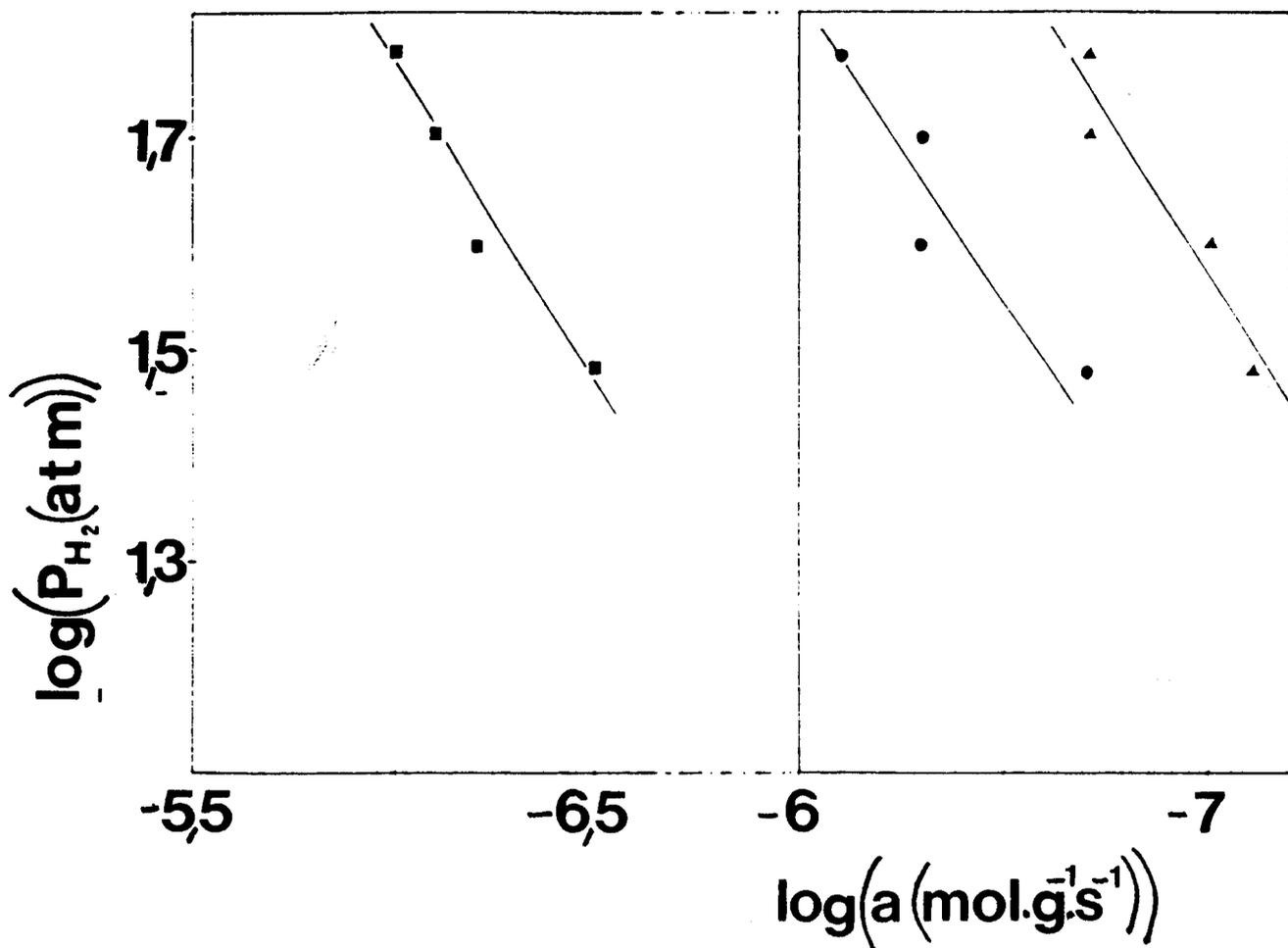


FIGURE IV.10

$$\text{Log}_{10}(P_{H_2}) = f(\text{log}_{10}(\text{activité}))$$

■ : activité globale en HDN.

▲ : activité en pipéridine

● : activité en pentane

à 773 K, à $t = 84.\text{h.g.mole}^{-1}$, sur $\text{Mo-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

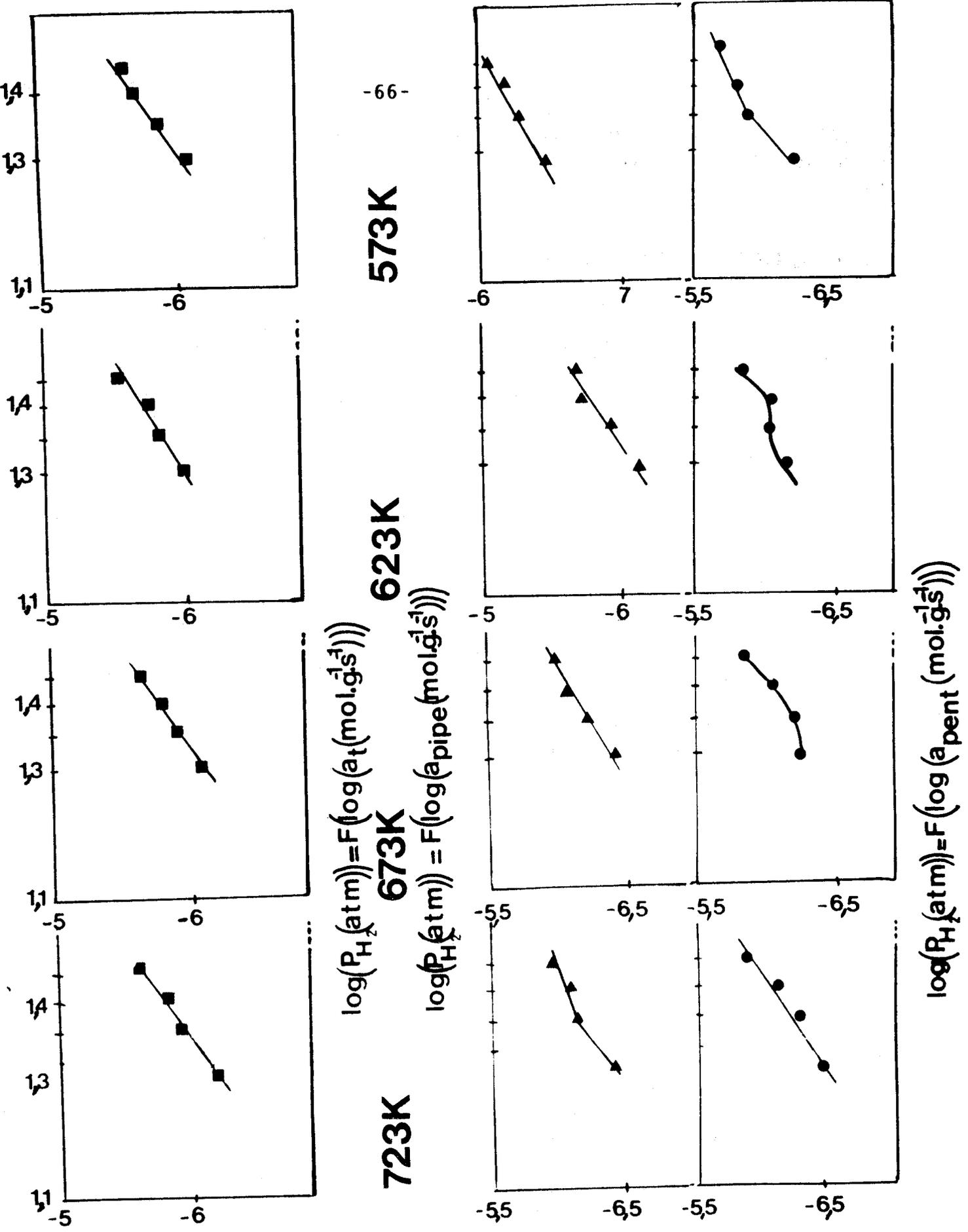


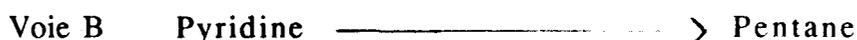
FIGURE IV.11

Etude de l'activité en fonction de la pression
à différentes températures de réduction,
à temps de contact = 84.h.g.mole⁻¹, sur NiMoS₂-γAl₂O₃.

et de la corrélation qui en découle, activité-nombre de lacunes, nous présenterons les résultats concernant l'étude cinétique formelle de cette réaction d'H.D.N. de la pyridine en présence de catalyseurs à base de sulfure de Mo.

III - CINETIQUE FORMELLE

Aucun autre intermédiaire que la pipéridine, n'ayant été décelé en quantité significative, on peut donc retenir le schéma réactionnel proposé précédemment, en supposant la coexistence de deux voies d'accès au pentane



Le but de ce paragraphe est de tenter de corréler les résultats expérimentaux et les équations cinétiques théoriques. Il serait intéressant en effet de montrer que la corrélation est assez bonne, en considérant la voie A prépondérante aux basses températures de réduction, et la voie B importante aux hautes températures de réduction.

Il est toujours possible, en faisant intervenir un nombre élevé de constantes cinétiques de modéliser précisément les résultats expérimentaux. Le problème est, que la situation devient rapidement inextricable si on ne fait pas un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. En catalyse hétérogène, les composés présents dans le mélange réactionnel agissent généralement sur la cinétique de la réaction étudiée.

Nous nous sommes donc limités aux équations dérivées de la théorie sur l'adsorption et la réaction de surface de LANGMUIR HINSHELWOOD, la vitesse d'une réaction s'écrit alors :

$$V_J = K_J \cdot \frac{b_i P_i}{\left[1 + \sum_i (b_i P_i)^m \right]^n} \quad (1)$$

- V_J : Vitesse de la J^{ème} étape
 K_J : Constante de vitesse de la J^{ème} étape
 b_i : Constante d'adsorption du composé i
 P_i : Pression partielle du composé i

Les exposants m et n traduisent respectivement le mode d'adsorption des composés (dissociatif ou non) et la compétitivité d'adsorption des molécules présentes sur le site actif. Les premières simplifications concernent donc ces deux exposants. Il est en effet admis par tous les auteurs (5) que la pyridine

est une molécule difficile à dissocier, nous avons donc pris $m = 1$ ce qui signifie que le réactif s'adsorbe sans dissociation sur le catalyseur. D'autre part, il est généralement admis, excepté par KATZER (6) qui prend $n = 2$ dans l'HDN de la quinoléine, que l'hydrogène s'adsorbe sur des sites distincts de ceux où se lient les dérivés azotés. Pour ce qui nous concerne, il a été montré que les réactifs s'adsorbent sur des sites BH ou CH (7,8), donc contenant déjà l'espèce hydrogène qui va réagir avec le substrat, il n'y a donc pas compétition d'adsorption entre pyridine et hydrogène. La valeur de n est alors égale à 1. L'équation (1) devient :

$$V_J = K_J \cdot \frac{b_{H_2} P_{H_2} b_i P_i}{(1 + b_{H_2} P_{H_2}) (1 + \sum_i b_i P_i)} \quad (2)$$

Comme nos expériences sont effectuées à pression d'hydrogène constante, cette forme devient par simplification :

$$V_J = k'_J \cdot \frac{b_i P_i}{1 + \sum_i b_i P_i} \quad (3)$$

où $k'_J = k_J \cdot \frac{b_{H_2} P_{H_2}}{1 + b_{H_2} P_{H_2}}$

Après ces simplifications, subsistent deux problèmes majeurs, qu'il faut régler avant de mener les calculs cinétiques, ces deux problèmes sont relatifs aux :

- constantes d'adsorption des réactifs et des produits : quelle est la hiérarchie de ces constantes.
- sites actifs communs ou différents dans le cas de réactions successives.

Une étude assez complète et détaillée effectuée par DESCAT (9), sur l'hydrogénation de la pyridine, nous a permis d'avancer dans cette étude.

Nous envisageons, successivement, chacune des 2 voies d'accès au pentane en supposant que les constantes d'adsorption des hydrocarbures (pentane et solvant) sont négligeables devant celles des dérivés azotés.

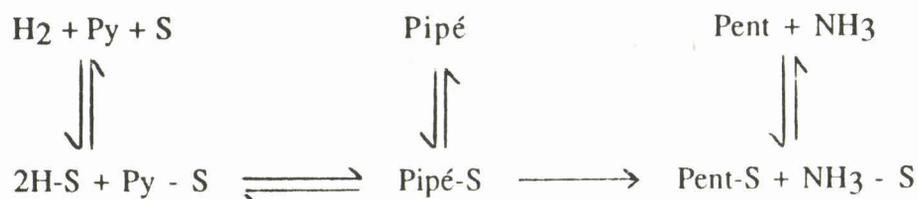
CINETIQUES EN CAS DE LA DUALITE DU MECANISME

III.1 - Voie A - Réactions successives

En cinétique hétérogène, la voie A postulée précédemment et rapidement résumée en :

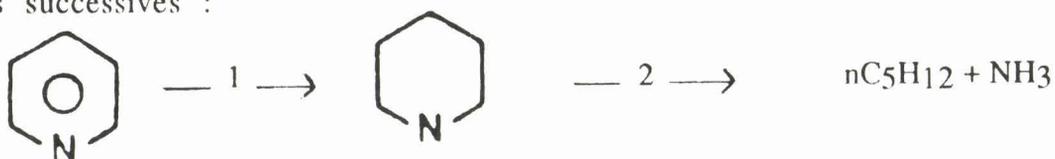


est en fait le mécanisme rateau classique



*** Problème des constantes d'adsorption des réactifs et des produits**

En supposant le schéma de Mc ILVRIED vérifié, ce qui est le cas lorsque le catalyseur est peu ou pas réduit, on a une réaction qui s'effectue en deux étapes successives :



La vitesse de la première étape (hydrogénation de la pyridine) en présence des produits primaires et secondaires s'écrit de manière complète

$$V_1 = k_1 \cdot \frac{b_{py} P_{py}}{(1 + b_{py} P_{py} + b_{pipe} P_{pipe} + b_{NH_3} P_{NH_3})^n} \quad (4)$$

Trois cas différents peuvent alors se présenter

III.1.a - Tous les composés ont la même constante d'adsorption

La vitesse suit alors un ordre "Un" apparent par rapport à la pyridine, et on peut écrire :

$$V_1 = k_1 \cdot \frac{b_{py} P_{py}}{(1 + b_{py} \Sigma P)^n}$$

$$V_1 = k_1 \cdot \frac{b_{py} P_{py}}{(1 + b_{py} P^{\circ}_{py})^n}$$

$$V_1 = k'_1 \cdot b_{py} \cdot P_{py} \quad (5)$$

MARS (10) retient ce modèle dans ses travaux sur l'hydrogénation de la pyridine sur des catalyseurs oxydes ($Mo-\gamma Al_2O_3$ et $CoMo-\gamma Al_2O_3$). KATZER le retient également dans la réaction d'HDN de la quinoléine ainsi que STERN (11) dans celle de l'indole. Il semble donc que ce choix soit surtout fait sur catalyseur peu sulfuré ou dans l'HDN de molécules donnant lieu à des schémas réactionnels complexes.

III.1.b - Tous les produits ont la même constante d'adsorption, différente du réactif

Ce modèle est à rapprocher de celui retenu par SHIH (5) dans l'hydrogénation de la pyridine sur un catalyseur au ruthenium. Il faut ajouter que dans ce cas, SHIH n'observe aucun produit d'hydrogénolyse, et seules pyridine et pipéridine sont à prendre en compte.

On peut alors écrire : $P^{\circ}_{py} = P_{py} + P_{pipe} + P_{NH_3}$

d'où :

$$V_1 = k_1 \cdot \frac{b_{py} P_{py}}{\left[1 + b_{py} P_{py} + b_{pn} (P^{\circ}_{py} - P_{py}) \right]^n} \quad (6)$$

avec $pn =$ Produits azotés

III.1.c - Les constantes d'adsorption sont négligeables devant celles de NH_3

Seul Mc ILVRIED retient ce modèle dans l'interprétation de ses résultats obtenus dans la conversion de la pyridine. Nous ne l'envisageons donc pas.

III.1.d - Corrélations avec les résultats expérimentaux

Puisque la vitesse de disparition V_j du réactif i est liée au temps de contact t , on a :

$$- dX_i = V_J dt$$

où X_i représente la fraction molaire du réactif : $X_i = P_i/P^{\circ}_i$,

la vitesse de disparition est exprimée en $\text{mole.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ et le temps de contact en h.g.mole^{-1} .

III.1.d.a - b_{py} et b_{pn} sont peu différents

$$V_1 = - \frac{dX_{py}}{dt} = k_1 \cdot \frac{b_{py}P^{\circ}_{py}}{(1 + b_{py}P^{\circ}_{py})^n} X_{py}$$

soit - $\frac{dX_{py}}{dt} = A.X_{py}$ avec $A = \frac{k_1 \cdot b_{py} \cdot P^{\circ}_{py}}{(1 + b_{py} \cdot P^{\circ}_{py})^n}$

L'intégration donne alors $\text{Log} \frac{1}{X_{py}} = \alpha_0 t$ (7)

III.1.d.b - b_{py} et b_{pn} sont différents

On a alors :

$$V_1 = - \frac{dX_{py}}{dt} = k_1 \frac{b_{py} \cdot P^{\circ}_{py} \cdot X_{py}}{1 + b_{py}P^{\circ}_{py}X_{py} + b_{pn}P^{\circ}_{py} \cdot (1 - X_{py})^n}$$

Soit avec $n= 1$ et après intégration

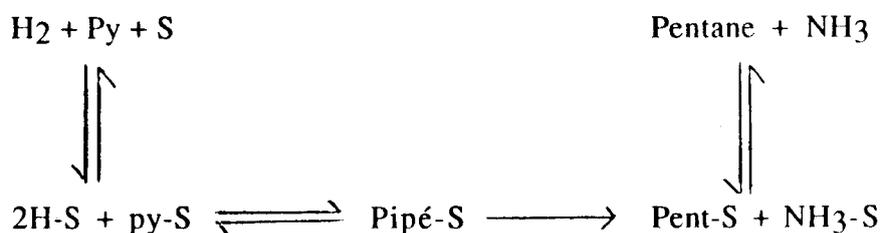
$$\frac{1}{1 - X_{py}} \text{Log} \frac{1}{X_{py}} = \alpha \cdot \frac{t}{1 - X_{py}} - \beta \quad (8)$$

III.2 - Voie B "Hydrogénolyse directe"

La pipéridine étant le seul intermédiaire de réaction que l'on ait mis en évidence, on peut penser que la voie B consiste à passer directement de la pyridine au pentane. Comme tous les auteurs sont aujourd'hui d'accord pour

dire qu'il ne peut exister d'hydrogénolyse directe des liaisons Csp^2-N , et qu'il est en effet peu probable que le noyau aromatique de la pyridine se coupe avant de s'hydrogéner, l'hypothèse la plus simple pour la voie B est une non-désorption de la pipéridine intermédiaire

soit :



Bien entendu, la proposition de cette hypothèse découle du fait que cette voie B semble prendre de l'importance aux fortes températures de réduction. Or, on sait qu'à ce moment-là, le nombre de lacunes, par départ des S périphériques des pavés de MoS_2 , est plus élevé autour des cations métalliques. Il n'est donc pas déraisonnable de penser que le doublet libre de l'azote peut venir perturber l'adsorption de la pyridine et changer un peu le comportement de celle-ci ou de son produit d'hydrogénation, contrairement à ce qui se passe lorsque le nombre de lacunes est plus réduit. il est à noter d'ailleurs que dans ce dernier cas, la pyridine a un devenir très ressemblant à celui du toluène quant à son hydrogénation ; la molécule de toluène ne possédant, bien entendu, pas d'hétéroatome à doublet libre. DUCHET (12) a d'ailleurs mis en évidence cette ressemblance entre pyridine et toluène dans la réaction d'hydrogénation sur catalyseur sulfuré non réduit, puisqu'il trouve des constantes d'adsorption sensiblement égales pour les deux molécules.

III.2.a - b_{py} et b_{NH_3} sont peu différents

Cette voie B d'hydrogénolyse directe peut également être simulée cinétiquement avec l'équation (7), puisque seul le réactif existe en phase gaz et peut s'adsorber sur les sites actifs.

$$\text{Log} \frac{1}{X_{py}} = \alpha t \quad (7')$$

où
$$\alpha = k_{HYL}^D \cdot \frac{b_{py}^0 P_{py}^0}{1 + b_{py}^D P_{py}^0}$$

III.2.b - b_{py} et b_{NH_3} sont différents

En considérant donc $b_{py} \neq b_{NH_3}$, nous avons vu, équation (8), que l'on peut écrire pour la réaction d'hydrogénolyse :

$$\frac{1}{1 - X_{py}} \text{Log} \frac{1}{X_{py}} = \alpha_1 \cdot \frac{t}{1 - X_{py}} - \beta_1 \quad (8')$$

Les courbes correspondantes aux équations 7 et 8 sont tracées avec les valeurs expérimentales obtenues pour différentes températures de réduction du catalyseur (Figures IV.12 et IV.13) Sur ces figures, on peut voir qu'à basse température de réduction, là où la voie A a le plus de chance d'être prépondérante, la courbe correspondant à l'équation 8 est davantage linéaire. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par DESCAT et coll. dans l'HDN de la pyridine, qui postulent dans le mécanisme de Mac ILVRIED $b_{py} \neq b_{pn}$

Notons qu'intuitivement, il semble logique de considérer $b_{py} \neq b_{pn}$ car la structure électronique (caractères aromatique et basique) de ces molécules sont nettement différentes.

Aux hautes températures de réduction par contre, la courbe correspondant à l'équation 7 est parfaitement linéaire, indiquant que, pour ce qui concerne l'hydrogénolyse directe, pyridine et ammoniac sont davantage en compétition d'adsorption.

Le fait qu'aux basses T_R , la pyridine s'adsorbe différemment des produits azotés signifie vraisemblablement que sur les 2 CUS, le doublet libre de l'azote de la pyridine n'est pas impliqué, contrairement à ce qui doit exister sur les 3 CUS, aux T_R élevées, puisque l'ammoniac a une constante d'adsorption semblable à celle de l'amine aromatique.

IV - CONCLUSION

Les corrélations cinétiques confirment ce que les études de variation des temps de contact et de pression nous avaient déjà signalées. Le mécanisme de la réaction d'HDN de la pyridine est directement lié au nombre de lacunes entourant les cations métalliques du catalyseur. Lorsque le nombre de lacune est faible (catalyseur peu ou pas réduit où seuls les S_I les plus labiles sont partis, ou catalyseur réduit à des températures faibles où les S_I et quelques S_{II} sont partis), c'est essentiellement le schéma classique de Mc ILVRIED avec deux réactions successives qui a lieu. Lorsque le nombre de lacunes augmente, la voie B, dite "d'hydrogénolyse directe", devient plus importante mais il semble

que cette voie soit moins performante que la précédente puisque la sélectivité en pentane décroît malgré tout.

Les résultats exposés dans ce chapitre ont donc permis de mettre en évidence la dualité du mécanisme ; ce que les nombreux résultats publiés dans la littérature n'ont pas permis de faire puisque les travaux ont été effectués avec des catalyseurs proches de la saturation en soufre. Toutefois, l'intérêt de nos expériences réside essentiellement dans la variation du nombre de lacunes entourant les sites actifs. Cette variation constitue une ouverture pour distinguer les modes d'adsorption des molécules, et les mécanismes réactionnels. Les questions restant en suspens sont respectivement :

i) Pourquoi, sur les sites à deux lacunes, la pipéridine peut-elle se désorber contrairement à ce qui se passe sur les sites à trois lacunes ?

ii) Pourquoi sur les sites à deux lacunes, la réaction d'hydrogénation de la pyridine est-elle semblable à celle du toluène alors qu'elle s'en écarte notablement sur sites à trois lacunes ?

iii) Quel est le mode d'adsorption de la molécule et quel rôle joue le noyau aromatique par rapport au doublet libre porté par l'hétéroatome ?

Toutes ces questions sont abordées dans le chapitre suivant, dans lequel nous allons étudier directement l'influence de la température de réduction du catalyseur sur les sélectivités de la réaction.

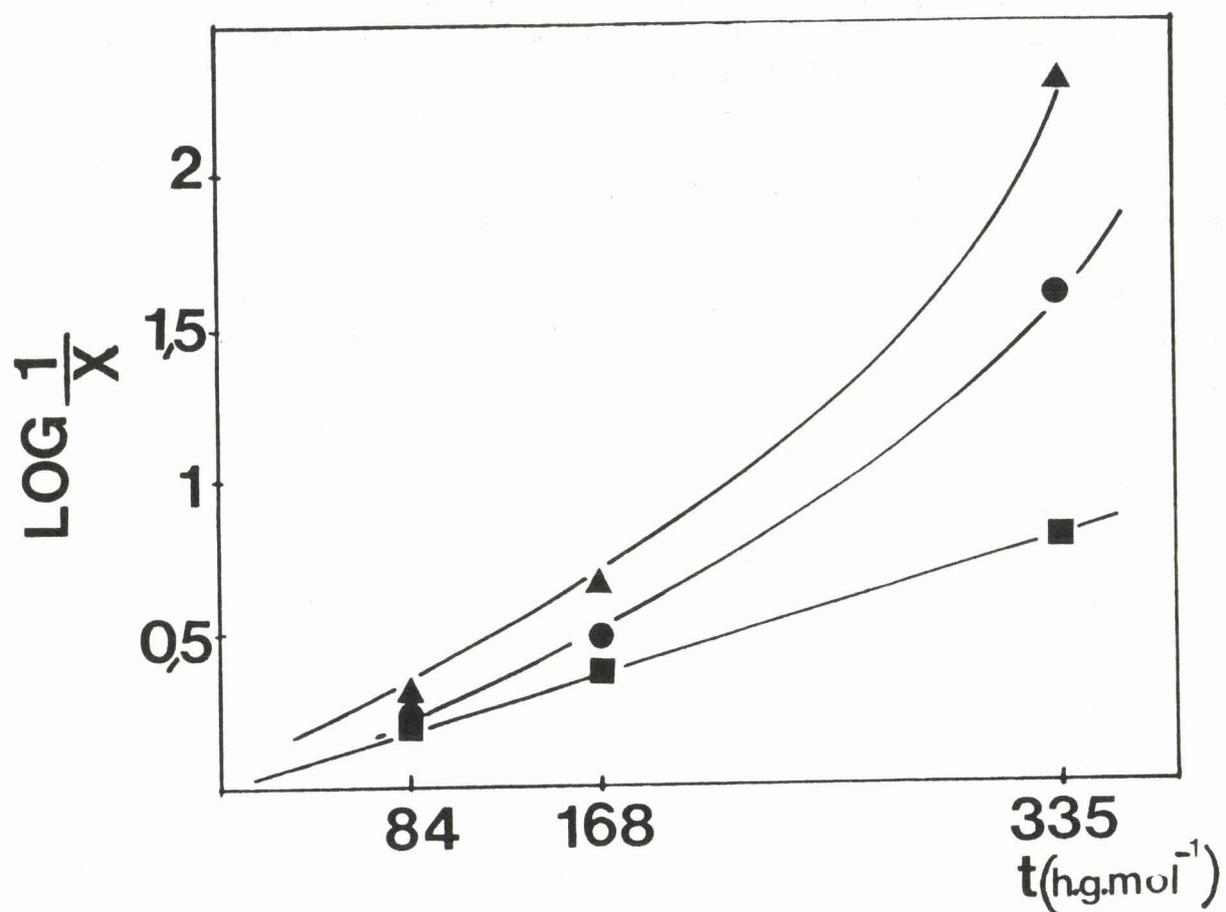


FIGURE IV.12

Etude de $\text{Log } \frac{1}{X}$ en fonction du temps de contact, pour différentes températures de prétraitement du catalyseur dans HDN de la pyridine sur $\text{NiMo-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

- ▲ 673 K
- 723 K
- 773 K

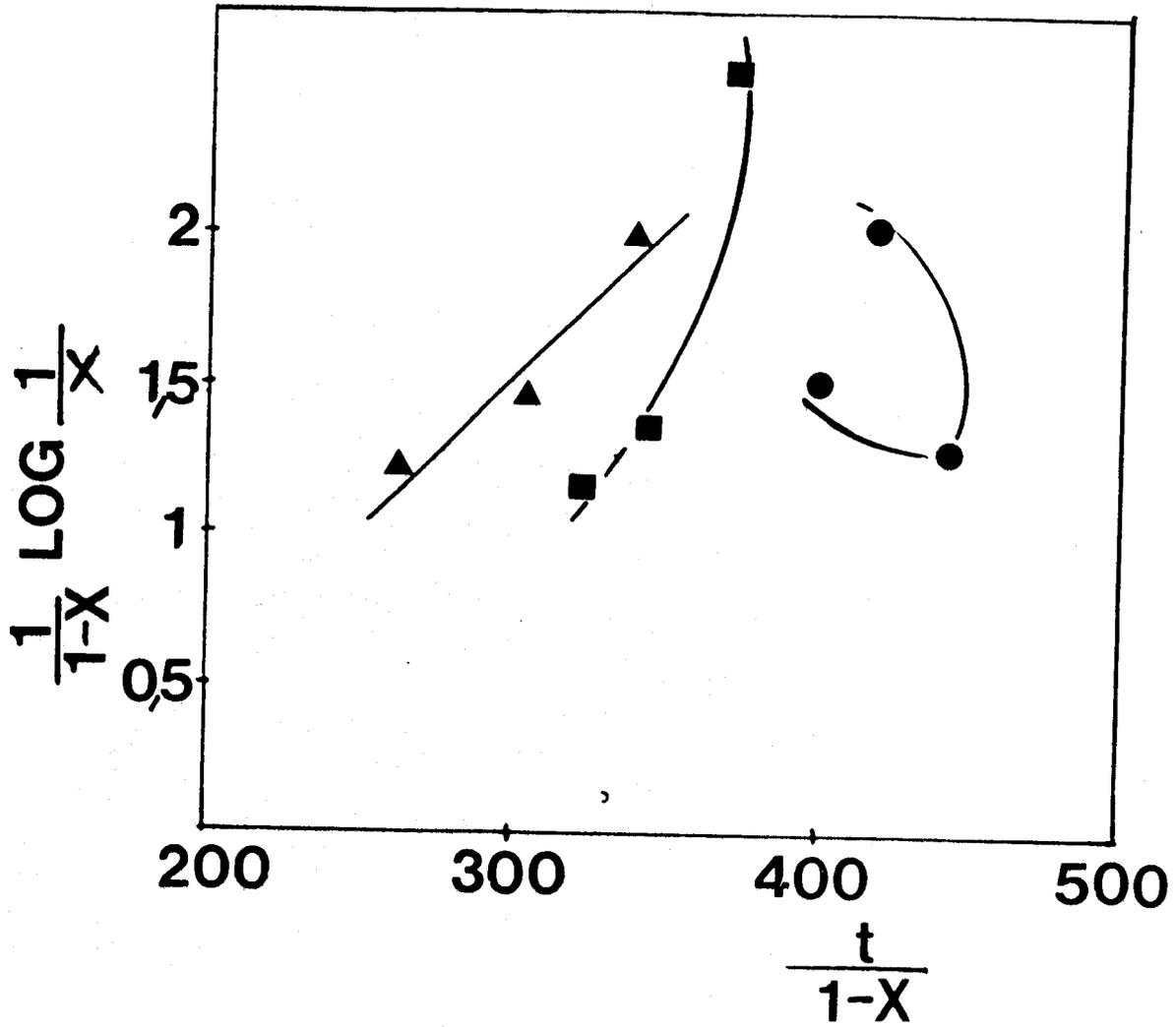


FIGURE IV.13

Etude de $\frac{1}{1-X} \text{LOG} \frac{1}{X}$ en fonction de $\frac{t}{1-X}$ pour différentes températures de prétraitement du catalyseur dans HDN de la pyridine sur NiMo- γ Al₂O₃

▲ 623 K

● 673 K

■ 723 K

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Mc. ILVRIED
Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 10, 125 (1971).
- (2) F. COCCHETTO et C.N. SATTERFIELD
Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 20, 49 (1981).
- (3) A.K. ABOULGHEIT
App Catal., 16, 42 (1985).
- (4) L. JALOWIECKI, Thèse de Doctorat, Lille (1989).
- (5) Y. SHIH et S. YANG
J. Catal., 79, 132 (1983).
- (6) S.S. SHIH, J.R. KATZER, H. KWART et A.R. STILES
Preprints ACS Div. Petrol. Chem., 919 (1977).
- (7) S. SIEGEL
J. Catal., 30, 139 (1973).
- (8) S. SIEGEL, J. OUTLAW et N. GARTI
J. Catal., 52, 102 (1979).
- (9) G. DESCAT, Thèse Docteur-Ingénieur, Caen (1984).
- (10) J. SONNEMANS, G.H. VANDENBERG et P. MARS
J. catal., 31, 220 (1973).
- (11) N. STERN
J. Catal., 57, 930 (1979).
- (12) G. DESCAT, J. BACHELIER, J.C. DUCHET et D. CORNET
Proc. IXth Iberoamerican symposium on catalysis, Lisbonne 16-21 juillet
1984, vol. n° 2, 1284 (1984).

CHAPITRE V

SITES ACTIFS ET MECANISMES DE REACTION

-0000000-

CHAPITRE V

SITES ACTIFS ET MECANISMES DE REACTION

I - INTRODUCTION

Nous avons vu au chapitre I, que de nombreuses méthodes physicochimiques appliquées à l'étude des catalyseurs d'hydrotraitement à base de Mo(W) promu par Ni(Co) ou non promu, ont permis de mieux cerner la structure de ces solides, supportés ou massiques. Les systèmes supportés, généralement sur une alumine de grande aire spécifique, sont formés de feuillets de MoS₂ (dimension de l'ordre de 30 Å), bien dispersés sur le support, et peu empilés (2D). Les massiques au contraire sont en large feuillets tridimensionnels (3D) et de texture très tourmentée.

De nombreuses corrélations établies entre des résultats expérimentaux (activités catalytiques, mesure de chimisorption de molécules sondes) et des calculs statistiques et théoriques (1,2) montrent qu'un catalyseur à 14% en MoO₃ (8,9% en Mo) sur γ -Al₂O₃ est formée de petits cristallites de MoO₃ nommés pavés contenant un faible nombre d'atome de métal. Dans toute l'étude qui suit, nous avons envisagé la taille et la forme optimale à savoir la présence de pavés hexagonaux constitués de 61 atomes de Mo (2) dont les stoechiométries en S après sulfuration sont indiquées (Figure I.1) (Chapitre I) et (Tableau V.1).

Le chapitre précédent nous a montré que la température de réduction du catalyseur, donc la stoechiométrie S/Mo, a une influence sur l'activité en HDN de la pyridine, ainsi que sur la sélectivité en pentane. La réaction dépend donc du nombre de lacunes anioniques entourant les atomes de Mo, comme ce qui a été montré en HYD du toluène (Chapitre III), et en HYD des diènes (3). Il nous a paru intéressant, dans ces conditions, d'étudier de manière plus

systématique, le rôle de la réduction du catalyseur, sur l'HDN de la pyridine étant entendu que les deux voies de la réaction, que l'on a mises en évidence au chapitre précédent, doivent être directement en relation avec les lacunes anioniques créées par cette réduction. Le chapitre V propose donc l'analyse des sites actifs et des mécanismes de l'HDN de la pyridine et de l'HYD du toluène à partir des résultats de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs à base de sulfure de Mo plus ou moins réduits. Le système MoS₂- γ Al₂O₃ sera considéré dans un premier temps, puis le catalyseur promu dans un second temps.

	Saturated slab	Unsaturated (10 $\bar{1}$ 0) edge plane	Unsaturated (10 $\bar{1}$ 0)+(1 $\bar{1}$ 010) edge plane (I)+(II)
Calculated (a)	2,46	1,97	1,57
Mesured	2,35 (b)	1,96 (c)	1,30

(a) : For a 61-Mo-ion hexagonal MoS₂ slab

(b) : After sulfurization

(c) : After reduction au 473 K

(d) : After reduction au 973 K

TABLEAU V.1

Experimental and calculated stoichiometry of MoS₂/ γ Al₂O₃ catalyst.

II - ROLE DE LA TEMPERATURE DE REDUCTION

II.1 - Activités des catalyseurs réduits

II.1.a - MoS₂- γ Al₂O₃

On peut voir sur la figure V.1.a que l'effet de la température de réduction du catalyseur est important sur l'activité globale (disparition de la pyridine) en HDN de la pyridine. Cette activité globale augmente légèrement entre 573 K et 623 K puis diminue ensuite pour tendre vers une asymptote à partir de 723 K, l'activité obtenue est alors sensiblement égale à 40% de la valeur maximale. Ces résultats sont obtenus à un temps de contact moyen de 168 h.g.mole⁻¹.

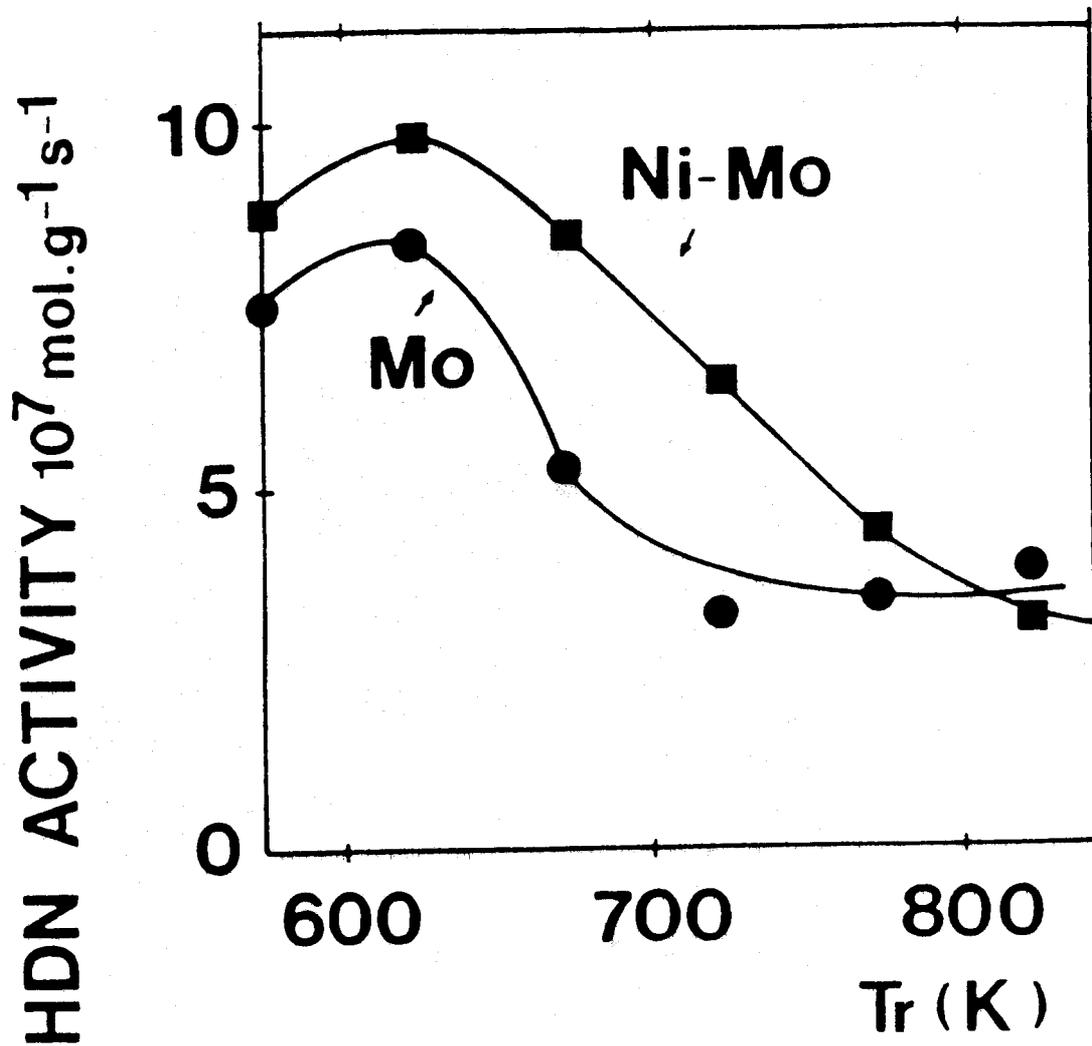


FIGURE V.1

a) Activité en HDN de la pyridine à 573 K en fonction de la température de réduction sur $\text{MoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ à 30 bars et à $t = 168 \text{ h.g.mole}^{-1}$. ●

b) Activité en HDN de la pyridine à 573 K en fonction de la température de réduction sur $\text{NiMoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ à 30 bars et à $t = 168 \text{ h.g.mole}^{-1}$. ■

II.1.b - NiMoS₂- γ Al₂O₃

La figure V.1.b. représente l'évolution en HDN de la pyridine sur le catalyseur NiMo- γ Al₂O₃ en fonction de la température de réduction de ce catalyseur au même temps de contact de 168 h.g.mole⁻¹. Les évolutions observées sont strictement identiques aux précédentes, légère augmentation jusque Tr = 623 K, puis diminution progressive, et valeur asymptotique moins marquée après Tr = 723 K. On peut remarquer en outre que l'effet promoteur du nickel, déjà très faible sur le catalyseur peu réduit (facteur 1,2), s'amenuise pour disparaître totalement sur le catalyseur réduit vers 800 K. Il apparaît donc que si Ni a un léger effet promoteur sur la voie A, cet effet est inexistant, pour ne pas dire inverse sur la voie B.

Pour tenter de détailler davantage cet effet de la température de réduction, sur chacune des 2 étapes différentes, nous avons recherché les activités séparées en pipéridine et en pentane avec un temps de contact faible, permettant d'obtenir davantage de pipéridine ($t = 84$ h.g.mole⁻¹) (Figures V.2.a et b).

L'activité en pipéridine, produit d'hydrogénation de la pyridine, passe par un léger maximum vers Tr = 723 K, tandis que celle en pentane décroît de manière uniforme. L'essentiel de la chute d'activité globale est donc bien le fait de la diminution de la réaction d'hydrogénolyse de la pipéridine de la phase gaz. Les résultats sont en accord avec les hypothèses émises au chapitre précédent concernant la diminution importante de la vitesse de cette réaction lorsque Tr croît.

II.2 - Sélectivité en pentane des catalyseurs réduits

II.2.a - MoS₂- γ Al₂O₃

Pour un temps de contact de 168 h.g.mole⁻¹, on peut voir que la sélectivité en pentane, longtemps égale à 100%, diminue notablement pour des températures de réduction élevées (Figure V.3.a.).

II.2.b - NiMoS₂- γ Al₂O₃

A l'opposé des résultats précédents, pour le même temps de contact, la sélectivité en pentane décroît très précocement sur le catalyseur "promu". On peut rappeler que l'activité globale subissait une légère augmentation lors du passage de la température de réduction de 573 K à 623 K (Figure V.2.b.).

Après être passé à une valeur moitié moindre en pentane, la sélectivité semble devenir à peu près constante à partir d'une température de réduction de 673 K. Le rôle particulier du nickel, déjà mis en évidence dans le chapitre précédent lors de l'étude de la pression, est confirmé.

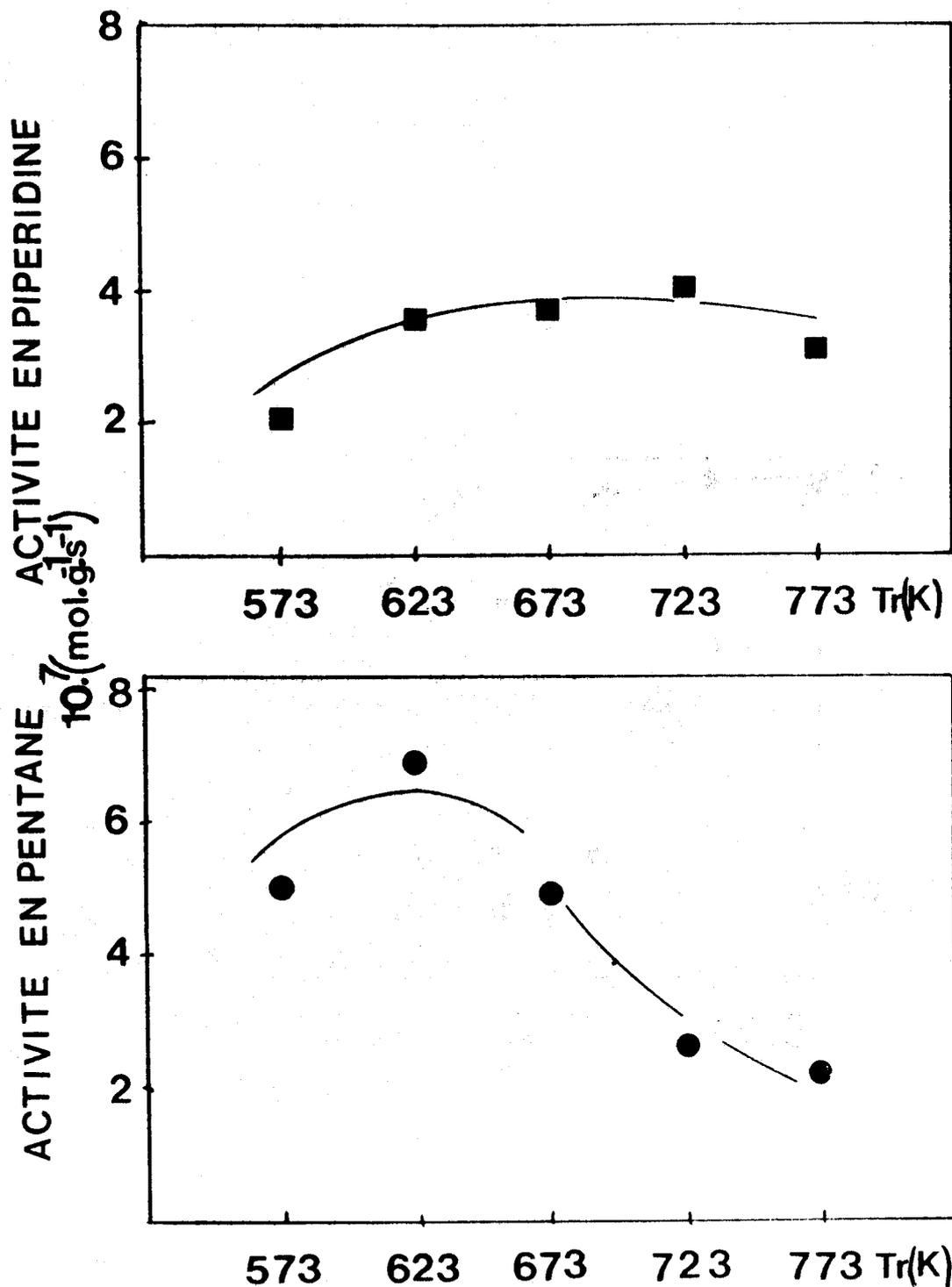


FIGURE V.2

- a) Activité en pipéridine en fonction de Tr à 30 bars
à $t = 84 \text{ h.g.mole}^{-1}$ sur $\text{NiMo-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$
- b) Activité en pentane en fonction de Tr à 30 bars
à $t = 84 \text{ h.g.mole}^{-1}$ sur $\text{NiMo-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

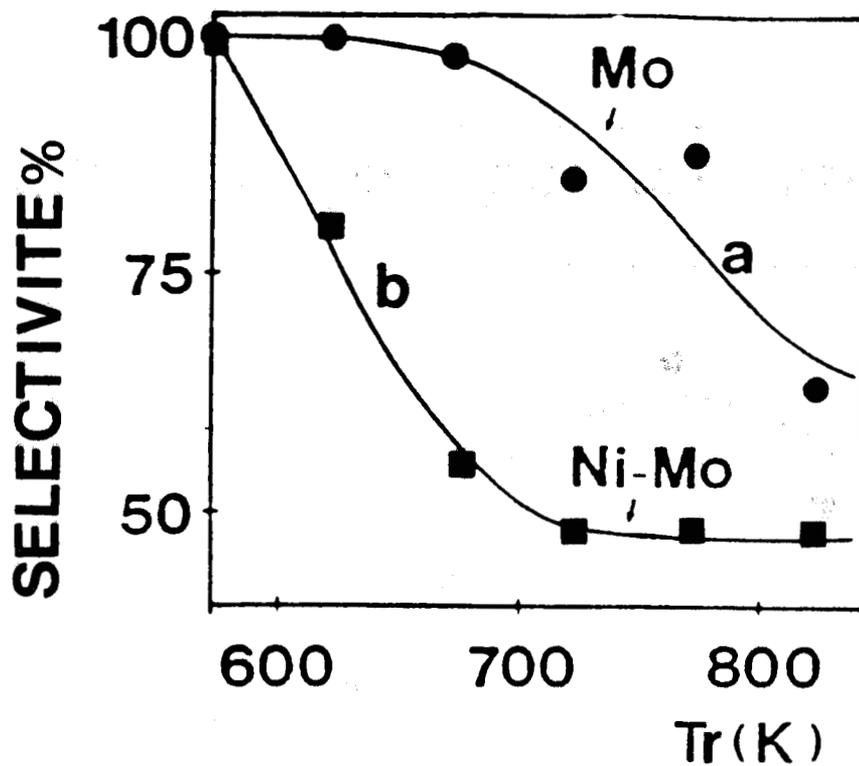


FIGURE V.3

- a) Sélectivité en pentane en fonction de la température de réduction sur $\text{MoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, à 30 bars, à $t = 168 \text{ h.g.mole}^{-1}$ ●
- b) Sélectivité en pentane en fonction de la température de réduction sur $\text{NiMoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, à 30 bars, à $168 \text{ h.g.mole}^{-1}$ ■

III - DISCUSSION

L'activité en HDN de la pyridine sur les catalyseurs à base de sulfure de molybdène plus ou moins réduits, présente une évolution tout à fait comparable à celles obtenues dans l'hydrogénation du toluène ou des diènes. On observe dans chaque cas, une courbe en cloche, caractérisée par un maximum d'activité pour une température de réduction relativement définie. Cependant, des différences essentielles apparaissent entre ces trois réactions tant au point de vue de la position du maximum, qu'au point de vue du rôle joué par le promoteur.

*** Hydrogénation des diènes (Figure V.4) (référence 3)**

- le maximum d'activité est obtenu pour $T_r = 773$ K.
- le nickel semble être un inhibiteur dans le domaine de grande activité.

*** Hydrogénation du toluène (Chapitre III, Figure III.1)**

- le maximum d'activité est obtenu pour $T_r = 573$ K.
- le nickel est un excellent promoteur.

*** HDN de la pyridine**

- le maximum d'activité est obtenue pour $T_r = 623$ K.
- le nickel ne semble pas jouer un rôle important dans l'activité, mais influence notablement la sélectivité en pentane.

Ces résultats peuvent être corrélés avec le nombre de lacunes anioniques qui entourent le molybdène, site actif de la structure MoS_2 . L'activité en HYD du toluène ainsi que celle en HDN de la pyridine sont importantes lorsque le nombre de sites Mo à 2 vacances est élevé. Ces activités diminuent lorsque ce nombre de sites possédant 2 lacunes diminue, tandis que la sélectivité en pentane de la seconde réaction, semble s'orienter vers une valeur constante lorsque la quantité de sites à 3 lacunes augmente. La réaction d'HYD des diènes a par contre son maximum d'activité au maximum de sites à 3 vacances anioniques. Ces faits sont bien sûr significatifs des modes d'adsorption et des transformations.

III.1 - Les sites actifs

De nombreux travaux effectués au sein de notre laboratoire sur des oxydes mixtes ont montré que le modèle de SIEGEL (4,5) était parfaitement adapté (6), et qu'un site actif peut se décrire par une espèce métallique entourée d'un certain nombre de lacunes anioniques. S'agissant des diènes,

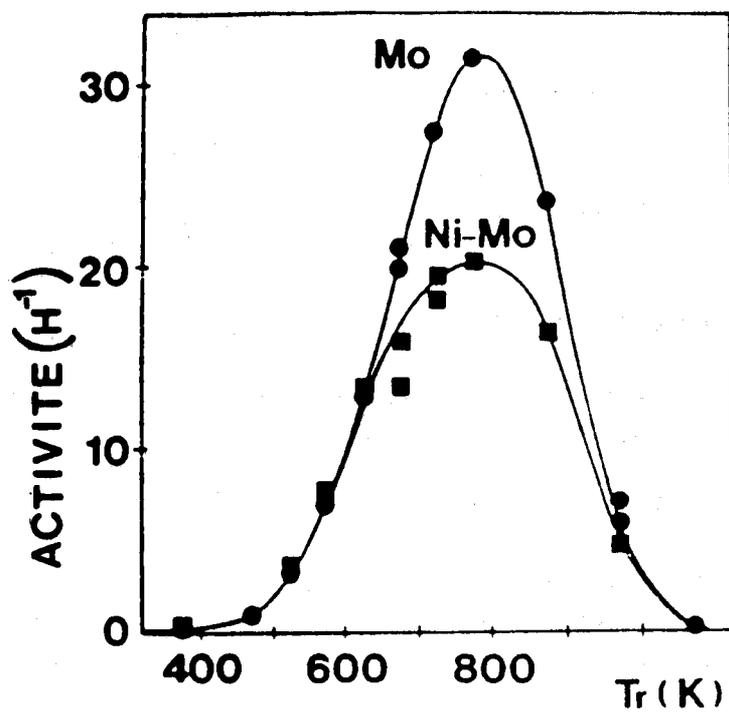


FIGURE V.4

Activité en hydrogénation de l'isoprène sur Mo/γAl₂O₃ et NiMo/γAl₂O₃ en fonction de Tr (3).

nous avons pu vérifier quelques éléments reportés dans un tableau récapitulatif proposé par SIEGEL (Tableau V.2) : l'isomérisation se fait sur des sites à 2 lacunes, l'hydrogénation sur des sites à 3 lacunes, ect... Nous avons pu étendre nos conclusions sur des composés organiques autres que les diènes conjugués (7), et même démontrer que ces catalyseurs oxydes ressemblaient fortement aux complexes organométalliques catalysant les réactions d'hydrogénation dans les milieux homogènes (8). Plus récemment, il a été montré que les catalyseurs à base de sulfure de molybdène, classiques dans les réactions d'hydrotaitement, fonctionnent sur ce même principe d'espèces métalliques plus ou moins lacunaire (2). Il est à noter que cette idée de vacances anioniques avait déjà été émise par RADCHENKO et coll. (9). Le fait que la réaction d'hydrogénation nécessite, aussi bien sur catalyseur oxyde (10) que sur le sulfure de molybdène (11) 3 vacances anioniques, ni plus ni moins, indique bien évidemment que la structure géométrique du substrat joue un rôle primordial dans le phénomène d'adsorption. On conçoit donc qu'une molécule structurellement différente des diènes comme le toluène, puisse nécessiter un nombre de lacune différent ; de la même façon, on peut penser que des molécules proches, toluène et pyridine, ont des modes d'adsorption peu différents. Enfin, le fait que les métaux de transition à orbitale d plus ou moins remplie, soient d'excellents catalyseurs, implique que les effets électroniques, donneurs ou accepteurs, jouent également un rôle non négligeable dans le processus d'adsorption et donc dans le processus catalytique. De nombreux auteurs ont tenté de corréler ce caractère d avec l'activité des catalyseurs (12), d'autres se contentant de mettre en évidence les caractère nucléophiles (donneurs d'électrons), des entités en présence (sites actifs - substrat) (13). NAG (14) a d'ailleurs bien montré la relation existant entre le caractère π des aromatiques et leur facilité à créer des liaisons avec les ions des métaux de transition de la surface catalytique.

En définitive, la nature du site actif, la facilité qu'a un substrat à s'adsorber sur ce site et la liaison qui en résulte dépendent de 3 paramètres essentiels :

- nombre de vacances anioniques entourant le site.
- structure géométrique du substrat.
- nature électronique des protagonistes.

Pour ce qui concerne la réaction d'hydrogénation des diènes étudiée (3), la courbe en volcan reportant l'activité en fonction de la température de réduction indique que le maximum d'activité intervient lorsque la stoechiométrie S/Mo est d'environ 1,57. Pour des pavés de MoS₂ de forme hexagonale et composés en moyenne de 61 atomes de Mo, cette stoechiométrie correspond au maximum de sites constitués par un Mo entouré de 3 vacances anioniques et conservant donc un atome de S (accessible aux réactifs) (Figure V.4). Ces sites sont situés sur l'arête $\bar{1}010$ et sont les seuls actifs en hydrogénation. L'atome de soufre subsistant permet l'activation de l'hydrogène moléculaire comme l'a proposé L. JALOWIECKI (schéma V.1).

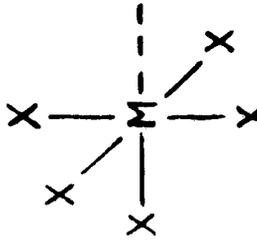
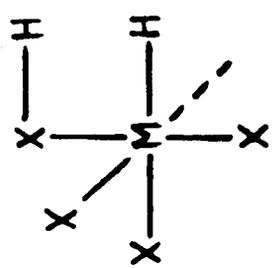
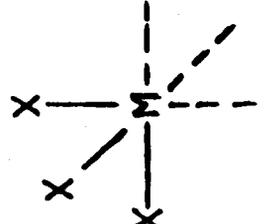
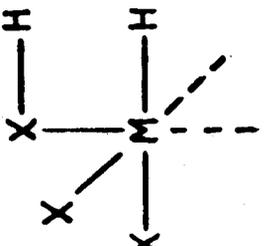
Désignation et représentation	
	BH C CH
réaction caractéristique	   
adsorption de CO ou C ₂ H ₄	+
adsorption de H ₂	+
échange H ₂ - D ₂	-
hydrogénation des alcènes	-
échange C ₂ H ₄ - D ₂	-
isomérisation des alcènes ou échange C ₂ H ₄ - C ₂ D ₄	-
	+
	+
	-
	+
	+
	-

TABLEAU V.2

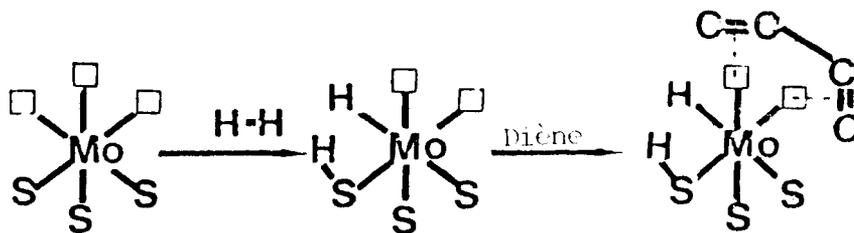


Schéma V.1

Les résultats obtenus dans la réaction d'hydrogénation du toluène, et exposés au chapitre III, montrent que le maximum d'activité est obtenu pour des températures de réduction beaucoup plus basses et correspondant à un plus grand nombre de sites à 2 lacunes anioniques. D'évidence, les aromatiques en général et le toluène en particulier nécessitent un site actif moins lacunaire que les diènes pour pouvoir s'adsorber. Ceci peut s'expliquer aisément par la conjonction de 2 faits importants : tout d'abord, la géométrie même des aromatiques qui, conformément à la règle de HUCKEL, sont plans, ce qui permet une adsorption plane, que l'on pourrait qualifier de "monopoint", sur le site actif. Ensuite, le caractère nucléophile (donneur) des aromatiques est beaucoup supérieur à celui des diènes et facilite donc le transfert des électrons de l'aromatique vers l'orbitale d vacante du site actif. Il est à noter qu'un intermédiaire π -arène a déjà été mis en évidence par spectroscopie (15). Lorsque la température de réduction augmente, le nombre de lacunes entourant le Mo augmente lui aussi, et l'activité décroît. ; le schéma V.2 indique la façon dont l'adsorption du toluène pourrait avoir lieu.

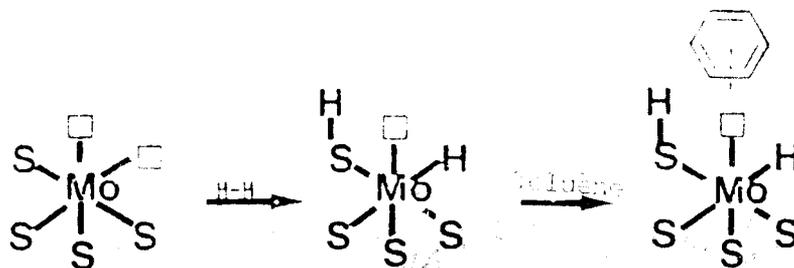


Schéma V.2

La molécule de pyridine qui est également aromatique a vraisemblablement le même type d'adsorption horizontale que le toluène (Schéma V.3).

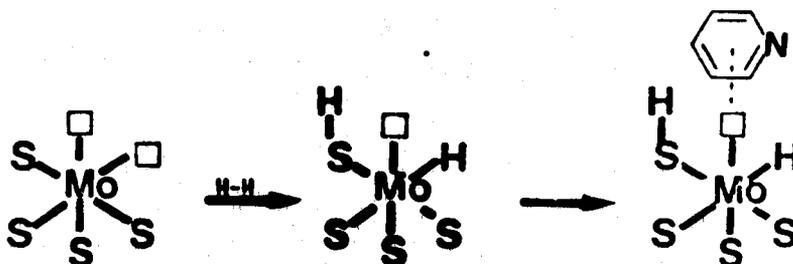


Schéma V.3

Cependant, l'amine aromatique présente une particularité la différenciant de l'hydrocarbure aromatique : l'existence d'électrons libres localisés sur l'atome d'azote. Lorsque le nombre de lacunes entourant l'espèce molybdène augmente et passe de 2 à 3, l'activité en HYD du toluène diminue puisqu'il semble impératif, pour une réaction donnée, que le nombre de lacunes soit correctement adapté. Il en est de même pour l'activité en HDN de la pyridine, mais parallèlement à la voie A classique du schéma de Mc ILVRIED, apparaît alors une autre possibilité d'adsorption pour la pyridine : une fixation "multipoint" (Schéma V.4). Cette adsorption permettrait alors une réaction d'hydrogénation en tout point identique à celle qui a lieu dans le schéma de Mc ILVRIED, mais la fixation de l'azote sur la surface catalytique empêcherait la pipéridine de se désorber et on assisterait alors à une réaction complète que nous avons qualifiée "d'hydrogénolyse directe".

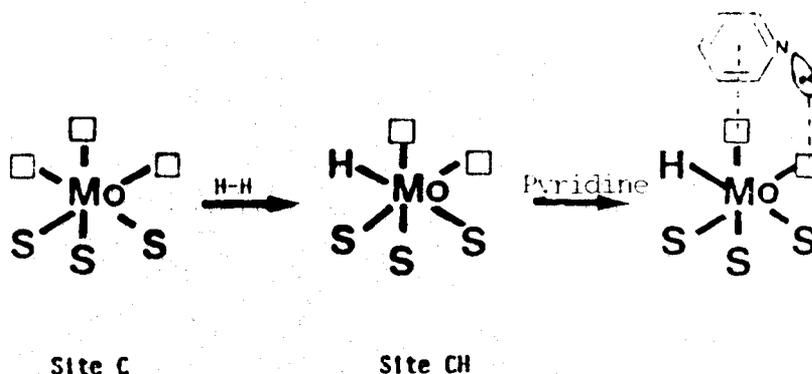


Schéma V.4

Le mode d'adsorption "monopoint" de la pyridine, qui conduit au mécanisme selon la voie A, pourrait expliquer pourquoi les coefficients d'adsorption de la pyridine et de la pipéridine sont différents. Il ne s'agirait pas, en fait, d'une compétition entre deux bases de forces différentes (PKa.pyridine = 5,3, PKa.pipéridine = 11,1) qui ne mettrait en jeu que la plus ou moins grande liberté du doublet libre de l'azote, et impliquerait exclusivement une adsorption "debout", mais plutôt de celle entre deux nucléophiles, avec un avantage certain au nuage π de l'aromatique sur le doublet p de la pipéridine. Il reste toutefois possible que la pyridine ait un mode d'adsorption debout sur tous les sites actifs présents sur le solide, y compris ceux qui sont incapables de l'hydrogéner. De nombreux auteurs ont, en effet, montré le rôle de poison joué par cette molécule dans les réactions d'HYD (16) et d'HDS (17).

III.2 - Rôle du nickel

Sur le catalyseur "promu" par le nickel, les résultats obtenus sont assez différents selon qu'il s'agit de l'une ou de l'autre des réactions envisagées.

L'activité en hydrogénation de l'isoprène évolue similairement à celle obtenue sur le catalyseur non promu mais reste constamment en deçà de cette dernière. Mais le fait le plus important est que la distribution des produits est notablement perturbée. On obtient notamment beaucoup plus de produits monohydrogénés et d'isomérisation. Il a été montré (3) que ces réactions d'isomérisation nécessitent des sites à seulement 2 lacunes. Les résultats sont alors simples à interpréter. En présence du nickel, la périphérie des pavés est occupée par cet atome en position de décoration, les premiers atomes de soufre qui se détachent de ces pavés, lors de la réduction du catalyseur, sont donc des atomes liés à ce nickel de décoration (Schéma V.5). L'atome de nickel est alors déstabilisé et tend naturellement à se coordonner avec les oxygènes du support alumine, tout en restant attaché, via un dernier atome de S, au molybdène.

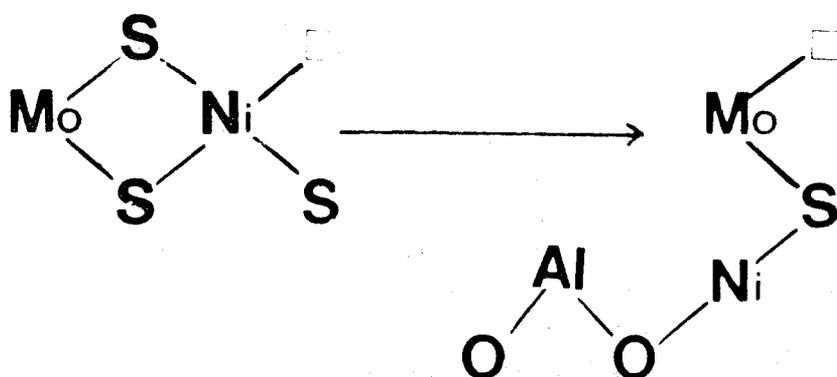


Schéma V.5

Ces soufres "ponts" sont beaucoup moins labiles que les soufres terminaux, et il devient beaucoup plus difficile de les éliminer. Ainsi, le nombre moyen d'espèces molybdène à 3 lacunes diminue, ce qui entraîne une diminution de l'activité en hydrogénation de l'isoprène (ou pentadiène) sur le NiMo- γ Al₂O₃ comparé au Mo- γ Al₂O₃. Cette hypothèse du nickel interagissant vers le support lors de la perte de ses soufres terminaux est rendue plausible par plusieurs résultats expérimentaux : le premier de ces résultats est la parfaite réversibilité de l'activité en HDN. de la pyridine ; on retrouve en effet, l'activité initiale du catalyseur lorsqu'on resulfure ce catalyseur après l'avoir réduit à 773 K (Figure V.5). On peut donc penser que le nickel ne se détache pas complètement des pavés de sulfure de molybdène. Le second fait expérimental est d'ordre spectroscopique : les spectres XPS d'un catalyseur fortement réduit, nous montrent un fort élargissement du pic caractéristique d'un Ni_{2p3/2} sulfure, dont l'énergie de liaison se situe à 853,5 eV (18) et l'apparition d'un épaulement à 856 eV qui est caractéristique d'un nickel en environnement oxyde (19) (Figure V.6).

Pour ce qui concerne la réaction d'hydrogénation du toluène pour laquelle nous avons proposé une adsorption couchée, analogue d'ailleurs à celle proposée par certains auteurs pour la réaction d'HDS du thiophène (20), le nickel a, au contraire, un effet promoteur important qui diminue lorsque la température de réduction augmente. Comme les atomes de nickel peuvent avoir eux aussi 2 lacunes anioniques, on ne peut rejeter l'idée que ces atomes soient eux-mêmes les sites actifs (l'activité en hydrogénation du nickel est en effet aujourd'hui bien connue). Une autre éventualité, ou peut-être un effet supplémentaire, est de considérer un possible transfert d'électron du nickel, agissant comme promoteur, au cation molybdène qui devient alors plus riche en électrons. S. HOUSSENBAY et coll. (18) dans une analyse XPS du nickel présent dans la phase NiMoS, par comparaison au sulfure massique NiS_x, ont montré que l'énergie de liaison est plus importante dans le premier cas que dans le deuxième. ce qui peut s'expliquer par un transfert d'électron du Ni vers le système MoS₂.

De ce point de vue, l'effet rétrodonneur d'électrons du catalyseur augmente. Cet effet rétrodonneur explique que l'hydrogénation d'un aromatique très stable soit réalisable par transfert des électrons de l'orbitale d du Mo, qui se remplit davantage, vers l'orbitale π^* antiliante vide du toluène. Ce transfert déstabilise alors la molécule de substrat, et la rend vulnérable à l'hydrogénation. Le nickel serait donc à l'origine d'une amplification de cette déstabilisation comme l'ont suggérés HARRIS et CHIANELLI (1) dans une analyse théorique des transferts électroniques dans les sulfures de métaux de transition. Lorsque la température de réduction augmente, le nickel est de plus en plus déstabilisé et se porte vers les oxygènes du réseau de l'alumine, qui sont beaucoup plus attracteurs d'électrons que les cations molybdène, ce qui prive ces derniers de l'apport électronique exposé précédemment. Parallèlement, le nombre de nickel à 2 lacunes diminue. L'activité en HYD du

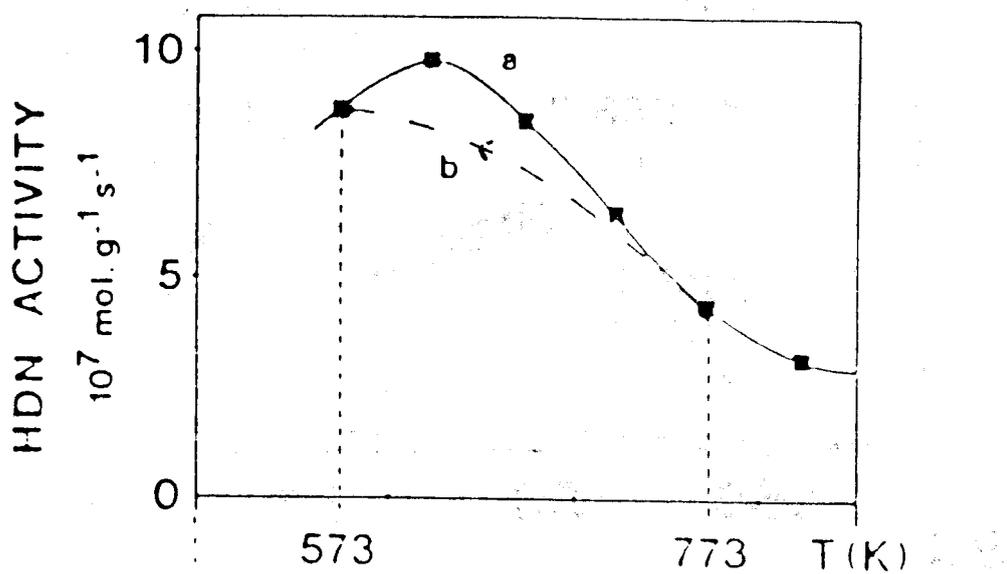


FIGURE V.5

Evolution de l'activité en HDN du catalyseur en fonction de TR

a) aux différentes TR

b) avec H,S dans la charge, après réduction à 773 K

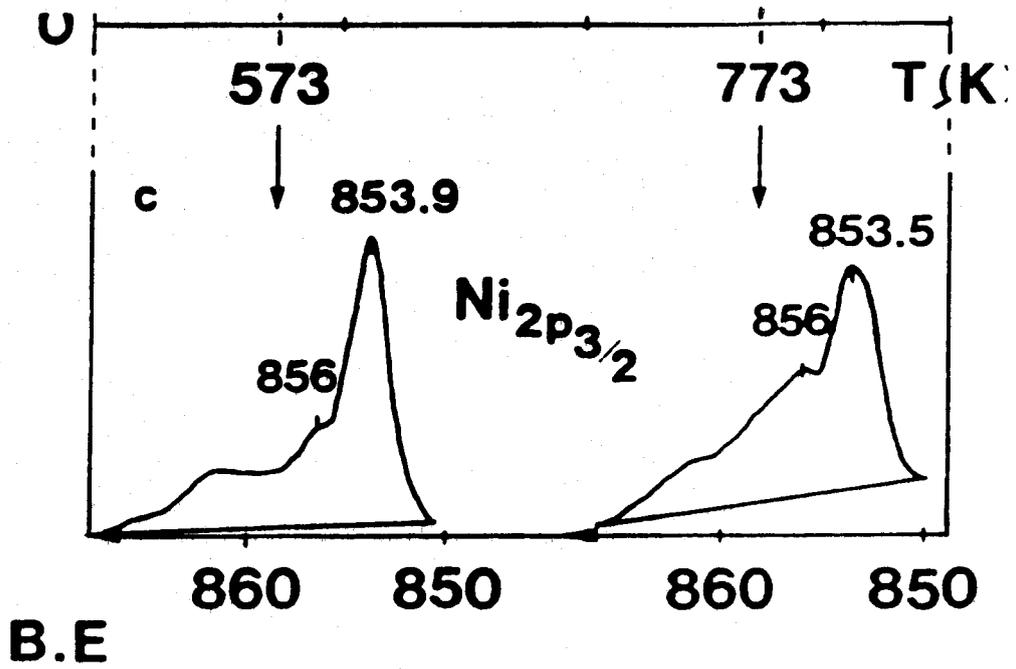


FIGURE V.6

toluène sur NiMoS- γ Al₂O₃ diminue et se rapproche de plus en plus de celle du catalyseur non promu.

Dans le cas de la réaction d'HDN de la pyridine, il n'existe pas de différence importante entre le catalyseur Mo- γ Al₂O₃ et le NiMo- γ Al₂O₃ pour l'activité globale. Si la similitude entre pyridine et toluène était parfaite, on devrait observer sur l'HDN. le même effet promoteur que celui obtenu dans l'hydrogénation de l'aromatique. Les mécanismes d'adsorption seraient les mêmes, et les maxima en activité coïncideraient et correspondraient au plus grand nombre de sites à 2 lacunes. L'unique voie pour la réaction d'HDN. serait alors la voie A décrite par Mc ILVRIED, et dont la première étape est l'hydrogénation du cycle aromatique. Inversement, si la ressemblance entre diènes conjugués et pyridine était totale. L'ensemble sextuplet π , doublet p, pouvant être considéré comme un double nuage électronique, on devrait observer sur l'HDN. le même effet inhibiteur du nickel que celui obtenu dans l'hydrogénation des diènes conjugués. Les mécanismes d'adsorption seraient les mêmes et les maxima en activité se situeraient au même endroit, correspondant au maximum de sites à 3 lacunes. L'unique voie pour la réaction d'HDN. serait alors la voie B, que l'on a appelé "hydrogénéolyse directe". La pyridine a ceci de particulier qu'elle présente des caractères communs aux deux autres molécules à la fois, d'où la complexité des résultats. Ces considérations ont déjà été envisagées par G.M. SINGHEL et coll. (21) à propos de la réaction d'HDS., de sulfures hétérocycliques. Ces auteurs pensent en effet que dans l'HDS. des molécules soufrées, dans lesquelles le doublet libre du soufre est fortement impliqué dans la conjugaison, donc en fait peu libre, comme dans le dibenzothiophène, la réaction commence par une étape d'hydrogénation puis se poursuit par le départ du soufre, tandis que dans l'HDS. des molécules où le doublet libre est très "nucléophile", comme pour le tétraphylthiophène, l'hydrogénéolyse directe est tout à fait envisageable.

Aux faibles températures de réduction, la réaction d'hydrogénéolyse directe est moins importante, mais n'en existe pas moins. Cela entraîne deux conséquences dans l'évolution de l'activité globale en fonction de Tr par rapport à ce qu'on observe dans la réaction d'HYD. du toluène. Le maximum d'activité ne se situe pas au plus grand nombre de sites à 2 lacunes (Tr \sim 573 K), ni d'ailleurs au maximum de sites à 3 lacunes (Tr \sim 773 K) comme pour l'hydrogénation des diènes, mais bel et bien entre ces valeurs, exactement au maximum de sites 2-3 (11). En corollaire de ce résultat, l'action du nickel est ambiguë puisque cet atome promeut l'hydrogénation du cycle aromatique par la voie A sur les sites à 2 lacunes et inhibe, pour les raisons explicitées plus haut, l'hydrogénéolyse directe de la voie B sur les sites à 3 lacunes. La résultante de ces 2 actions antagonistes est un léger effet promoteur (facteur 1,5 à 2 contre un facteur de 5 à 6 dans HYD. du toluène).

Il est alors logique de constater un affaiblissement et même une disparition totale de cet effet promoteur lorsque la voie B devient plus importante comme c'est le cas aux hautes températures de réduction (Figure

V.1). On peut d'ailleurs remarquer la bonne similitude des courbes de l'activité en HDN de la pyridine en fonction de la température de réduction d'une part, et le rapport des sites 2-3/3-3 en fonction de cette même Tr d'autre part (Figure V.7).

Il est également logique de constater une sélectivité en pentane qui décroît beaucoup plus rapidement sur le NiMo- γ Al₂O₃ que sur le Mo- γ Al₂O₃ lorsque la Tr augmente, puisque l'effet compensatoire de la voie d'hydrogénolyse directe est moins important à cause de l'effet inhibiteur du nickel.

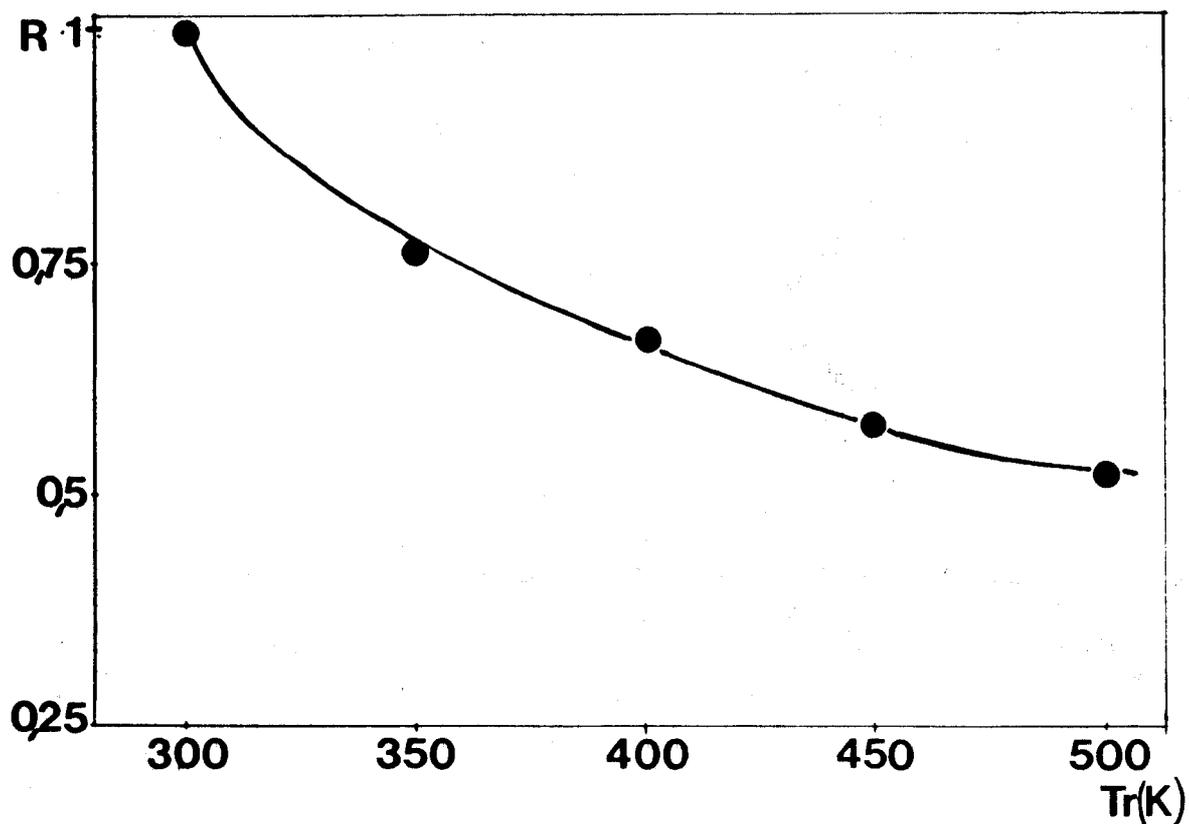
Tous ces résultats semblent donc suivre une logique basée sur la coexistence de ces 2 voies parallèles mises en évidence au chapitre IV, et dont l'importance relative dépend du nombre de lacunes anioniques entourant les sites actifs (nickel et molybdène) que l'on peut faire varier par la température de réduction du catalyseur (plus ou moins élevée). On peut également trouver dans cet exposé quelques justificatifs aux nombreux résultats contradictoires trouvés par les différents auteurs. En effet, une simple variation de la température réactionnelle, ou de la pression à laquelle s'effectue la réaction, voire de la pression partielle en H₂S dans la phase gaz entraîne un changement dans la distribution des lacunes anioniques, donc des qualités de sites différents, ce qui influe directement sur l'activité et la sélectivité de l'HDN. de la pyridine. De plus, nous avons vu au début de cette discussion que la structure même de la molécule avait un rôle primordial, on conçoit dès lors que la pyridine, de par sa géométrie monocyclique sans substituant puisse avoir un devenir différent de celui des autres dérivés azotés aromatiques, telles la quinoléine ou l'acridine.

III.3 - Mécanismes de réactions

La nomenclature adoptée pour le modèle de SIEGEL est A,B,C pour les sites à 1,2 et 3 lacunes anioniques, et AH, BH, CH pour ces mêmes sites sur lesquels une espèce hydrogène est adsorbée. On justifie ainsi l'hypothèse simplificatrice que l'on a adoptée lors de notre étude de cinétique formelle concernant la non compétition d'adsorption de l'hydrogène et des molécules organiques puisque seuls les sites XH (X = A, B ou C) fixent ces dernières.

III.3.a - Hydrogénation des diènes conjugués

Par analogie au mécanisme existant sur un oxyde mixte de cuivre et de chrome (6), JALOWIECKI (11) a proposé un schéma d'hydrogénation des diènes conjugués. Cette réaction s'effectue sur un site à 3 lacunes (type C) qui devient donc un site CH après fixation de l'espèce hydrogène. Il a été montré sur chromite de cuivre que cette espèce hydrogène est un ion hydrure (H⁻) (11) et on peut faire l'hypothèse qu'il en est de même sur les catalyseurs à base de molybdène (Schéma V.6).



$$R = \frac{2M + 3M}{3M + 3M} = f(Tr) \quad \text{pour un } 37 \text{ Mo } (n = 4)$$

FIGURE V.7

Evolution des insaturations de coordination des sites actifs en fonction de la température de prétraitement du catalyseur.

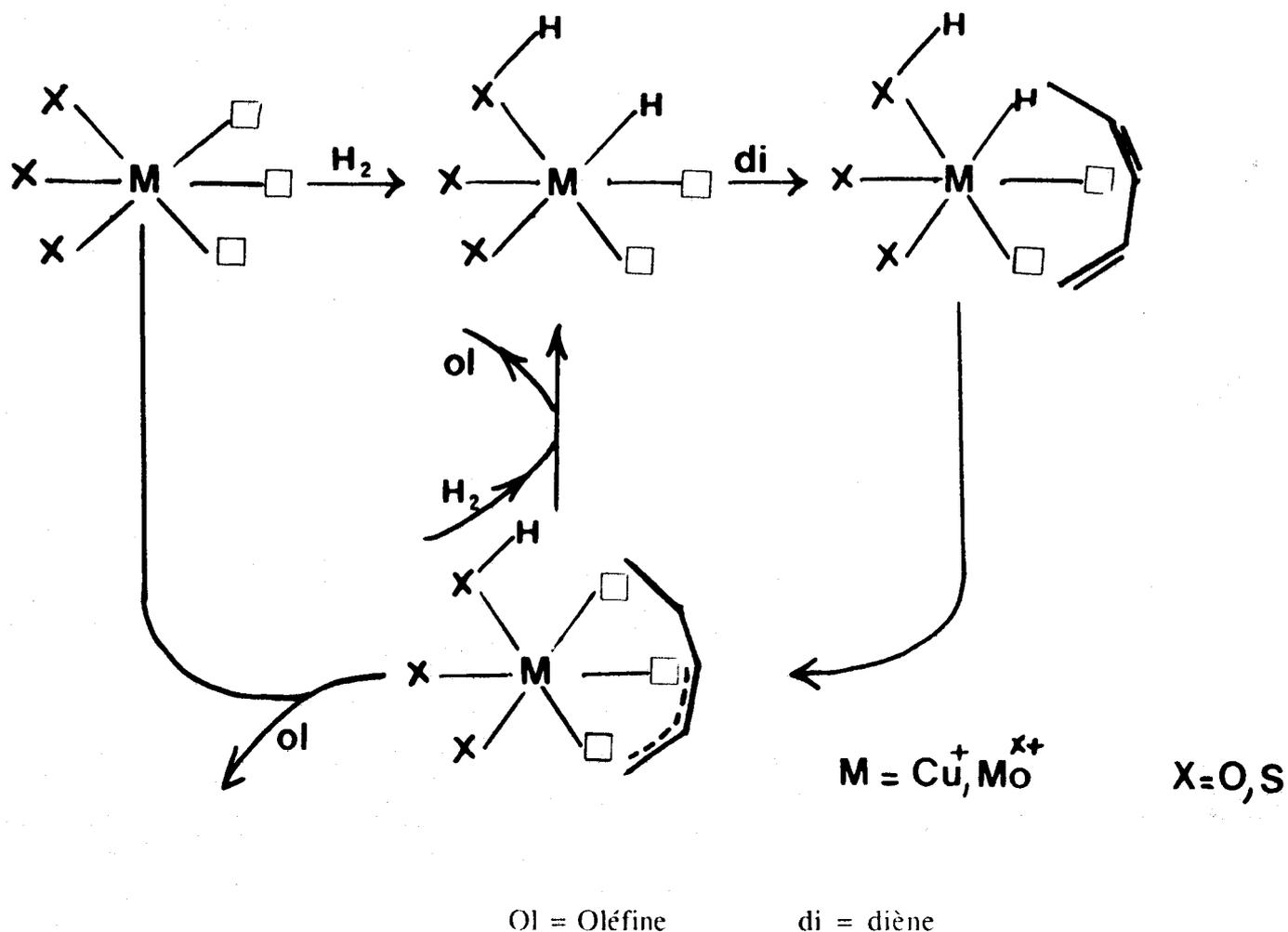


Schéma V.6

III.3.b - Hydrogénation du toluène

Le maximum en activité d'hydrogénation du toluène se situe vers 573 K. soit en présence de sites à 2 C.U.S. (site B). La seule possibilité compte tenu de la position externe du sextuplet d'électron pour le toluène est une adsorption couchée ou horizontale. Mais en fait, cette dénomination n'a pas grande signification puisque des travaux récents ont montré que les pavés de MoS₂ ne sont pas tous forcément parallèles au support mais qu'un certain nombre peuvent être en position normale à la surface (22). De plus, les sites actifs (les espèces métalliques) sont situés sur les arêtes des pavés, ce qui rend tout à fait possible la présentation du plan de l'aromatique dans un plan parallèle ou un plan perpendiculaire à celui du pavé, ce qui nous donne, au total, 4 approches différentes possibles pour la molécule de substrat (Schéma V.7). L'orientation des orbitales d du Mo qui participent à l'interaction avec la molécule adsorbée peut légèrement influencer la position réellement occupée par celle-ci de sorte que ces schémas ne sont que des représentations limites.

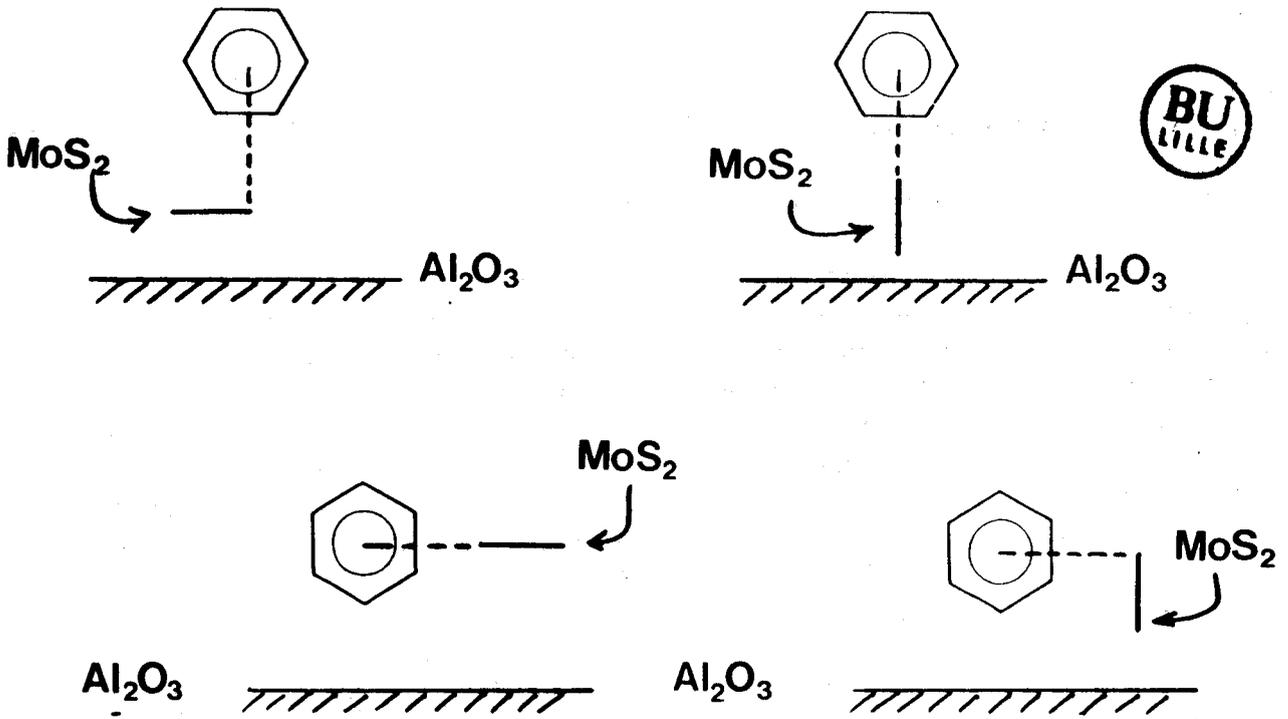


Schéma V.7

Adsorption couchée, ou horizontale signifie donc qu'il se forme une sorte de complexe π par transfert d'électrons du toluène vers la lacune du site actif (Schéma V.8).

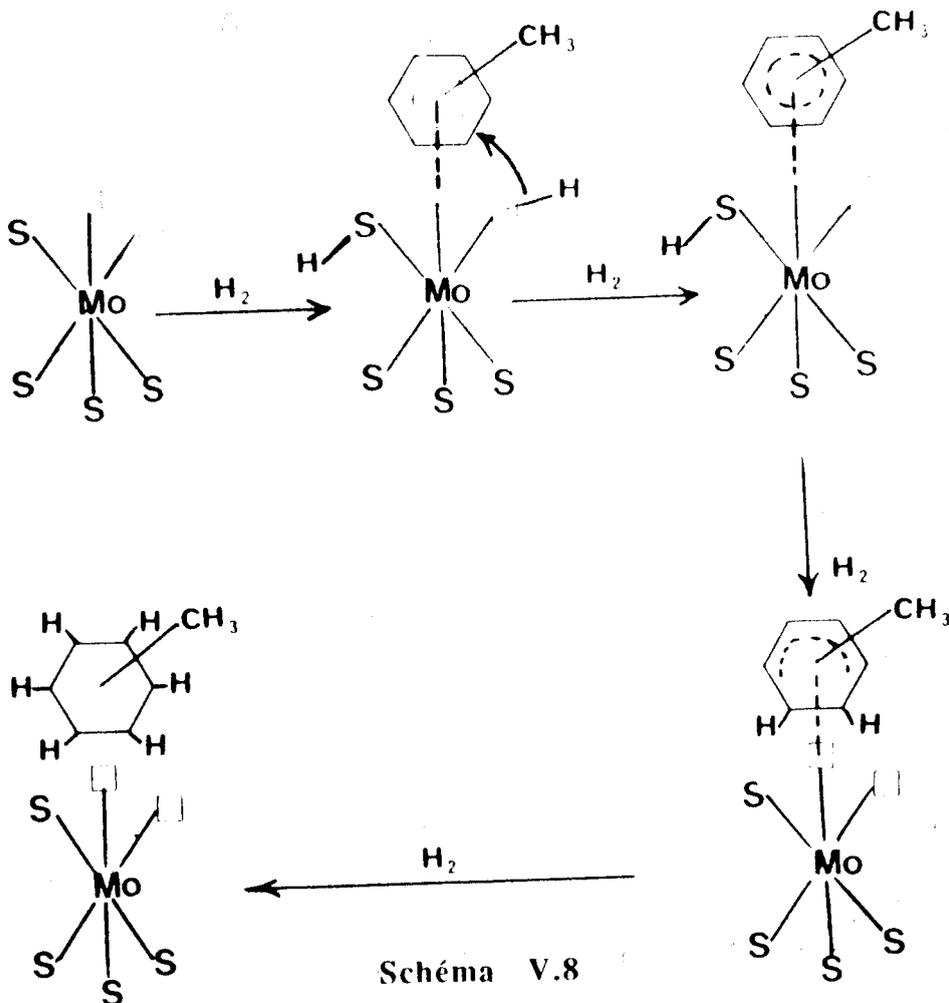


Schéma V.8

III.3.c - HDN. de la pyridine

* Voie A, schéma de Mc ILVRIED

Bien que LAINE (23) propose que sur ces espèces métalliques à 2 C.U.S. la pyridine s'adsorbe debout pour conduire à la formation d'un intermédiaire azamétallocyclopropane, nous pensons que le mécanisme d'HDN. de la pyridine est tout à fait semblable à celui proposé précédemment, sauf qu'en lieu et place du méthylcyclohexane, c'est la pipéridine qui se désorbe (Schéma V.9). Bien que nous n'ayons aucun argument expérimental décisif concernant le mécanisme de la seconde étape, le fait que l'hydrogénation du toluène est fortement empoisonnée par la présence de pipéridine (24) nous laisse penser que ce produit primaire s'adsorbe sur les mêmes types de sites à 2 C.U.S. L'allure des courbes des activités en pipéridine en fonction de la température de réduction (Figure V.2) semble confirmer cette hypothèse puisque son maximum se situe au même endroit que la pyridine. MASSOTH et coll. (25) ont déjà suggéré que les sites d'hydrogénation sont les espèces métalliques à 2 lacunes, mais ces auteurs pensaient qu'il s'agissait des espèces situées aux coins des cristallites, SONNEMANS et coll. (26), Mc ILVRIED (27) et S.S. SHIH et coll. (28) pensent eux aussi que la pipéridine s'adsorbe sur les sites identiques à la pyridine. SATTERFIELD (29) lui-même ne néglige pas l'adsorption du cycle aromatique sur les sites actifs en hydrogénolyse de la pipéridine. DESCAT et coll. (30) par contre proposent que les cycles aromatiques ne s'adsorbent pas sur ces sites d'hydrogénolyse.

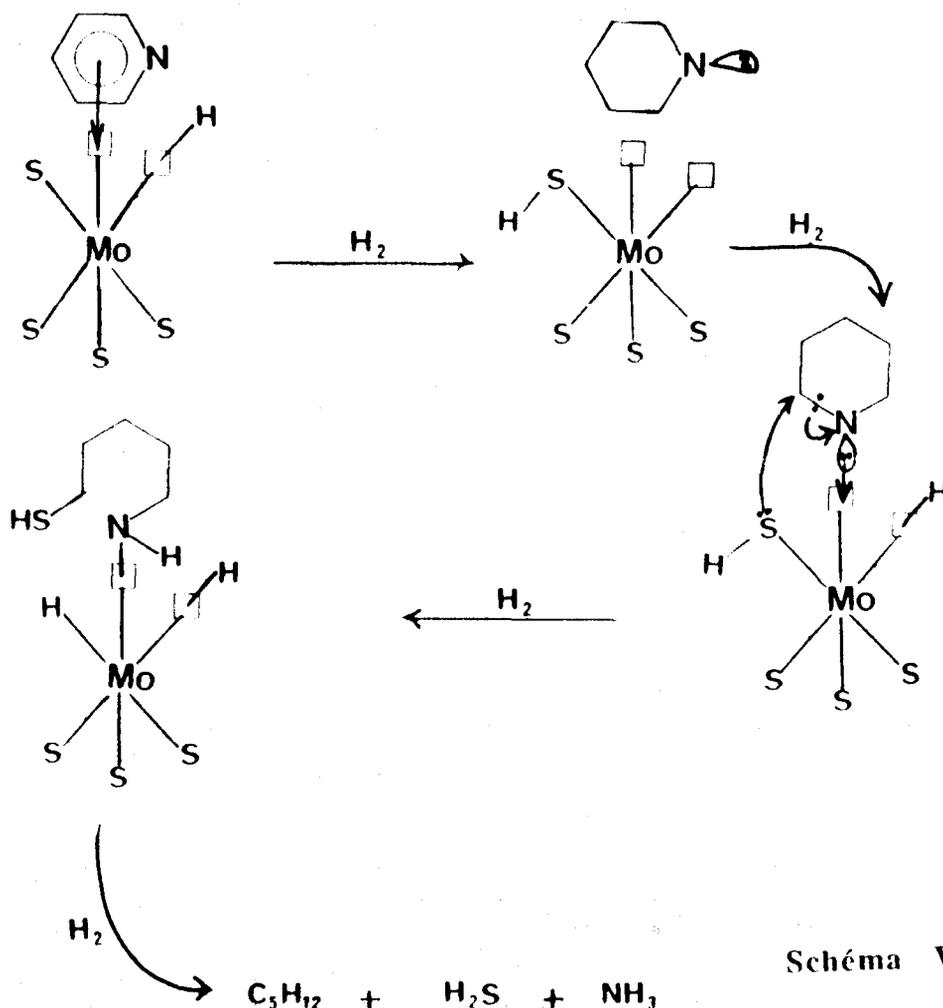


Schéma V.9

* Voie B "Hydrogénolyse directe"

Dans le cas où les espèces métalliques possèdent 3 C.U.S., la pyridine est alors capable de s'adsorber par deux points d'attache, exactement de la même façon que les diènes. On peut penser en effet que sous l'effet de la troisième lacune, électrophile puissant, le doublet libre de l'azote est capable d'avoir une interaction plus ou moins forte vers le métal. Des calculs théoriques sur les diverses positions que peut prendre le doublet libre du thiophène, sous le même type d'attraction, sont effectués par S. HARRIS (1). Ce doublet libre conduit à une adsorption de type σ qui expliquerait que la molécule de pyridine, une fois adsorbée, ne se désorbe plus jusqu'au produit final (Schéma V.10).

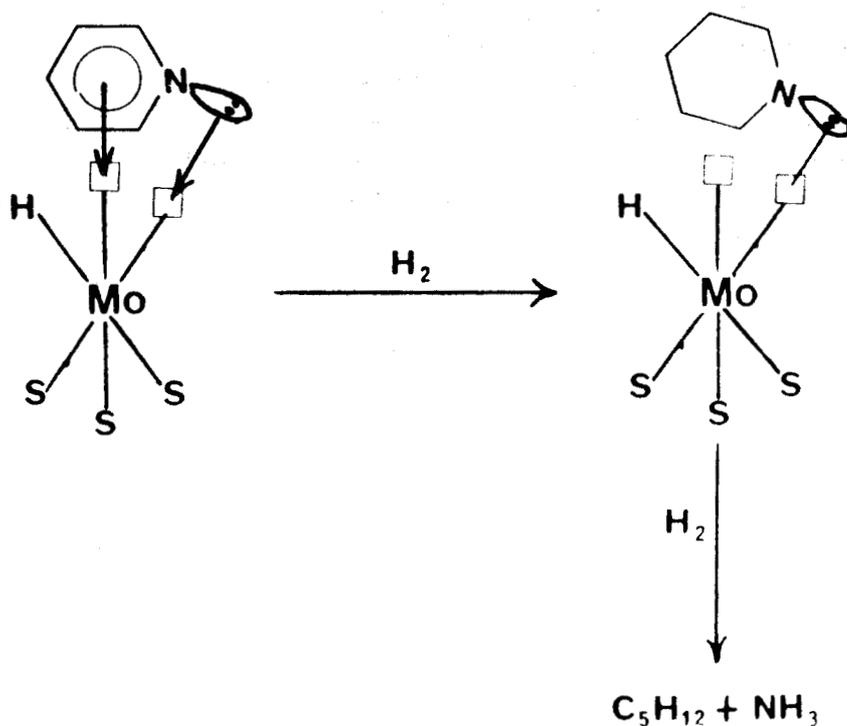


Schéma V.10

IV. CONCLUSION

La comparaison des activités et sélectivités de transformation de plusieurs molécules modèles sur différents catalyseurs d'hydrotraitement,

permet donc de mettre en évidence deux aspects fondamentaux de ces solides : le nombre de C.U.S. autour de l'espèce métallique d'une part, et l'état électronique du site d'adsorption d'autre part.

Le nombre de C.U.S. est de première importance pour obtenir le maximum d'activité du catalyseur. Ce nombre de C.U.S. "utiles" dépend de la structure géométrique et électronique de la molécule utilisée : il est de 2 pour les aromatiques et les amines saturées, et passe à 3 pour les diènes conjugués et les amines aromatiques. Dans le dernier cas, il faut noter que 2 voies sont alors possibles.

Le nickel joue, quant à lui, un double rôle. Dans les cas où il peut jouer le rôle de site actif ou fournir à ce site actif un apport électronique, en accentuant la déstabilisation du substrat par effet rétrodonneur, c'est un promoteur. Dans les cas où il bloque certains soufres attachés au molybdène en interagissant avec la surface du support, créant ainsi des soufres pontés peu labiles, c'est un inhibiteur. Le rôle de promoteur est particulièrement mis en évidence dans la réaction d'hydrogénation du toluène qui nécessite des sites actifs à 2 C.U.S. Celui d'inhibiteur apparaît nettement dans la réaction d'hydrogénation des diènes conjugués qui demande des sites actifs à 3 C.U.S., la réaction d'HDN. de la pyridine est une combinaison des deux actions précédentes, puisqu'il existe 2 voies possibles pour cette réaction dont l'une ressemble fortement à l'hydrogénation du toluène, et l'autre est semblable en matière d'adsorption à l'hydrogénation des diènes.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) a - S. HARRIS and R.R. CHIANELLI
J. Catal., 98, (1986), 17-31

b - S. HARRIS
Chem. Phys., 67, (1982), 229.
- (2) a - S. KASZTELAN, H. TOULHOAT, J. GRIMBLOT and J.P. BONNELLE
App. Catal., 13, (1984), 127.

b - S. KASZTELAN, H. TOULHOAT, J. GRIMBLOT and J.P. BONNELLE
Bull. Soc. Chim. Belg. 93, (1984), 807.
- (3) S. KASZTELAN, L. JALOWIECKI, A. WAMBECKE, J. GRIMBLOT and J.P. BONNELLE
Bull. Soc. Chim. Belg., 96, (1987), 1003.
- (4) S. SIEGEL
J. Catal., 30, (1973), 139.
- (5) S. SIEGEL, J. OUTLAW and N. GARTI
J. Catal., 52, (1978), 102.
- (6) R. BECHARA, G. WROBEL, M. DAAGE and J.P. BONNELLE
App. Catal., 16, (1985), 15.
- (7) R. HUBAUT, M. DAAGE and J.P. BONNELLE
Appl. Catal., 22, (1986), 231.
- (8) R. HUBAUT, M. DAAGE, J.P. BONNELLE
J. of. Mol. Catal., 55, 1-3, (1989), 170.
- (9) E.D. RADCHENKO, M.V. LANDAU, B.F. NEFEDOV, L. INIKULINA, G.D. CHUKIN,
P.A. ZHDAN, D.A. AGIEVSKY, A.A. SLINKIN
Proc. 8th inter, Congres, Catal. Berlin II - 399, (1984).
- (10) L. JALOWIECKI, G. WROBEL, M. DAAGE and J.P. BONNELLE
J. Catal., 10, (1987), 375.
- (11) L. JALOWIECKI, Thèse d'université, Lille (1989).
- (12) M. TERNAN
J. Catal., 104, (1987), 256.

- (13) S. HARRIS and R.R. CHIANELLI
J. Catal., 86, (1984), 400.
- (14) N.K. NAG
App. Catal., 10, (1984), 53.
- (15) J.M. BASSET, G. DALMAI-IMELIK, M. PRIMET and R. MUTIN
J. Catal., 37, (1975), 22.
- (16) a - F.E. MASSOTH and J. MICIUKIEVICZ
J. Catal., 101, (1986), 505.
- b - T.C. HO, A.A. MONTAGNA, J.J. STEGER
8th. Intl. Congress on Catalysis, Berlin, II - 257, (1984).
- (17) a - J. YANG and F.E. MASSOTH
App. Catal., 34, (1987), 215.
- b - J. MICIUKIEVICZ, W. ZMIERCZAK and F.E. MASSOTH
8th Intl. Congress on catalysis, Berlin, II - 671, (1984).
- (18) S. HOUSSENBAY, S. KASZTELAN, H. TOULHOAT, J.P. BONNELLE and J. GRIMBLLOT
J. of. Phys. Chem., (1989), sous presse.
- (19) S. HOUSSENBAY, Thèse de doctorat, Lille (1989).
- (20) a - S.W. COWLEY, Ph. D Thesis, 1975.
- b - M.Z. ZDRAZIL
Coll. Czech. Chem. Commun., 42, (1977), 1484.
- c - B. DELMON, J.L. DALLONS
Bull. Soc. Chim. Belg., 97, 7, (1988), 473.
- (21) G.M. SINGHAL, R.L. ESPINO and J.E. SOBEL
J. Catal., 61, (1981), 446.
- (22) T.H. HAYDEN, J.A. DUMESIC
J. Catal., 103, (1987), 366
- (23) R.M. LAINE
Catal. Rev., 25, (1983), 459.
- (24) G. DESCAT, Thèse de Docteur Ingénieur, Caen (1984), p. 55.
- (25) F.E. MASSOTH, G. MURRALHIDAR and J. SHABTAI
J. Catal., 85, (1984), 53.

- (26) J. SONNEMANS, G.H. VANDENBERG, P. MARS
J. Catal., 31, (1973), 220.

- (27) H.G. Mc ILVRIED
Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop., 10, (1971), 125

- (28) a - S.S.SHIH, J.R. KATZER, H. KWART and A.R. STILES
Preprints ACS Div. Petrol. Chem., 919, (1977).

- (29) C.N. SATTERFIELD et S. YANG
J. Catal., 81, (1983), 335.

- (30) G. DESCAT, J. BACHELIER, J.C. DUCHET and D. CORNET
Proc. IXth Iberoamerican symposium on catalysis, Lisbonne 16-21 juillet
1984, Vol. n° 2, 1284, (1984).

CONCLUSION GENERALE

-0000000-

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été effectué dans le but de corréler l'activité des catalyseurs de types $\text{MoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiMoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, et le nombre d'insaturations de coordination - C.U.S. - existant sur ces catalyseurs réduits à des températures de plus en plus élevées (T_R). Cette étude est effectuée à l'aide d'un certain nombre de tests.

Ces tests sont respectivement : l'hydrogénation d'un diène conjugué "l'isoprène", l'hydrogénation du toluène et l'hydrodéazotation de la pyridine.

* En ce qui concerne l'hydrogénation de l'isoprène, l'activité en fonction de la température de réduction du solide décrit une courbe en volcan classique dont le maximum se situe vers une $T_R \sim 773 \text{ K}$.

On remarque que sur le catalyseur promu, l'activité est plus faible que sur le non promu. Le nickel agit comme un poison, et non comme un promoteur.

* L'activité en hydrogénation du toluène est également dépendante de la T_R , donc de la quantité de soufre présent sur le pavé. Sur le $\text{Mo-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, cette activité est toujours faible, dans nos conditions de travail, et elle diminue légèrement lorsque la stoechiométrie S/Mo diminue. La présence du nickel a un effet promoteur très important mais uniquement à des températures de réduction relativement faibles.

* Dans le cas de la réaction d'HDN de la pyridine, l'activité globale, c'est à dire la disparition de l'amine aromatique, est peu activée par la présence du nickel. Ce résultat est constant quelle que soit la stoechiométrie S/Métal pourvu que celle-ci reste supérieure à 1,4 sur le $\text{Mo-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Il est également important de remarquer que dans cette réaction sur le catalyseur $\text{NiMo-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, l'enlèvement des atomes de S est un phénomène réversible puisqu'on retrouve une activité semblable à celle obtenue sans

réduction, lorsqu'on ajoute H_2S dans la charge que l'on envoie sur un catalyseur préalablement réduit à 773 K.

Les réactions étudiées ont donc toutes les trois une activité directement reliées au nombre de lacunes créées autours des atomes métalliques.

L'hydrogénation du toluène nécessite un site moins lacunaire que les 2 autres réactions. Les courbes montrent en effet, que l'activité maximale correspond à une stoechiométrie S/Mo d'environ 1,8 ($T_R \sim 573$ K).. Cette stoechiométrie correspond au plus grand nombre statistique de sites à 2 lacunes, ce qui semble être suffisant pour l'adsorption du toluène.

Nous avons proposé pour cette hydrogénation, une adsorption monopoint ou "on side" avec le plan du cycle aromatique parallèle à la surface et formation d'un complexe π

Les résultats obtenus avec la pyridine sont plus complexes à interpréter, comme pour le toluène, les maxima d'activité globale sont situés à des températures de réduction moindre que pour les diènes, mais restent toutefois supérieures au toluène. Le fait que la situation soit intermédiaire entre 2 et 3 C.U.S. provient sans doute du fait que la pyridine est capable de s'adsorber à la fois par son cycle aromatique et par le doublet libre de l'azote. Il est concevable par conséquent, qu'un certain nombre de molécules s'adsorbent en multipoint - tel les diènes - sur des sites à 3 C.U.S., et d'autres en monopoint - tel le toluène - sur des sites à 2 C.U.S..

Enfin, l'étude comparative des catalyseurs $Mo-\gamma Al_2O_3$ et $NiMo-\gamma Al_2O_3$, sur les trois réactions tests, nous a permis de mettre en évidence deux aspects fondamentaux du fonctionnement de ces solides :

- Le nombre de C.U.S. entourant le métal est fondamental pour les activités des réactions d'hydrotraitement en général.

- L'état électronique du site est également un facteur important mis en évidence dans la réaction d'hydrogénation du toluène pour laquelle le nickel apporte une promotion marquée. Cette promotion peut être le fait d'une augmentation de la réduction des Mo par effet donneur des Ni influençant l'intensité de la rétrodonation. Il est également possible que les atomes de Ni soient eux mêmes les sites actifs de cette réaction.

Paradoxalement, le nickel promoteur dans la réaction d'hydrogénation du toluène est inhibiteur dans la réaction d'hydrogénation des diènes conjuguées. Ceci est dû au fait que le nickel des bords de pavés des MoS_2 , perdant ses atomes de S, lors de la réduction du catalyseur, se destabilise et "bascule" vers le support pour se rattacher aux oxygènes du réseau. Certains soufres intermédiaires entre ce nickel et le Mo sont alors bloqués, diminuant, pour une température donnée, le nombre de lacunes anioniques entourant le

Mo. La réaction d'HDN de la pyridine est une combinaison des deux actions précédentes, puisqu'il existe deux voies possibles pour cette réaction dont l'une ressemble fortement à l'hydrogénation du toluène, et l'autre est semblable en matière d'adsorption à l'hydrogénation des diènes.



RESUME

L'étude comparative des catalyseurs $\text{MoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiMo-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, à partir de réactions tests telles que : l'hydrogénation de l'isoprène, l'hydrogénation du toluène et l'hydrodézotation de la pyridine, a permis de mettre en évidence quelques aspects fondamentaux du fonctionnement de ces solides.

- Le nombre d'insaturations de coordination entourant le métal, C.U.S., est fondamental pour l'activité du catalyseur. Ce nombre dépend de la température de prétraitement à laquelle est soumis le catalyseur. L'optimum d'activité en hydrogénation de l'isoprène est obtenu pour 3 C.U.S., celui en hydrogénation du toluène pour 2 C.U.S. Pour la réaction d'HDN de la pyridine, l'optimum est intermédiaire entre ces 2 valeurs.

- Le rôle du nickel est ambigu puisqu'il promeut fortement l'activité en hydrogénation du toluène, faiblement celle de la pyridine et inhibe celle de l'isoprène. L'apparition de sulfures pontés, peu labiles, situés entre le nickel et le molybdène aux températures de prétraitement élevées peut être l'explication de ces phénomènes contradictoires.

Enfin, l'étude détaillée des sélectivités obtenues dans la réaction d'HDN de la pyridine, pour différentes températures de prétraitement, a permis de proposer 2 voies différentes pour le mécanisme de formation du pentane : la voie A - 2 étapes successives avec passage par la pipéridine - est importante aux basses températures ; la voie B - hydrogénolyse directe - devient prépondérante aux températures élevées.



MOTS CLES

- Catalyseurs à base de $\text{MoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$
- Hydrogénation du toluène
- HDN de la pyridine
- Mécanismes réactionnels des réactions d'hydrotraitements
- Sites actifs des catalyseurs d'hydrotraitement