

66793

50376
1991
100

N° d'ordre : 729

50376
1991
100

THESE
présentée à

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

pour obtenir le titre de

Docteur en Spectrochimie

par

Olivier POULET
Ingénieur E.N.S.C.I.



"Influence de différents ajouts (alcalins, phosphore, fluor)
sur les performances catalytiques d'un catalyseur d'hydrotraitement
de type $\text{MoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ "

Soutenu le 30 mai 1991 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

| | |
|---------------|-------------|
| J.P. BONNELLE | Président |
| R. PRINS | Rapporteur |
| J. GRIMBLOT | Rapporteur |
| G. SZABO | Examinateur |
| S. KASZTELAN | Examinateur |
| R. HUBAUT | Examinateur |

Ce travail a été réalisé en grande partie dans le Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène UA CNRS n° 402 de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois.

Je tiens à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur **J.P. Bonnelle**, ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée pendant le déroulement de ce travail. Je ne saurais oublier les grandes qualités humaines qu'il a manifestées à mon égard.

Plusieurs parties de ce travail ont été réalisées à l'Institut Français du Pétrole que je remercie en la personne de Monsieur **Ph. Courty**, Directeur de la Division Cinétique et Catalyse.

Je remercie vivement Monsieur **J. Grimblot**, Professeur à l'ENSCL, dont les conseils et les idées m'ont permis de mieux orienter ce travail; l'aide qu'il m'a apportée lors de l'élaboration de la partie bibliographique de ce travail a été déterminante.

Mes très sincères remerciements vont à Monsieur **R. Hubaut**, Maître de Conférences, qui a suivi et encadré ce travail pendant près de trois ans. Je lui suis profondément reconnaissant pour les conseils qu'il m'a prodigués, pour le soutien moral et les qualités humaines qu'il n'a cessé de manifester.

J'exprime aussi mes remerciements à Monsieur **E. Payen**, Maître de Conférences, pour son précieux concours et sa bonne humeur légendaire.

Je suis très heureux de remercier Monsieur **S. Kasztelan**, Ingénieur de Recherches à l'IFP, qui a guidé mes pas au début de ce travail et qui a toujours fait montre d'attention et de disponibilité. Je lui suis reconnaissant de m'avoir toujours apporté le soutien "logistique" de l'IFP.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur **R. Prins**, Professeur à l'Université de Zürich (Suisse), et de Monsieur **G. Szabo**, Ingénieur de Recherches à la Société TOTAL, avec lequel je travaille aujourd'hui. Je les remercie pour l'attention qu'ils ont portée à l'examen de ce mémoire.

Je remercie également Monsieur **L. Gengembre**, Ingénieur de Recherches CNRS, pour sa contribution importante dans la réalisation et l'exploitation des spectres XPS.

Pour l'aide mécanique concernant les unités micropilotes, je remercie Messieurs **M. Clément** et **D. Claeys**.

Je remercie également Monsieur **M. Guelton**, Professeur à l'USTL, et son équipe Madame **M. Rigole** et Monsieur **F. Aissi**, Maîtres de Conférences, pour l'action que nous avons amorcée en RMN.

J'ai beaucoup apprécié l'aide de Madame **N. Brémard** pour l'organisation de cette soutenance et de Madame **Sainléger** pour les travaux d'imprimerie et la mise en page. Qu'elles en soient vivement remerciées.

Enfin, mes remerciements vont à mes amis du Laboratoire de Catalyse qui m'ont apporté tant de grands moments de joie collective. Qu'ils soient assurés que l'expérience vécue au Laboratoire restera longtemps gravée dans ma mémoire!

PREMIERE PARTIE

Bibliographie générale.
Désulfuration et désazotation des coupes pétrolières:
catalyseurs et réactions

| | |
|---|------|
| I INTRODUCTION | p 1 |
| II LES PHASES ACTIVES DES CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT | p 2 |
| II-1 Les catalyseurs non promus | p 2 |
| II-2 Les catalyseurs promus | p 11 |
| II-3 Les sites responsables de l'activité catalytique | p 20 |
| III FACTEURS INFLUENCANT LA PHASE ACTIVE | p 28 |
| III-1 Systèmes Mo(W)S ₂ et Mo(W)S ₂ promoteur | p 28 |
| III-2 Le rôle des ajouts | p 30 |
| IV LES REACTIONS D'HYDRORAFFINAGE | p 32 |
| IV-1 Réactions et molécules caractéristiques | p 32 |
| IV-2 Hydrogénation des composés aromatiques | p 34 |
| IV-3 La réaction d'HDS | p 34 |
| IV-4 La réaction d'HDN | p 39 |
| IV-5 Effet de compétition | p 43 |
| CONCLUSION GENERALE | p 47 |
| BIBLIOGRAPHIE | p 49 |

DEUXIEME PARTIE : Techniques expérimentales

| | |
|---|------|
| A PREPARATION DES PRECURSEURS OXYDES | p 57 |
| I Procédure de préparation | p 57 |
| II Les différents catalyseurs | p 58 |

| | |
|---|-------|
| B TESTS CATALYTIQUES A PRESSION ATMOSPHERIQUE | p 60 |
| I Hydrogénation des diènes | p 60 |
| II Dosage des soufres | p 65 |
| C TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR LES TESTS SOUS PRESSION | p 67 |
| I Montage sous pression | p 68 |
| II Protocole expérimental | p 72 |
| D TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES | p 77 |
| I XPS | p 77 |
| II Microscopie électronique | p 77 |
| III Analyse élémentaire | p 78 |
| IV Microsonde de Castaing | p 79 |
| TROISIEME PARTIE Les alcalins | |
| A INTRODUCTION | p 80 |
| B CARACTERISATION DES ECHANTILLONS SULFURES | p 82 |
| I Morphologie des particules | p 82 |
| II Teneur en soufre | p 86 |
| III Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons induits | p 87 |
| C ACTIVITE | p 91 |
| I Test d'hydrogénation des diènes à pression atmosphérique | p 91 |
| II Test d'isomérisation des diènes à pression atmosphérique | p 97 |
| III Test haute pression | p 100 |
| III-1 Test d'hydrogénation du toluène | p 100 |
| III-2 Test d'hydrogénation de la pyridine | p 102 |

| | |
|---|-------|
| D DISCUSSION | p 109 |
| BIBLIOGRAPHIE | p 115 |
| QUATRIEME PARTIE Le phosphore | |
| A INTRODUCTION | p 116 |
| B CARACTERISATION | p 117 |
| I Etude morphologique | p 117 |
| II Etude des stoechiométries S / Mo | p 120 |
| III XPS | p 121 |
| IV Etude du précurseur oxyde | p 124 |
| C REACTIVITE | p 126 |
| I Test d'hydrogénation des diènes à pression atmosphérique | p 126 |
| II Test d'isomérisation des diènes à pression atmosphérique | p 130 |
| III Test haute pression | p 131 |
| III-1 Test d'hydrogénation du toluène | p 131 |
| III-2 Test d'hydrogénation de la pyridine | p 132 |
| D DISCUSSION | p 134 |
| BIBLIOGRAPHIE | p 143 |
| CINQUIEME PARTIE Le fluor | |
| A INTRODUCTION | p 144 |
| B CARACTERISATION DES ECHANTILLONS SULFURES | p 144 |
| I Etude de la morphologie des particules | p 144 |
| II Etude des teneurs en soufre | p 146 |

| | |
|---|-------|
| III XPS | p 148 |
| C ACTIVITE | p 149 |
| I Test d'hydrogénation des diènes à pression atmosphérique | p 149 |
| II Test d'isomérisation des diènes à pression atmosphérique | p 152 |
| III Test haute pression | p 153 |
| III-1 Test d'hydrogénation du toluène | p 153 |
| III-2 Test d'hydrogénation de la pyridine | p 154 |
| D DISCUSSION | p 156 |
| BIBLIOGRAPHIE | p 163 |
| CONCLUSION GENERALE | p 164 |
| ANNEXES - I | |
| La spectroscopie de photoélectrons | p165 |
| ANNEXES - II | |
| Test d'hydrogénation des diènes et monooléfines | p171 |

INTRODUCTION GENERALE.

Les procédés de désulfuration et de désazotation catalytiques connus plus généralement sous le nom d'hydrotraitement, sont essentiels à l'industrie du raffinage. Leur but est double. D'une part ils permettent de préparer, c'est à dire de purifier, les charges issues de la distillation et destinées aux grands procédés catalytiques situés en aval dans la raffinerie et qui utilisent des catalyseurs métalliques (réformage) ou acides (craquage catalytique, hydrocraquage); ceux-ci sont sensibles aux impuretés telles que le soufre, l'azote ou les métaux (Ni, V) qui sont présentes en teneur variable selon l'origine du pétrole ou de la fraction pétrolière considérée. D'autre part, une fonction importante de l'hydrotraitement est l'amélioration de la qualité des produits de la raffinerie pour les mettre aux spécifications requises pour leur commercialisation. Cette fonction prend un relief tout particulier dans le contexte socio-économique et politique actuel où les normes antipollution, notamment celles conduisant aux rejets de SO_x et NO_x sont, ou seront, de plus en plus sévères, donc techniquement contraignantes.

Les procédés d'hydrotraitement consistent essentiellement à traiter les charges, des plus légères, telles les essences, aux plus lourdes, tels les résidus sous vide, par l'hydrogène sous pression moyenne à forte (20 à 200 bars) et température élevée (250 à 420°C). Le catalyseur est bien sûr un élément essentiel du procédé. Il est toujours constitué de sulfure de molybdène ou de son homologue sulfure de tungstène dopé par le cobalt ou le nickel et déposé sur alumine de grande aire spécifique et de texture adaptée. Dans les formulations actuelles, d'autres éléments dopants, le phosphore par exemple, mais aussi le fluor sont également utilisés.

Notre travail concerne d'ailleurs plus particulièrement l'étude de catalyseurs d'hydrotraitement modifiés par ces éléments (alcalins, phosphore, fluor).

L'objectif de ce travail est de mieux comprendre le rôle des ajouts ainsi que les modifications qu'ils induisent sur la phase active tant au niveau de sa réactivité qu'au niveau de sa morphologie. Les résultats escomptés devraient conduire à faciliter la mise au point de catalyseurs plus sélectifs pour les différentes fonctions recherchées, par voie de dopage par agents minéraux des catalyseurs conventionnels. Le travail doit permettre aussi d'identifier au niveau de la phase active, les structures lacunaires responsables des différentes fonctions telles que l'hydrodésazotation ou l'hydrogénation d'aromatiques.

Les réactions modèles utilisées pour appréhender ces différents objectifs sont: l'hydrogénation des diènes et du toluène et l'hydrodésazotation de la pyridine.

Après avoir fait le point des connaissances sur l'hydrotraitement dans une première partie et décrit les techniques expérimentales que nous avons utilisées dans une seconde, nous étudierons chaque ajout (alcalin, phosphore, fluor) séparément.

BIBLIOGRAPHIE GENERALE: DESULFURATION ET DEAZO- TATION DES COUPES PETRO- LIERES: CATALYSEURS ET REACTIONS

I INTRODUCTION.

La dernière décennie a vu nettement progresser la connaissance du système catalytique tant du point de vue de la nature de la phase active que des réactions mises en jeu, en particulier celles liées à l'hydrodésazotation. Une littérature très abondante fait état de l'avancée des connaissances, comme en témoigne le grand nombre d'articles de revues sur ce sujet qui portent l'accent à la fois sur les caractérisations physico-chimiques des catalyseurs, sur les mécanismes réactionnels et sur l'origine de la synergie existant entre les différentes entités présentes sur le support (1-21).

Cette présente synthèse bibliographique a pour objectif de montrer le haut degré de précision atteint dans la description de la phase active d'une part, et des réactions mises en jeu d'autre part. Le domaine portant sur les relations existant entre la phase catalytique

active et les molécules à hydrotraiter est souvent moins bien analysé. Cet article présentera donc également les problèmes posés par la caractérisation des molécules adsorbées, y compris l'hydrogène, l'identification des sites actifs et leur mode de fonctionnement.

II LES PHASES ACTIVES DES CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT.

Les catalyseurs conventionnels d'hydrotraitement sont à base de molybdène ou de tungstène déposé sur un support de grande aire spécifique: l'alumine γ est généralement choisie pour les formulations industrielles. Les caractérisations et l'analyse des performances des catalyseurs à base de Mo sont nettement plus abondantes que celles concernant le tungstène de sorte que nous nous limiterons en grande partie à des exemples liés aux catalyseurs à base de Mo. Néanmoins, comme la chimie des tungstates en solution ou déposés sur alumine et la structure de la phase sulfurée WS_2 sont assez voisines de leurs homologues Mo, un grand nombre de résultats obtenus avec le système Mo- Al_2O_3 est transposable, avec quelques nuances toutefois, au système W- Al_2O_3 . Notons d'ailleurs qu'un numéro de "Catalysis Today"(22) fait le point et regroupe les résultats obtenus sur des catalyseurs sulfure de tungstène déposés sur alumine γ ; ce travail avait été mené dans le cadre d'un "GS Hydrotraitement Catalytique" associant divers partenaires universitaires, le CNRS, les compagnies ELF, TOTAL et l'IFP.

Les catalyseurs classiques d'hydrotraitement sont parfois modifiés et leur performance améliorées par l'utilisation de promoteurs, le nickel et le cobalt. Nous appellerons catalyseur non promu le système à base de molybdène seul, par opposition au système binaire qualifié de catalyseur promu. Par ailleurs, la fabrication des catalyseurs se fait sous forme oxyde, ou précurseur oxyde, qui sont ensuite sulfurés dans le réacteur. Dans ce qui suit, nous aborderons, successivement, les catalyseurs non promus sous leur forme oxyde et sulfure puis les catalyseurs promus.

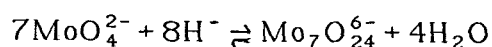
II-1. Les catalyseurs non promus.

II-1-1. Les précurseurs oxydes.

Bien que le catalyseur dans son milieu réactionnel soit sous forme sulfurée active,

c'est l'oxyde qui fait l'objet de la fabrication industrielle; il est donc important de caractériser le précurseur oxyde et de suivre l'effet des paramètres de la préparation. Il peut s'agir de la nature de la solution d'imprégnation, de son pH et de sa concentration, de la température et de la durée de calcination. En effet, les catalyseurs d'hydrotraitement sont pratiquement toujours préparés par imprégnation à sec d'une solution de molybdate (éventuellement, on peut faire une coimprégnation avec un sel de Ni ou Co), suivie d'une étape de séchage; ils sont enfin calcinés sous air à 400-500°C.

Différentes méthodes physico-chimiques et spectroscopiques (infra-rouge, méthodes d'analyse de surface dont la spectroscopie de photoélectrons induite par RX, la spectroscopie Raman, la RMN du ^{95}Mo etc) dont la complémentarité est évidente, ont permis de préciser l'état du molybdène tant du point de vue de la nature des phases présentes que de la dispersion dans les précurseurs oxydes. Partant de molybdates MoO_4^{2-} ou d'isopolymolybdate comme l'heptamère $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ en solution (souvent obtenue à partir du sel d'ammonium facilement décomposable lors de la calcination), on obtient une structure finale qui dépend de différents paramètres, notamment la teneur en molybdène déposé et la température de calcination. En général, la présence de MoO_3 faiblement dispersé sur l'alumine est évitée, à condition que l'on respecte une teneur en molybdène déposée inférieure à environ 5 atomes de Mo par nm^2 (c'est la limite de recouvrement de type "monocouche"). De façon similaire, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ne se forme que si la température de calcination excède largement 500°C. Il est donc maintenant couramment admis que le précurseur oxyde est constitué d'une phase polymolybdate bien dispersée sur le support alumine. Le problème majeur, sujet à discussion, concerne la nature exacte de cette phase. En effet, au niveau de la solution d'imprégnation, il existe des équilibres entre les différentes espèces mono et polyanioniques tel que par exemple:



D'autres espèces plus condensées (notamment l'espèce $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$) existent également, mais en proportion plus faible et ne sont pas généralement prises en compte en ce qui concerne le molybdène. Dans le cas du tungstène, la chimie en solution aqueuse est plus complexe et diverses espèces telles que WO_4^{2-} ...peuvent coexister. Nous nous limiterons au cas du molybdène où la proportion monomère/heptamère dépend du pH et de la concentration. En contact avec le support, ce rapport est affecté par le gradient de concentration qui peut exister dans les pores, mais surtout par les propriétés amphotères de l'alumine γ dont le point isoélectrique est voisin d'un pH égal à 8. Nous avons en particulier montré (23) que, par des mesures d'adsorption à l'équilibre de molybdates en solution à différents pH, la quantité adsorbée à pH 11 (Fig1) était beaucoup plus faible

que celle obtenue à pH 7 ou moins; de plus les espèces déposées à pH 11 sont faiblement fixées sur le support, car éliminées par un lavage à l'eau.

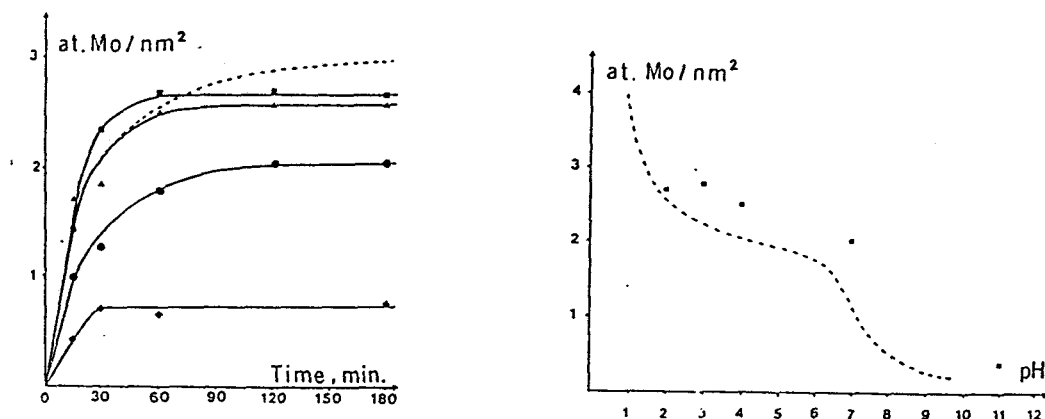


FIG 1(a): Adsorption de molybdène en fonction du temps sur une alumine γ à partir d'une solution aqueuse d'heptamolybdate (0,049N) à différents pH (de bas en haut 11-7-4,5 et 2). La ligne pointillée a été obtenue à pH=1 par Wang et Hall.

(b): Quantité de molybdène adsorbée à l'équilibre en fonction du pH. La ligne pointillée est tirée de L.Wang et W.K.Hall J.Catal, **77**, 232 (1982)(reproduit avec permission de-référence 23)

L'étude par RMN du ⁹⁵Mo des solutions dans les pores indique (24) qu'il ne reste que l'espèce MoO_4^{2-} à l'état de trace, alors que la solution initiale comporte majoritairement l'heptamère. Il est donc clair que la surface de l'alumine adsorbe préférentiellement l'heptamère. Le monomère adsorbé n'a été identifié sans ambiguïté par spectroscopie Raman que sur les catalyseurs pas très chargés en molybdène. Le séchage et la calcination modérée ne semblent pas modifier considérablement la nature des espèces adsorbées qui s'apparente à un isopolymolybdate. Cependant les entités adsorbées sont en forte interaction avec le support alumine. En effet, des spectres IR indiquent la disparition de certaines bandes OH, le greffage préalable de Si sur l'alumine qui consomme des OH superficiels limite la quantité de molybdène que l'on peut fixer (25) et enfin la sulfuration du précurseur fait réapparaître certaines bandes OH du support (26) (27). Il est à noter également que les isopolymolybdates fixés sur le support alumine sont sujets à des phénomènes réversibles d'hydratation-déshydratation mises en évidence par spectroscopie Raman (28).

II-1-2. Le processus de sulfuration.

Industriellement, les catalyseurs sont sulfurés sur site à partir du précurseur oxyde et différentes procédures ou agents sulfurants ont été testés et mis en oeuvre. Récemment a été mis au point le procédé "sulficat^I". Il consiste à faire réagir une molécule soufrée avec le précurseur oxyde précédemment décrit afin d'obtenir un catalyseur présulfuré facilement manipulable et transportable, qui sera activé directement dans le réacteur catalytique par action réductrice de l'hydrogène.

Au point de vue fondamental, diverses études (29,30,31) ont cherché à identifier les intermédiaires de sulfuration des isopolymolybdates (ou tungstates) supportés et à dégager le mécanisme de formation de la phase active sulfurée.

De par la chimie du molybdène, dans les conditions opératoires de catalyse ou d'activation, seules les phases MoS_2 et MoS_3 peuvent être obtenues. Le schéma suivant (29) (Fig2) indique les divers intermédiaires qui ont été identifiés par spectroscopie Raman.

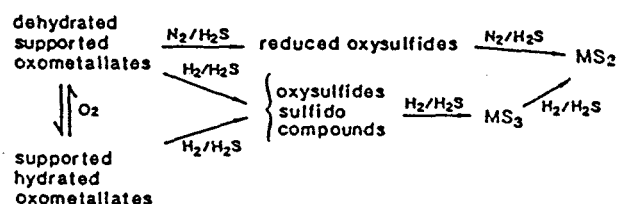


FIG.2: Schéma représentant les intermédiaires observés par spectroscopie Raman lors de la sulfuration de polyoxométallates supportés sur alumine. M représente Mo ou W.(reproduit avec permission de-référence 29)

Il apparaît que le processus de sulfuration est complexe; il dépend de la température, de l'état d'hydratation de la phase molybdate supportée initiale, de la nature et de la composition du mélange gazeux sulfurant. Néanmoins, le composé final identifié est majoritairement toujours de type MoS_2 ou WS_2 comme le confirment de nombreuses techniques: la spectroscopie Raman précédemment évoquée (29), la microscopie électronique, la spectroscopie de photoélectrons (XPS) et l'EXAFS ("Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Le rapport S/M (M= Mo ou W) est variable et parfois supérieur à 2 ce qui permet de noter la présence de MoS_3 ou WS_3 comme intermédiaire. Cette structure contient en effet des ponts disulfures S-S absents dans MoS_2 . Certains auteurs (32) postulent un rôle important de ces ponts disulfures dans la catalyse et on ne peut pas totalement exclure qu'il puisse rester de telles entités dans certaines conditions de sulfuration ou de tests catalytiques. Nous reviendrons sur ce point lors de la description des sites actifs. Cependant, il est courant d'obtenir une transformation en MoS_2 de 90%

ou plus du molybdène présent dans le précurseur oxyde, alors que dans le cas des catalyseurs au tungstène, un taux équivalent n'est obtenu qu'à plus haute température (22) traduisant une plus grande résistance à la sulfuration.

II-1-3. La phase active $\text{MoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Le stade final de la sulfuration est la formation de la structure MoS_2 (WS_2) qui peut être considérée comme étant la phase active supportée des catalyseurs d'hydrotraitement.

MoS_2 , connu en minéralogie sous le nom de molybdénite, minerai le plus courant à la base de la métallurgie du molybdène, est un composé lamellaire. Sa structure hexagonale ou rhomboédrique est basée sur l'arrangement, dans un feuillet élémentaire, de molybdène à l'état d'oxydation +4 entouré de 6 soufres (de type sulfure S^{2-}) constituant une bipyramide à base triangulaire (33) (Fig3).

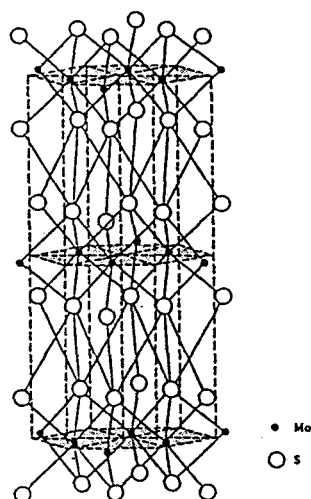


FIG.3: Structure cristalline de MoS_2 . (reproduit avec permission de-référence 33 p72)

Les distances Mo-S et Mo-Mo dans un feuillet élémentaire sont respectivement 2,41Å et 3,16Å. Il n'existe pas de liaisons chimiques entre les feuillets (inertie chimique des plans de base) dont l'espace de Van der Waals est de 6,15Å. Pour certaines applications catalytiques modèles, MoS_2 massique est utilisé sous forme d'un composé de synthèse souvent obtenu notamment à partir du tétrathiomolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Dans ce cas, la structure obtenue est très tourmentée avec, néanmoins, des indices d'un empilement selon l'axe c, mais également beaucoup de défauts structuraux (34). Le comportement catalytique et l'analyse des propriétés de ce type de solide ne seront pas détaillés dans cette revue.

L'examen par microscopie électronique du précurseur oxyde, précédemment décrit

sous forme d'isopolymolybdate bien dispersé, révèle la présence de petits pavés de MoS_2 après sulfuration (Fig4).



FIG.4: Photographie de microscopie électronique d'un catalyseur $\text{MoO}_3\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (14% en poids de Mo) sulfuré par un mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ à 350°C pendant 4 heures. Les petits tirets noirs sont caractéristiques des feuillets de MoS_2 , vus par la tranche. (reproduit avec permission de-référence 35)

La taille et l'empilement de ceux-ci dépendent de divers paramètres tels que la procédure de sulfuration, et en particulier la température de sulfuration et la teneur en molybdène déposée. Néanmoins, il apparaît que l'optimum correspond à de très petits pavés d'une dimension de l'ordre de 30\AA (dimension que l'on appellera "longueur du feuillet" alors qu'il s'agit, en réalité, de la longueur de l'image du feuillet vu par la tranche en microscopie électronique) avec un empilement n'exédant pas deux couches successives, en moyenne. Dans les discussions qui vont suivre, il sera dès lors légitime de considérer la phase active comme étant constituée de particules de structure MoS_2 que ce soit pour les catalyseurs massiques ou supportés. L'unité de base de ces particules est le feuillet de MoS_2 fragmenté selon des plans de bord (qui seront dès lors supposés très réactifs) alors que les plans de base gardent leur intégrité. Le plan de base est connu pour sa très grande inertie chimique, les ions sulfures le constituant étant très fortement fixés. Les plans de bords interrompant la structure ont été très tôt supposés comme étant des plans réactifs. Quant à l'interaction des feuillets avec le support, des observations par microscopie

électronique (36) des pavés de MoS_2 formés sur des plans modèles d'alumine obtenue par oxydation de films d'aluminium indiquent la présence de pavés de forme hexagonale avec un bord lié à la surface de l'alumine. Ainsi, le plan de base des feuillets de MoS_2 n'est pas forcément parallèle au plan de l'alumine, ce qui indique qu'il reste des liaisons chimiques (ponts de type S-Mo-O-Al?) avec le support. Ce constat est important car il montre, tout d'abord, qu'il y a eu une complète transformation de la phase oxyde. Celle-ci a une importance capitale, car de sa dispersion dépendra celle de la phase sulfure. En effet, il a été montré qu'à forte teneur en molybdène, des cristallites de trioxyde de molybdène sont formés, ils se sulfurent mal et donnent de gros cristallites de MoS_2 .

Les résultats obtenus sur le système à base de tungstène supporté indiquent une structure similaire avec toutefois un empilement plus important (plus de 2 feuillets en moyenne) dû probablement à une température de sulfuration plus sévère (400°C au lieu de 350°C).

II-1-4. Modélisation géométrique du système MoS_2 - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Compte tenu de l'ensemble des caractérisations présentées précédemment et en négligeant la possibilité de liaisons résiduelles entre MoS_2 et l'alumine, un modèle géométrique basé uniquement sur des considérations structurales a été proposé (37). Il consiste à décrire la phase active par un feuillet de MoS_2 d'une taille et d'une forme donnée. Son intérêt réside dans le fait qu'il permet de comptabiliser tous les environnements des constituants Mo et S en fonction de la taille (exprimée par le nombre de Mo constituant un pavé élémentaire) qui dépend essentiellement de la quantité de Mo déposé sur le support et de la forme du feuillet. Dans ce qui suit, nous considérerons que la forme hexagonale a la plus grande probabilité d'existence.

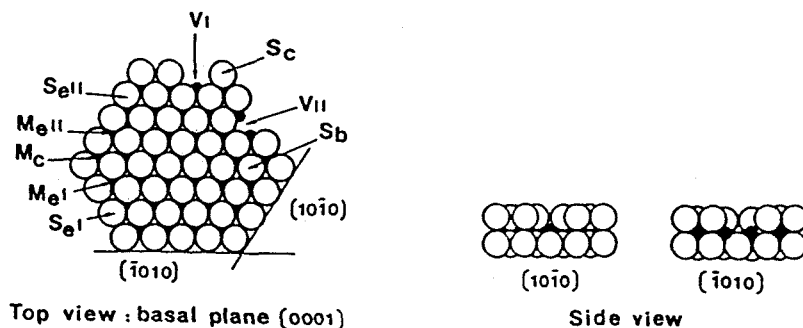


FIG.5: Vues de dessus et de côté d'un pavé hexagonal de MoS_2 qui permettent d'identifier les deux types de plans cristallographiques de bord: I ou $(\bar{1}010)$ et II ou (1010) . M, S et V indiquent respectivement le molybdène, le soufre et la lacune en soufre. Les indices e, c et b indiquent la localisation sur l'extrémité, le coin ou dans le plan de base. (reproduit avec permission de-référence 37)

Dans la figure 5, le feuillet est délimité par les deux plans basaux (0001) et les deux types de plans de bords ($\bar{1}010$) et ($10\bar{1}0$). Il est possible de distinguer les différents types de soufre en fonction de leur coordination avec les atomes de molybdène:

Soufres terminaux: ils ne sont coordonnés qu'à un seul atome de molybdène. D'après le modèle géométrique exposé ci dessus, ce sont les soufres de coin (Sc) ou les soufres symbolisés par SeI faisant partie du plan de bord ($10\bar{1}0$).

Soufres pontés: ils sont coordonnés à deux atomes de molybdène; ce sont les atomes de soufre du plan de bord ($10\bar{1}0$) symbolisés par SeII.

Soufres basaux: ils sont coordonnés à trois atomes de molybdène, ce sont les atomes de soufres du plan de base (0001) symbolisés par Sb.

Nous pouvons distinguer également différents types de molybdène en fonction du nombre de coordinations avec les soufres:

-molybdènes liés à deux soufres terminaux (MeI)

-molybdènes liés à quatre soufres pontés (MeII)

-molybdènes liés à deux atomes de soufre terminaux et à deux atomes de soufre pontés (Mc)

-molybdènes liés à 6 atomes de soufre constituant la structure de base de MoS_2 (Mb).

Ainsi, en fonction de la taille moyenne du feuillet non seulement le nombre de chaque type d'ions pourra être compté; mais également les rapports S/Mo, la charge électrique, le nombre de proche voisin d'un ion donné peuvent être calculés. Il est intéressant en particulier de calculer comment varie le nombre moyen d'atomes de molybdène de bord supposés être partie intégrante du site actif en fonction de la taille du feuillet.

Par unité de masse du support, on considérera le catalyseur comme étant constitué de N feuillets isolés de taille moyenne M ($M = \text{MeI} + \text{MeII} + \text{Mc} + \text{Mb}$) et de forme géométrique choisie, notamment la forme hexagonale.

Sur chaque feuillet, il y a M_x (x étant la situation du site) sites actifs pour une réaction donnée, chacun ayant une activité a_x (activité par site). Il est à remarquer que l'on considère implicitement qu'un site est associé à un atome M (ici Mo ou W), ce qui apparaît être légitime mais qui sera discuté plus en détail ultérieurement. L'activité d'un feuillet sera:

$$A_x = M_x \cdot a_x \quad (1)$$

Celle d'un catalyseur sera:

$$\mathcal{A} = A_x \cdot N \text{ (activité par gramme de support)} \quad (2)$$

Comme la teneur en métal du catalyseur par gramme de support est $N \cdot M$ (atomes de Mo ou W) ou $m_M \cdot N \cdot M$ (en gramme de M avec m_M masse atomique) on peut définir l'activité spécifique pour une réaction donnée par:

$$A_x^S = a_x/m_M \cdot M_x/M \quad (3)$$

A_x^S est indépendante du nombre de feuillets N mais dépend du nombre d'atomes moyen M , donc de la taille moyenne et de la forme du cristallite.

La figure 6 illustre l'effet de la croissance d'un feuillet rhomboédrique symétrique de MoS_2 de taille M sur les rapports M_x/M et parallèlement sur la stoechiométrie S/M du cristallite élémentaire. Selon le degré de saturation en soufre à la périphérie du cristal, la stoechiométrie S/Mo peut être supérieure ou inférieure à 2. Pour de très grandes tailles, ces valeurs tendent vers 2 correspondant à la formule MoS_2 (WS_2).

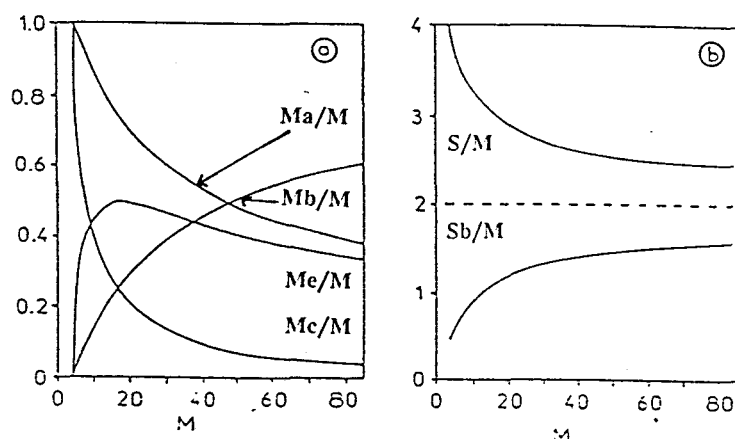


FIG.6: Influence de l'augmentation du nombre d'atomes de molybdène (M) d'un feuillet de MoS_2 rhomboédrique symétrique sur:

(a): les rapports M_c/M , M_e/M , M_b/M et M_a/M (mêmes symboles que dans la figure 5; a signifie arête ($a = c + e$))

(b): sur la stoechiométrie en soufre. Courbe du dessus: feuillet complètement saturé à la périphérie. Courbe du dessous: feuillet complètement dénudé en soufre à la périphérie et pour lequel seuls restent les sulfures du plan de base. (reproduit avec permission de référence 37)

Les courbes présentées dans la figure 7 permettent d'établir un lien entre certaines courbes du modèle et des résultats expérimentaux, obtenus notamment par Bachelier et al.(38) sur une série de catalyseurs à teneur en molybdène déposé variable. L'analogie observée avec la stoechiométrie en soufre et avec l'évolution de la courbe M_e/M en fonction de M permettent de penser que les réactions catalytiques (du moins en ce qui concerne les réactions utilisées pour cette comparaison - HDS du thiophène et hydrogénation du propène) et la chimisorption d'oxygène mettent en jeu des atomes de molybdène de bord (M_e) d'un cristallite élémentaire déficient en soufre. Ces sites molybdène, associés à des lacunes en soufre, seront décrits de façon plus détaillée, ultérieurement. Il est à noter

également que la taille des feuilletts, pour cette série de catalyseurs, est surtout une fonction de la teneur en molybdène déposé, ce qui a été vérifié par microscopie électronique.

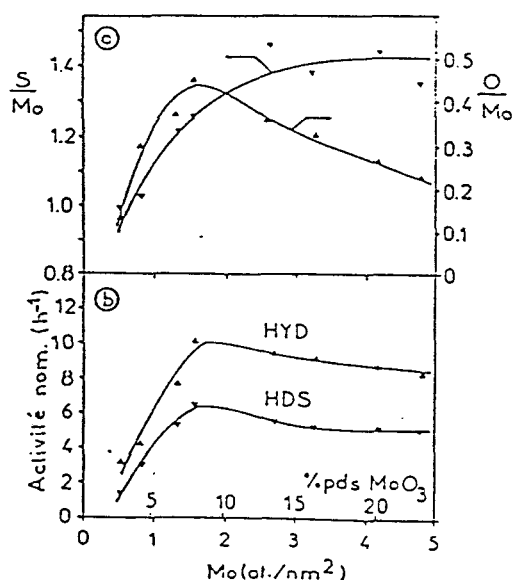


FIG.7: Evolution de (a) S/Mo et O/Mo et de (b) l'activité catalytique d'une série de catalyseur à teneur variable en molybdène déposé. La stoechiométrie S/Mo et la mesure de la quantité d'oxygène adsorbée O/Mo ont été obtenus après réaction catalytique. Les réactions portent sur l'hydrogénation du propène et l'hydrodésulfuration du thiophène.(reproduit avec permission de-références 37 et 38)

II-2. Les catalyseurs promus.

II-2-1. L'effet promoteur du cobalt ou du nickel.

L'addition d'éléments du groupe VIII, cobalt et nickel essentiellement, augmente notablement les performances du catalyseur de base constitué de Mo ou de W pour de nombreuses réactions. En effet, l'activité de la phase MoS₂ (ou WS₂) seule supportée est faible mais jamais nulle. Celle correspondant au promoteur Co ou Ni seul est négligeable, dans le cas de systèmes déposés sur carbone, il a été montré que le cobalt seul présente une activité intéressante (40). Le maximum de promotion se situe toujours à un rapport atomique P/(P+M) (P=Promoteur, M=Mo ou W) voisin de 0,2 à 0,3. La figure 8 illustre cet effet promoteur ou de synergie pour l'hydrogénation des aromatiques (39). Il existe également un effet de promotion sur les systèmes sulfurés non supportés utilisés comme échantillons modèles au laboratoire. Généralement, dans ce cas, l'optimum de promotion n'est pas au rapport cité précédemment (41). En effet, pour des raisons de structure, les

catalyseurs massiques se révèlent être du type phase mixte supportée sur sulfure de cobalt ou de nickel.

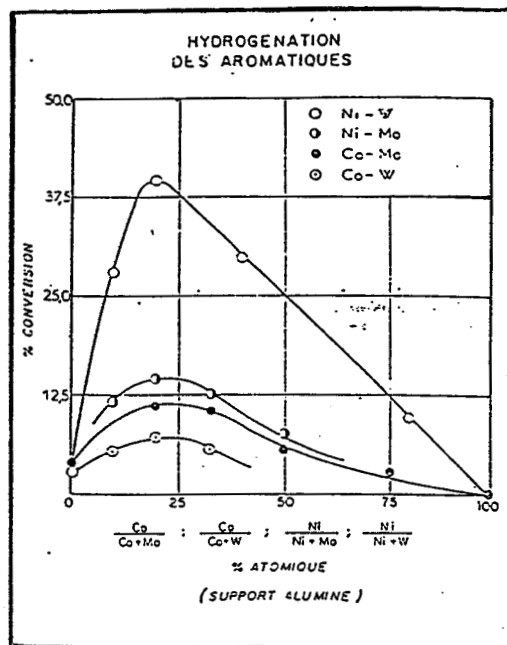
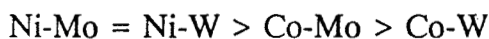
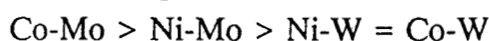


FIG.8: Influence de la composition de la phase active sur l'activité des catalyseurs. La composition pondérale de la charge testée est la suivante: 10% de cyclohexène, 40% de toluène, 50% de cyclohexane. Les conditions opératoires sont: T=350°C, VVH=2, P=60bars, P_{H2}=40 bars, masse de catalyseur mise en oeuvre: 30g.(reproduit avec permission de-référence 39)

Toutefois, il y a une spécificité du promoteur vis à vis de chaque réaction ce qui reste encore inexpliqué. Il existe un classement des différents couples possibles pour une réaction donnée. En ce qui concerne la réaction d'HDN, il est courant de présenter la séquence suivante (39):



Par contre pour la réaction d'HDS, la séquence suivante peut être proposée:



L'interprétation de cet effet de promotion des éléments Co ou Ni sur la phase MoS₂ ou WS₂ fait l'objet d'un large débat dans la littérature. L'examen des échantillons au stade précurseur oxyde et surtout à l'état sulfuré ainsi que les modélisations qui en découlent et des calculs théoriques permettent de mieux comprendre cet effet.

II-2-2. Le promoteur dans les précurseurs oxydes.

En fonction des conditions de préparation (pH de la solution, imprégnation simultanée ou non, teneur en promoteur relative à la quantité de molybdate...) et de calcination quelques observations générales peuvent être établies:

-le promoteur, jusqu'à certaines limites est bien réparti à la surface du support.

-une partie de celui-ci peut interagir fortement avec la surface de l'alumine et même y diffuser pour former un spinelle NiAl_2O_4 ou CoAl_2O_4 .

-des composés bien définis tels CoMoO_4 ou NiMoO_4 ne sont pas détectés en général pour des températures de calcination modérées (400-500°C).

-il existe une interaction entre les cations Ni^{2+} ou Co^{2+} et les espèces polymolybdates (ou tungstates) déposées. Le débat porte sur la localisation précise du promoteur par rapport au molybdène. Des structures basées sur un modèle de bicouche (le promoteur entre le support et l'entité polymolybdate ou le promoteur sur l'entité polymolybdate) ont été proposées (1,3,42). Par la combinaison des spectroscopies de photoélectrons induits par Rayons X, de rétrodiffusion ionique et Raman, nous avons établi deux schémas (Fig 9) représentant les localisations extrêmes du nickel dans le système " $\text{NiO-MoO}_3-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ " (43).

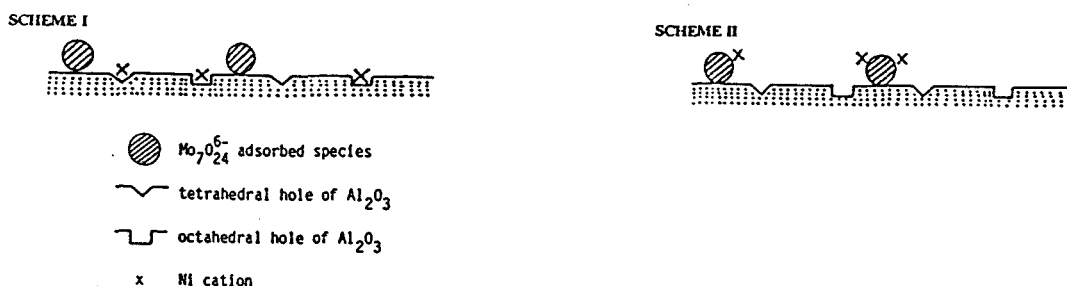


FIG.9: Différentes positions possibles pour le promoteur nickel sur un catalyseur $\text{MoO}_3-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$:

schéma 1: le cation interagit essentiellement avec le support alumine créant ainsi la phase spinelle de surface.

schéma 2: le cation interagit avec les espèces molybdènes adsorbées.(reproduit avec permission de-référence 43)

Le cas I est plutôt représentatif d'échantillons faiblement chargés en nickel alors que le dépôt de molybdène représente 14% en poids de MoO_3 : le nickel interagit de façon préférentielle avec le support. Le cas II illustre l'interaction des ions Ni^{2+} avec les espèces polyoxomolybdates, surtout heptamolybdates déposées. Il est suggéré (43) que, par analogie avec les propriétés des hétéropolyoxométallates ayant des protons facilement

échangeables avec des cations, on obtient des sels de type isopolymolybdate de Ni (ou Co) adsorbés sur $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Un effet de température de calcination vers 500-600°C provoque la transformation d'une situation de type II vers une situation de type I.

II-2-3. Le promoteur dans les catalyseurs sulfurés.

Le traitement de sulfuration transforme la phase oxomolybdate supportée en MoS_2 . Dans ces conditions, ou dans celles de la catalyse, le cobalt et le nickel seuls se retrouvent également sous forme sulfurée (typiquement Co_9S_8 ou Ni_3S_2) s'ils ne sont pas incorporés dans le réseau de l'alumine. Ces sulfures sont extrêmement peu actifs dans les réactions d'hydrotraitement. Différentes explications ou modèles ont tenté de démontrer l'effet de synergie; on peut distinguer deux types principaux: les modèles structuraux qui lient le facteur de promotion à l'existence d'une phase ou composé particulier et les modèles explicatifs qui lient ce facteur à des effets de modification ou de perturbation des réactions. Les principaux modèles sont les suivants:

(i) le modèle "monocouche". C'est le plus ancien. Il est basé sur la description du précurseur oxyde en monocouche qui n'est pas altérée par la sulfuration sauf que des oxygènes sont échangés par des soufres (1,3). Allant du coeur du support vers la surface, on aurait successivement $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ contenant du Co (Ni), et une couche contenant à la fois Co(Ni) et Mo liée à des espèces O et S. Ce modèle basé sur l'interaction Co(Ni)-support ne peut s'appliquer aux systèmes massiques pour lesquels la promotion est également détectée. Ce modèle est aujourd'hui obsolète puisque le modèle oxyde qu'il sous-tend n'est déjà plus valable.

(ii) le modèle de pseudo-intercalation. L'idée avait été initialement suggérée par Voorhoeve et Stuver (44) suite aux travaux menés sur le système Ni- WS_2 . La structure lamellaire de MoS_2 ou de WS_2 permet l'intercalation dans l'espace de Van Der Waals, de différents éléments, tels le lithium. Pour le nickel, Voorhoeve et Stuver(44)proposent que sa localisation reste limitée au bord des feuillets (pseudo-intercalation) pour occuper des sites octaédriques entre les couches de la structure. Ce modèle implique que la sulfuration détruit la monocouche d'oxyde et forme des petits cristallites de MoS_2 (WS_2), ce qui a été vérifié. Cependant, le faible empilement des feuillets de MoS_2 (1 à 2 feuillets par cristallite) rend cette hypothèse peu probable.

(iii) le modèle de synergie de contact proposé par Delmon (16,20). Le système catalytique, massique comme supporté, est considéré comme biphasique et l'effet de promotion serait localisé à l'interface de ces phases. Il s'agit de la phase MoS_2 (WS_2) précédemment décrite et d'une autre phase constituée des sulfures de cobalt ou de nickel,

écrite CoS_x et NiS_x pour tenir compte des variations possibles de stoechiométrie selon les conditions opératoires. Il est envisagé que la phase sulfure des métaux promoteurs dissocie l'hydrogène qui diffuse vers la phase active acceptrice pour y créer des centres catalytiquement plus actifs.

Une autre explication réside dans les modifications des propriétés électroniques de MoS_2 au contact d'un sulfure. Il est en effet connu que MoS_2 présente des propriétés semi-conductrices qui peuvent être modifiées par des éléments étrangers, tels le cobalt (45): un cristal de MoS_2 , semi-conducteur de type n, devient après dopage par des ions Co^{2+} un semi-conducteur de type p. Basée sur l'hypothèse que la catalyse procède par transferts électroniques, cette modification électronique est considérée comme à l'origine de la synergie. Dans le cas de systèmes biphasiques, c'est l'élément dopant présent à l'interface qui modifie électriquement la phase active.

(iii) le modèle de la phase mixte "CoMoS" ou "NiMoS". Topsoe et coll (10,13,14,21) ont mis en évidence, tout d'abord par spectroscopie Mössbauer puis par d'autres techniques telle l'EXAFS ("Extended X-Ray Absorption Fine Structure") ou l'adsorption de molécules sondes (NO) qu'un catalyseur sulfuré de type $\text{Co-Mo-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ présentait différentes espèces de cobalt CoAl_2O_4 , Co_9S_8 sans influence sur l'activité catalytique et une espèce particulière liée à la phase MoS_2 qui est responsable de l'effet de promotion. Cette phase, dans laquelle le cobalt est localisé sur les bords des cristallites de MoS_2 a été appelée "CoMoS". Une phase du même type a été identifiée lorsque le fer est utilisé à la place du cobalt (46) et par analogie, notamment à partir de l'analyse de spectres de photoélectrons, la présence d'une phase "NiMoS" est également suggérée (47).

La figure 10(a,b) montre que l'évolution de l'activité catalytique suit qualitativement l'évolution de la quantité de phase "CoMoS" présente sur deux séries de catalyseurs différents (21).

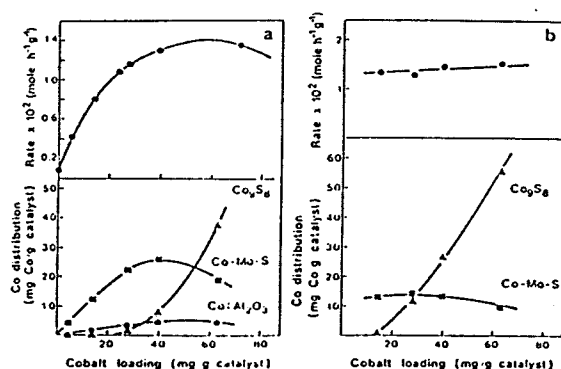
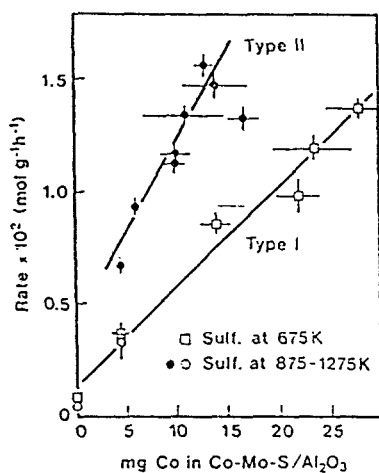


FIG.10: Influence de la quantité de promoteur Cobalt présent dans les catalyseurs $\text{CoMo-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Les schémas (a) et (b) montrent que la quantité de phase mixte Co-Mo-S pouvant être déposée sur la surface du catalyseur passe par un optimum qui correspond à la saturation des sites des plans de bord des cristallites de MoS_2 pouvant accueillir un atome de promoteur. Passée cette limite, des sulfures de cobalt se forment. L'évolution de l'activité d'hydrogénation montre que seule l'espèce Co-Mo-S est catalytiquement active. (reproduit avec permission de-référence 21)

D'autre part (fig 10c), il a été montré qu'une augmentation de la température de sulfuration provoquait une modification de la structure "CoMoS", probablement par une interaction différente avec le support de sorte que Topsoe et coll (21) postulent la présence des phases de types I et II.



(c): la phase Co-Mo-S de type II est surtout favorisée par une sulfuration à haute température, la phase Co-Mo-S de type I est prédominante à des températures de sulfuration plus modeste.(reproduit avec permission de-référence 21)

En résumé, le catalyseur supporté après sulfuration, voire après travail, est constitué d'un mélange de phases qui peut être schématiquement décrit par la figure 11 (21) et dans lequel la phase mixte "CoMoS", de même structure que le feuillet de MoS₂ mais décorée par le promoteur, serait la phase active promue.

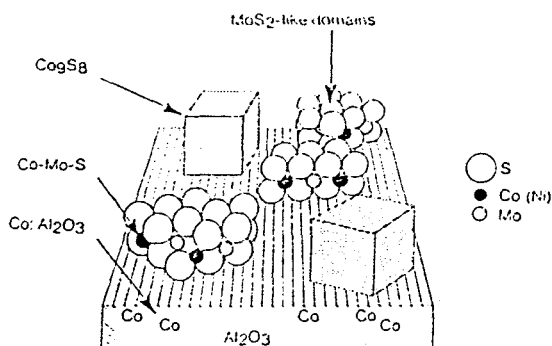


FIG.11: Représentation des différentes phases présentes sur un catalyseur CoMo supporté sur alumine.(reproduit avec permission de-référence 21)

II-2-4. Modélisation géométrique et prédiction théorique de l'effet de promotion.

Le modèle de feuillet précédemment décrit se doit de prendre en compte la promotion pour être crédible. Ceci peut se faire en supposant que la structure des pavés se continue sur les bords par ajouts de promoteurs tout en conservant la structure de MoS_2 . Précisons: on attribue une valeur d'activité du nouveau site promu formé, supérieure à celle du site non promu. Ainsi, on accroît notablement l'activité du feuillet lorsque l'on augmente la quantité de promoteur en position de décoration jusqu'à ce que les plans de bords soient saturés, auquel cas, les ions promoteurs excédentaires ne peuvent former que du sulfure inactif. Cette description permet de comprendre pourquoi un rapport $P/(P + M)$ voisin de 0,3 est souvent obtenu pour l'optimum de promotion. C'est le nombre de sites de bord de la phase MoS_2 disponible (fonction de la taille et de la forme des cristallites) qui imposera la quantité de promoteur à ajouter. Pour rendre compte de la diversité des situations concernant le promoteur, outre la formation de la phase "CoMoS" ou "NiMoS" (Fig 11) on peut, partant d'un catalyseur $\text{MoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, considérer:

(a) qu'une partie du promoteur est mobilisé par le support et donc inapte à promouvoir la phase MoS_2 .

(b) qu'au delà d'une certaine teneur en promoteur, toute la surface du support et tous les bords de la phase active sont déjà occupés de sorte que l'excès de promoteur sera sous forme de sulfure mal dispersé. Cette description est reportée dans la figure 12 où l'on trouve la variation d'activité théorique (Fig 12a,b) en fonction de l'ajout de promoteur (48). Cette évolution est confirmée expérimentalement (Fig 12c) à partir des résultats de Bachelier (38).

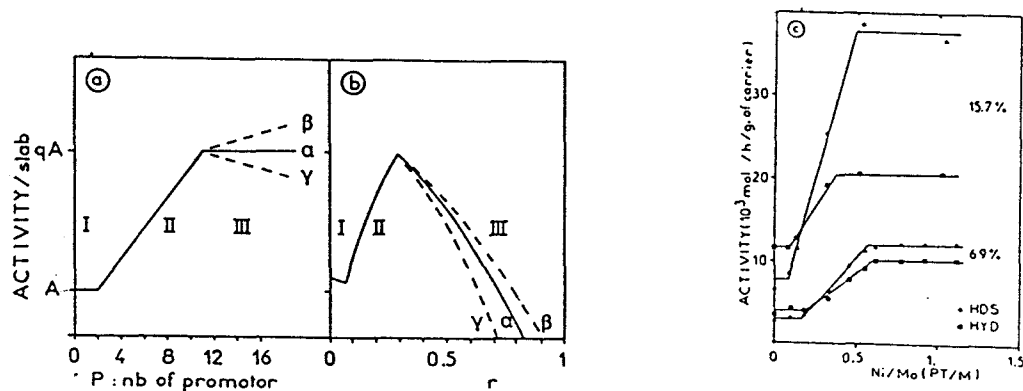


FIG.12(a): Variation de l'activité d'un pavé hexagonal contenant 27 atomes M ($M = \text{Mo}$ ou W) en fonction du nombre d'atomes de promoteur ajoutés P ($P = \text{Ni}$ ou Co):
 I le promoteur ajouté n'interagit pas avec le feuillet de MoS_2 (diffusion dans l'alumine γ).

II le promoteur se trouve en position de décoration jusqu'à une valeur de $P = 11$ atomes par feuillet.

III lorsque le feuillet est entièrement décoré, le promoteur se met sous forme sulfure avec:

- soit aucune activité pour la réaction considérée
- soit une légère activité pour la réaction envisagée
- soit un effet d'inhibition dû à la ségrégation ou à la croissance des sulfures de promoteur à partir du feuillet de MoS_2 .

(b): activité en fonction de $r = \text{promoteur}/(\text{promoteur} + \text{Mo})$ pour des échantillons possédant une même quantité (promoteur + Mo) en métal déposé. Les symboles utilisés sont les mêmes que pour la schéma (a).

(c) variation expérimentale de l'activité d'HDS du thiophène et de l'hydrogénation du propène ($T = 420^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$) en fonction de la quantité de promoteur pour deux séries de catalyseur contenant respectivement 6,9% et 15,7% de molybdène. (reproduit avec permission de références 38 et 48)

Sur la figure 13, une description schématique de la phase "CoMoS" vue de dessus est présentée de façon similaire à celle représentant le pavé élémentaire de MoS_2 (21). Sur les bords, les diverses localisations des atomes de cobalt sont indiquées; elles ne sont pas identiques. Des coordinations tétraédriques d'une part, et plan carré ou en pyramide tétragonale d'autre part, sont souvent rencontrées dans les complexes de cobalt. Il en résulte, du point de vue de la chimie de coordination, que les espèces du type Co_2 , Co_3 , Co_4 ou Co_5 sont tout à fait envisageables.

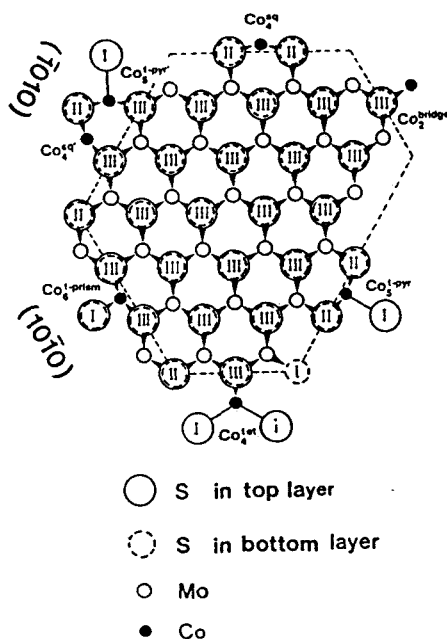


FIG.13: Schématisation d'un feuillet de MoS_2 avec les différentes positions possibles pour les atomes de promoteur.(reproduit avec permission de-référence 21)

Si les modèles complémentaires "CoMoS" et de décoration ainsi que la rationalisation qui en a été faite montrent bien l'existence d'ion promoteur particulier, le sulfure de molybdène jouant le rôle d'un support, il reste à trouver quelles sont les explications à donner au phénomène de promotion de l'activité catalytique due à ce promoteur particulier. Des calculs théoriques ont ainsi permis de mettre en évidence le facteur électronique et de prédire pourquoi le nickel ou le cobalt sont d'excellents promoteurs de la phase MoS_2 alors que le cuivre jouerait plutôt un rôle de poison. Ces calculs sont basés en particulier (49) sur des entités du type $\text{MoM}'\text{S}_9^-$ dans lesquelles M' est un métal de la première série de transition (V à Zn) avec un degré d'oxydation approprié correspondant au sulfure stable dans les conditions réactionnelles et le molybdène est formellement à l'état 4+. Les deux métaux Mo et M' sont en symétrie octaédrique. Les calculs indiquent que les changements de la structure électronique de ces "clusters" proviennent à la fois de l'énergie relative entre les orbitales $\text{Mo}3d$ et $\text{M}'3d$ et du nombre d'électrons d dans M' . Ces effets combinés affectent l'état électronique du Mo, notamment quand $\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}$ ou Cu . En présence de Co ou Ni, le molybdène est réduit par rapport à MoS_2 tandis qu'il est plus oxydé avec

le Cu. Ces transferts électroniques du Co ou Ni vers MoS₂, à l'origine de l'effet promoteur, ont été mis en évidence par spectroscopie de photoélectrons induits par RX pour le cobalt dans la phase "CoMoS"(50) et pour le nickel en interaction avec MoS₂ et WS₂ (47) (51).

II-3. Les sites responsables de l'activité catalytique.

II-3-1. Moyens expérimentaux

Une bonne connaissance de la composition et de la structure de catalyseurs est certes nécessaire mais se révèle souvent insuffisante pour approcher en détail les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de l'activation et la transformation des molécules. Dans le contexte d'une théorie de la catalyse basée sur l'existence de sites définis et isolés, il apparaît indispensable de les identifier, de les dénombrer, voire de les classer en terme de réactivité. Pour ce faire, de nombreuses approches expérimentales et théoriques ont été ou sont utilisées. Schématiquement, notamment pour la caractérisation des sites des catalyseurs à base de sulfures, nous pouvons mentionner 6 approches possibles:

- une analyse cinétique détaillée de la réaction permet d'approcher le schéma réactionnel et parfois de mettre en évidence l'existence de plusieurs types de sites dont la localisation exacte et le proche environnement ne peuvent être précisés.

- l'utilisation de molécules sondes, généralement de petite taille dont la chimisorption permet de dénombrer les sites potentiels. Associée à des méthodes spectroscopiques, l'infra-rouge notamment, l'utilisation de ces molécules permet de déduire certains environnements et forces de liaison. Pour les systèmes à base de MoS₂, O₂, CO, NO et H₂ ont été largement utilisées. La chimisorption d'oxygène (11,38,52,53) n'apparaît pas être reliée à un site spécifique d'une réaction donnée mais plutôt reliée à la dispersion de la phase MoS₂. Les molécules CO et NO sont plus adaptées et permettent par exemple de détecter un effet de coopération entre le promoteur et le molybdène (différenciation par IR d'un site promu et non promu)(54-56).

- l'analyse de la réactivité de surfaces modèles de MoS₂ monocristallin (57) ou de surfaces métalliques (Mo par exemple) partiellement recouvertes de soufre en interaction avec des molécules contenant des hétéroatomes S ou N.

- établir un parallèle avec des réactions mettant en jeu des complexes organométalliques ou des molécules, telles que le thiophène par exemple, qui sont des ligands soumis à transformation. Par une telle approche, la nature et la structure du site actif "homogène" sont bien caractérisées et une extrapolation vers le site "hétérogène" ainsi que vers le mécanisme réactionnel est envisagée (58-59).

-l'étude théorique des interactions molécules-sites ou molécules-surfaces avec l'examen des différents modes d'approche d'une molécule (par le cycle, par l'atome de soufre dans le cas du thiophène) à proximité de la surface réactionnelle (60-61).

-on peut également citer une sixième approche expérimentale qui consiste, partant d'un système $\text{MoS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ complètement sulfuré par une procédure standard ($\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$, 400°C) à enlever progressivement par un traitement sous hydrogène les atomes de soufre labiles des pavés de MoS_2 supportés (Fig 14).

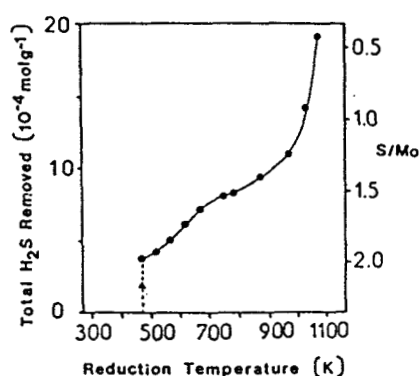


FIG.14: Quantités cumulées de H_2S enlevées de $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction du traitement sous hydrogène (à gauche) et stoechiométrie S/Mo du pavé de MoS_2 en fonction de la température de traitement (à droite). (reproduit avec permission de-référence 62)

Sur les solides ainsi traités qui présentent des insaturations de coordination ou des lacunes anioniques ou même in situ sans transfert à l'air, diverses réactions impliquées dans les hydrotraitements comme l'hydrogénation d'hydrocarbures sont réalisées. Dans la charge réactionnelle, le mélange hydrocarbure- H_2 ne contient pas de soufre de sorte que la stoechiométrie S/Mo du catalyseur est imposée par le traitement "activant" préalable à condition que le catalyseur reste dans cet état "gelé" ce que l'on peut obtenir si la température de la réaction catalytique est basse par rapport à la température d'"activation" (62).

II-3-2. Les différents types de sites

II-3-2-1. Les espèces de type S^{2-}

Les paires de soufre S^{2-} sont parfois envisagées comme étant les centres actifs dans les réactions d'hydrotraitement. Goodenough (32) propose que ces ions disulfures soient localisés sur les plans de bord des cristallites de MoS_2 . Leur présence peut venir d'une

décomposition incomplète de la phase MoS_3 en MoS_2 lors du processus de sulfuration (cf la figure 2). Ces ions disulfures seraient stabilisés, à la surface de MoS_2 , par liaison entre l'orbitale dz^2 du Mo et de l'orbitale $3p^6$ de S^{2-} , ces espèces terminales S^{2-} peuvent réagir avec l'hydrogène pour donner de façon équilibrée des entités SH^- . Un autre intérêt des paires de soufre réside dans les bonnes performances catalytiques de certains sulfures de structure pyrite. Dans son étude comparative de l'activité catalytique des sulfures des 3 séries de métaux de transition, pour la réaction d'hydrodésulfuration du dibenzothiophène, Chianelli note (11) des propriétés intéressantes pour RuS_2 . De façon similaire, le système $\text{Ru}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ (63) présente une activité remarquablement élevée pour $x < 0.8$. Notons également que le sulfure de Nb (64) qui contient des espèces disulfures semble aussi un système catalytique intéressant. Néanmoins, dans le cas des systèmes MoS_2 ou WS_2 massiques ou supportés, aucun élément décisif ne permet d'affirmer que les paires de soufre résiduelles (si elles existent dans les systèmes testés) jouent le rôle catalytique prépondérant.

II-3-2-2. Les groupes SH et autres espèces hydrogène.

Les groupes SH existent à la surface des catalyseurs d'hydrotraitement. Lors de la sulfuration des précurseurs oxydes, ils sont révélés par la présence d'une bande vibrationnelle à 590cm^{-1} (29). Ils ont été également identifiés à partir d'expériences de diffusion inélastique de neutrons (65). Les études de modélisation présentées précédemment (37) schématisaient les pavés de MoS_2 entièrement saturés en soufre de type S^{2-} , à la périphérie. Il est bien évident que la stoechiométrie S/Mo et les conclusions que l'on peut en déduire ne sont en rien changées si les bords des petits cristallites de MoS_2 contiennent des groupes SH. D'ailleurs des mesures de chimisorption (66) montrent que l'hydrogène réagit bien avec les catalyseurs pour former, au moins en partie, des groupement SH. Ceux-ci peuvent d'ailleurs être dosés par des méthodes chimiques (67). Ces groupements SH sont souvent invoqués comme participant au site actif, en association avec des lacunes anioniques dont nous parlerons dans le prochain paragraphe. Stuckly et Benarek (68) observent, par exemple, une bonne corrélation entre l'activité catalytique, la présence de lacunes anioniques et de groupes sulphydrils. Pour Delmon (20), le centre actif en HDS serait un ensemble d'ions molybdène présentant une ou plusieurs insaturations de coordination et un groupe SH adjacent.

Mais il est important de souligner que l'hydrogène présent dans ou sur les catalyseurs à base de MoS_2 n'est pas forcément associé à des groupements SH localisés. Par une méthode de titration en dynamique dans laquelle l'hydrogène réactif présent, suite à un

traitement sous H_2 , est consommé par l'isoprène, un hydrocarbure diénique facilement hydrogénable, il a été montré (69,70) qu'il existait une espèce hydrogène différente de celle associée aux SH. Dans le cas du sulfure de molybdène massif, il existe un processus de diffusion de l'intérieur du matériau vers la surface accessible aux réactifs (69). Dans le cas du système $MoS_2-\gamma Al_2O_3$, des études sur les mélanges avec γAl_2O_3 en proportion variable (Fig 15) indiquent que cette espèce hydrogène réactive peut migrer du support γAl_2O_3 vers le système $MoS_2-\gamma Al_2O_3$ qui représente dans ce cas la porte "entrée-sortie" de l'hydrogène réactif (70).

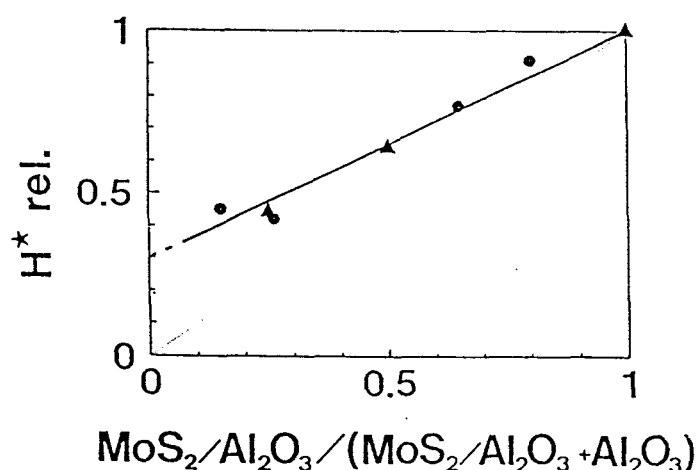


FIG.15: Evolution de la concentration relative des espèces hydrogène réactives (notées H^*) dosées par l'isoprène en fonction de la composition du mélange $MoS_2/Al_2O_3-Al_2O_3$ prétraité sous hydrogène à 773K. Le fait que la courbe ne passe pas par l'origine indique la présence de H^* sur le support Al_2O_3 . (reproduit avec permission de-référence 70)

Ces résultats indiquent qu'une espèce H très réactive, dont on doit penser, par analogie de comportement avec celle détectée dans les catalyseurs oxydes mixtes Cu-Cr (71) qu'elle est de nature hydrure, est mobile à la fois dans le système MoS_2 et sur le support γAl_2O_3 . Cette espèce n'est pas associée à un site déterminé, mais elle peut occuper des lacunes anioniques en soufre et, de toute façon, peut participer aux mécanismes impliqués dans les réactions d'hydrotraitement.

II-3-2-3. Les lacunes anioniques dans le système $MoS_2-\gamma Al_2O_3$

Dans la catalyse sur oxydes mixtes travaillant en milieu réducteur, la présence de lacunes en oxygène a souvent été présentée et elles sont associées au site actif. De façon

similaire, un certain nombre d'arguments sont en faveur de la présence de lacunes en soufre dans le système $\text{MoS}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$; ces lacunes anioniques sont également considérées comme des sites actifs potentiels. Dans la modélisation géométrique précédemment présentée (Fig 5), les différents types de soufre de bord sont labiles et peuvent être progressivement enlevés par un traitement sous H_2 par exemple (Fig 14) et conduire à la formation de vacances anioniques notées V_I et V_II dans la figure 5. Des molécules telles CO ou NO s'adsorbent sur la phase active MoS_2 et les spectres IR sont en faveur de liaisons avec le molybdène; ceci implique à nouveau la présence de vacance en soufre dans la sphère de coordination du métal. Enfin, dans un bon nombre de mécanismes réactionnels proposés, notamment lors de l'HDS du thiophène, l'étape d'adsorption par le soufre par exemple, met en jeu les lacunes en soufre associées au molybdène.

II-3-2-4. Sites mixtes Promoteur-Molybdène (Tungstène)

Il existe un débat concernant le rôle exact du promoteur lors de la synergie manifestée par les systèmes Co(Ni)-Mo(W)S_2 . Trois hypothèses sont proposées: (a) le promoteur agit sur les sites molybdène dont les performances sont exaltées. Les observations expérimentales et prévisions théoriques d'un transfert électronique entre le promoteur et MoS_2 seraient en faveur d'une telle interaction. (b) le promoteur lui même est site actif. Se référant à la figure 13 qui visualise les différentes positions du promoteur à la périphérie des petits pavés de MoS_2 , il est tout à fait envisageable que ces atomes de promoteur possèdent également des lacunes en soufre et deviennent sites d'adsorption des réactifs. (c) Mais, néanmoins, on ne peut exclure que des soufres pontés entre le Mo et le promoteur soient eux mêmes suffisamment labiles de sorte que la lacune anionique soit partagée par ces deux types d'atomes ce qui crée un site mixte. Pour l'instant, les informations disponibles ne permettent pas de choisir entre ces différentes possibilités. Notons cependant que lors de la chimisorption de molécules sondes (CO,NO), il est possible de détecter par IR, un site dit "promu" correspondant à un spectre de vibration de la sonde différent de celui observé sur les systèmes (Fig 16) Mo ou Co uniques ou en mélange (22,54).

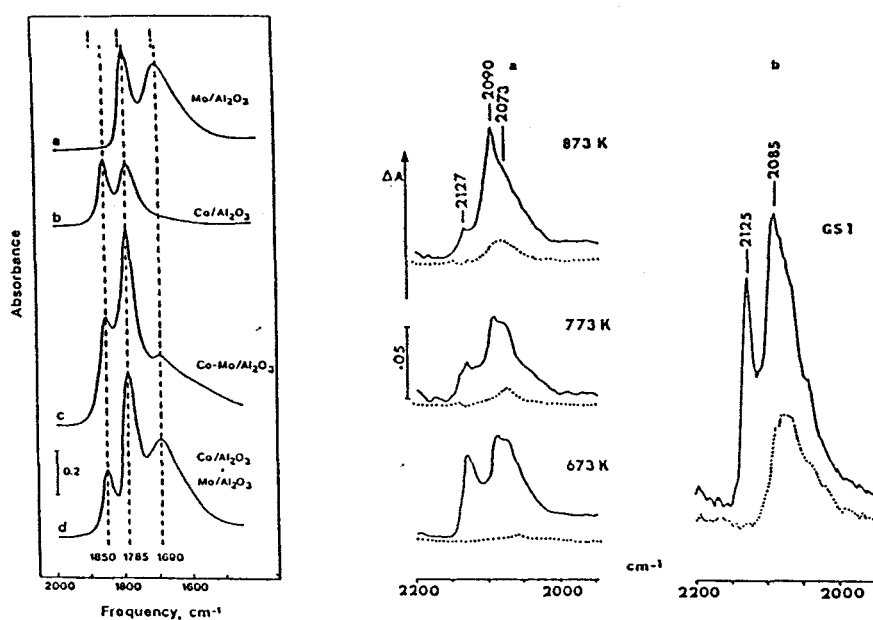


FIG.16: Etude de l'adsorption de NO ou CO sur les catalyseurs d'hydrotraitement:
 I Spectres Infra-rouge de NO adsorbé sur des catalyseurs sulfurés (a) 8% Mo/Al₂O₃ (b) 2% Mo/Al₂O₃ (c) Co-Mo/Al₂O₃ (Co/Mo=0,44). Le spectre (d) est la somme des spectres (a) et (b). Les changements d'intensité relative dans les bandes témoignent d'une interaction Co-Mo. (tiré de la référence 54)

II Spectres Infra-rouge de CO adsorbé réversiblement et irréversiblement sur un catalyseur Ni-W/Al₂O₃ sulfuré en phase gaz à différentes températures (a) et en phase liquide (b). La raie irréversible vers 2090cm⁻¹ représente une phase sulfurée Ni-W dans laquelle ces deux éléments sont en forte interaction. (reproduit avec permission de référence 22)

II-3-3. Répartition des lacunes en soufre. Rôle et effet d'ensemble.

L'utilisation simultanée des résultats expérimentaux présentés figure 14 concernant la variation de stoechiométrie S/Mo d'un catalyseur de type MoS₂-γAl₂O₃ (9,2% en poids de Mo) suite à un traitement sous H₂ à différentes températures T_R et de la modélisation géométrique illustrée dans la figure 5 et moyennant quelques hypothèses raisonnables telles la forme hexagonale des pavés de MoS₂ et leur taille (61 Mo en moyenne par pavé, valeur retenue compte tenu de la teneur en Mo déposé), rend possible le fait:

(i) d'identifier les atomes de soufre éliminés par le traitement et donc de localiser les lacunes formées.

(ii) de mener des calculs statistiques sur leur répartition. On constate que les résultats de l'évolution du rapport S/Mo présenté figure 14 permettent de couvrir tout le domaine de situations du pavé complètement saturé en soufre sur les bords ($S/Mo=2.36$) vers le pavé complètement dénudé en soufre ($S/Mo=1.39$). Schématiquement, pour des températures T_R inférieures à 473K, les soufres non pontés de type I partent préférentiellement. Pour $473K < T_R < 973K$, ce sont les soufres pontés de type II qui sont éliminés. A plus haute température, il y a destruction de la structure MoS_2 par attaque des soufres du plan de base de type III.

Un état donné du catalyseur, caractérisé par une stoechiométrie S/Mo donnée (ou un nombre de lacunes anioniques de type VI ou VII défini), peut être examiné grâce aux tests d'hydrogénation ou d'isomérisation de molécules hydrocarbonées insaturées. Des molécules diéniques (isoprène, cis 1-3 pentadiène)(72), aromatiques (toluène) ou hétéroatomiques (73) ont été testées. En guise d'exemple, il est représenté dans la figure 17, l'évolution des activités hydrogénantes -HYD- et isomérisantes -ISOM- du cis 1-3 pentadiène en fonction de la stoechiométrie S/Mo. L'activité HYD est nulle pour S/Mo supérieure à 2, croît jusqu'à $S/Mo=1,6$ puis décroît. L'évolution de l'activité ISOM est toute différente avec un palier pour les stoechiométries intermédiaires. Ces résultats indiquent qu'un pavé de MoS_2 complètement saturé en soufre ($S/Mo=2,3$) ou ayant des lacunes anioniques de type I (VI) n'est pas actif pour ces réactions. Seuls les sites de type VII sont donc à considérer. D'autre part, les calculs de probabilité de formation de sites à 2, 3 ou 4 lacunes anioniques "CUS" ("CUS" coordinative unsaturation site) sur les bords de type II (bord 1010) (Fig 17b) indiquent, par comparaison avec les résultats expérimentaux (Fig 17a) que la réaction d'hydrogénation d'un diène intervient sur les sites à 3 lacunes (3cus) alors que l'isomérisation implique les sites à 2 ou 4 lacunes (2 ou 4 cus).

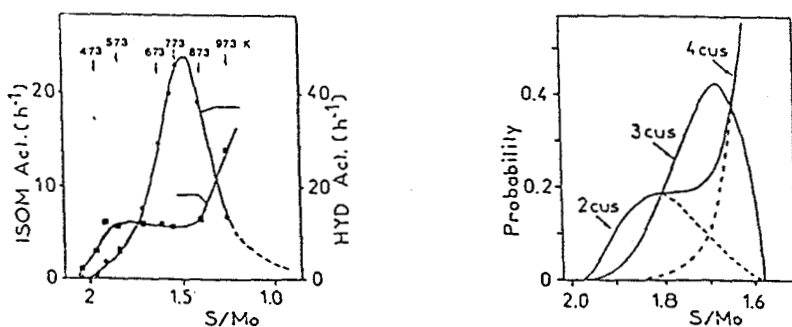


FIG.17(a): Evolution de l'activité hydrogénante et isomérisante du Cis 1-3 pentadiène sur un catalyseur $MoS_2-\gamma Al_2O_3$ (9,2% en poids de Mo) traité à différentes températures T_R sous H_2 pour modifier la stoechiométrie S/Mo.(b): Probabilités de formation de sites à 2, 3 ou 4 lacunes anioniques ("CUS"= coordinative unsaturation site) calculées en fonction de la stoechiométrie S/Mo d'un pavé hexagonal de MoS_2 , modèle contenant 61 atomes de molybdène.(reproduit avec permission de-référence 72)

L'examen détaillé des produits de cette réaction ou celle résultant de la transformation de l'isoprène révèle des modifications de sélectivité que l'on peut interpréter par un effet d'ensemble: en effet, les lacunes anioniques formées sur les bords II sont obtenues par élimination de sulfures pontés de sorte que 2 atomes de Mo sont associés à ce site. Le schéma suivant (Fig 18) illustre les différents sites que l'on peut générer, leur fonction et leur probabilité d'existence (74).

| Site | Couple of Cua | Function | Probability |
|------|---------------|----------|-------------|
| | 1-1 | ADS | qp^5 |
| | 1-2 | ISOM | $5q^2p^4$ |
| | 2-2 | | |
| | 1-3 | HYD | $2q^3p^3$ |
| | 2-2 | ISOM | $4q^3p^3$ |
| | 2-3 | HYD-ISOM | $4q^3p^3$ |
| | 2-3 | | |
| | 2-3 | | $4q^4p^2$ |
| | 2-4 | ISOM | $2q^4p^2$ |
| | 3-3 | HYD-HYD | $4q^4p^2$ |
| | 3-3 | | |
| | 3-3 | | q^5p |
| | 3-4 | HYD-ISOM | $4q^5p$ |
| | 4-4 | ISOM | q^6 |

Note. (S) Sulfur, (□) vacancy, (■) central vacancy, (●) Mo ion.

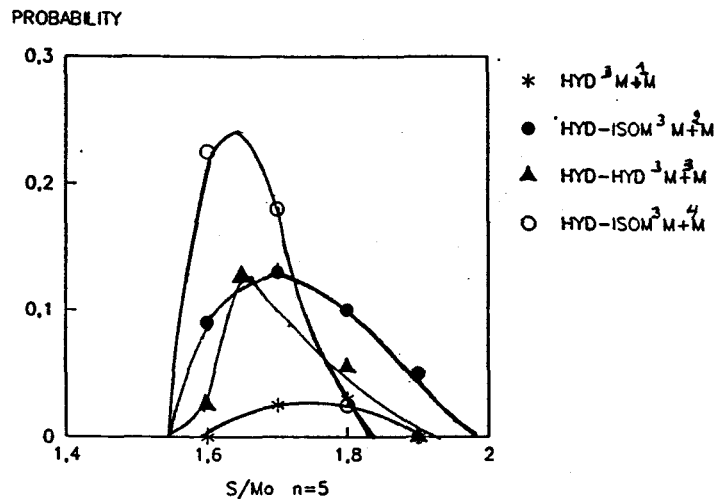


FIG.18: (a) Représentation schématique des différents sites associés au plan de bord (1010) des pavés de MoS_2 avec leur fonction lors de la transformation des diènes et leur probabilité d'existence. q représente la probabilité qu'une vacance V_{II} soit créer et $p = 1 - q$ représente la probabilité d'existence d'un soufre de type II. (b) probabilité de présence des différents sites actifs calculée pour un pavé contenant 61 atomes de molybdène soit un rapport S/Mo égal à 2,23. (reproduit avec la permission de-référence 74)

Ces exemples illustrent parfaitement, nous semble-t-il, le rôle important que peuvent jouer les lacunes anioniques en tant que site actif pour certaines fonctions développées par les catalyseurs de type MoS_2 . A cela s'ajoute la notion d'ensemble actif, concept qui a déjà été développé sur la catalyse par les métaux. On peut argumenter que la procédure utilisée qui produit un catalyseur très déficient en soufre n'est pas réaliste et représentative des conditions réelles d'hydrotraitement pour lesquelles une certaine pression d' H_2S est toujours présente dans la phase réactionnelle. Cette approche permet de montrer la potentialité des lacunes anioniques sur un système "gelé" qui peut, bien entendu, se mettre en équilibre avec la phase gazeuse, constituée essentiellement d'hydrogène sous pression de H_2S et des réactifs.

III FACTEURS INFLUENCANT LA PHASE ACTIVE.

Dans les paragraphes précédents, nous avons montré les différentes étapes qui étaient mises en oeuvre pour obtenir le catalyseur final comportant un certain nombre de sites actifs et spécifiques. Bien entendu, tous les paramètres physico-chimiques déterminés lors de chacune de ces étapes peuvent avoir une influence sur les propriétés du système et nous ne reviendrons pas sur chacun d'eux. Notre objectif est de mettre l'accent sur quelques points particuliers (support, température de sulfuration) et surtout de développer davantage le rôle des ajouts que l'on rencontre de plus en plus souvent dans les formulations des catalyseurs commerciaux actuels.

III-1. Systèmes Mo(W)S₂ et Mo(W)S₂ promoteur.

III-1-1. Effet de support.

C'est l'alumine, essentiellement de structure γ , qui est le support le plus couramment utilisé dans la formulation des catalyseurs d'hydrotraitement. Son choix réside dans le fait qu'elle peut développer une grande aire spécifique ($200-250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) avec une porosité adaptée selon la nature de la charge à traiter. Pour des réactions de type hydrodémétallisation de résidus, des supports de porosité bimodale ont même été développés. Il est certain que les groupements hydroxyles de l'alumine réagissent avec les espèces polyoxométallates dans la genèse du précurseur oxyde et aussi, semble-t-il, avec la phase sulfurée. Ce type d'interaction ne se retrouve pas avec un support tel SiO_2 largement utilisé lui aussi en catalyse. Des caractérisations physico-chimiques (75) ont en effet montré un très mauvais effet de dispersion de SiO_2 dès la préparation du précurseur oxyde de type $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$. Le greffage de Si à la surface de l'alumine a également un effet négatif sur la répartition des polyoxomolybdates (25). Le carbone pourrait être potentiellement un bon support mais à l'heure actuelle il n'est utilisé que pour des études au stade du laboratoire. La phase de type "CoMoS" a été identifiée sur ce système et de plus, pour le système $\text{CoS}_x\text{-C}$, sans molybdène, il est possible d'avoir des activités intéressantes probablement parce qu'on peut obtenir des états de dispersion du sulfure de cobalt très grands (40,76). Le gros désavantage du support carbone est l'impossibilité de régénérer le catalyseur utilisé par calcination sous air.

Des études récentes (77) ont exploré les possibilités d'utiliser, notamment pour les réactions d'hydrodézotation, des supports à base d'alumine modifiée afin de moduler les

propriétés acido-basiques de surface et également d'autres supports tel la zircone dont la préparation a reçu une attention spéciale afin de développer une aire spécifique intéressante. Dans un certain nombre de cas, des propriétés catalytiques prometteuses ont été observées.

III-1-2. Effet de la température de sulfuration.

Le processus de sulfuration, complexe, aboutit à la formation de pavés de MoS_2 supportés dont la taille et l'empilement sont affectés par la température de sulfuration. Bien que ce paramètre ne soit pas systématiquement étudié, il apparaît qu'une température de sulfuration très élevée par rapport aux conditions standards ($400\text{-}500^\circ\text{C}$) provoque un empilement des pavés de MoS_2 probablement parce que les liaisons résiduelles avec le support sont rompues. Un article montre également un effet d'orientation de la phase MoS_2 par rapport au plan de l'alumine (36). Les pavés de WS_2 que l'on obtient après une sulfuration du précurseur oxyde à 600°C afin qu'elle soit complète (les polytungstates sont plus difficilement sulfurables que les polymolybdates) sont plus empilés en moyenne que leurs homologues MoS_2 obtenus à 400°C (22).

Pour les systèmes avec promoteur, la répartition des différentes phases Co_9S_8 , Ni_3S_2 , CoMoS ou NiMoS , CoAl_2O_4 ou NiAl_2O_4 varie également avec la température de sulfuration comme en témoigne la figure 19 (78).

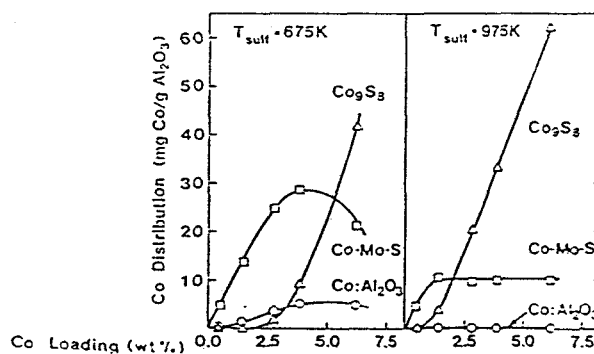


FIG.19: Influence de la température de sulfuration sur la distribution des phases. Seule la phase "CoMoS" est active catalytiquement. (reproduit avec permission de référence 78)

Rappelons également que le groupe Topsoe a identifié deux types de phases promues CoMoS (I) et CoMoS (II) (Fig 10.c) selon la température de sulfuration (21) qui affecte les liaisons avec le support.

III-1-3. Vieillessement des catalyseurs. Régénération.

Diverses causes sont à l'origine du vieillissement des catalyseurs d'hydrotraitement: empoisonnement des sites actifs par dépôts de résidus hydrocarbonés ou de coke (79), modification de la dispersion (empilement, frittage des pavés de MoS_2), dépôts de sulfures des métaux contenus dans les charges (V,Ni) qui bouchent les pores ou empoisonnent les sites, ségrégation de phase etc... Les études systématiques de ces effets dans les conditions réelles de fonctionnement sont rares ou peu publiées: elles restent dans les archives des laboratoires ou d'installation pilote. Il en est de même des études portant sur la régénération des catalyseurs vieillis que l'on calcine et resulfure (sur un site généralement) pourvu qu'ils ne contiennent pas de grandes quantités de métaux déposés issus de la charge.

III-2. Rôle des ajouts.

Les catalyseurs d'hydrotraitement des premières générations ont subi des modifications notamment par l'addition d'ajouts, en quantités variées, autres que le promoteur classique Co ou Ni. Il peut s'agir d'éléments alcalins (Li,Na,K), alcalino-terreux (Mg,Ca), halogénés (F,Cl) ou de phosphore.

III-2-1. Le phosphore.

Le phosphore est décrit comme un ajout bénéfique car il assure la promotion des réactions d'hydrogénation, d'hydrodésulfuration et d'hydrodézotation (80). L'effet est bien sûr fonction de la quantité de phosphore déposé qui peut se révéler assez importante, pour certaines réactions, l'optimum peut se situer vers 6,5% en poids de P_2O_5 . Deux hypothèses sont évoquées pour donner une explication au rôle du phosphore: théorie morphologique et effets électroniques. Certains auteurs (81,82) proposent que le phosphore, imprégné sous forme d'une solution de H_3PO_4 ne réagit qu'avec le support alumine selon un schéma représenté dans la figure 20 (83).



FIG.20: Réaction de l'acide orthophosphorique:

I avec un groupe hydroxyle de l'alumine. Ce type de liaison est favorisé aux hautes concentrations d'acide orthophosphorique.

II avec plusieurs groupes hydroxyles de l'alumine. Ce type de liaison est favorisé aux basses concentrations d'acide orthophosphorique; le nombre de groupes hydroxyles est largement excédentaire face aux molécules de H_3PO_4 . (reproduit avec permission de-référence 7)

La formation d'une couche AlPO_4 a été détectée par IR (84). Cet ajout de P modifierait les propriétés acides du support alumine et donc les interactions avec les espèces polyoxomolybdates. Une autre proposition considère que H_3PO_4 abaisse le pH de la solution d'imprégnation ce qui déplace l'équilibre cité précédemment (II-1-1) vers les espèces condensées qui seraient en compétition d'adsorption avec PO_4^{3-} . L'adsorption d'anions phosphomolybdates qui se forment probablement lors d'une coimprégnation pour un $\text{pH} < 4$, peut également être envisagée. Mais ces complexes peuvent se décomposer une fois adsorbés ou lors de la calcination. Dans les deux cas, le phosphore induit des modifications au niveau du précurseur oxyde qui pourraient expliquer les changements morphologiques observés au niveau du catalyseur sulfuré: réduction de la taille des cristallites, augmentation de l'empilement des feuillets (85). Parallèlement, la couche de AlPO_4 empêcherait l'interaction $\text{Co(Ni)-Al}_2\text{O}_3$; les atomes de promoteur seraient alors tous disponibles pour se lier avec la phase MoS_2 qui serait mieux "décorée" et donc plus active.

L'autre théorie postule l'existence d'interactions électroniques entre le phosphore et la phase active. Ces effets peuvent modifier la qualité intrinsèque des sites existants sous forme d'insaturations de coordination ou alors le phosphore participe directement à l'architecture de sites actifs d'un nouveau type. Un débat similaire était déjà signalé à propos du rôle des promoteurs classiques Co et Ni. Cependant, par spectroscopie IR aucun composé mixte P-Mo-S n'a été détecté, ni aucun transfert électronique que l'on peut espérer voir par l'examen des pics photoélectroniques du nickel et du molybdène (86). Ces effets électroniques ne seraient surtout révélés que par la catalyse. Après un test HDN, les catalyseurs phosphorés ont une teneur en azote adsorbé résiduel plus faible que les catalyseurs classiques (21), ce qui est attribué à une force de liaison Mo-N plus faible par la présence de P. Eijbouts (87) propose la présence de sites associés au phosphore qui seraient particulièrement efficaces pour la réaction d'hydrodézotation. La nature précise de ces sites (phosphore, site mixte Ni-P) n'est suggérée aujourd'hui qu'au niveau d'hypothèses.

III-2-2. Les ajouts halogénés.

Comme dans le cas du phosphore, il semble acquis que le fluor réagit essentiellement avec l'alumine en créant des sites acides forts (88) dont on connaît le rôle dans les réactions impliquant des carbocations. L'ajout de fluor, favorable pour les réactions d'hydrotraitement peut dès lors s'expliquer de la façon suivante. Très électro-négatif, cet élément appauvrirait en électrons le support et également la phase active MoS_2 qui lui est attachée. Les sites de type anioniques seraient alors plus déficients en électrons donc plus réactifs.

C'est l'explication purement électronique. Une autre version postule que l'appauvrissement électronique du support modifie la distribution de la phase MoS₂ déposée et par voie de conséquence, le nombre de sites actifs (89). Les effets similaires sont à envisager avec l'ajout de chlore.

III-2-3. Les ajouts alcalins.

Contrairement au phosphore et aux halogènes, les alcalins, le sodium en particulier, sont réputés pour inhiber les réactions d'hydrotraitement. Il semble que le sodium interagisse essentiellement avec le support alumine. Deux hypothèses sont présentées pour expliquer le rôle des alcalins; elles sont similaires à celles décrites au sujet de l'ajout de fluor, mais avec un transfert électronique inverse dû au caractère électropositif de cet élément. Le sodium, élément donneur, enrichit la phase MoS₂ en électrons ce qui déstabilise les sites actifs ou modifie la répartition et l'arrangement des pavés supportés.

IV LES REACTIONS D'HYDRORAFFINAGE.

IV-1. Réactions et molécules caractéristiques.

L'hydrotraitement consiste à traiter par l'hydrogène des charges pétrolières de nature extrêmement complexe et de propriétés physico-chimiques très variées, afin d'éliminer la plus grande partie des impuretés qui y sont présentes (hétéroatomes, métaux pour les fonctions lourdes) et d'y augmenter le rapport H/C. Schématiquement, on peut distinguer 5 grands types de réactions qui sont réalisées dans des conditions de pression et de température variables. Il s'agit des réactions d'hydrogénation, surtout de composés aromatiques, d'hydrodésulfuration -HDS-, d'hydrodésazotation -HDN-, d'hydrodéoxygénation -HDO- et d'hydrodémétallation -HDM-. Dans le cadre de cette analyse bibliographique, les réactions HDO et HDM ne seront pas examinées: la première intéresse surtout le traitement des liquéfiats de charbons riches en composés oxygénés et la deuxième de grande importance pour le traitement des résidus, mérite largement un développement en soi.

Il est hors de question de dresser une liste exhaustive des molécules présentes dans les fractions pétrolières compte tenu de la complexité du milieu. A titre d'exemple, la

figure 21 indique les différents composés azotés de la famille des carbazoles que l'on peut identifier dans un gazole (90).

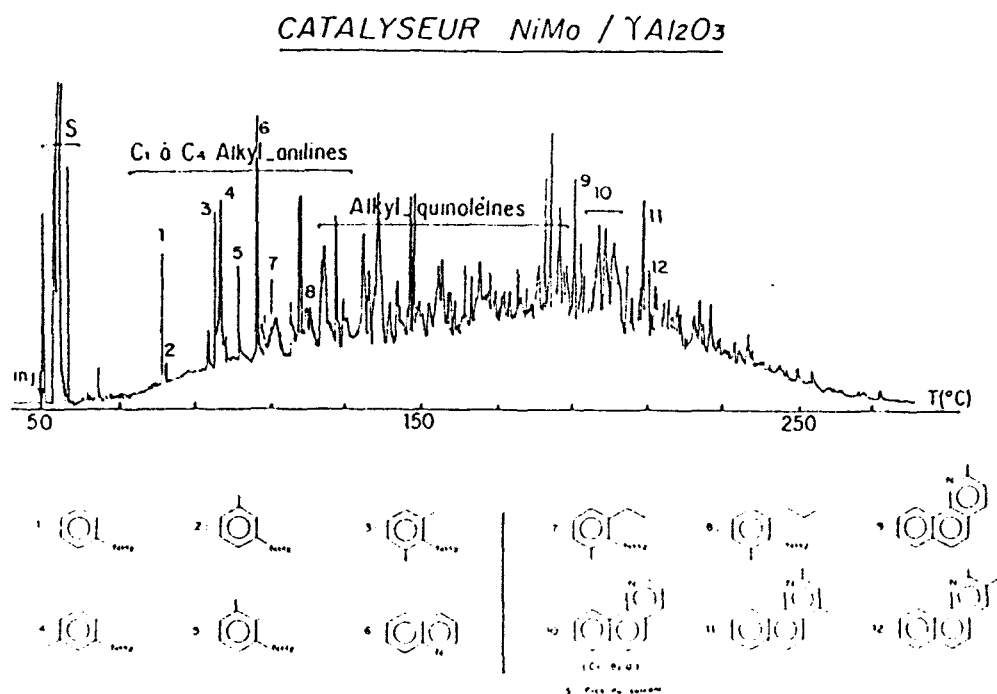


FIG.21: Liste des différents composés azotés de la famille des carbazoles que l'on peut identifier dans un gazole. (reproduit avec la permission de-référence 90)

Seuls les grandes familles et composés représentatifs seront examinés. Les composés à hydrogéner sont essentiellement de nature aromatique avec substituants de type alkyl ou comportant un hétéroatome et pour lesquels une étape hydrogénante est nécessaire avant l'étape d'hydrogénolyse. Les molécules de type oléfinique ne sont pas présentes en général sauf s'il s'agit du traitement d'effluents issus du cracking catalytique ou de pyrolyse. Les molécules sulfurées ou azotées sont en général de type aromatique avec l'hétéroatome présent dans le cycle. Les composés sulfurés représentatifs et généralement étudiés comme molécules modèles dans les tests catalytiques sont le thiophène, les benzo- et dibenzothiophènes. Concernant les molécules azotées, on peut distinguer les cycles à 5 chaînons de type pyrrole (molécule non aromatique), les cycles à 6 chaînons de type pyridine (molécule à caractère aromatique) ou les molécules polycondensées de type quinoléine, phénanthridine ou acridine. Les thiols, thioéthers ou amines alkylées ne présentent pas un gros intérêt comme molécules représentatives dû à leur grande réactivité. Un cas particulier, cependant, concerne les alkylnilines. Ces molécules ne sont pas forcément

présentes en grande quantité dans les fractions pétrolières, mais elles peuvent se former lors d'une réaction d'HDN incomplète de molécules azotées polycondensées (voir le schéma réactionnel dans les paragraphes suivants) et présenter des effets d'inhibition importants.

IV-2. Hydrogénation des composés aromatiques.

L'étude de l'hydrogénation de molécules aromatiques de la série benzénique ou d'hydrocarbures polycondensés présente un caractère très important tant au niveau industriel où l'un des objectifs de l'hydrotraitement est aussi d'augmenter le rapport H/C qu'au niveau d'une meilleure compréhension du mode d'action des catalyseurs. En effet, ceux-ci doivent avoir un rôle hydrogénant important qu'il est facile de tester par l'utilisation de molécules modèles dont les plus couramment utilisées sont le toluène, le biphenyle voire le naphthalène. La revue de Lepage et al (39) présente les résultats obtenus avec un large éventails de molécules modèles. Les aspects thermodynamiques et cinétiques y sont discutés. La classification proposée pour l'hydrogénation des aromatiques (et des oléfines) est la suivante: Ni-W > Ni-Mo > Co-Mo > Co-W pour les couples de sulfures et Mo > W > Ni > Co pour les sulfures purs.

Il est vraisemblable que le composé aromatique se fixe sur le site actif par formation d'un complexe de type π faisant intervenir les électrons délocalisés du cycle. Par la procédure expérimentale évoquée précédemment (II-3-1) qui consiste à traiter sous H_2 à une certaine température T_R , un catalyseur sulfuré pour y créer des lacunes anioniques puis à tester un tel catalyseur sans H_2S dans la charge, nous avons pu montrer (73) dans le cas de l'hydrogénation du toluène que l'effet promoteur du nickel est très important lorsque T_R est faible ce qui correspond à des sites peu riches en lacunes anioniques alors que l'activité du Ni-Mo rejoint celle du Mo pour T_R élevée. Le rapport S/Mo au maximum d'activité est de l'ordre de 1,9. Ce rapport correspond à une présence majoritaire de sites Mo à 2 lacunes en soufre ce qui permet une interaction avec les électrons π du cycle benzénique.

IV-3. La réaction d'HDS.

IV-3-1. Adsorption du thiophène.

Le thiophène C_4H_4S est la molécule sulfurée de caractère aromatique qui est le modèle le plus simple à prendre en considération pour comprendre la réaction d'HDS et

sa transformation en présence de catalyseurs sulfurés a été très étudiée. Des études anciennes ont tenté d'identifier par IR (91,92) le(s) mode(s) de chimisorption du thiophène sur la surface des catalyseurs. Les différentes configurations sont reportées dans la figure 22.

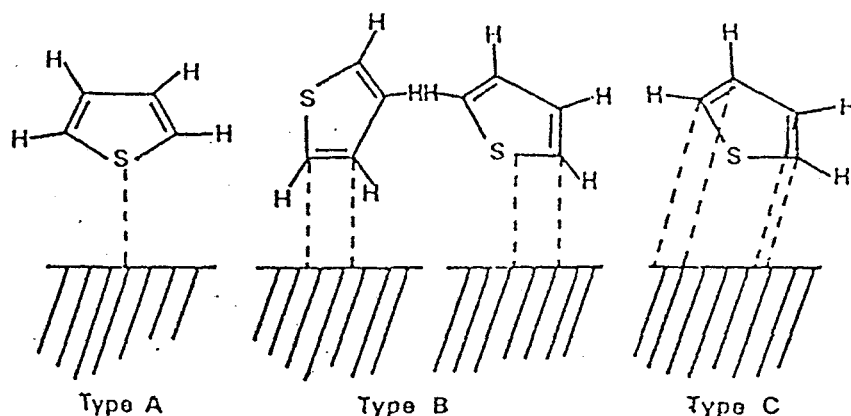


FIG.22: Représentation schématique de l'adsorption du thiophène sur la surface d'un catalyseur. A adsorption en un point par le doublet libre du soufre (adsorption η^1). B adsorption en deux points (C-C) ou (C-S) et C adsorption en 4 points, le cas C devrait plutôt considérer une adsorption en 5 points en utilisant les électrons π du noyau thiophénique (adsorption η^5). (reproduit avec permission de-référence 93)

Des études plus récentes, portant sur l'interaction du thiophène avec des surfaces métalliques qui peuvent être préalablement recouvertes par du soufre, indiquent que la géométrie de l'adsorption dépend de la surface exposée, de la température et parfois du recouvrement. C'est ainsi que sur les surfaces Mo (110) et Mo (110)-p(2x2)S, on peut observer le cycle thiophénique parallèle à la surface pour de faibles recouvrements alors que la molécule serait perpendiculaire (adsorption par le soufre) pour des recouvrements élevés (94).

IV-3-2. HDS du thiophène: schéma réactionnel et mécanisme.

Dans leur article de revue concernant la catalyse d'hydrodésulfuration, Massoth et Muralidhar (7) ont fait une analyse détaillée des schémas cinétiques et des mécanismes intervenant dans l'HDS de diverses molécules sulfurées, dont le thiophène pour lequel un schéma réactionnel global est reporté (Fig 23).

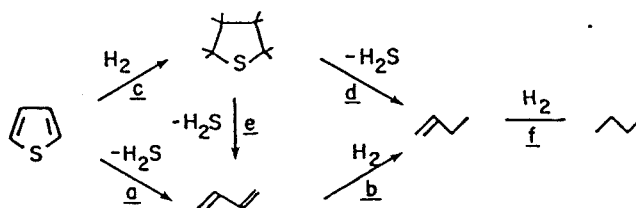


FIG.23: Schéma de transformation du thiophène.(reproduit avec permission de référence 7)

La voie (a) est celle de l'hydrogénolyse directe, la voie (c) correspond à une étape d'hydrogénation qui est suivie d'une étape d'hydrogénolyse (d) ou (e). La controverse vient de la prépondérance de chacune de ces routes. Un argument souvent invoqué pour expliquer la prééminence de l'hydrogénation sur l'hydrogénolyse est basée sur le fait que l'hydrogénation (voie c) détruit l'aromaticité facilitant, d'un point de vue énergétique, la rupture de la liaison C-S. Les énergies de rupture sont respectivement 65 et 128 kcal mol⁻¹ pour des liaisons C-S et C=S. Une autre argumentation est liée au mode d'adsorption du thiophène sur le site catalytique. L'adsorption de type σ par le soufre devrait conduire à l'hydrogénolyse directe alors qu'avec une adsorption multipoint de type π une hydrogénation préalable est alors envisagée. Cette première interprétation était suggérée dans les travaux les plus anciens (1). Récemment, Delmon et Dallom (95) proposent un mécanisme concerté pour l'hydrogénolyse de la liaison C-S dans le cas de la molécule adsorbée à plat (adsorption π) sur un site molybdène avec le soufre interagissant en tant qu'accepteur d'électrons, avec deux groupements SH adjacents. Ce même schéma est proposé pour les homologues pyrrole et furane. A partir de calculs théoriques (61), il est montré que le type d'adsorption μ^5 dans lequel le noyau thiophénique est parallèle à la surface de MoS₂ est particulièrement avantageux énergétiquement pour affaiblir la liaison C-S alors que l'adsorption de type μ^1 l'est beaucoup moins.

Une approche intéressante concernant le mécanisme d'HDS du thiophène consiste à caractériser des systèmes homogènes et à les faire réagir afin d'identifier des intermédiaires réactionnels (59). Le schéma reporté dans la figure 24 est tout à fait illustratif de cette approche "homogène" que l'on peut facilement extrapoler vers le système "hétérogène".

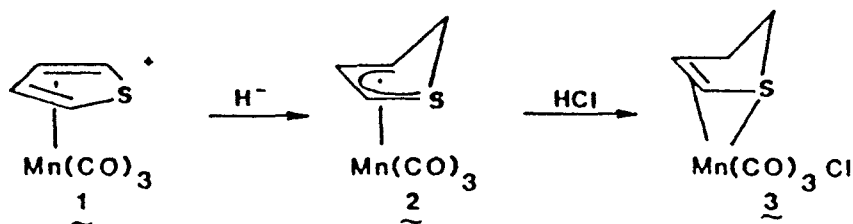
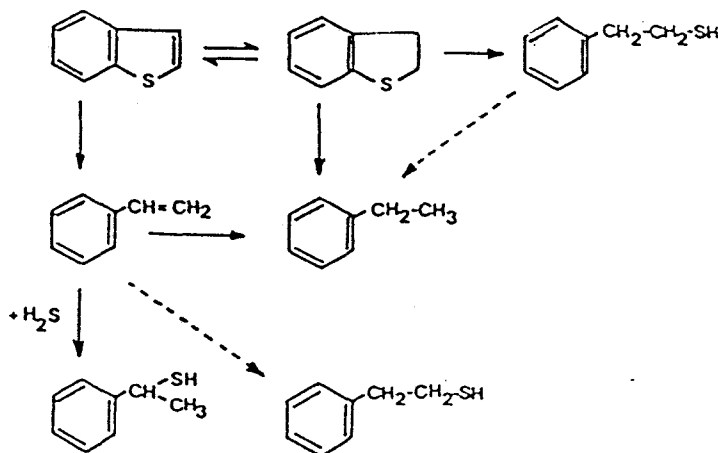


FIG:24: Schéma d'hydrogénation du thiophène en catalyse organométallique.(reproduit avec la permission de-référence 59e)

Le complexe (1) $\text{Mn}\{(\text{Co})_3 \text{ thiophène}\} \text{SO}_3\text{CF}_3$ réagit avec un hydrure métallique pour conduire au composé (2) qui par attaque d'un acide fort donne un complexe (3) dont le 2-3 dihydrothiophène est un ligand. Cette étape, si elle se produit sur le système hétérogène, indiquerait que la première étape de l'HDS est une hydrogénation avec participation du thiophène adsorbé à plat, attaque d'une espèce H de type hydrure dont on soupçonne la présence (cf II-3-2-2.) suivie d'une attaque par les groupements acides de type SH adjacents à la lacune anionique associée au molybdène.

IV-3-3. HDS d'autres molécules de la série du thiophène.

Les études de l'HDS de thiophènes substitués par des groupements alkyls montrent une réactivité plus grande mais c'est l'encombrement autour de l'atome de soufre qui gouverne le mécanisme d'adsorption. La figure 25 présente les schémas réactionnels et, dans certains cas, les constantes cinétiques (mesurées sur des catalyseurs Co-Mo à 573K (Fig 25b) ou Ni-Mo à 523K Fig 25c) couramment admis pour l'HDS du benzothiophène, du dibenzothiophène et du benzonaphtothiophène (96).



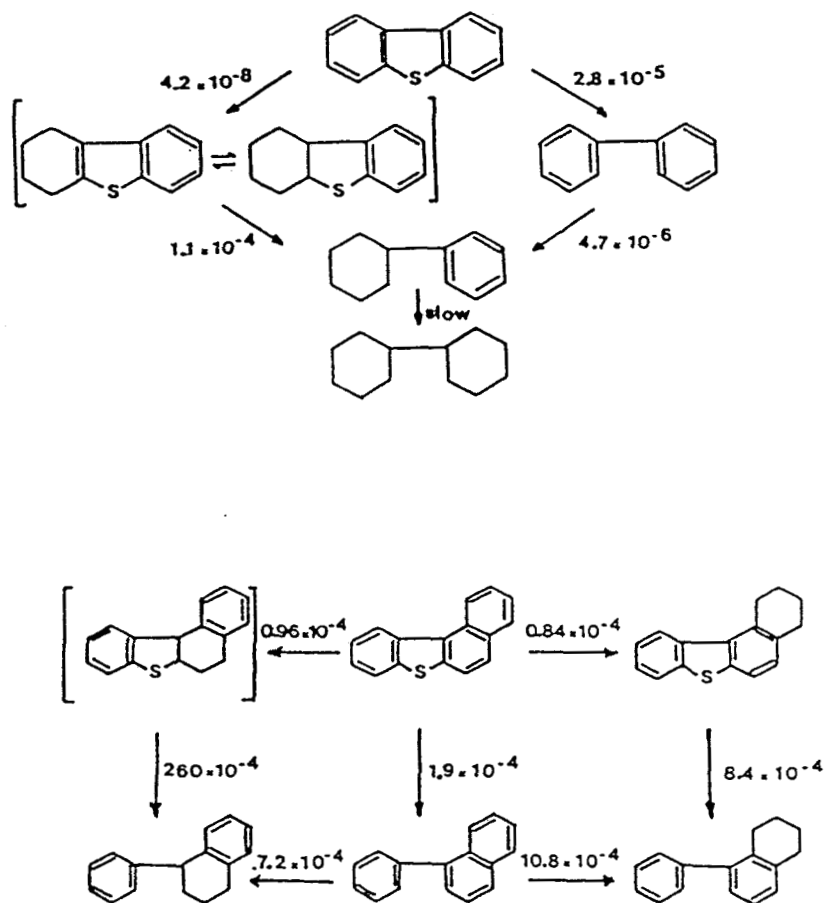


FIG.25: Schémas réactionnels de l'HDS du: A Benzothiophène, B Dibenzothiophène, C Benzonaphthathiophène. Ces résultats ont été compilés par Vrinat. (reproduit avec la permission de-référence 96)

De la même façon que pour le thiophène, l'HDS de ces molécules peut suivre deux routes indépendantes qui peuvent être réellement concurrentes selon les valeurs des constantes de vitesse, elles même influencées, entre autres, par le catalyseur ou les conditions expérimentales.

IV-4. La réaction d'HDN.

IV-4-1. Adsorption de la pyridine.

Les molécules basiques telles que NH_3 et la pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) sont très souvent utilisées pour identifier et comptabiliser les sites présentant un caractère acide pour de nombreux supports et catalyseurs. Un catalyseur d'hydrotraitement étant le plus souvent complexe comme l'illustre la figure 11 où un mélange de phases peut coexister, il n'est pas facile à partir des études de chimisorption de pyridine, d'identifier les sites réellement impliqués dans l'HDN. Sur la phase MoS_2 elle-même, promue ou non, peuvent coexister des sites de type SH et des lacunes anioniques, sites acides au sens de Lewis, qui sont des récepteurs potentiels pour adsorber la pyridine. Dans un article de revue, Ho (19) souligne que l'adsorption par la paire libre de l'azote hybridé sp^2 est plutôt facile mais est très inhibée s'il y a présence de substituants en α de l'azote. Des études plus fondamentales concernant l'interaction de la pyridine avec des surfaces bien définies de métaux de transition indiquent que la pyridine adsorbée peut adopter des orientations variées selon les conditions expérimentales, notamment le taux de recouvrement. La paire libre localisée sur l'azote peut servir de "point d'ancrage" mais le cycle est plus ou moins incliné par rapport au plan de surface. Un exemple intéressant de chimie organométallique (19) présente le ligand pyridine fixé par son azote à deux centres Mo, ce qui pourrait préfigurer un site d'adsorption respectant la notion d'"ensemble" évoquée précédemment (figure 26).

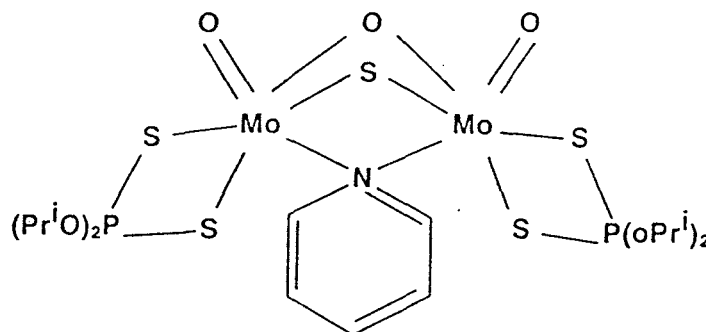


FIG.26: Liaison de l'atome d'azote de la pyridine à deux atomes de molybdène adjacents. Modèle valable en catalyse organométallique.(reproduit avec la permission de-référence 19)

Pour des molécules plus lourdes, de type hétérocyclique, les effets stériques semblent être les facteurs déterminants de l'adsorption.

IV-4-2. Schémas réactionnels et mécanismes de l'HDN.

IV-4-2-1. La pyridine

Contrairement à la réaction d'HDS, en HDN, l'hydrogénation préalable de l'hétérocycle aromatique est nécessaire pour avoir la rupture de la liaison C-N. Les deux étapes consécutives hydrogénation-hydrogénolyse sont reconnues depuis les travaux de Mc Ilvried (97). Le schéma réactionnel proposé est donné par la figure 27.

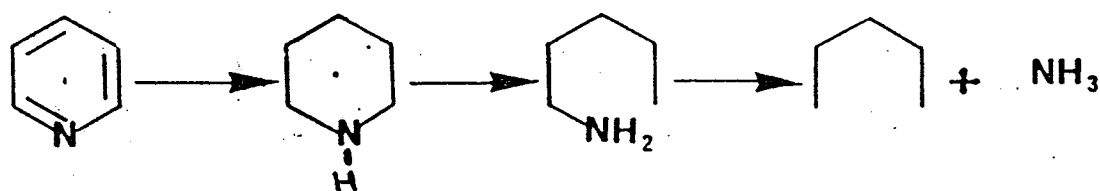


FIG.27: Mécanisme de réaction d'HDN de la pyridine: les étapes consécutives hydrogénation-hydrogénolyse sont reconnues.(reproduit avec permission de-référence 97)

Il faut toutefois remarquer que la première étape ou hydrogénation est un équilibre, ce qui veut dire que des considérations thermodynamiques régiront toujours cette réaction (98) (figure 28).

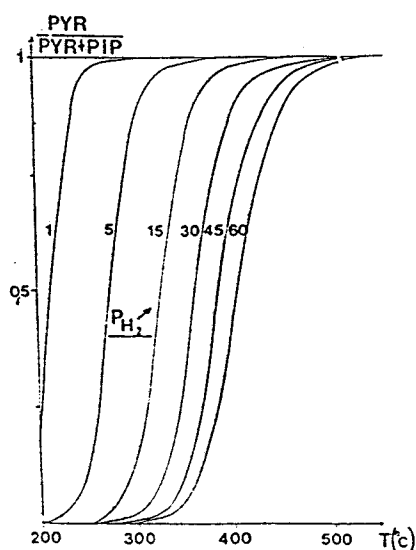


FIG.28: Diagramme pression-température de l'équilibre pyridine-pipéridine.(reproduit avec permission de-référence 98)

Pour la réaction d'hydrogénolyse $C(sp^3)-N(sp^3)$, il a été remarqué (58, 99) que des composés nucléophiles tels H_2O , NH_3 , H_2S facilitaient l'ouverture du cycle et jouaient le rôle de "cocatalyseur".

Katzer et coll (100) pensent que le mécanisme qui préside à l'ouverture de C-N est de type acide; le proton H^+ se fixant sur la fonction amine. Ils envisagent ensuite une réaction de dégradation de type Hofman par élimination en β de l'hétéroatome. Le mécanisme de Katzer et Satterfield (100) implique la présence d'un nucléophile pour former l'ion ammonium.

Nelson et coll (101) proposent 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 (58) émet l'hypothèse d'un mécanisme d'HDN très similaire à ceux rencontrés en catalyse homogène et métallique. La réaction passerait par la formation d'un complexe iminium. Il y aurait alors véritablement hydrogénolyse de la liaison C-N. Le processus pourrait être assisté par la présence d'un nucléophile tel HS^- (Figure 29).

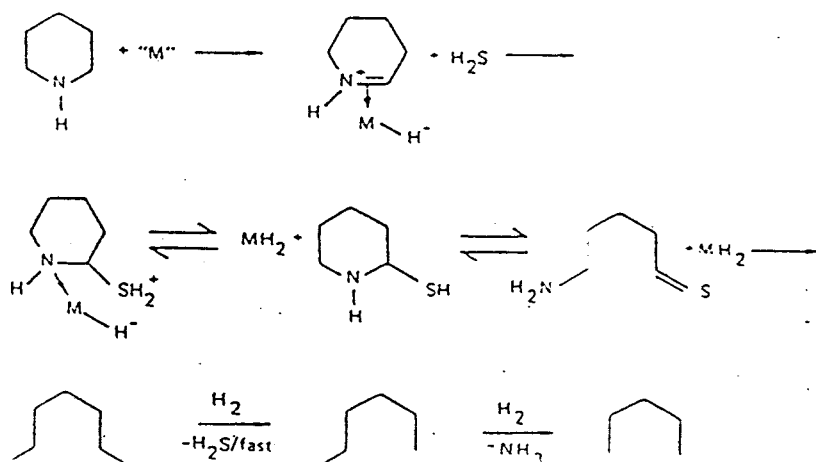


FIG.29: Mécanisme d'HDN très similaire à ceux rencontrés en catalyse homogène et métallique. La réaction passe par la formation d'un complexe iminium.(reproduit avec la permission de-référence 58)

IV-4-2-2. La quinoléine

Les résultats proposés par Cochetto et Satterfield (102) dans l'hydrotraitement de la quinoléine confirment le passage par une étape d'hydrogénation préalable à la coupure de la liaison C-N. Perot et coll (103) ont montré que la réaction d'hydrodézotation de la quinoléine ou de la 1-2-3-4 tétrahydroquinoléine nécessite une double réaction de dégradation de type Hofman pour donner le propylcyclohexane (Figure 30). Néanmoins,

la rupture de la liaison C-N est très dépendante de la pression d'hydrogène, elle est favorisée à haute pression (104).

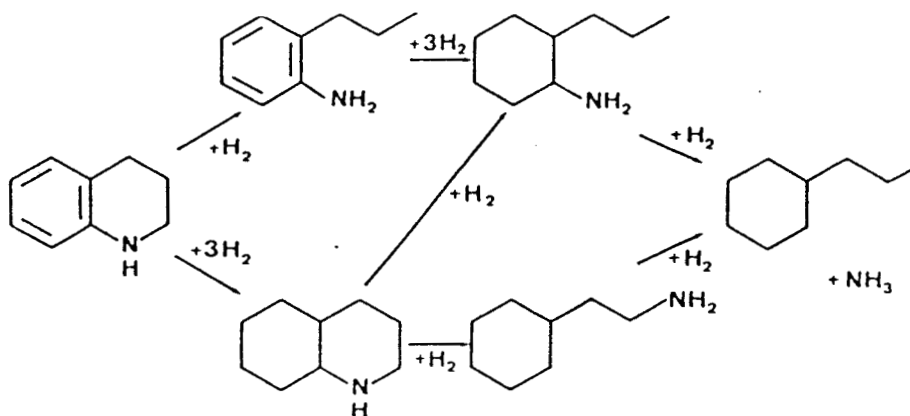


FIG.30: Schéma réactionnel de l'HDN de la 1234 Tétrahydroquinoléine.(reproduit avec la permission de-référence 103)

IV-4-2-3. La benzoquinoléine

Comme pour les autres composés azotés, l'hydrogénation de l'hétérocycle est nécessaire avant la coupure de la liaison C-N. Cette réaction est d'autant plus facile que le caractère aromatique de l'hétérocycle est faible (105), ce qui explique pourquoi la constante de vitesse d'hydrogénation de l'hétérocycle est dix fois moins élevée pour la benzoquinoléine que pour la quinoléine.

Le schéma réactionnel de la réaction d'HDN de la benzoquinoléine est donné Figure 31. Il faut noter, d'après ce schéma, que le produit 1B est largement prépondérant devant les produits 1C et 1D, ce qui signifie que l'hétérocycle est plus facilement hydrogénable que les deux autres cycles; ceci avait déjà été remarqué pour la quinoléine.

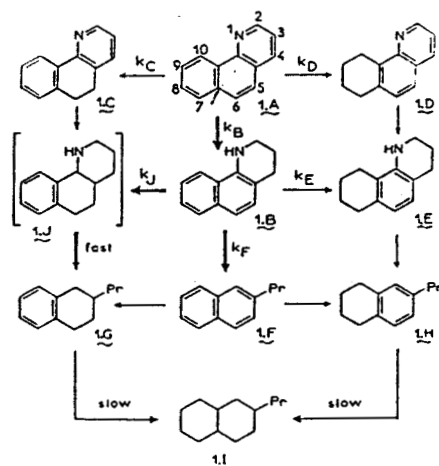


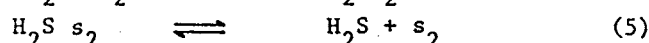
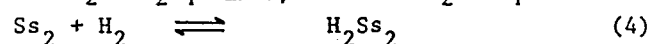
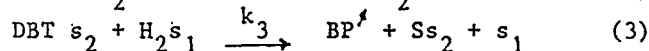
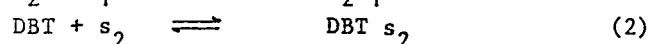
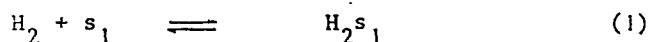
FIG.31: Schéma réactionnel de l'HDN de la benzoquinoléine.(reproduit avec la permission de-référence 105)

IV-5. Effet de compétition.

Dans les fractions pétrolières, les produits soufrés, azotés, oxygénés et métallés, initialement présents ou déjà partiellement transformés, coexistent et vont être en compétition sur les divers sites actifs. Nous n'examinerons que quelques cas parmi les plus représentatifs: compétition entre H₂S et les composés soufrés, compétition HDS-HDN et compétition entre composés azotés.

IV-5-1. Effets d'inhibition d'H₂S sur la réaction d'hydrodésulfuration.

Vrinat et coll (96) ont remarqué que le sulfure d'hydrogène, brusquement ajouté dans le milieu pendant la réaction d'HDS du dibenzothiophène provoque un effet d'inhibition. Ce phénomène peut être expliqué en s'appuyant sur le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood, qui postule que la réaction s'effectue entre les différentes espèces (dans notre exemple, le dibenzothiophène et l'hydrogène) adsorbées de manière réversible sur le catalyseur. Le mécanisme réactionnel suivant a été proposé:



For (3) slow step $r_{\text{HDS}} = k_3 \theta_{\text{DBT}} \theta_{\text{H}_2}$

$$\theta_{\text{DBT}} = \frac{\{\text{DBT } s_2\}}{\{s_2\}_0} \quad \theta_{\text{H}_2} = \frac{\{\text{H}_2s_1\}}{\{s_1\}_0}$$

$$\text{then } r_{\text{HDS}} = k_3 \{s_2\}_0 \{s_1\}_0 \{\text{DBT } s_2\} \{\text{H}_2s_1\}$$

$$\text{stationary state : } K_{\text{H}} = \frac{\{\text{H}_2s_1\}}{\{\text{H}_2\}\{s_1\}} \quad K_{\text{DBT}} = \frac{\{\text{DBT } s_2\}}{\{\text{DBT}\}\{s_2\}} \quad K_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{\{\text{H}_2\text{S } s_2\}}{\{\text{H}_2\text{S}\}\{s_2\}}$$

(with $\theta = \frac{KP}{1+KP}$: Langmuir Adsorption Isotherm)

conservation of sites :

$$\{s_2\} + \{\text{DBT } s_2\} + \{\text{S } s_2\} + \{\text{H}_2\text{S } s_2\} = \{s_2\}_0$$

considering (4) as a fast reaction, $\{\text{S } s_2\} \neq 0$

and with $k'_3 = k_3 \{s_1\}_0 \{s_2\}_0$

$$r_{\text{HDS}} = k'_3 \frac{K_{\text{DBT}} P_{\text{DBT}}}{(1 + K_{\text{DBT}} P_{\text{DBT}} + K_{\text{S}} P_{\text{S}})} \times \frac{K_{\text{H}} P_{\text{H}}}{(1 + K_{\text{H}} P_{\text{H}})}$$

s_1 : H₂ adsorption sites (molecular hydrogen mechanism)

s_2 : DBT and H₂S adsorption sites.

$\{s_1\}_0$: total concentration of s_1 sites per unit of surface

$\{s_2\}_0$: total concentration of s_2 sites per unit of surface

Ce mécanisme conduit à l'expression de vitesse:

| Kinetic Equations | |
|-------------------|---|
| Thiophene | $r_{\text{HDS}} = k \frac{K_T P_T}{(1 + K_T P_T + K_S P_S)^n} P_H$ <p>n=1 one point adsorption of T n=2 two point adsorption of T</p> $r_{\text{HDS}} = k \frac{K_T P_T K_H P_H}{(1 + K_T P_T + K_S P_S)} \left(\frac{1}{K_H P_H} + k'' \right)$ |
| Benzothiophene | $r_{\text{HDS}} = k \frac{K_B P_B K_H P_H}{(1 + K_B P_B + K_S P_S)^2}$ <p>or</p> $r_{\text{HDS}} = k \frac{K_B P_B}{(1 + K_B P_B + K_S P_S)} \cdot \frac{K_H P_H}{(1 + K_H P_H)}$ |
| Dibenzothiophene | $r_{\text{HDS}} = k \frac{K_D P_D}{(1 + K_D P_D + K_S P_S)^2} \cdot \frac{K_H P_H}{(1 + K_H P_H)}$ $r_{\text{HDS}} = k \frac{K_D P_D}{(1 + K_D P_D + K_S P_S)} \cdot \frac{K_H P_H}{(1 + K_H P_H)}$ $r_{\text{HDS}} = k \frac{K_D P_D}{(1 + K_D P_D + \sum K_i P_i)} \cdot \frac{K_H P_H}{(1 + K_H P_H)}$ |

avec k , constante de vitesse

$K_{D,H,S}$ constante d'adsorption pour respectivement le dibenzothiophène (D), l'hydrogène (H) et le sulfure d'hydrogène (S)

et $P_{D,H,S}$ les différentes pressions partielles.

L'équation proposée postule l'existence de deux sites d'adsorption distincts, l'un pour le dibenzothiophène et le sulfure d'hydrogène, l'autre pour l'espèce hydrogène. L'étude cinétique montre donc que l'effet d'inhibition, observé en présence d'ajout d' H_2S lors de

la réaction d'HDS du dibenzothiophène, est dû à une compétition d'adsorption entre H₂S et le DBT. Ce résultat est généralisable: H₂S a un effet négatif sur les réactions d'HDS de l'ensemble des composés soufrés modèles examinés.

IV-5-2. Effets de compétition HDS-HDN.

De nombreux auteurs ont remarqué que les composés azotés avaient un effet négatif vis à vis des réactions d'hydrodésulfuration. Ainsi, Massoth (106) et coll étudient la réaction d'HDS du thiophène en présence de pyridine, de pipéridine, de quinoléine (figure 31). Dans chacun des cas, un effet de désactivation est observé. Comme dans le cas de la compétition H₂S-produits soufrés, le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood peut aussi s'appliquer pour la compétition HDS-HDN. Dans ce modèle, l'ensemble des différents composés responsables de l'inhibition est regroupé dans un terme mathématique présent dans l'expression du taux de conversion; ce terme traduisant leur adsorption de manière réversible sur des sites actifs du catalyseur, il y a donc compétition d'adsorption avec les produits soufrés.

La force d'adsorption des inhibiteurs azotés augmente dans l'ordre suivant: ammoniac < pyridine < pipéridine = aniline, elle correspond aussi à l'ordre d'empoisonnement des réactions HDS. Il semble aussi que les constantes d'équilibre d'adsorption pour les composés où l'hétéroatome (dans notre cas l'atome d'azote) n'est pas gêné stériquement soient liées à l'affinité protonique en phase gaz du composé azoté. Ainsi l'ammoniac qui a une affinité protonique en phase gaz de 207 kcal/mol est moins inhibiteur que la pipéridine (affinité protonique de 229,7kcal/mol).

Massoth (107) pense que le modèle de Langmuir-Hinshelwood est impropre à décrire le phénomène d'empoisonnement des réactions HDS en présence de composés azotés, car les molécules azotées ont un équilibre d'adsorption-désorption très lent, l'adsorption de ces molécules sur le catalyseur se fait de manière quasi irréversible. Le modèle cinétique qu'il développe contrairement au modèle de Langmuir-Hinshelwood impose une relation mathématique entre le composé azote adsorbé sur les sites actifs du catalyseur et la pression partielle de composé azoté. Massoth pense donc que les molécules azotées n'entrent pas en compétition d'adsorption avec les produits soufrés, mais qu'elles bloquent les sites actifs de façon quasi irréversible.

D'un point de vue plus fondamental, l'étude des réactions de "compétition" entre les différents produits contenant un hétéroatome (S,N,O..) peut se révéler intéressante pour mieux décrire les sites actifs responsables de telle ou telle réaction; ainsi de nombreuses études ont été faites avec les composés azotés, ajoutés au milieu réactionnel, lors de

réaction d'hydrogénation d'aromatiques, de diènes, d'hydrodésulfuration ou d'hydrodéoxygénation et des différences dans l'empoisonnement ont été notées; peut être, est ce la preuve que toutes ces réactions nécessitent différents types de sites actifs? Malheureusement, tous les résultats obtenus grâce à ces effets d'empoisonnement sélectifs par les composés azotés ne permettent pas à ce jour de conclure nettement, tant ces résultats sont parfois incohérents. Néanmoins, ce genre d'expérience pourra, dans l'avenir, peut être nous apporter d'autres renseignements sur la nature exacte de chaque site actif associé à telle ou telle réaction d'hydrotraitement.

IV-5-3. Effets de compétition entre composés azotés.

Perot et coll (108) notent que la quinoléine ou ses dérivés (quinoléines substituées telles la méthylquinoléine ou produits hydrogénés des quinoléines 1-2-3-4 tétrahydroquinoléine, 5-6-7-8 tétrahydroquinoléine) ont un effet inhibiteur très marqué sur la réaction d'HDN des composés de type aniline ou aniline substituée. Ainsi pour un mélange équimolaire de 6-méthylquinoléine et d'orthopropylaniline, le taux de conversion d'orthopropylaniline en propylcyclohexane tombe à 3%, alors qu'il était de 22% pour une charge ne contenant que de l'orthopropylaniline pure, les deux réactions s'effectuant sur un catalyseur NiMo (NiO 3%, MoO₃ 14%) (figure 32).

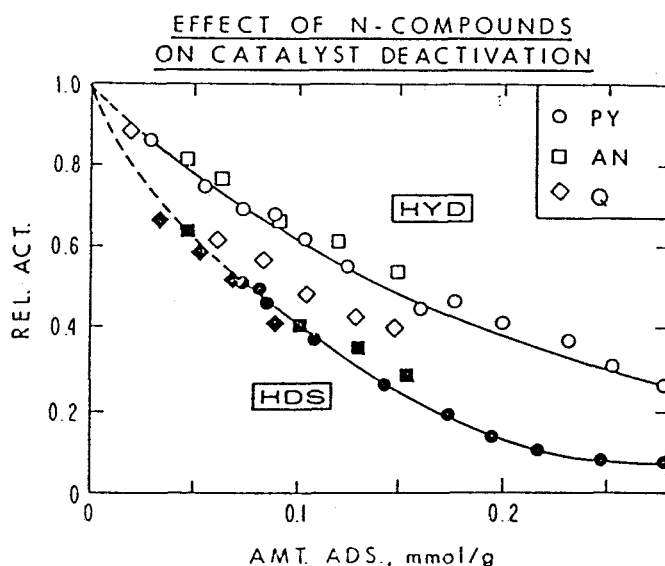


FIG.32: Effet d'empoisonnement des composés azotés sur les réactions d'hydrotraitement. (reproduit avec permission de référence 106)

D'autres auteurs, comme Satterfield et coll (109) ont montré que les composés de type quinoléine bloquaient presque totalement la réaction d'HDN des composés de type aniline. Ceci explique les faibles rendements catalytiques obtenus en HDN par rapport à ceux observés en HDS par exemple. Ce phénomène de blocage n'est pas, pour l'instant bien expliqué. Il a toutefois été remarqué par Perot et coll (108) que les catalyseurs phosphorés (NiMoP) étaient un peu plus actifs pour l'HDN des anilines en présence de composés de type quinoléine.

CONCLUSION GENERALE.

Les connaissances sur les catalyseurs d'hydrotraitement permettent de bien définir l'architecture de la phase active, les différents modèles étudiés nous permettent de dresser la listes de conclusions suivantes:

- la phase active de base est MoS_2 ou WS_2 . Cette phase est décrite par un ensemble de cristallites de petite dimension (20-40Å) formés d'un empilement de 1 à 2 feuillets de MoS_2 . Le modèle géométrique nous indique que la forme des cristallites est hexagonale, que la taille est fonction de la teneur en molybdène et que les sites actifs sont localisés sur les bords des feuillets.

- la nature des sites actifs pour des catalyseurs non promus est actuellement très débattue: il s'agirait soit d'une paire de sulfures, soit d'une association SH-lacunes, soit d'une association de lacunes.

- grâce aux progrès des différentes techniques spectroscopiques, nous pouvons dire que, pour des catalyseurs promus, le nickel ou le cobalt sont situés sur les bords du feuillet en décoration. La phase "CoMoS" ou "NiMoS" a été mise en évidence. Il semble aussi que les promoteurs changent la nature des sites actifs et non leur nombre.

Les facteurs pouvant modifier la phase active et notamment les effets provoqués par l'addition d'éléments (P, Na, Cs, F) restent largement incompris. Il semble toutefois que leur action s'exerce tant sur le support alumine que sur la phase active.

Si la phase active semble bien décrite que ce soit pour un catalyseur promu ou non, les mécanismes réactionnels qui président aux réactions d'hydrotraitement ne sont que très peu connus sauf pour quelques molécules modèles: thiophène, pyridine, quinoléine,... De même la nature exacte des sites actifs pour chaque réaction d'hydrotraitement n'est

pas encore déterminée avec précision. En effet, les réactions d'hydrodésulfuration, d'hydrodézotation, d'hydrodéoxygénation nécessitent-elles différents types de sites actifs? Les réactions de compétition peuvent s'avérer à cet égard très utiles pour essayer de relier un type de site à un type de réaction. Néanmoins, les résultats obtenus aujourd'hui avec les réactions de compétition ne permettent pas de conclure nettement.

- 1) Schuit C.G.A et Gates B.C., *A.I.Ch.E.J.* **19**, 417 (1973).
- 2) Weisser O. et Landa S., in "*Sulphide Catalysts, Their Properties and Applications*, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- 3) Massoth F.E., *Advances in Catalysis* **21**, 265 (1978).
- 4) Katzer J.R. et Siva Subramanian, *Catal.Rev.Sci.Eng* **20**, 155 (1979).
- 5) Grange P., *Catal.Rev.Sci.Eng* **21**, 135 (1980).
- 6) Hall W.K., *Proceedings of the Climax Fourth International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*, H.F. Bary et P.C.H. Mitchell Eds, Climax Molybdenum Company Ann Arbor, Michigan 1982, p224.
- 7) Massoth F.E. et Muralidhar G., *ibid*, 1982, p343.
- 8) Mitchell P.C.H., *Catalysis*, Kemball C. et Dowden D.A. Eds, *Specialist Periodical Report*, Royal Society of Chemistry, London, **4**, 175 (1981).
- 9) Jacobsen A.C. in "*Surface Properties and Catalysis by non Metals*", J.P. Bonnelle, B. Delmon et E Derouane Eds, Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1983, p305.
- 10) Topsoe H., *ibid* p329.
- 11) Chianelli R.R., *ibid* p361.
- 12) Chianelli R.R., *Catal. Rev.Sci.Eng.* **26**, 361 (1984).
- 13) Topsoe H. et Clausen B.S., *Catal.Rev.Sci.Eng* **26**, 395 (1984).
- 14) Topsoe H., Candia R., Topsoe N.Y. et Clausen B.S., *Bull.Soc.Chim.Belg.* **93**, 783 (1984).
- 15) Kasztelan S., Payen E., Toulhoat H., Grimblot J. et Bonnelle J.P., *Polyhedron* **5**, 157 (1986).
- 16) Delmon B., *J.Chim.Phys.* **83**, 875 (1986).

- 17) Schulz H., Schon M et Rahman N.M. in "*Catalytic Hydrogenation, a Modern Approach*", *Studies in Surface Science and Catalysis*, Cervený Ed, Elsevier, Amsterdam, 27, 204 (1986).
- 18) Zdrzil M., *Catal.Today*, 3, 269 (1988).
- 19) Ho T.C., *Catal.Rev.Sci.Eng.* 30, 117 (1988).
- 20) Delmon B. in "*Catalysts in Petroleum refining*", *Studies in Surface Science and Catalysis*, Trimm D.L., Akashah S., Absi-Halabi M. et Bishara A. Eds, Elsevier, Amsterdam 53(1990).
- 21) Topsoe H., Clausen B.S., Topsoe N.Y. et Zeuthen P. *ibid*, p
- 22) Série d'articles dans Catalysis today, "*Catalytic Hydrotreatment on alumina supported Ni-W Sulphides*", Breysse M., Gachet C. et De Mourgues L. Eds, *Catal.Today* 4 1988 p 1 à 133.
- 23) Kasztelan S., Grimblot J., Bonnelle J.P., Payen E., Toulhoat H., Jacquin Y. *Appl.Catal.* 7, 91 (1983).
- 24) Sarrazin P., Mouchel B., Kasztelan S. *J.Phys.Chem.* 93, 904 (1989).
- 25) Sarrazin P., *Thèse de Doctorat, Université de Lille* (1989).
- 26) Hall W.K., *React.Kinet.Catal.Lett.*, 35, 281 (1987).
- 27) Chau S.S., Wachs I.E., Murrell L.L. et Hall W.K. *J.Phys.Chem.* 88, 5831 (1984).

Stencel J.M., Makowski L.E., Sackens T.A., De Vries J., Thomas R. et Moulijn J.A. *J.Catal.* 20, 304 (1984).
- 28) Payen E., Grimblot J. et Kasztelan S. *J.Phys.Chem.* 91, 6642 (1987).
- 29) Payen E., Kasztelan S., Houssenbay S., Szymanski R. et Grimblot J. *J.Phys.Chem.* 93, 6501 (1989).

- 30) Schrader G.L., Cheng C.P. *J.Catal.* **80**, 369 (1983) et **85**, 488 (1984).
- 31) Arnoldy P., Van den Heijkout J.A.M., De Bok G.D. et Moulijn J.A. *J.Catal.* **92**, 35 (1985).
- 32) Goodenough J.B., *Proceedings of the Climax Fourth International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*, Barry H.F. et Mitchell P.C.H. Eds, Climax Molybdenum Company, Ann Arbor, Michigan p1, 1982.
- 33) Tsiginos G.A., *Aspects of Molybdenum and Related Chemistry, Topics in Current Chemistry*, Springer Verlag Berlin, **76**, 65 (1978).
- 34) Chianelli R.R., Prestridge E.B., Pecoraro T.A. et Deneufville J.P. *Science*, **203**, 1105 (1979).
- 35) Poulet O. *Thèse en préparation, Lille.*
- 36) Hayden T.F. et Dumesic J.A. *J.Catal.* **103**, 366 (1987).
- 37) Kasztelan S., Toulhoat H., Grimblot J. et Bonnelle J.P. *Appl.Catal.* **13**, 127 (1984) et *C.R.Acad.Sci*, **299** II, 289 (1984).
- 38) Bachelier J. *Thèse de Doctorat d'Etat*, 1982 et Bachelier J., Tibliette M., Duchet J.C. et Cornet D., *J.Catal.* **76**, 300 (1982).
- 39) Le Page J.F., Cosyns J., Courty P., Freund E., Franck J.P., Jacquin Y., Juguin B., Marcilly C., Martino G., Miquel J., Montarnel R., Sugier A., Van Landeghem H., *Catalyse de Contact, Ed Technip, Paris*, p447.
- 40) Vissers J.P.R., De Beer V.H.J. et Prins R. *J.Chem.Soc.Faraday Transaction I* **83**, 2145 (1987).
- 41) Garreau F.B., Toulhoat H., Kasztelan S. et Paulus R. *Polyhedron*, **5**, 211 (1986).
- 42) Abart J., Delgado E., Ertl G., Jeriorowski H., Knözinger H., Thiele N., Wang X.Z., et Taglauer E. *Appl.Catal.* **2**, 155 (1982).
- Jeriorowski H., Knözinger H., Taglauer E. et Vogdt C. *J.Catal.* **80**, 286 (1983).

- 43) Kasztelan S., Grimblot J., Bonnelle J.P. *J.Phys.Chem.* 91, 1503 (1987).
- 44) Voorhoeve R.S.H. et Stuijver J.C.M. *J.Catal.* 23, 228 (1971).
- 45) Wise H., *Polyhedron* 5, 145 (1986).
- 46) Ramselaar W.L.T.H., Crajé M.W.J., Gerkema E., De Beer V.H.J., Van der Kraan A.M., *Appl.Catal.* 54, 217 (1989).
- Van der Kraan A.M., Ramselaar W.L.T.M. et De Beer V.H.J. in *Mösebauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Long G.L. et Grandjean F. Eds, Plenum Press, New-York, Vol 3, 1989 p 371.
- 47) Houssenybay S., Kasztelan S., Toulhoat H., Bonnelle J.P. et Grimblot J. *J.Phys.Chem.* 93, 7176 (1989).
- 48) Kasztelan S., Toulhoat H., Grimblot J. et Bonnelle J.P. *Bull.Soc.Chim.Belg* 93, 807 (1984).
- 49) Harris S., *Polyhedron* 5, 151 (1986).
- 50) Alstrup I., Chorkendorf I., Candia R., Clausen B.S. et Topsoe H., *J.Catal* 77, 397 (1982).
- 51) Blanchard L., Grimblot J. et Bonnelle J.P. *J.Catal.* 98, 229 (1986).
- 52) Bachelier J., Duchet J.C. et Cornet D. *Bull.Soc.Chim.Belg.* 90, 1301 (1981).
- 53) Liu Y., Massoth F.E. et Shabtai J. *Bull.Soc.Chim.Belg.* 93, 627 (1984).
- 54) Topsoe N.Y., Topsoe H. *J.Catal.* 84, 386 (1983).
- Candia R., Clausen B., Bartholdy J., Topsoe N.Y., Lengeler B. et Topsoe H. in *"Proceedings of the eighth International Congress on Catalysis" DECHEMA*, 1984, p II 375.
- 55) Okamoto Y., Katoh Y., Mori Y., Imanaka T. et Teranishi S., *J.Catal* 70, 445 (1981).

- 56) Bachelier J., Tilliette M.J., Cornac M., Duchet J.C., Lavalley J.C. et Cornet D. *Bull.Soc.Chim.Belg.* 93, 743 (1984).
- 57) Behal S.K., Chianelli R.R. et Kear B.H. *Materials Lett.* 3, 381 (1985).
Oudar, *Catal.Rev.Sci.Eng* 22, 171 (1980).
Bartolomew Cif.H., Agrawal P.K. et Katzer J.R., *Adv.Catal.* 31, 135 (1982).
- 58) Laine R.M., *Catal.Rev.Sci.Eng* 25, 459 (1983) et *New J.Chem.* 11, 543 (1987).
- 59) Sauer N.N. et Angelici R.J. *Organometallics* 6, 1146 (1987).
Huckett S.C., Sauer N.N. et Angelici R.J. *ibid* 6, 591 (1987).
Huckett S.C. et Angelici R.J. *ibid* 7, 1491 (1988).
Angelici R.J. *Acc.Chem.Research* 21, 387 (1988).
Sauer N.N., Markel E.J., Schrader G.L. et Angelici R.J. *J.Catal.* 117, 295 (1989).
- 60) Joffre J., Lerner D.A. et Geneste P. *Bull.Soc.Chim.Belg* 93, 831 (1984).
Joffre J., Geneste P. et Lerner D.A. *J.Catal.* 97, 543 (1986).
- 61) Zonneville M.C., Hoffmann R. et Harris S. *Surf.Sci* 199, 320 (1988).
- 62) Wanbeke A., Jalowiecki L., Kasztelan S., Grimblot J. et Bonnelle J.P. *J.Catal.* 109, 320 (1988).
- 63) Vrinat H., Lacroix M., Breyse M., Mosoni L. et Roubin M. *Catal.Lett.* 3, 405 (1989).
- 64) Lacroix M., Boutarfa N., Guillard C., Vrinat M. et Breyse M. *J.Catal.* 120, 473 (1989).
Vrinat M., Guillard C., Lacroix M., Breyse M., Kurdi M. et Danot M. *Bull.Soc.Chim.Belg.* 96, 1017 (1987).

- 65) Moyes R.B. in "Hydrogen effects in Catalysis - Fundamentals and Practical Applications" Paal Z. and Menon P.G. Eds, Marcel Dekker Inc, New-York, 1988 p 583.
- 66) Polz J., Zeilinger H., Müller et Knözinger *J.Catal.* 120, 22 (1989).
- 67) Maternova J., *Appl.Catal.*, 6, 61 (1983).
- 68) Stuckly V. et Benarek L., *Appl.Catal.* 35, 35 (1987).
- 69) Jalowiecki L., Aboulaz A., Kasztelan S., Grimblot J., Bonnelle J.P. *J.Catal.*, 120, 108 (1989).
- 70) Jalowiecki L., Grimblot J. et Bonnelle J.P. *J.Catal.* 126, 101 (1990).
- 71) Jalowiecki L., Wrobel G., Daage M. et Bonnelle J.P., *J.Catal.* 107, 375 (1987).
- Béchara R., Wrobel G., Daage M., Bonnelle J.P., *Appl.Catal.*, 16, 15 (1985).
- Hubaut R., Daage M., Bonnelle J.P., *Appl.Catal.* 22, 243 (1986).
- 72) Kasztelan S., Jalowiecki L., Wanbeke A., Grimblot J. et Bonnelle J.P. *Bull.Soc.Chim.Belg.* 96, 1003 (1987).
- 73) Bonnelle J.P., Wanbeke A., Kherbeche A., Hubaut R., Jalowiecki L., Kasztelan S. et Grimblot J. in *Advances in Hydrotreating Catalysts*, Ocelli M.C. et Authory R.G. Eds, Elsevier, Amsterdam, 1989 p 123.
- 74) Kasztelan S., Wanbeke A., Jalowiecki L., Grimblot J. et Bonnelle J.P. *J.Catal.* 124, 12 (1990).
- 75) Okamoto Y., Imanaka T., Teranishi S. *J.Phys.Chem.* 85, 3798 (1981).
- 76) Van der Kraan A.M., Crajé M.W.J., Gerkema E., Ramselaar W.L.T.M., De Beer V.H.J. *Appl.Catal.*, 39, 7 (1988).
- 77) Ces résultats obtenus avec le concours d'un financement CEE-GERTH-PIRSEM seront publiés dans *Catal. Today*.

- 78) Topsoe H., Clausen B.S., *Appl.Catal.*, 25, 273 (1986).
- 79) Gualda G., Toulhoat H., *Revue de l'IFP*, 43, 567 (1988).
- 80) Ramirez M.M. de Agudelo, Morales A. *8th International Congress of Catalysis, West Berlin*, VI, 42 (1984).
- 81) Morales A., Ramirez de Agudelo M.M., Hernandez F. *Appl.Catal.* 41, 261 (1988).
- 82) Gishti K., Iannibello A., Marengo S., Morelli G., Tittarelli P., *Appl.Catal.* 12, 381 (1984).
- 83) Fitz C.W.Jr, Rase H.F., *Ind.Chem.Prod.Res.Dev.* 22, 44 (1983).
- 84) Lopez-Cordero R.L., Esquivel N., Lazaro J., Fierro J.L.G., Lopez Agudo A., *Appl.Catal.* 48, 341 (1989).
- 85) Kemp R.A., Ryan R.C., Smegal J.A., *Proceedings 9th International Congress on Catalysis, Calgary 1988 Vol I* p 128.
- 86) Fierro J.L.G., Lopez Agudo A., Esquivel N., Lopez Cordero R., *Appl.Catal.* 48, 353 (1989)
- 87) Mangnus P.J., Van Veen J.A.R., Eijsbouts S., De Beer V.H.J., Mouljin J.A. *Appl.Catal.* 61, 99 (1990) et Eijsbouts S. *Thesis* (1990).
- 88) Kelly J.F., Ternan M. *J.Chem.Engn*, 57, 726 (1979).
- 89) Ternan M. *Can.J.Chem.Engn.* 61, 133 (1983).
- 90) Dorbon M., Ignatiadis I., Schmitter J.M., Arpino P., Guiochon G., Toulhoat H. et Huc A., *Fuel*, 63, 566 (1984).
- 91) Nicholson D.E., *Anal.Chem.* 34, 371 (1962).
- 92) Ratnasamy P. et Fripiat J.J., *Trans.Faraday Soc.* 66, 2897 (1970).

- 93) Mitchell P.C.H., *The Chemistry of some hydrodesulphurisation Catalysts containing Molybdenum*. Climax Mo company Report, 1967.
- 94) Robert J.T., Friend C.M., *Surf.Sci.* 186, 201 (1987).
- 95) Delmon B. et Dallons J.L. *Bull.Soc.Chim.Belg.* 97, 473 (1988).
- 96) Vrinat M., "Surface Properties and Catalysis by Non-Metals, J.P. Bonnelle et al, Eds, D. Reidel Publishing Company, 1983 p 392.
- 97) Mc Ilvried H.G., *Ind.Chem.Proc.Des.Dev.*, 10, 125 (1971).
- 98) Kherbeche A., *Thèse de 3^{eme} cycle*, Lille 1990.
- 99) Malakani K., Magnoux P., Perot G., *Appl.Catal.* 30, 371 (1987).
- 100) Katzer J., Sivasubramanian R., *Catalysis Reviews*, 20 II, 155 (1979).
- 101) Nelson N., Levy R.B., *J.Catal.* 58, 48 (1975).
- 102) Cochetto J.F., Satterfield C.N., *Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev.* 20 49 (1981).
- 103) Olalde A., Perot G., *Appl.Catal.* 13, 373 (1985).
- 104) Gioa F., *I.E.C.Proc.Des.Dev.* 27, 918 (1986).
- 105) Moreau C., Durand R., Zmimita N., Geneste P. *J.Catal.* 112, 411 (1988).
- 106) Massoth F.E., *8th International Congress on catalysis West-Berlin*, Vol II, 670 (1984).
- 107) Massoth F.E., Micukievitz, *J.Catal.* 101, 505 (1986).
- 108) Perot P., Brunet S., Canaff C., Toulhoat H., *Bull.Soc.Chim.Belg.* Vol 96 N°11-12 (1987).

**TECHNIQUES
EXPERIMENTALES.**

A. PREPARATION DES PRECURSEURS OXYDES.

I PROCEDURE DE PREPARATION.

Il existe de nombreuses procédures de préparation possibles pour les précurseurs oxydes. Seule la procédure de préparation de type industriel partant du support préformé (extrudés) sera décrite, car tous les catalyseurs utilisés au cours de ce travail de recherche ont été fabriqués selon cette méthode.

Plusieurs étapes élémentaires (imprégnation, maturation, séchage, calcination) constituent cette procédure dont l'agencement est présenté figure 1:

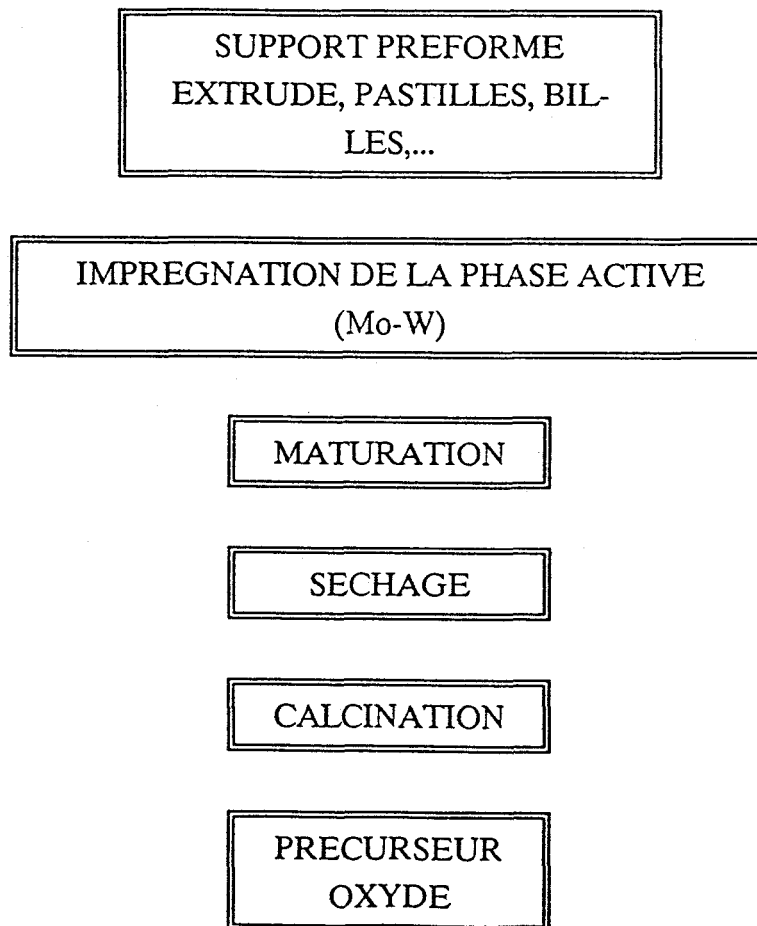


Fig 1: Schéma de fabrication classique d'un catalyseur d'hydrotraitement.

L'imprégnation est l'opération qui consiste à mouiller un solide par la solution contenant l'élément à déposer. On distingue deux types d'imprégnation: l'imprégnation à sec et l'imprégnation avec excès. L'imprégnation à sec (I.A.S.) est la technique que nous avons utilisée, elle consiste à mouiller le support par un volume de solution égal au volume

poreux de celui-ci. La solution contient le sel de l'élément catalytique à une concentration telle que le volume considéré contienne la quantité d'élément que l'on désire déposer sur le support. L'imprégnation à sec se fait dans un bol tournant incliné, contenant le support sur lequel on verse doucement la quantité de solution requise. Cette méthode permet une évacuation satisfaisante de la chaleur du mouillage.

La maturation a pour but de permettre la pénétration de la solution dans tout le support poreux et de laisser se fixer à la surface des cristallites du support les espèces en solution. Elle consiste à laisser le "catalyseur mouillé" reposer dans un dessiccateur pendant 4 heures.

Le séchage qui se fait à l'étuve à 110°C, pendant une nuit, a pour but d'évacuer le solvant tandis que la calcination sert à décomposer le sel afin d'obtenir l'oxyde supporté. Le sel choisi doit être suffisamment soluble dans l'eau et se décomposer en oxyde (ou métal) et en produits gazeux pouvant être éliminés au cours de l'opération unitaire de calcination. Les nitrates, les oxalates et les sels d'ammonium sont les plus souvent choisis. Les calcinations classiques qui se font sous balayage d'air comprimé utilisent les conditions suivantes:

- montée en température (température ambiante-350°C en environ 2 heures)
- calcination intermédiaire (350-500°C, 2 heures)
- calcination finale (500°C, 4 heures)

La température et la durée de calcination ainsi que le gaz ambiant sont les principaux paramètres de cette étape.

II LES DIFFERENTS CATALYSEURS.

Tous les catalyseurs étudiés dans ce travail sont uniquement à base de molybdène. Trois types d'ajouts ont été utilisées: un halogène le fluor, le phosphore et deux alcalins (sodium, césium). Les imprégnations ont été faites de façon successive pour le fluor et les alcalins (première séquence d'imprégnation: molybdène, deuxième séquence: l'ajout); il faut aussi noter qu'après l'imprégnation du molybdène et avant l'imprégnation à sec de la solution d'alcalins ou de fluor, une phase de séchage et de calcination a été menée. Pour les catalyseurs molybdène-phosphore, l'imprégnation est faite de façon simultanée (solution mixte $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}/\text{H}_3\text{PO}_4$). Le tableau 1 récapitule les différentes séries préparées:

| SERIES DE CATALYSEURS | teneur de Mo (% en poids de MoO ₃) | Atomes de Mo par nm ² | teneur d'ajout imprégné % en poids | Atomes d'ajout par nm ² |
|-----------------------|--|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Mo | 14 | 2,31 | | |
| MoP simultanée | 14 | 2,31 | 2,8 | 2,18 |
| MoNa successive | 14 | 2,31 | 1 | 1,03 |
| | | | 2,5 | 2,6 |
| | | | 5 | 5,2 |
| | | | 10 | 10,4 |
| MoCs successive | 14 | 2,31 | 0,2 | 0,036 |
| | | | 1 | 0,18 |
| | | | 2,5 | 0,5 |
| | | | 5 | 1 |
| MoF successive | 14 | 2,31 | 2 | 2,5 |

| SERIES DE SUPPORTS | teneur d'ajout imprégné en poids | Atomes d'ajout par nm ² |
|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| P/Al ₂ O ₃ | 2,8 | 2,18 |
| Na/Al ₂ O ₃ | 1 | 1,03 |
| F/Al ₂ O ₃ | 2 | 2,5 |

Tableau 1: Catalyseurs et supports modifiés fabriqués par imprégnation à sec.

Tous les échantillons ainsi fabriqués ont fait l'objet d'une analyse en fluorescence X et en microsonde électronique pour connaître la quantité exacte de sels effectivement

imprégnés et les profils de répartition des différentes espèces dans les grains. Une répartition homogène dans les pores de l'alumine a été constatée pour chaque catalyseur synthétisé.

Les différents réactifs utilisés au cours de cette synthèse sont:

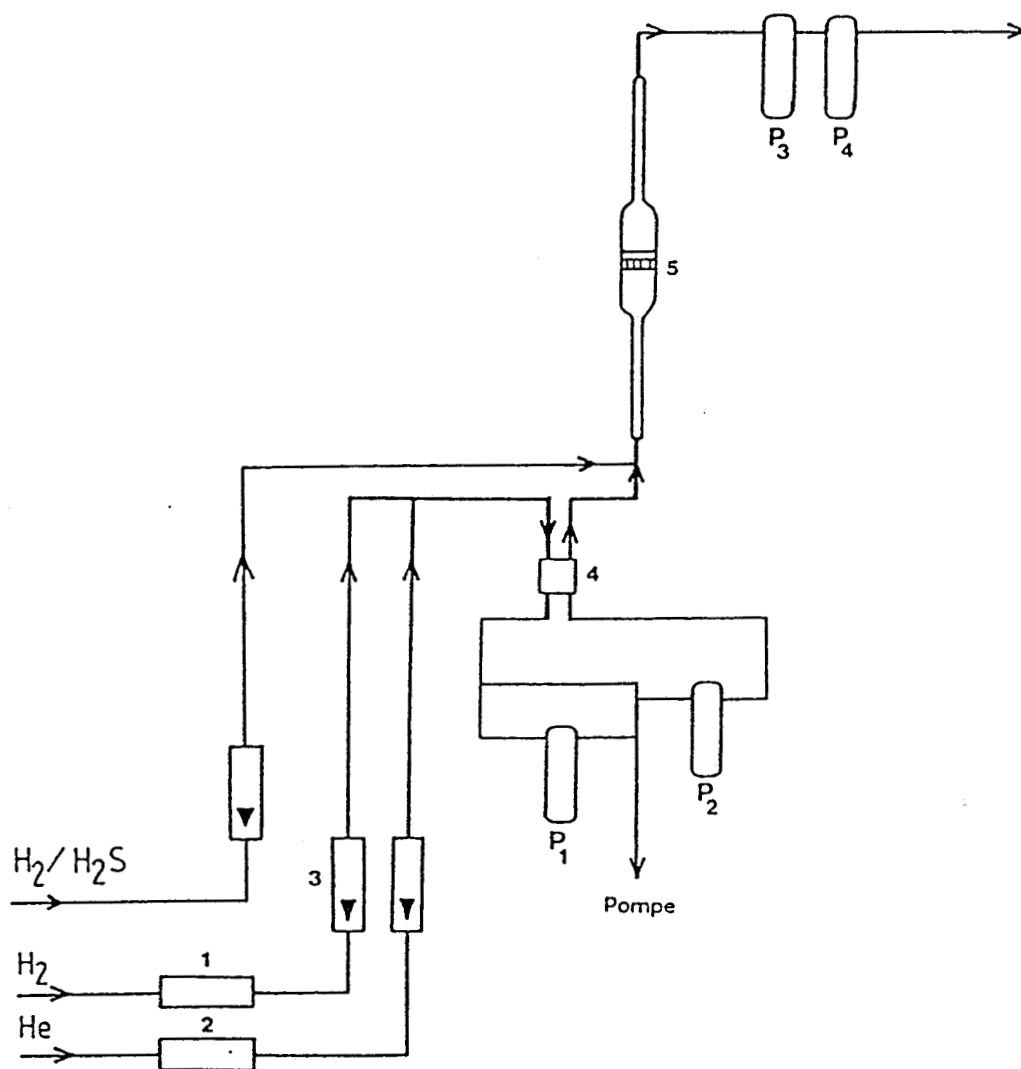
- l'heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ MERCK.
- l'acide orthophosphorique (H_3PO_4 85%; densité 1,70; pureté 99% PROLABO).
- le nitrate de sodium FLUKA 99,95% de pureté.
- le nitrate de césium FLUKA 99% de pureté.
- l'acide fluorhydrique MERCK.

Le support a les propriétés suivantes: Alumine γ_c RHONE POULENC de grande pureté (aire spécifique $252 \text{ m}^2/\text{g}$, volume poreux total $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$)

B. TESTS CATALYTIQUES A PRESSION ATMOSPHERIQUE.

I HYDROGENATION DES DIENES.

Les réactions d'hydrogénation de diènes sont effectuées à basse température (50°C à 100°C) et à pression atmosphérique dans un système utilisant un microréacteur à flux continu (figure 2).



- 1 platine sur alumine
- 2 four à cuivre
- 3 rotamètres
- 4 catharomètre
- 5 microréacteur

Fig 2: Test d'hydrogénation des diènes: schéma de principe.

Le support théorique sur lequel s'appuie nos expériences est basé sur le modèle géométrique développé dans la partie Bibliographie Générale (paragraphe II-1-4) et la génération contrôlée de lacunes anioniques par un traitement sous hydrogène à différentes

températures (présenté paragraphe II-3-3 du chapitre de Bibliographie Générale). La technique expérimentale consiste à faire réagir des molécules sondes (isoprène, transpenta-1,3-diène; cispenta-1,3-diène; cyclohexa-1,3-diène; penta-1,4-diène) sur un catalyseur d'hydrotraitement ayant été sulfuré puis traité sous hydrogène et à étudier l'activité d'hydrogénation en fonction de la température de traitement sous H₂ pour chacune de ces molécules sondes. Les stoechiométries S/Mo de ce catalyseur sont donc connues pour chaque température de traitement.

I-1. Montage expérimental.

I-1-1. Système de purification.

Les gaz utilisés sont purifiés de toute trace d'oxygène. Du platine déposé sur Al₂O₃ est utilisé pour purifier l'hydrogène qui est ensuite desséché sur un piège à carboglace composé d'un mélange carboglace-acétone à -80°C.

I-1-2. Microréacteur en quartz.

Il contient les grains de catalyseurs, non tassés, au-dessus d'un verre fritté. La masse de solide utilisée varie suivant les catalyseurs de 50 à 100 mg.

I-1-3. Injection des produits.

Le piège à injection d'hydrocarbure (P₁), constitué d'un tube en U, peut être isolé par un jeu de vannes sans rupture du flux gazeux dans le reste du circuit. La pompe à vide permet d'y faire le vide et d'éliminer ainsi toute trace d'air emprisonné en même temps que l'hydrocarbure. Le piège est plongé dans un bain d'azote liquide pour y maintenir l'hydrocarbure puis ce bain est remplacé par un bain d'eau à température ambiante au moment de l'injection, après que le flux gazeux soit rétabli dans cette partie de circuit.

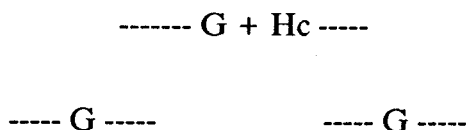
La pression partielle de l'hydrocarbure dans le réacteur est imposée par un bain contenant un mélange réfrigérant (alcool-azote liquide) que le circuit réactionnel traverse. Il s'agit d'une distillation à basse température (P₂). Pour obtenir une pression d'hydrocarbure de 20 torrs dans le réacteur, la température du mélange réfrigérant est de -45°C pour l'isoprène et de -41°C pour le transpenta-1,3-diène.

I-1-4. Détection.

Un catharomètre détecte la variation de concentration au passage de l'hydrocarbure

par variation de conductivité thermique.

Cette variation conduit à l'obtention au niveau de l'enregistreur d'un palier :



La hauteur du palier est proportionnelle à la concentration, donc à la pression d'hydrocarbure. La surface est proportionnelle à la quantité d'hydrocarbure et la longueur inversement proportionnelle au débit de gaz vecteur.

Ce palier permet, non seulement le contrôle et la correction de la pression d'hydrocarbure, mais aussi la récupération correcte des produits.

I-1-5. Récupération des réactifs.

Les produits formés au cours de la réaction catalytique sont récupérés:

- soit à l'aide d'une seringue à gaz, ceci en vue d'une analyse chromatographique
- soit par un système de pièges refroidis à l'azote liquide (P₃, P₄) ; dans ce cas, la quantité de produits peut être plus importante et permet une analyse par spectrométrie de masse.

I-2. Analyse des produits.

I-2-1. Chromatographie en phase gaz.

La chromatographie en phase gaz permet une analyse qualitative et quantitative des produits de réactions catalytiques prélevés à l'aide d'une seringue à gaz sur le montage test.

La colonne utilisée est une plot alumine capillaire de 50 m (avec ϕ l'épaisseur d'alumine égale à 0,32 μ) maintenue à 125°C. Les températures d'injection et de détection sont respectivement de 100°C et 160°C. La détection est l'ionisation de flamme (FID). Le gaz vecteur utilisé est l'azote U.

I-2-2. Conversion.

La conversion d'une espèce i est déterminée par le dépouillement des chromatogrammes. Sachant que la surface d'un pic (S), représentatif d'une espèce i, est propor-

tionnelle à sa concentration massique, la conversion en i est :

$$\alpha_i = \frac{S_i}{\sum_i S_i}$$

i représentant les espèces en présence (réactifs et produits)

Il faut noter ici que tous les produits d'hydrogénation obtenus ont le même coefficient de réponse pour la chromatographie, de plus tous les produits d'hydrogénation obtenus possèdent le même nombre de carbone donc les concentrations massiques et les concentrations volumiques seront équivalentes.

le taux d'hydrogénation est:

$$\tau_H = \frac{\sum_j S_j}{\sum_i S_i}$$

j représentant les produits hydrogénés.

De même, on définit τ_I le pourcentage de produits d'isomérisation trans \rightarrow cis obtenu:

$$\tau_I = \frac{\sum_k S_k}{\sum_i S_i}$$

k représentant les produits isomérisés.

I-2-3. Activité.

L'activité du catalyseur, définie comme le nombre de molécules d'hydrogène fixées par unité de temps ramené à la masse de catalyseur, est présentée sous la forme :

$$a = v/m$$

où v est la vitesse de réaction d'hydrogénation pour l'activité d'hydrogénation ou la vitesse de réaction d'isomérisation pour l'activité d'isomérisation et m la masse de catalyseur

$$V_H = \frac{\tau_H d_{H_2}}{P_{H_2}} P_{HC} \cdot \frac{1}{V_M}$$

d_{H_2} = débit d'hydrogène

P_{H_2} = pression d'hydrogène = 1 atm

P_{HC} = pression d'hydrocarbure

V_M = volume molaire à pression atmosphérique et température ambiante

I-2-4. Produits utilisés.

- les hydrocarbures utilisés : isoprène (2-méthylbuta-1,3-diène), cispenta-1,3-diène; transpenta-1,3-diène; 2-méthylbut-1-ène; cyclohexa-1,3-diène; penta-1,4-diène sont des produits Fluka dont la pureté est supérieure à 99%.

- le gaz hydrogène est d'une pureté supérieure à 99,95%. Le mélange sulfurant H_2/H_2S est de composition 90%-10% en volume. Tous ces gaz sont fournis par l'Air Liquide.

I-3. Protocole Expérimental.

I-3-1. Prétraitement.

Une masse de solide comprise entre 50 et 100 mg est introduite dans le réacteur. Afin d'obtenir une phase sulfure bien définie de type MoS_2 , le catalyseur est traité pendant 4 heures à $350^\circ C$ sous un mélange H_2-H_2S (90%-10% en volume). Le débit du mélange sulfurant est d'environ 10 l.h^{-1} . A l'issue de la sulfuration, le catalyseur peut alors être traité (réduction) sous hydrogène purifié (3 l.h^{-1}) pendant 16 heures à température choisie, on enlève ainsi un nombre plus ou moins grand de soufres du pavé de MoS_2 . Les études sont toujours faites en partant de la température de réduction la plus basse ($200^\circ C$) puis en augmentant progressivement jusqu'à $800^\circ C$ (voir partie bibliographique paragraphes II-1-4, II-3-3).

I-3-2. Test catalytique.

La réaction catalytique est effectuée sous flux d'hydrogène dans les conditions suivantes:

.pression : 1 atm.

. $dH_2 = 3,4 \text{ l.h}^{-1}$

.température de réaction: $50^\circ C$ pour les molécules sondes isoprène, transpenta-1,3-diène; cispenta-1,3-diène et pour tous les catalyseurs étudiés. La température de réaction passe à $80^\circ C$ pour le cyclohexa-1,3-diène et le penta-1,4-diène et à $150^\circ C$ pour la réaction d'hydrogénation de la monooléfine 2-méthylbut-2-ène.

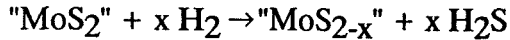
.pression d'hydrocarbure: 20 torrs

II DOSAGE DU SOUFRE.

II-1. Protocole expérimental.

L'évolution de la teneur en soufre d'un échantillon soumis à un traitement réducteur à différentes températures est déterminée en dosant la quantité d'H₂S désorbée.

La réaction est la suivante :



La quantité d'H₂S est dosée par iodométrie.

Le solide (5g) est tout d'abord sulfuré sous flux d'H₂/H₂S (10%) dans les conditions suivantes :

. débit : 10 l.h⁻¹

. montée en température : 720°C. h⁻¹

. palier de 4 heures à 350°C pour les catalyseurs supportés.

La redescente en température jusqu'à la température ambiante s'effectue sous le même flux H₂/H₂S.

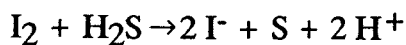
Le circuit est ensuite purgé sous hydrogène purifié pendant 16 heures afin d'éliminer toute trace de soufre excédentaire susceptible de perturber le dosage.

Deux vases de Duran en série sont placés en sortie de réacteur. Ils contiennent 150 cm³ d'une solution titrée d'iode (0,050 N).

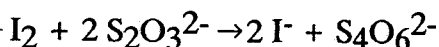
Après réduction de 12 heures à la température T₁ choisie, les solutions d'iode sont dosées par le thiosulfate. Les pièges sont remplacés et on effectue une réduction à température supérieure.

II-2. Dosage du soufre dégagé.

Le principe repose sur la fixation de H₂S dégagé par une solution d'iode suivant la réaction :



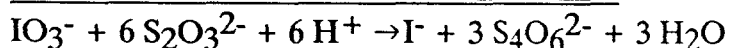
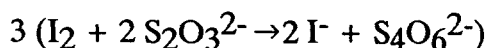
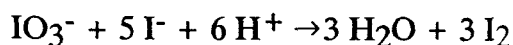
L'iode excédentaire est titré en retour par une solution de thiosulfate



L'amidon en solution est utilisé comme indicateur de fin de réaction. La limite de détection est de l'ordre de 5.10⁻⁵ mol.l⁻¹.

Le titre exact de la solution de thiosulfate est obtenu par dosage en utilisant l'iodate

de potassium comme étalon primaire. La réaction de dosage est la suivante :



Pour une température de réduction sous hydrogène donnée, le nombre de moles d'H₂S dégagées est obtenu par la relation :

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = 0,5 \times 150 / 1000 \times (N_1 + N_2)$$

où N est la variation de la normalité de la solution d'iode, relative aux pièges (1) et (2).

La faible quantité d'H₂S retenue dans le second piège (0 à 0,5%) prouve que la fixation d'H₂S est pratiquement totale dans le premier.

Le solide est pesé après réduction afin de ramener la quantité de soufre dégagé au gramme de solide.

La stoechiométrie S/Mo du solide aux différentes températures de traitement est obtenue par comparaison aux valeurs de référence obtenues par absorption atomique ou par fluorescence X.

C. TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR LES TESTS SOUS PRESSION.

La réaction d'hydrogénation du toluène et la réaction d'hydrodésazotation de la pyridine sont des réactions difficiles à réaliser eu égard à l'énergie importante des liaisons à rompre: par exemple, pour la réaction d'hydrodésazotation, l'énergie de la liaison Csp³-N est de 73 Kcal, celle de la liaison Csp²-N s'élève à 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 Csp² en Csp³). L'hydrogénation du toluène nécessite, elle aussi, la perte d'aromaticité du cycle pour pouvoir se dérouler (énergie de liaison requise de l'ordre de 200 Kcal).

Pour ces raisons, la réaction d'HDN et celle d'hydrogénation du toluène exigent des conditions opératoires sévères, haute température et moyenne pression.

Il est à noter que l'équilibre thermodynamique pyridine \rightarrow pipéridine nous impose de choisir pression et température de manière judicieuse (voir Partie Bibliographie Générale IV figure 28).

Nous avons donc été amenés à utiliser 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 bâti et ses particularités, puis dans un second temps, les réactifs et les conditions opératoires utilisés.

I MONTAGE SOUS PRESSION.

Le bâti de tests comprend trois parties distinctes (Figure 3):

i) le système d'introduction des réactifs.



Fig 3: Montage sous pression.

ii) une partie centrale (système réactionnel), comprenant le réacteur, la régulation et l'ensemble des systèmes de sécurité.

iii) le système d'analyse.

I-1. Le système d'introduction des gaz.

I-1-1. Les circuits des gaz.

***Circuit d'hydrogène.**

L'hydrogène de qualité U ($O_2 < 5\text{ppm}$, $H_2O < 5\text{ppm}$) 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 (Φ des pores = $7\ \mu$) protège le montage, des petites particules solides; un débitmètre massique BROOKS 5780, situé en aval, 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 d'excès de température.

I-1-2. Circuit des liquides - pompe H.P.L.C.

Lorsque l'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°C) est P fois plus faible qu'à pression atmosphérique.

Les volumes de montage en aval de l'introduction des réactifs doivent 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 H.P.L.C. (GILSON 302 à débit constant), pour introduire le mélange réactionnel (réactifs et solvant inerte) (1).

L'utilisation de la tête faible débit, 5SC ($0,5\ \mu\text{l}/\text{mn}$ - $5\ \text{ml}/\text{mn}$) 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 humidifiés par le liquide. Un manomètre (2) permet d'ailleurs 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-2-1. 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, par 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-2-2. Le 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 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, il piège les produits condensables. Après chaque manipulation, le condensateur est purgé.

I-2-3. Régulation de pression et de 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 de 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, 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; ils agissent également sur l'électrovanne de sécurité qui ferme le circuit gaz (hydrogène) et ouvrent 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.

I-3. Le système d'analyse.

I-3-1. Chromatographie en phase gaz.

L'analyse du mélange réactionnel est réalisée en ligne sur une fraction du flux total, prélevée 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/mn sont envoyés dans le chromatographe, INTERSMAT 131 (15), équipé d'une colonne en pyrex de 3m de longueur, rempli de 10% carbowax 20 M sur Chromosorb WAV 80/100 et 5% de 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. Pour l'hydrogénation du toluène, une colonne SE 30 sur Chromosorb WAV est utilisée.

analyse des gaz après détente

A la sortie du bâti, 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-3-2. Principe d'analyse des produits.

Un intégrateur DELSI ICR 1B (16) complète l'équipement d'analyse chromatographique. Dans le tableau 2, sont résumés les temps de rétention et les coefficients de réponse des produits de réaction relatifs à la pyridine et à ses produits d'hydrogénation.

Tableau 2:

| 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 |

II PROTOCOLE EXPERIMENTAL.

II-1. Activation des catalyseurs.

II-1-1. 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 H_2 - H_2S 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 de $2/3$ de n-heptane.

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

$$P_{\text{H}_2\text{S}} = 2 \cdot V_s \cdot (\% \text{DMDS}) \times \frac{\rho_s}{M_s} \times \frac{P_t}{F_t}$$

$$P_{\text{H}_2\text{S}} = 2 \cdot V_s \cdot (\% \text{DMDS}) \times \frac{\rho_s}{M_s} \times \frac{P_{\text{H}_2}}{F_{\text{H}_2}}$$

avec:

$P_{\text{H}_2\text{S}}$ = pression partielle d' H_2S en torrs.

V_s = débit total en $\mu\text{l}/\text{mn}$, de la charge sulfurante (DMDS, n-heptane).

$\% \text{DMDS}$ = proportion de DMDS dans la charge (volume liquide).

ρ_s = masse volumique du DMDS = $1,0625 \text{ g}/\text{cm}^3$.

M_s = masse molaire du DMDS = $96,6 \text{ g}$.

P_t = pression totale = $P_{\text{H}_2} + P_{\text{réactifs}}$ (exprimée en torrs).

F_t = débit molaire total = débit molaire d'hydrogène.

A pression atmosphérique, pour un débit d'hydrogène réglé à $100 \text{ cm}^3/\text{mn}$, et un débit de $64 \mu\text{l}/\text{mn}$ de la charge sulfurante liquide injectée dans le réacteur par la pompe HPLC, la pression partielle en H_2S est donc:

$$P_{\text{H}_2\text{S}} = 2 \times 64 \cdot 10^{-3} \times 33 \cdot 10^{-2} \times \frac{1,0625 \times 760}{100 \times 96,6} \times 22400$$

$$P_{\text{H}_2\text{S}} = 80 \text{ torrs}$$

soit un rapport $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2} = 0,1$. Le taux d' H_2S est voisin de 10%.

La procédure utilisée pour sulfurer est la suivante: la température du réacteur est élevée à 150°C sous atmosphère d'hydrogène à pression atmosphérique (débit d'hydrogène = $100 \text{ cm}^3/\text{mn}$). Lorsque cette température est atteinte, on envoie la charge sulfurante (débit = $64 \mu\text{l}/\text{mn}$); quand le mélange arrive au niveau du lit catalytique, on élève la température jusqu'à 350°C à raison de $720^\circ\text{C}/\text{h}$, puis on laisse le catalyseur sous débit de mélange sulfurant pendant 4 heures.

Le traitement sous hydrogène, permettant d'enlever certains atomes de soufre du catalyseur, se fait à pression atmosphérique avec un débit d'hydrogène de $100 \text{ cm}^3/\text{mn}$. La gamme de température utilisée est comprise entre 300 et 500°C , la montée en température est de $720^\circ\text{C}/\text{h}$, jusqu'à la température de réduction désirée, le catalyseur est alors laissé sous flux d'hydrogène pendant douze heures.

La réaction d'HDN de la pyridine a été étudiée à 300°C et sous une pression de 33 bars; la réaction d'hydrogénation du toluène l'a été à 350°C et sous une pression de 60 bars. Les phénomènes de transferts de matière (diffusion extra ou intragranulaire) n'ont pas spécialement été étudiés, mais ont été limités par l'emploi de grains de catalyseurs très petits ($\Phi < 0,1 \text{ mm}$).

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% sont fournis par l'Air Liquide.

I-2-1. Pression partielle.

Les calculs présentés ici et dans la suite le sont pour la pyridine; ils peuvent naturellement, s'étendre au cas du toluène.

La pression partielle de la pyridine est calculée comme suit:

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

avec:

| | |
|-------------|---|
| P_{py} | = pression partielle de la pyridine (torrs) |
| V_l | = débit total de la charge (pyridine + solvant) |
| $\%Py$ | = proportion de la pyridine (volume liquide) |
| ρ_{py} | = masse volumique de la pyridine = 0,98 g/cm ³ |
| M_{py} | = masse molaire de la pyridine = 79 g |
| P_{H_2} | = pression totale |
| F_{H_2} | = débit molaire total |

Sous une pression de 33 bars, pour un débit d'hydrogène réglé à 100 cm³/mn et un débit de la charge (pyridine + solvant) de 34 µl/mn, injecté dans le réacteur par la pompe HPLC, la pression partielle de la pyridine est de 240 torrs.

II-2-2. Temps de contact et V.V.H.

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

$$t = \frac{m}{F_l} = m \times \frac{P_t}{P_N} \times \frac{1}{F_{H_2}}$$

avec:

| | |
|-------|---|
| t | = temps de contact en h.g.mol ⁻¹ . |
| m | = masse de catalyseur en grammes. |
| P_T | = pression totale en torrs. |

P_N = pression partielle de la pyridine (réactif) en torrs.

F_{H_2} = débit molaire d'hydrogène.

F_l = débit de la charge (pyridine + solvant).

Sous pression de 33 bars, pour un débit d'hydrogène réglé à 100 cm³/mn, un débit de 34 µl/mn du réactif, et une masse du catalyseur de 200mg, le temps de contact est de 80 h.g.mol⁻¹.

Le V.V.H. est le volume liquide du réactif par heure rapporté au volume du catalyseur, avec F_N le débit molaire du réactif, le V.V.H. 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:

$$\log_{10} K_p = \log_{10} \frac{P_{\text{pipé}}}{P_{\text{py}} \cdot P_{H_2}^3}$$

Il apparait sur les courbes présentées dans la partie de Bibliographie Générale (figure 28) que pour des températures de réduction de l'ordre de 300°C, température nécessaire pour réaliser la rupture de la liaison Csp³-N sur des catalyseurs sulfurés, 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 est exprimée en mole.g⁻¹.s⁻¹ s'écrit selon la formule:

$$A_s = \frac{\tau(\%) \cdot \rho_{re} \cdot O_{hc} \cdot \%re}{m_{cata} \cdot M \cdot 60}$$

avec:

| | |
|-------------|---|
| τ | = taux de transformation global. |
| ρ_{re} | = masse volumique du réactif. |
| O_{hc} | = débit de la charge en $\mu\text{l}/\text{mn}$. |
| $\%_{cre}$ | = 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 comme produit de réaction sur le taux de transformation global:

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

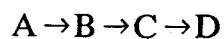
La sélectivité en hydrogénolyse est le rapport n-pentane comme produit de réaction sur le taux de transformation global (T.T.G.):

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

II-5 Protocole expérimental.

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

En fonction de la réaction considérée, soit une solution contenant 10% de pyridine et 90% de n-heptane, soit une solution contenant 30% de toluène et 70% de n-heptane est introduite 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:



A: mise en place du catalyseur.

B: sulfuration.

C: prétraitement sous hydrogène.

D: réaction à un temps de contact donné.

D. TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES.

I XPS

La spectroscopie de photoélectrons X a été utilisée avec plusieurs intentions: vérifier d'une part l'état de sulfuration des solides et voir si il était affecté par la présence de l'ajout, préciser d'autre part les interactions possibles entre l'ajout considéré et soit le support, soit éventuellement la phase active MoS₂ (modification électronique du molybdène).

Les différents échantillons étudiés par spectroscopie de photoélectrons X l'ont été le plus souvent sous forme sulfurée. Chaque échantillon a donc subi un traitement de sulfuration-réduction classique dans un réacteur en quartz (4 heures à 350°C sous un flux H₂-H₂S 90-10 voir protocole expérimental chapitre B.I-3 intitulé prétraitement -deuxième partie-). Après traitement, le réacteur est isolé soigneusement puis transféré sous boîte à gants, reliée directement au spectromètre XPS. Cette boîte est purgée à plusieurs reprises et enfin remplie avec un gaz inerte, l'azote: le catalyseur protégé maintenant de toute trace d'oxygène peut être chargé dans le spectromètre.

Le spectromètre XPS (AES ES 200 B) est décrit dans les annexes I. Les énergies de liaison sont calculées en prenant comme référence l'aluminium Al 2p à 74,8 eV. Les études XPS ont été menées au Laboratoire de Catalyse Hétérogène de Lille.

II MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.

II-1. Microscopie à transmission (TEM).

La microscopie électronique à transmission (TEM) (appareillage JEOL 120FX 100 KV) a été utilisée pour étudier les éventuelles modifications morphologiques induites par la présence des différents ajouts. Les solides étudiés ont été préalablement sulfurés dans

les conditions décrites précédemment et en prenant soin pour chaque échantillon d'éviter tout contact avec l'oxygène de l'air (voir protocole expérimental chapitre I-3 deuxième partie); au niveau du microscope électronique, les échantillons sont mis en solution dans du n-heptane (le n-heptane se vaporise ensuite dans la première chambre sous vide du microscope) et pulvérisés sur une grille métallique recouverte d'un film de carbone. Avec un agrandissement à 330000, les clichés obtenus sont suffisamment contrastés pour distinguer sans ambiguïté les feuillettes de la structure lamellaire du sulfure de molybdène. Une étude statistique concernant, d'une part, la taille moyenne des feuillettes (L), d'autre part, l'empilement moyen des cristallites (N) est possible.

Afin de contrôler la validité de l'échantillonnage des clichés et la fiabilité des informations obtenues, diverses précautions ont été prises:

- notre étude statistique a été réalisée sur 600 à 800 feuillettes par catalyseur.
- l'étude des paramètres N et L a été effectuée cliché par cliché: il est alors possible de vérifier que les courbes de distribution sont voisines d'un cliché à l'autre.
- deux comptages ont été entrepris sur certains échantillons pour tester la fiabilité des mesures: aucune anomalie n'a été décelée.

II-2. Microdiffraction X.

L'analyse de microdiffraction électronique associée aux examens morphologiques permet de déterminer la nature chimique des grains visualisés sur les clichés de microscopie électronique (TEM). Cette technique a été mise en oeuvre pour mettre en évidence des particules de sulfures de sodium ou de sulfure de césium dont nous soupçonnons la présence. L'appareillage est le même que précédemment décrit, à savoir, un spectromètre JEOL 120FX 100 KV.

Toutes les études par microscopie électronique (TEM et HREM) ont été réalisées au service d'analyse de l'Institut Français du Pétrole.

III ANALYSE ELEMENTAIRE.

Les analyses élémentaires ont été effectuées, d'une part, sur le précurseur oxyde pour connaître les teneurs exactes des différents éléments dans le catalyseur :Al, Mo, P, Na,... imprégnés et pour confirmer leur bonne adéquation aux valeurs théoriques voulues, d'autre part, sur les espèces sulfurées pour connaître et surtout pour voir évoluer les rapports stoechiométriques S/Mo en fonction du traitement réducteur que nous avons fait subir à chaque échantillon.

Les échantillons sulfurés, protégés sous tube scellé de toute trace d'oxygène, sont analysés par le service d'analyse de l'Institut Français du Pétrole.

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

La quantité restante d'échantillon, est alors réservée à l'analyse C, H, N.

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

Pour le soufre, les 50 mg sont introduits dans un four à résistance fournissant une température supérieure à 1400°C. Le soufre se transforme quelle que soit sa forme d'origine en SO₂, qui peut être ainsi détecté de façon spécifique par un analyseur IR.

IV MICROSONDE DE CASTAING.

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

Cette étude a permis d'évaluer la distribution de chaque élément (Mo, Al, P...) à l'intérieur des grains de catalyseurs; elle s'est effectuée à l'Institut Français du Pétrole sur CAMEBAX (CAMECA).

LES ALCALINS.

A. INTRODUCTION.

Certains éléments ont été rajoutés dans les formulations des catalyseurs d'hydrotraitement classiques pour modifier les propriétés et les performances de ceux-ci notamment vis à vis des distributions de produits obtenus. Les alcalins font partis des éléments étudiés; ils ont la réputation d'être des poisons lorsqu'ils entrent dans la composition des catalyseurs d'hydrotraitement (1, 2, 3, 4). Muralidhar et coll (1) montrent que l'activité en HDS du thiophène est diminuée lorsque Na ou K sont ajoutés. Cette désactivation est plus ou moins sensible en fonction de la concentration du cation dans la solution à imprégner. Ainsi, lorsque le taux d'imprégnation en sodium est égal à 0,5% poids, l'activité est assez peu diminuée, lorsque ce taux passe à 5%, la réaction d'HDS ne se fait plus.

La figure 1 ci-après, montre que le phénomène "d'empoisonnement" peut être étendu à toutes les réactions d'hydrotraitement: HDS, HDO, HDN. Seul le cas du lithium peut paraître différent des autres éléments, mais son atypisme peut largement s'expliquer par sa petite taille (2). En effet, des trois ions alcalins considérés (Li, Na, K), seul le lithium est capable d'entrer dans le réseau spinelle de l'alumine, alors que les ions sodium et potassium, qui sont trop gros pour y pénétrer, ne peuvent se placer qu'en surface. L'étendue des interactions support-alcalin est différente dans le cas du lithium.

La méthode de préparation semble aussi très importante. Ainsi lorsque l'addition de sodium suit celle de la phase active et du promoteur (Mo et Ni(Co)), la désactivation est moins prononcée que lorsque le sodium est imprégné en premier sur le support alumine (1).

Le but de notre travail est de mieux comprendre le rôle des ajouts sur les propriétés de la phase active, tant au niveau de sa morphologie qu'au niveau de son activité. Le plan que nous suivons sera employé ensuite pour les trois familles d'additifs utilisées: caractérisation physico-chimique de nos catalyseurs, étude de l'activité puis discussion sur le rôle des ajouts dans les catalyseurs d'hydrotraitement.

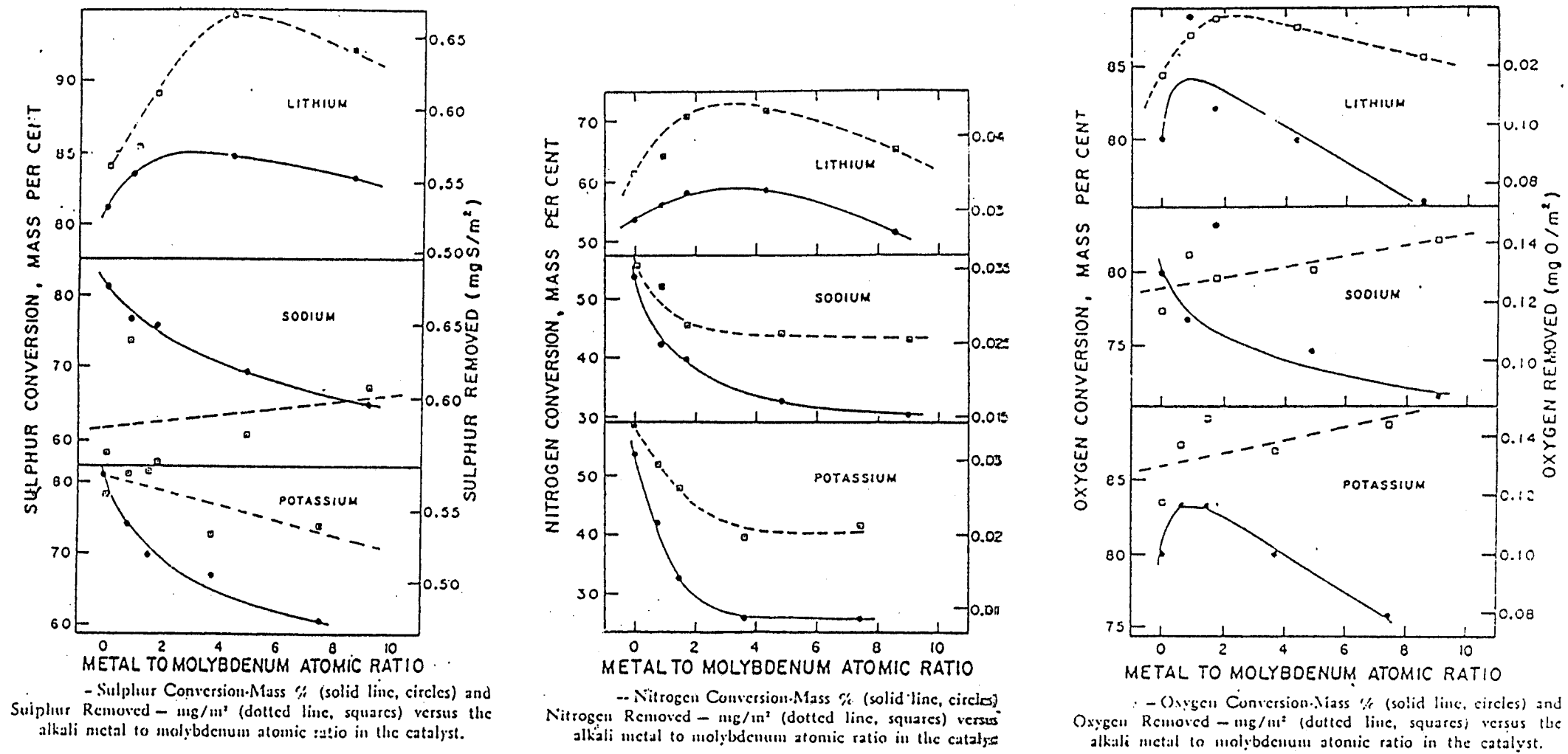


Fig 1: Evolution de la conversion en soufre, en azote et en oxygène en fonction du Rapport Métal sur Molybdène avec pour métal le lithium, le sodium et le potassium. (tiré de la référence 2 J.F. Kelly M. Ternan, J.Chem.Eng 57, 726, 1979).

B. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS SULFURES.

I ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DES PARTICULES.

Les échantillons MoNa (Na=1%) et MoCs (Cs=0,2% et Cs=5%) déposés sur alumine et préparés de la même manière (même séquence d'imprégnation, même température de sulfuration et de calcination) ont été étudiés. Ils seront comparés à un catalyseur Mo de référence déposé, lui aussi, sur alumine et préparé de façon similaire.

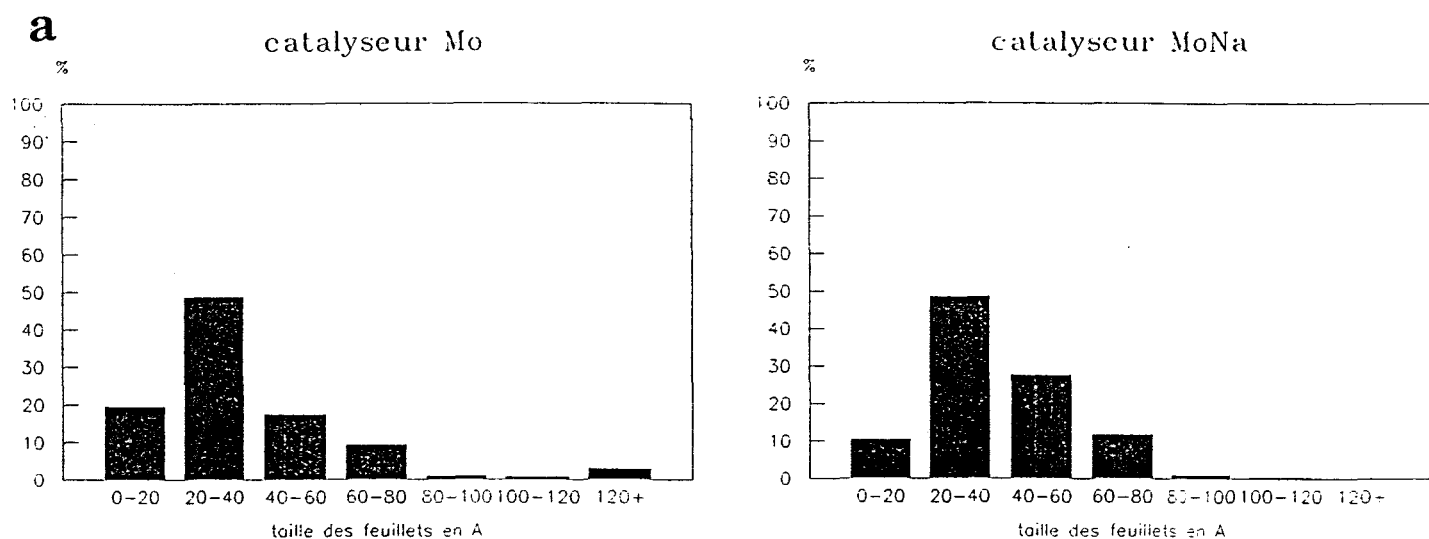
I-1. Observation des clichés de microscopie électronique.

Les photos 1, 2 et 3 présentent des échantillons de sulfures de molybdène supportés sur alumine. Dans tous les cas, ils apparaissent sous forme de petits cristallites de structure lamellaire, la distance inter-feuillets s'élève à 0,6 nm ce qui correspond bien à la structure théorique de MoS₂.

I-2. Exploitation statistique.

I-2-1. Etude de la taille.

Les histogrammes présentés figure 2a ne montrent pas de différence notable quant à la taille des cristallites entre, d'une part, un catalyseur MoNa/Al₂O₃ (Na = 1%) et d'autre part, un catalyseur Mo/Al₂O₃. Dans les deux cas, plus de 50% des cristallites ont une dimension comprise entre 20 et 40 Å (nous appelons cette dimension, "longueur du feuillet", alors qu'il s'agit en fait, de la longueur de l'image du feuillet vu par la tranche en microscopie). Il faut rappeler ici que nous avons compté les feuillets par classe de "longueur"; l'intervalle de "longueur" étant en général de 20 Å.



Une étude de la taille des cristallites en fonction de la teneur en ajout imprégnée a été menée dans le cas des catalyseurs au césium (figure 2b). Nous pouvons observer que les histogrammes de répartition de taille pour les deux catalyseurs au césium MoCs (Cs = 5%) et MoCs (Cs = 0,2%) sont semblables, 50% des cristallites ont une taille comprise entre 20 et 40 Å; la taille des cristallites n'est donc pas affectée par la quantité d'ajout imprégnée. De même, la forme des histogrammes obtenus avec la série MoCs/Al₂O₃ est identique à celle obtenue avec Mo/Al₂O₃ et MoNa/Al₂O₃; la taille n'est donc pas affectée par la présence et la nature de l'alcalin ajouté.

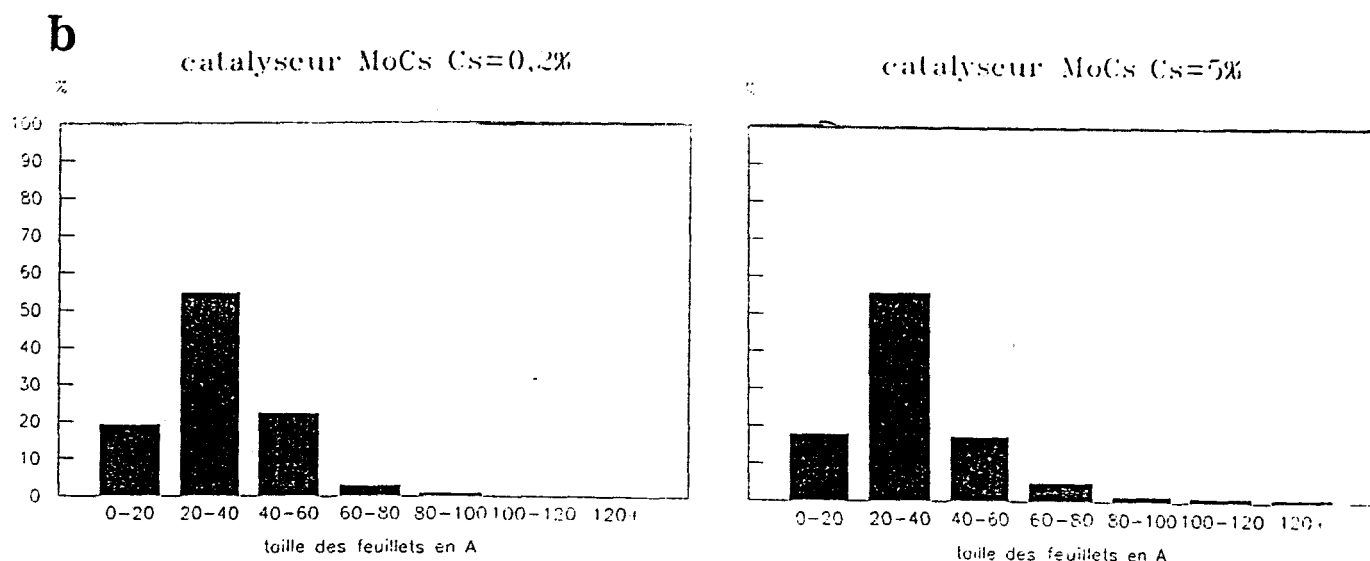


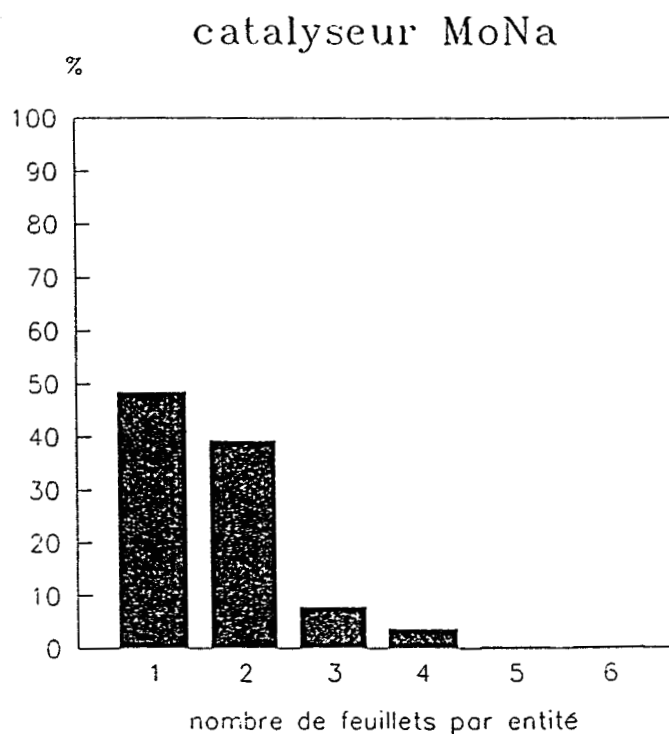
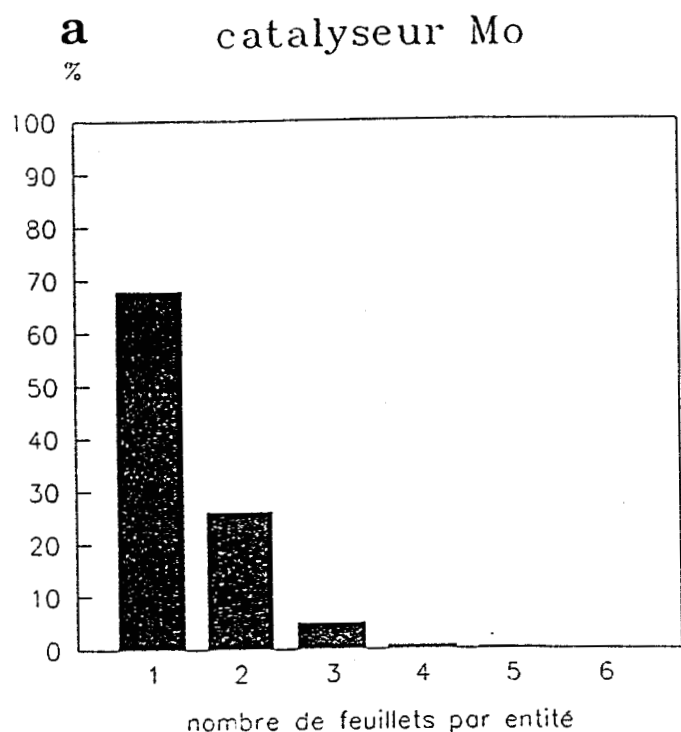
Fig 2:a Statistique de répartition en taille des cristallites de MoS_2 pour les catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{MoNa}/\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Na}=1\%$ en poids.

b: Statistique de répartition en taille des cristallites de MoS_2 pour les catalyseurs $\text{MoCs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Cs}=0,2\%$ et $\text{MoCs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Cs}=5\%$.

Le modèle géométrique que nous avons présenté précédemment, nous a indiqué que nous pouvions considérer les cristallites comme étant constitués en moyenne de 61 atomes de molybdène pour un catalyseur contenant 14% de MoO_3 . Puisque tous nos catalyseurs modifiés contiennent 14% poids de MoO_3 (voir tableau 1 dans la partie techniques expérimentales) et qu'aucune modification significative de taille n'a été observée pour les catalyseurs modifiés par les alcalins, nous pouvons extrapoler le modèle des cristallites contenant 61 atomes de molybdène à ces catalyseurs modifiés.

I-2-2. Etude de l'empilement des feuillets.

L'étude du catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ montre que les cristallites ne comportant qu'un seul feuillet sont largement majoritaires (> 70% de la population totale). L'ajout de sodium (catalyseur MoNa $\text{Na}=1\%$) provoque un léger accroissement du nombre de feuillets empilés (Figure 3a); en effet si pour le catalyseur de référence $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nous calculons un empilement moyen de 1,3 feuillets par cristallite, cette moyenne passe à 1,8 pour le catalyseur au sodium précédemment décrit.



Une étude de l'empilement des cristallites en fonction de la teneur en césium imprégnée a été menée. La figure 3b montre que le catalyseur MoCs/Al₂O₃ (Cs=5%) possède un nombre moyen de feuillets par cristallite égal à 2,4, alors que le catalyseur MoCs/Al₂O₃ Cs=0,2% possède en moyenne seulement 1,9 feuillets par cristallite; l'empilement semble donc croître en fonction de la teneur en ajout.

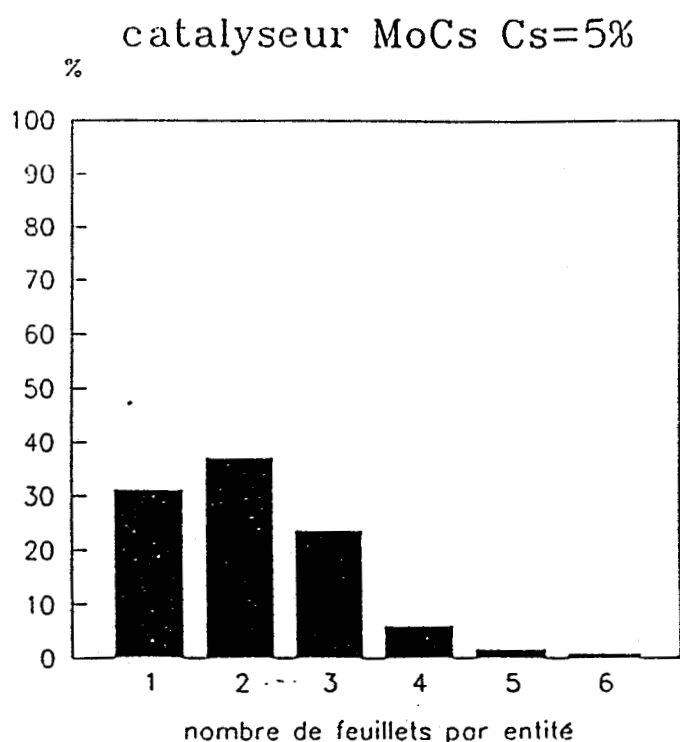
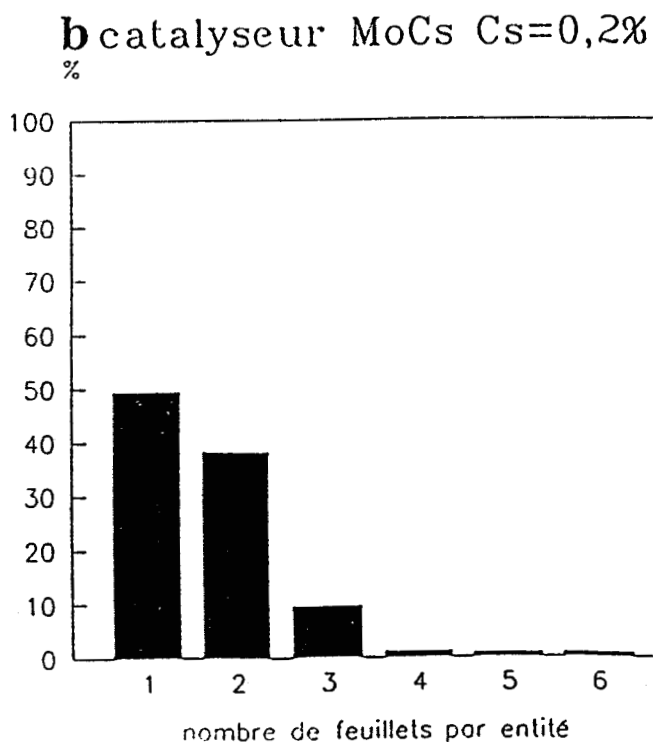


Fig 3: Statistique de répartition en empilement des feuillets de MoS₂ pour les catalyseurs Mo/Al₂O₃ et MoNa/Al₂O₃ Na=1%.

b: Statistique de répartition en empilement des feuillets de MoS₂ pour les catalyseurs MoCs/Al₂O₃ Cs=0,2% et MoCs/Al₂O₃ Cs=5%.

Cet effet d'empilement des feuillets traduit une modification de l'interaction support-phase active sulfurée.

II TENEURS EN SOUFRE DES ECHANTILLONS.

Les différents échantillons de catalyseurs sulfurés contenant des alcalins ont fait l'objet d'une analyse élémentaire par fluorescence X et absorption atomique. Ainsi les teneurs en soufre, en molybdène et donc les rapports S/Mo ont pu être calculés avec précision. Ces rapports ont été mesurés pour des catalyseurs après sulfuration classique à 350°C et après sulfuration suivie d'un traitement sous hydrogène à 700°C pendant 12 heures. Le tableau 1 récapitule les résultats obtenus pour les deux types de traitement

| CATALYSEUR supporté sur $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ | S/Mo SULFURE A 350°C SANS TRAITEMENT SOUS H_2 | S/Mo SULFURE A 350°C PUIS TRAITE A 700°C SOUS H_2 |
|--|---|--|
| Mo | 2,30 | 1,20 |
| MoNa Na = 1% pds | 2,20 | 1,30 |
| MoNa Na = 5% pds | 2,90 | |
| MoCs Cs = 0,2% pds | 2,30 | |
| MoCs Cs = 5% pds | 2,40 | 1,70 |

Nous pouvons remarquer que les échantillons contenant des ajouts alcalins présentent en général, un rapport S/Mo plus important que la référence Mo. Ceci est particulièrement vrai pour les échantillons ayant subi le traitement réducteur poussé à 700°C. De même, le rapport S/Mo augmente lorsque les quantités de sodium ou de césium imprégnées sur le support croissent.

III CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RX.

III-1. Spectres du molybdène.

Comme le montre la figure 4, les spectres du molybdène après sulfuration peuvent présenter trois pics qui correspondent à différents états du molybdène. La forme et la position du doublet Mo 3d indiquent la présence du molybdène à l'état 4+ donc de la phase MoS₂. Le pic d'énergie la plus faible que l'on distingue à droite des pics molybdène sur les spectres correspond à l'orbitale 2s du soufre.

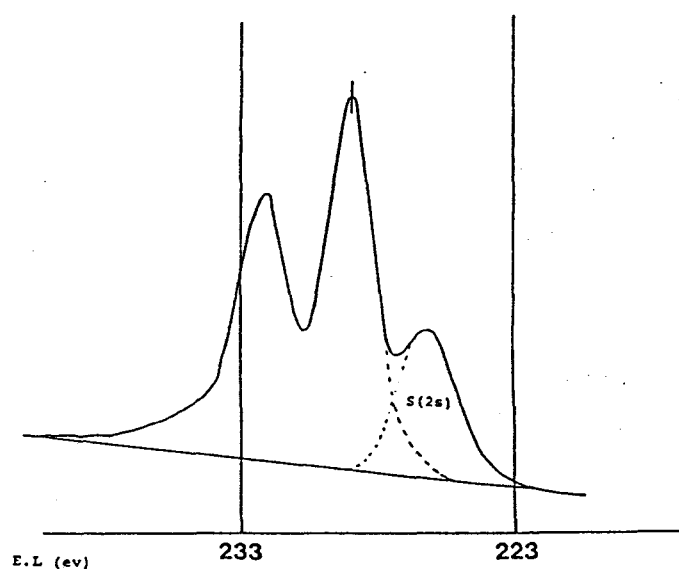


Fig 4: Spectres XPS du molybdène Mo 3d pour un catalyseur MoS₂/Al₂O₃ (14% de MoO₃).

L'épaulement qui possède une énergie de liaison de 235,5 eV correspond à l'orbitale 3d_{3/2} du molybdène à l'état 6+ (molybdène à l'état oxyde). Il lui correspond le niveau Mo 3d_{5/2} pour une énergie de liaison de 232,5 eV.

Le pic d'énergie de liaison de 229 eV correspond à l'orbitale 3d_{5/2} du molybdène à l'état 4+ (molybdène à l'état sulfure).

Il semble que la présence d'ajout alcalin, sodium ou césium, dans le catalyseur ne modifie pas et ne perturbe pas les différents états du molybdène surtout en ce qui concerne la part du molybdène restée sous forme oxyde (pic à 235,5 eV), l'ajout ne semble donc pas avoir d'influence détectable par XPS sur le processus de sulfuration. Le tableau 2 récapitule l'ensemble de ces résultats.

| Energie de liaison (eV) | Mo 3d _{3/2} Mo à l'état 6+ | Mo 3d _{5/2} Mo à l'état 6+ | Mo 3d _{5/2} Mo à l'état 4+ |
|-------------------------|--|--|--|
| Mo | 235,5 | 232,5 | 229 |
| MoCs Cs=5% | 235,4 | 232,5 | 229,1 |
| MoNa Na=1% | 235,4 | 232,5 | 229 |

III-2. Spectres du soufre.

Les spectres du soufre S 2p se présentent sous forme d'un pic ayant une énergie de liaison de 162,3 eV, ce type de soufre correspond à l'espèce contenue dans la phase active MoS₂. Nous pouvons donc observer ce pic pour tous les catalyseurs: Mo, MoCs (Cs=0,2%), MoCs (Cs=5%).(figures 5 et 6)

Pour le catalyseur MoCs (Cs=5%), un deuxième pic apparait, il présente une énergie de liaison de 159,5 eV.(Figure 6)

Un spectre du soufre S 2p, obtenu sur un "catalyseur" Cs/Al₂O₃ (Cs=5%), montre un seul pic pour le soufre avec une énergie de liaison de 159,45 eV. Ce pic peut être attribué à une espèce sulfurée du césium (Cs₂S, Cs₂S₂, Cs₂S₄...) (figure 5). Nous aboutissons donc au résultat suivant: en augmentant la teneur d'élément alcalin sur l'échantillon nous créons petit à petit, en plus de la phase MoS₂ classique une autre phase sulfurée (sulfure de césium).

III-3. Spectres des différents ajouts.

Les spectres correspondant au césium Cs 3d se présentent sous la forme de deux pics Cs 3d_{5/2} et Cs 3d_{3/2}. L'énergie de liaison du césium 3d_{5/2} est de 724,9 eV, aucun changement d'énergie de liaison n'est observable sur les deux échantillons étudiés dans cette série (MoCs Cs=0,2% et MoCs Cs=5%).

Les spectres correspondant au sodium Na 1s se présentent sous la forme d'un pic unique ayant une énergie de liaison de 1072 eV.

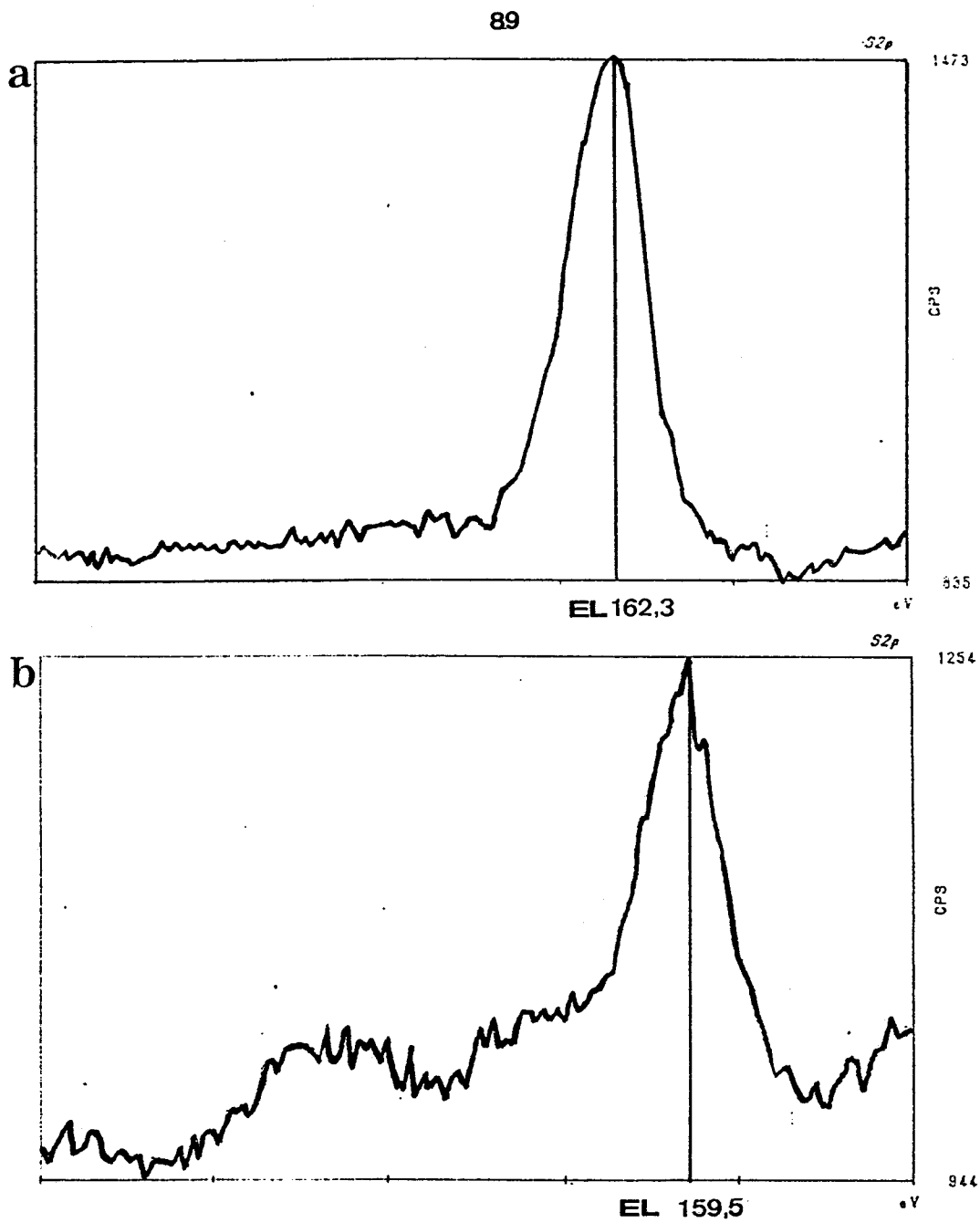


Fig 5: Spectres XPS du soufre S2p pour: a un catalyseur Mo/Al₂O₃, b un "catalyseur" Cs/Al₂O₃ Cs=5%.

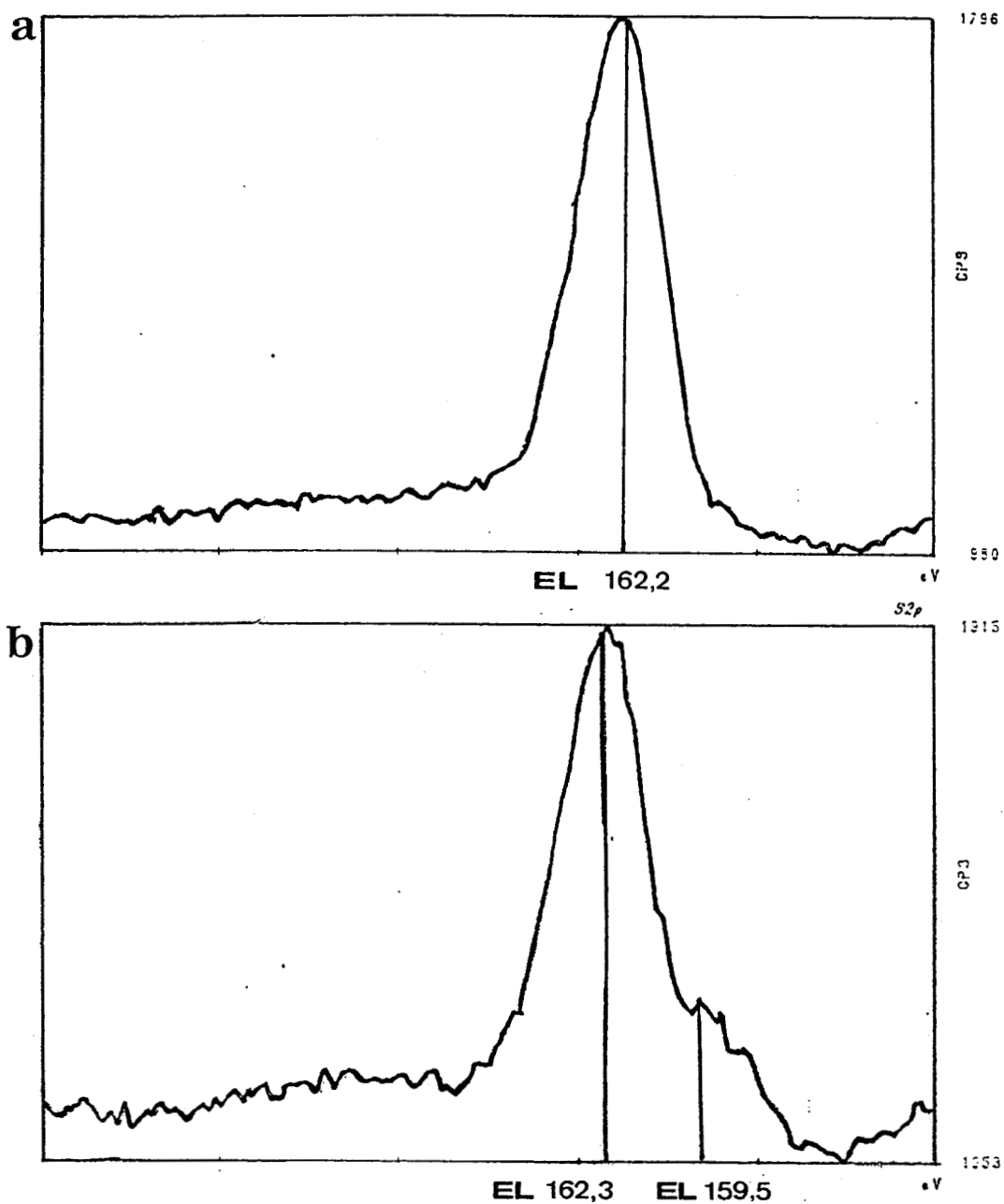


Fig 6: Spectres XPS du soufre S 2p pour: a un catalyseur MoCs/Al₂O₃ Cs=0,2%; b un catalyseur MoCs/Al₂O₃ Cs=5%.

C. ACTIVITE.

I TEST D'HYDROGENATION DES DIENES A PRESSION ATMOSPHERIQUE.

I-1. Rappels.

Pour atteindre les objectifs que nous nous sommes fixés en début de projet, nous avons décidé d'appliquer aux systèmes catalytiques modifiés (MoNa Na=1%, MoCs Cs=0,2%, MoCs Cs=5%) la même technique expérimentale qui a permis, sur un système Mo/Al₂O₃, d'identifier et de quantifier les sites catalytiques responsables de l'hydrogénation ou de l'isomérisation des diènes. Cette technique, présentée d'abord dans ses concepts théoriques dans la partie de bibliographie générale (II-3-3), ensuite dans ses modalités techniques (deuxième partie Techniques Expérimentales chapitre B), consiste à contrôler la stoechiométrie de la phase active et donc la concentration en espèce soufre de la surface réactive de MoS₂ par traitement sous hydrogène à différentes températures et à sonder chaque état de la phase active à l'aide d'une molécule modèle (l'isoprène ou le transpenta-1,3-diène par exemple) en l'absence de toute trace de molécule sulfurée ou d'oxygène.

Les résultats obtenus pour les différents catalyseurs modifiés sont à comparer aux résultats obtenus pour le catalyseur de référence Mo. Nous avons déjà remarqué (partie bibliographique générale II-3-3) que pour les tests d'hydrogénation de diènes, l'activité en hydrogénation est directement reliée au nombre de centres actifs. Le catalyseur Mo/Al₂O₃ présente un maximum d'activité vers 500°C pour l'hydrogénation de l'isoprène ou du transpenta-1,3-diène ce qui correspond à la probabilité de présence maximale d'ions molybdène à trois insaturations de coordination (voir chapitre de bibliographie générale II-3-3). L'analogie que nous avons pu faire entre la courbe d'activité d'hydrogénation (figure 17a) et la courbe de probabilité de formation des sites Mo présentant trois insaturations de coordination pour un modèle à 61 atomes de molybdène (figure 17b) nous permet d'affirmer que les sites molybdène présentant trois insaturations de coordination sont responsables de l'hydrogénation des diènes.

Les résultats expérimentaux présentés le sont pour la molécule modèle isoprène; néanmoins, d'autres molécules ont été étudiées: transpenta-1,3-diène, cis-penta-1,3-diène,

cyclohexa-1,3-diène, penta-1,4-diène, 2-méthylbut-2-ène. Dans la suite, les conclusions faites sur les résultats obtenus avec l'isoprène seront transposables aux autres molécules dont les résultats ont été rassemblés dans l'annexe 2.

I-2. Résultats des tests d'hydrogénation.

I-2-1. Comparaison des activités en hydrogénation des catalyseurs modifiés par les alcalins.

La figure 7 montre que pour la molécule modèle isoprène le catalyseur de référence Mo/Al₂O₃ a une meilleure activité en hydrogénation que tous les catalyseurs modifiés par les alcalins (MoNa Na=1%, MoCs Cs=5%; dans un premier temps, nous comparons des catalyseurs modifiés possédant le même nombre d'atomes d'ajout par nm²). Les deux catalyseurs modifiés, présentés ici, ont une activité en hydrogénation diminuée, donc un nombre réduit d'ions molybdène présentant trois insaturations de coordination. Cette diminution est assez faible dans le cas du sodium (Na=1%); elle est beaucoup plus marquée dans le cas du césium (Cs=5%).

Nous pouvons aussi observer que le maximum d'activité en hydrogénation se situe vers 500-550°C, que la forme des courbes reste globalement inchangée et ce indépendamment du catalyseur (courbe de type volcan); cela signifie que l'isoprène quel que soit l'ajout, nécessite un molybdène présentant trois sites d'insaturation de coordination pour s'hydrogéner. L'ajout alcalin ne semble pas modifier la nature du site actif (figure 7).

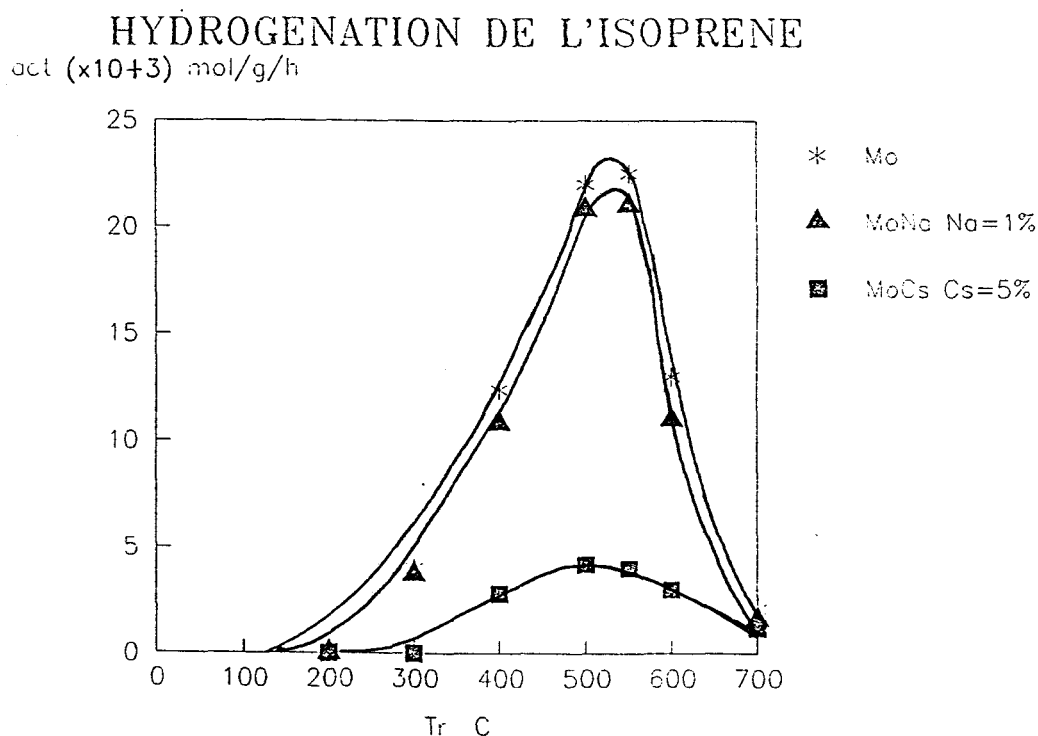


Fig 7: Activité globale d'hydrogénation de l'isoprène en fonction de la température de traitement sous hydrogène pour un catalyseur Mo/Al₂O₃ et pour les catalyseurs MoNa/Al₂O₃ Na=1% et MoCs/Al₂O₃ Cs=5%.

I-2-2. Etude des activités en hydrogénation en fonction de la quantité d'ajout imprégnée.

La figure 8 représente l'évolution de l'activité d'hydrogénation du cispenta-1,3-diène (l'étude a été faite sur cette seule molécule) en fonction de la teneur en sodium d'une part, et en césium d'autre part, imprégnée sur un catalyseur molybdène supporté sur alumine (voir Techniques expérimentales partie A). Le test d'hydrogénation n'a été effectué que pour une seule température de traitement après sulfuration, 500°C, cette température ayant été choisie parce qu'elle correspond au maximum d'activité observée sur les tests. Nous pouvons observer que l'activité d'hydrogénation décroît continuellement en fonction de la teneur en ajout, le "blocage" qui correspond à une diminution du nombre de molybdène présentant trois insaturations de coordination est donc lié à la présence de ces ajouts; dans le cas du sodium, il y a sensiblement proportionnalité entre le facteur de blocage et sa quantité déposée, la décroissance d'activité est plus irrégulière dans le cas du césium. Rappelons à ce niveau, que 5% poids de sodium imprégné correspond environ à 5 atomes présents par nm^2 sur le support alumine alors que 5% de césium imprégné correspond à environ un atome présent par nm^2 sur le support.

HYDROGENATION DU CISPENTADIENE

act mol/g/h ($\times 10+3$)

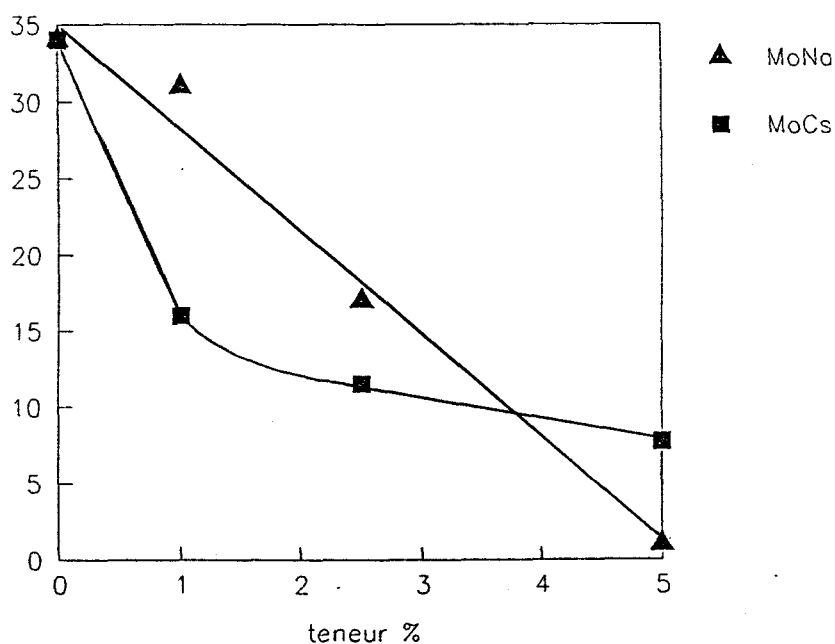


Fig 8: Activité globale d'hydrogénation du cispenta-1,3-diène en fonction de la teneur en alcalin imprégné et pour une température de traitement sous hydrogène de 500°C.

Le sodium est plus "désactivant" à partir d'une certaine teneur imprégnée (4%) que le césium, car le nombre d'atomes présents est très supérieur dans le cas du sodium. L'effet de désactivation doit prendre en compte deux paramètres: l'effet d'encombrement dû à la taille de l'ion et le nombre d'ions imprégnés par nm^2 d'alumine.

I-2-3. Etude de l'activité d'hydrogénation en fonction du rapport S/Mo.

Les courbes présentées figure 9 permettent de corrélérer l'évolution de la teneur en soufre des échantillons soumis à un traitement à différentes températures (la plage s'étend de 100°C à 800°C) et les résultats d'activité obtenus aux mêmes températures de traitement. Les quantités de soufre dégagées sous forme H_2S ont été piégées dans une solution d'iode puis dosées (voir Techniques Expérimentales B II).

Nous pouvons observer que pour les alcalins, les stoechiométries S/Mo correspondant à l'activité maximale, sont supérieures à celles obtenues pour la référence Mo. Le maximum d'activité qui se trouve à un rapport S/Mo = 1,6 pour Mo/ Al_2O_3 est décalé vers un rapport S/Mo d'environ 1,8-1,9 pour le catalyseur au sodium MoNa (Na=1%) ainsi que pour le catalyseur MoCs (Cs=5%).

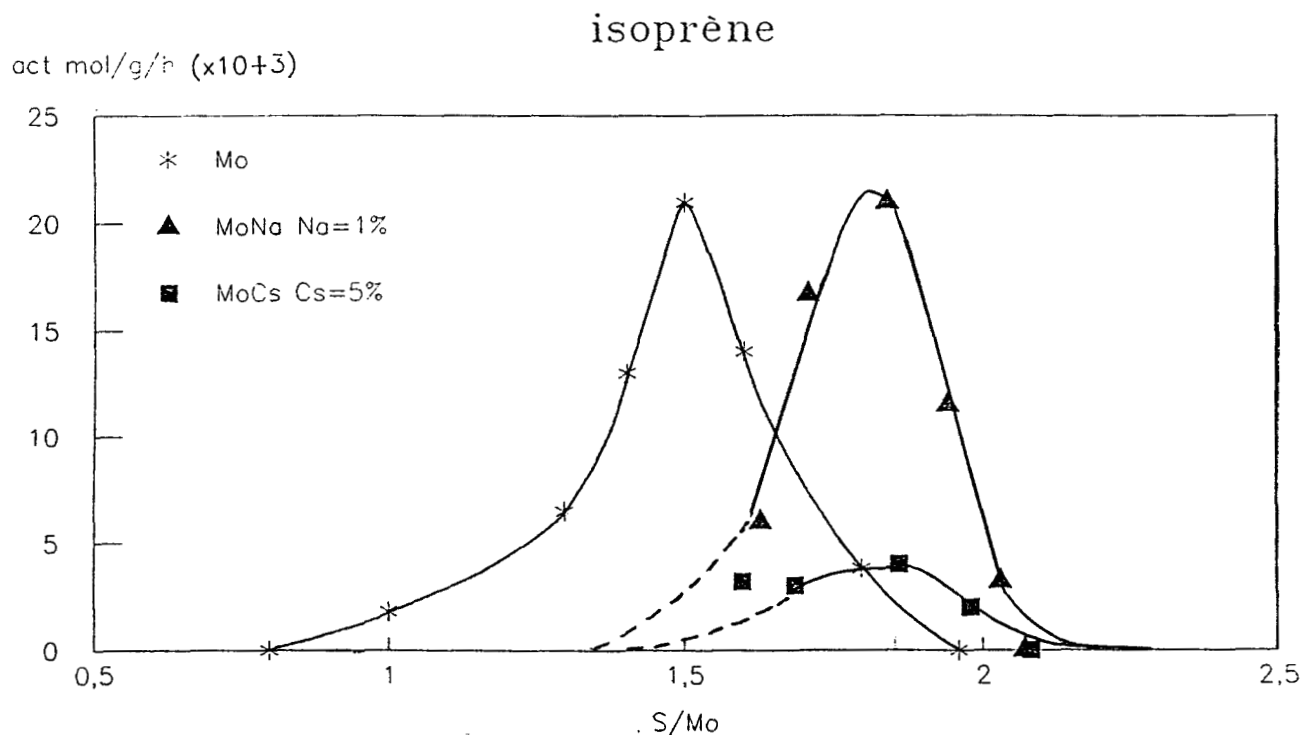


Fig 9: Activité globale d'hydrogénation de l'isoprène en fonction du rapport stoechiométrique S/Mo calculé pour un feuillet de MoS₂ contenant 61 atomes de molybdène.

I-3. Etude des distributions de produits.

I-3-1. Comparaison des distributions de produits des catalyseurs modifiés par les alcalins.

Nous avons identifié précédemment, par analogie entre des résultats expérimentaux et des courbes de répartition statistique des lacunes en soufre, les sites responsables de l'hydrogénation des diènes (voir partie C I-1). Cette analogie, établie pour les résultats d'activité globale s'applique également aux courbes de distribution des produits d'hydrogénation. Nous pouvons, en effet, tracer pour un modèle MoS_2 contenant 61 atomes de molybdène les courbes de probabilité de présence et de formation des différents types de sites présentés dans la figure 18 de la partie Bibliographie Générale en fonction des rapports stoechiométriques S/Mo. Nous pouvons comparer ensuite, les courbes théoriques obtenues et les courbes expérimentales de distribution de produits pour l'hydrogénation de l'isoprène ou du transpenta-1,3-diène. La ressemblance de ces deux types de courbes nous permet d'associer, pour chaque produit d'hydrogénation ou d'isomérisation obtenu, un site actif constitué d'une "paire de molybdène" plus ou moins lacunaire en soufre. Il est bon à ce niveau de préciser quel site actif est responsable de l'obtention de tel ou tel produit, en se rappelant que nous avons postulé la présence d'une paire de molybdène dans un état plus ou moins lacunaire comme centre actif (voir partie de bibliographie générale II-3-3 figure 18).

La figure 10 rappelle la formation et la configuration des différents types de lacunes et le produit d'hydrogénation qui pour chaque molécule insaturée de départ lui est associé. La validité de ce modèle qui attribue un type de site à une réaction donnée vient du fait que tous les produits d'hydrogénation de l'isoprène sont des produits primaires; de plus l'on suppose qu'aucun des produits intermédiaires formés ne se réadsorbe sur l'un des sites actifs; la compétition à l'adsorption étant toujours très favorable au diène initial par rapport aux monooléfines.

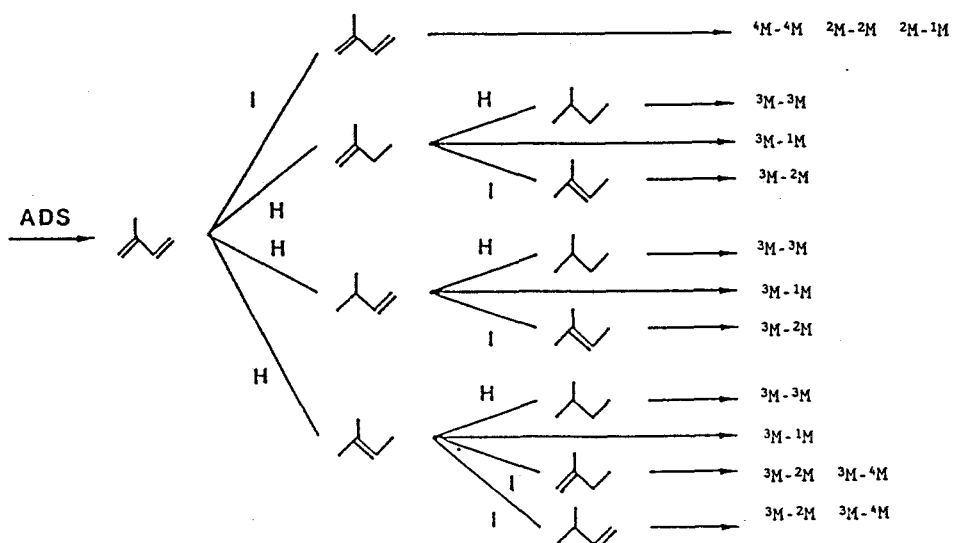


Fig 10: Schéma réactionnel simplifié de l'hydrogénation de l'isoprène.

L'examen des courbes de distribution de produits en fonction de la température de traitement de l'échantillon (figure 11, seule la distribution de produits pour l'isoprène est présentée, mais les résultats obtenus avec les autres molécules modèles testées sont similaires, voir annexes 2) pour les catalyseurs MoNa (Na = 1%) et MoCs (Cs = 5%) et leur comparaison avec celles obtenues pour le catalyseur de référence Mo/Al₂O₃ montrent que tous les produits d'hydrogénation ne sont pas affectés de la même façon par la présence d'ajout alcalin. En effet, le produit de dihydrogénation (alcane) est obtenu en grande quantité avec le catalyseur Mo/Al₂O₃ pour une température de traitement de 500°C (taux de conversion de 28% pour l'isoprène figure 11). Avec le catalyseur MoCs/Al₂O₃ Cs = 5%, le taux de conversion en alcane est ramené à 2%. Ainsi, il semble que le site ³M-³M responsable de la formation du produit dihydrogéné, soit bloqué de façon préférentielle par rapport à ses homologues, les sites ³M-²M et ³M-¹M. D'ailleurs, en général, les sites fortement lacunaires en soufre sont les plus affectés par la présence d'ajout.

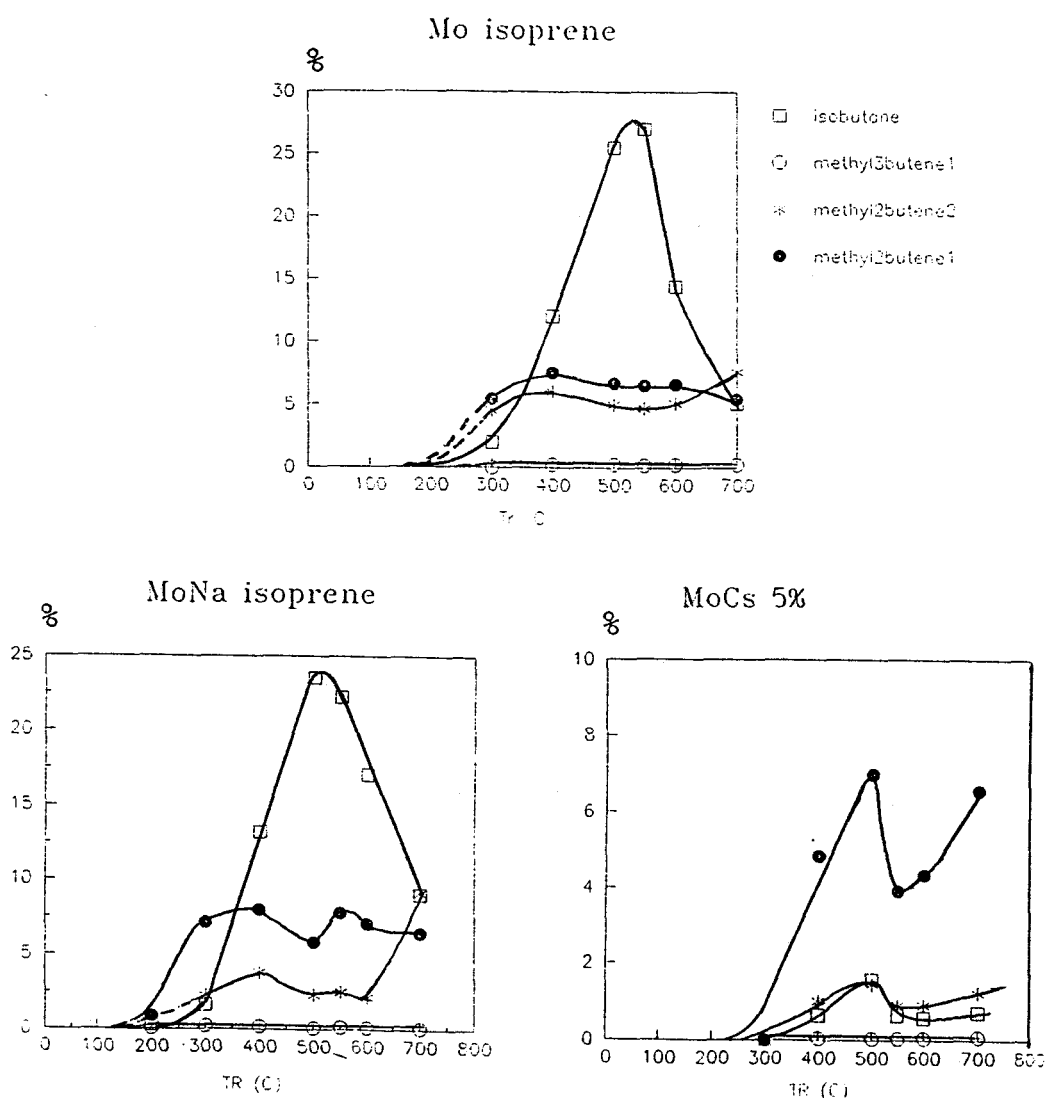


Fig 11: Distribution des produits d'hydrogénation de l'isoprène en fonction de la température de traitement sous hydrogène.

I-3-2. Etude de la distribution des produits en fonction de la quantité d'ajout imprégnée.

L'étude de la figure 12 qui montre l'évolution des distributions de produits en fonction de la teneur en ajout pour une température de traitement de 500°C conduit aux mêmes conclusions que celles faites dans le paragraphe précédent, à savoir qu'en fonction de la teneur croissante en alcalin, les différents sites (paires de molybdène) qui correspondent à l'obtention de différents produits hydrogénés ne sont pas diminués de la même façon: les sites fortement lacunaires en soufre (sites ^3M-2M ou ^3M-3M) sont beaucoup plus affectés que le site moins lacunaire en soufre (type ^3M-1M).

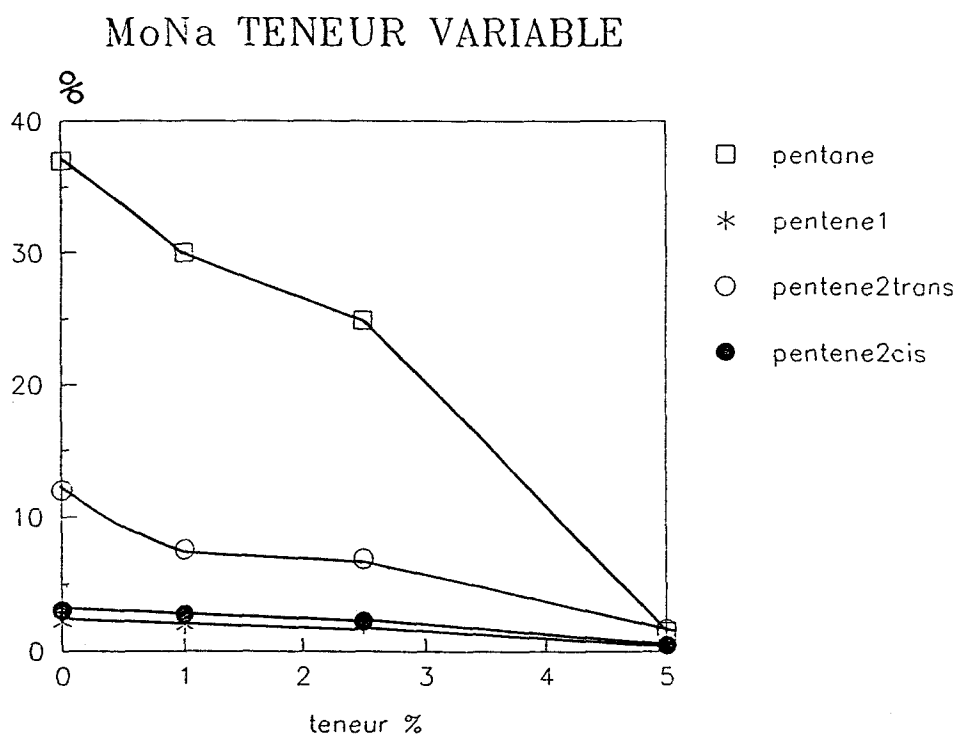


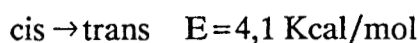
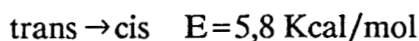
Fig 12: Distribution des produits d'hydrogénation du cis-penta-1,3-diène en fonction de la température de traitement sous hydrogène.

II TEST D'ISOMERISATION DES DIENES A PRESSION ATMOSPHERIQUE.

Nous avons testé, comme référence, l'alumine γ qui a servi à la fabrication de tous les catalyseurs présentés dans ce travail et dont les principales caractéristiques sont rappelées dans la partie techniques expérimentales A chapitre II. Des expériences identiques

ont été menées avec la même alumine modifiée par les différents ajouts alcalins, imprégnés à des teneurs identiques à celles utilisées pour leurs homologues contenant du molybdène (voir tableau 1 partie techniques expérimentales A-II).

Les conditions de tests et de prétraitement (sulfuration et traitement sous hydrogène) sont rigoureusement les mêmes que celles déjà exposées lors des tests d'hydrogénation des diènes. La réaction étudiée est la réaction d'isomérisation du transpenta-1,3-diène en cispenta-1,3-diène, cette réaction n'est pas favorisée thermodynamiquement. Les énergies d'activation sont données ci dessous:



L'équilibre $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ est très déplacé dans le sens du transpenta-1,3-diène.

La figure 13(a) présente l'évolution de l'activité d'isomérisation de l'alumine en fonction du traitement sous H_2 . Une activité faible est détectable dès traitement à 200°C . Un gain important d'activité est obtenu dans une gamme de température allant de $300-600^\circ\text{C}$; enfin l'activité se stabilise au dessus d'une température de 600°C .

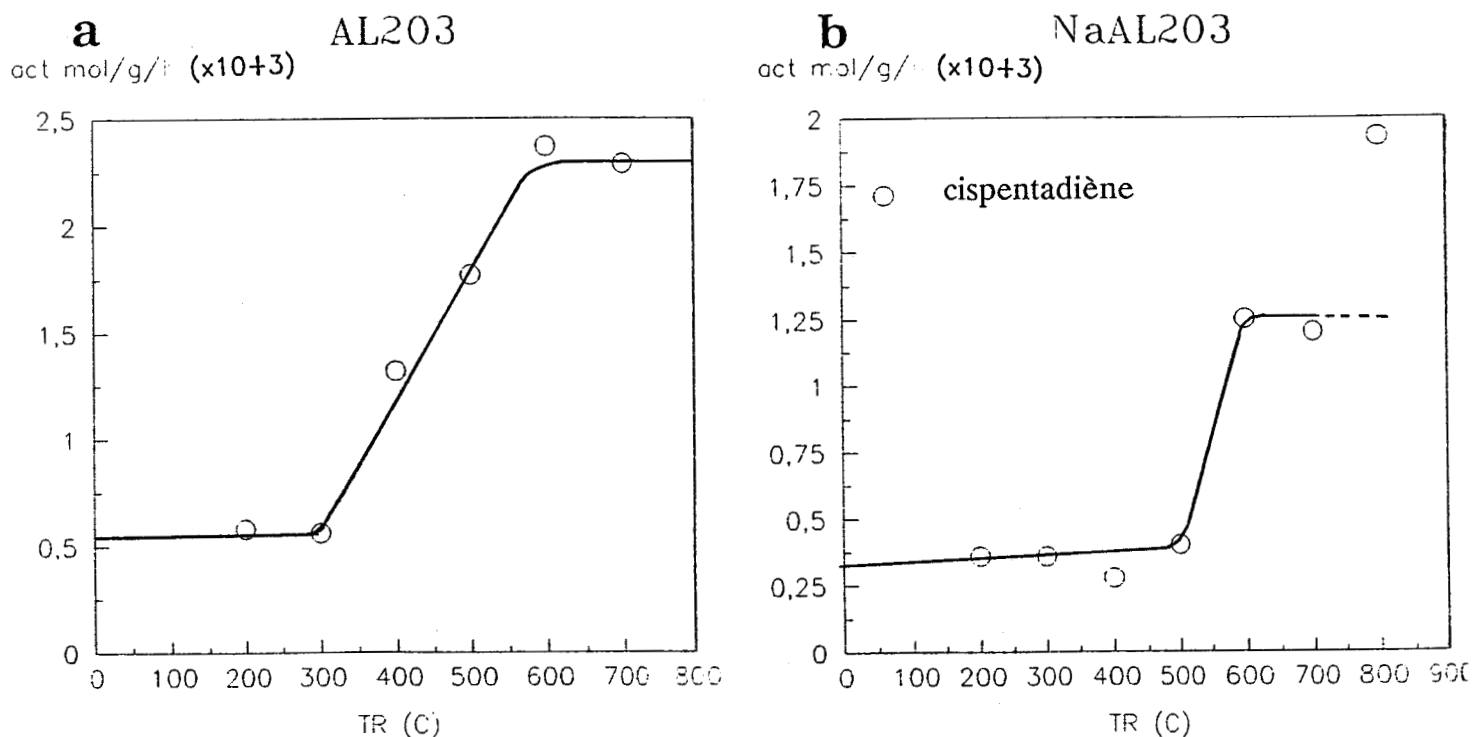


Fig 13: Activité d'isomérisation du transpenta-1,3-diène en fonction de la température de traitement sous hydrogène pour: a le support alumine vierge et b le support alumine modifié par 1% de sodium.

L'étude thermogravimétrique de l'alumine (figure 14) traitée sous hydrogène présente une évolution monotone avec un accident dans la zone de température 300-350°C. Ces températures correspondent au départ de groupements hydroxyles localisés en surface de l'alumine et à la création de sites acides. L'acidité totale de l'alumine est essentiellement de type Lewis pour les "catalyseurs" sulfurés (5). Il semble donc que l'activité isomérisante de l'alumine soit liée aux sites acides forts de type Lewis générés sur l'alumine soumise à un traitement sulfurant puis traitée sous hydrogène.

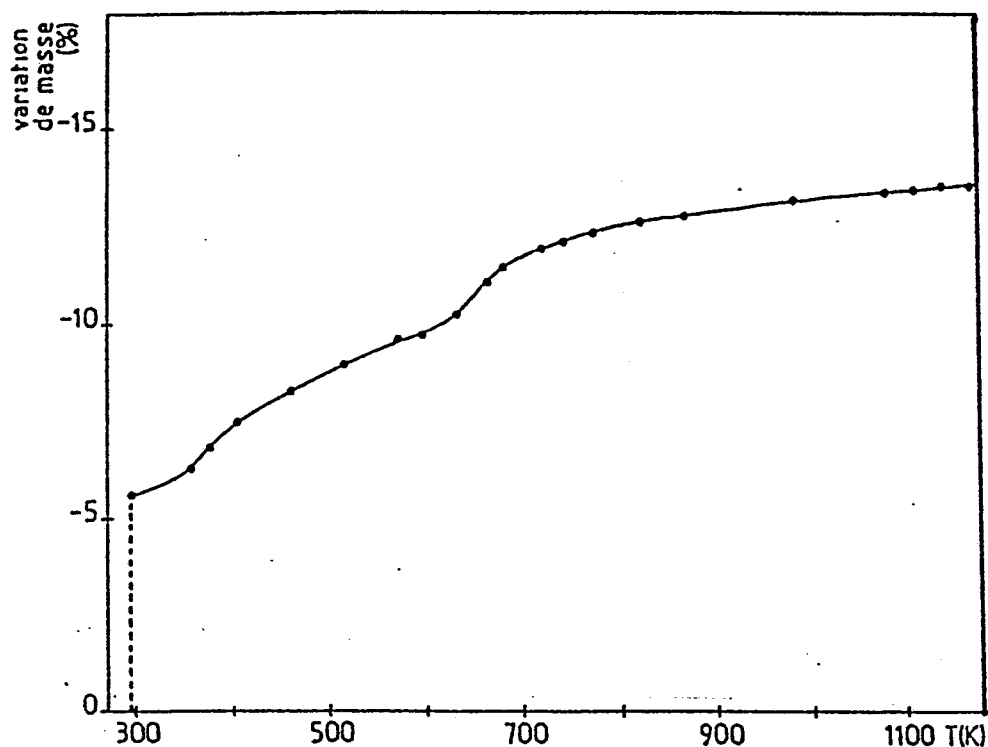


Fig 14: Etude thermogravimétrique de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Evolution de la perte de masse en fonction du traitement sous hydrogène.

En étudiant maintenant les résultats de l'isomérisation du transpenta-1,3-diène sur le support modifié ($\text{Na}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ Na=1%)(figure 13 b), nous pouvons constater que la forme globale de la courbe est sensiblement la même que celle obtenue pour la référence $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$: un palier aux faibles températures de traitement (jusque vers 300°C), une forte augmentation de l'activité d'isomérisation entre 300 et 600°C, puis un nouveau palier aux hautes températures de traitement. Nous pouvons en déduire que pour le support modifié les sites responsables de l'isomérisation sont toujours les sites acides forts de Lewis créés par le départ des groupes hydroxyles de l'alumine, nous pouvons aussi remarquer que l'activité d'isomérisation de l'alumine vierge $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ est toujours supérieure à celle obtenue pour le support modifié au sodium. Ainsi, la comparaison des amplitudes entre

le palier de faibles activités et le palier correspondant aux fortes activités varie entre le support alumine (amplitude de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) et son homologue au sodium (amplitude de $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$). C'est l'alumine vierge qui montre la plus forte amplitude, ce qui suggère une création de lacunes anioniques en plus grand nombre sur ce support.

III TESTS HAUTE PRESSION.

La technique déjà employée et présentée pour les molécules diéniques converties à pression atmosphérique et qui consiste, grâce à un traitement réducteur, à contrôler la genèse des lacunes anioniques sur la phase active a été étendue pour certaines réactions se déroulant à moyennes pression et température: il s'agit de l'hydrogénation du toluène qui s'effectue à 60 bars et 350°C et de l'hydrodésazotation de la pyridine qui requiert une pression de 30 bars et une température de 300°C .

III-1. tests d'hydrogénation du toluène.

Les conditions expérimentales ont été rappelées dans la deuxième partie chapitre C. Rappelons simplement qu'une charge contenant 33% de toluène et 67% de n-heptane est envoyée dans le réacteur et sur le catalyseur préalablement sulfuré et traité sous hydrogène. La pression partielle de toluène qui peut se calculer d'après la méthode donnée dans la partie Techniques Expérimentales s'élève à 650 torrs; le V.V.H. est de 1,8.

Le seul produit d'hydrogénation que nous avons observé en quantité significative est le méthylcyclohexane.

Les résultats de l'activité en hydrogénation du toluène en fonction de la température de traitement sous hydrogène (T_R) sont présentés figure 15. Nous n'observons aucune différence notable, en tenant compte des incertitudes générés par l'appareillage, entre l'activité obtenue pour le catalyseur molybdène de référence d'une part, et les catalyseurs modifiés par les alcalins d'autre part. Les seuls traits généraux qui se dégagent de ces résultats sont la faiblesse extrême des activités observées, contrairement aux résultats observés sur les diènes, la température de traitement T_R influe assez peu sur l'activité catalytique.

HYDROGENATION DU TOLUENE

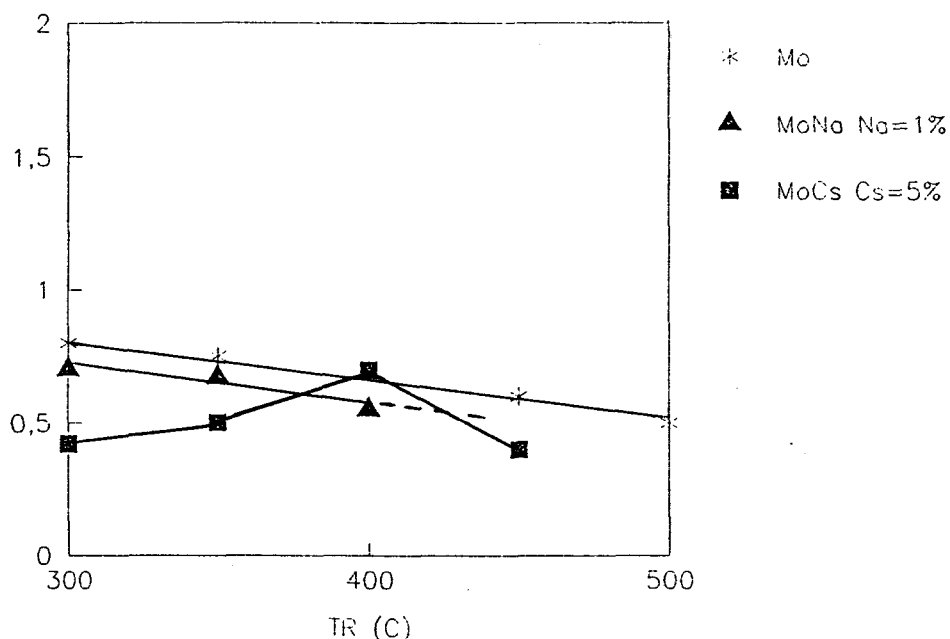
act $\times 10^7$ mol/g/s

Fig 15: Activité d'hydrogénation du toluène en fonction de la température de traitement sous hydrogène pour les catalyseurs Mo/Al₂O₃, MoNa/Al₂O₃ (Na=1%) et MoCs/Al₂O₃ (Cs=5%).

Si nous traçons maintenant l'activité en hydrogénation du toluène en fonction de la stoechiométrie S/Mo du feuillet de MoS₂ (en prenant un modèle de 61 atomes de molybdène par feuillet puisque les catalyseurs contiennent 14% poids de MoO₃ - figure 16) et que nous comparons cette courbe à celle de la probabilité de formation des différents types de lacunes en fonction de cette même stoechiométrie en soufre (courbe 18 présentée en partie bibliographique II-3-3), nous pouvons observer une analogie entre l'activité en hydrogénation du toluène et la courbe de probabilité de formation des lacunes de type ³M-¹M. Les sites responsables de l'hydrogénation du toluène seraient donc les sites de type ³M-¹M, ou, en tout cas, un site actif dont l'un des molybdènes de la paire est faiblement lacunaire en soufre. Le fait d'attribuer à une réaction donnée, en l'occurrence la réaction d'hydrogénation du toluène, un type de sites défini est basé sur le même raisonnement que celui développé pour les test diènes à pression atmosphérique. Le méthylcyclohexane est en effet un produit d'hydrogénation primaire et l'on peut supposer qu'il se désorbe après avoir réagi à la surface du catalyseur. Puisque nous opérons aussi sous une atmosphère dépourvue d'H₂S, nous négligeons le rôle d'empoisonnement sur les sites que peut avoir H₂S.

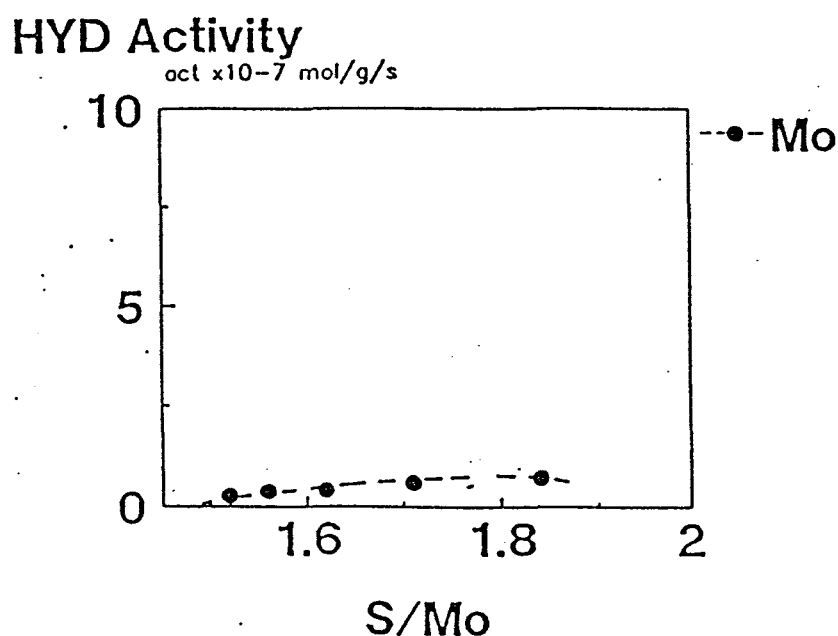


Fig 16: Activité d'hydrogénation du toluène (pour Mo/Al₂O₃) en fonction du rapport stoechiométrique S/Mo des feuillets calculé pour un pavé comprenant 61 atomes de molybdène.

III-2. Tests d'hydrodésazotation de la pyridine.

III-2-1. Généralités.

Les conditions expérimentales sont regroupées dans la partie "techniques expérimentales". La réaction qui s'effectue à 300°C et sous une pression de 33 bars donne comme produits principaux la pipéridine qui est un produit d'hydrogénation primaire et le pentane qui est un produit d'hydrogénolyse secondaire. Une charge contenant 10% de pyridine et 90% de n-heptane est injectée dans le réacteur. La pression partielle en pyridine dans le réacteur est de 250 torrs, le V.V.H. de cette réaction est voisin de 2.

Il convient de rappeler quelques principes de base sur cette réaction. Le schéma 17 montre que la réaction peut se faire de deux manières différentes (6): une voie d'hydrogénation-hydrogénolyse classique avec désorption de pipéridine (mécanisme rateau classique) et une voie que l'on peut qualifier d'"hydrogénolyse directe" où l'on obtient aussi le pentane mais où la pipéridine qui existe toujours comme intermédiaire ne désorbe pas.

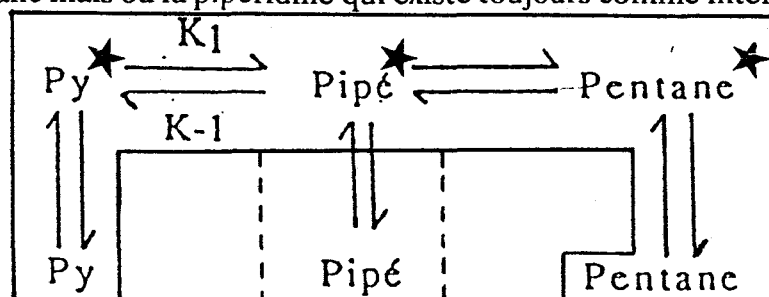


Fig 17: Schéma simplifié de la réaction d'hydrodésazotation de la pyridine: les deux voies sont présentes.

III-2-2. Comparaison Mo/Al₂O₃ et MoNa(Cs)/Al₂O₃.

Les tests d'hydrodésazotation de la pyridine, présentés figure 18, permettent de classer les différents catalyseurs par activité croissante pour $T_R < 350^\circ\text{C}$: Mo > MoNa (Na=1%) > MoCs (Cs=5%). Cet ordre de réactivité est d'ailleurs le même que celui déjà observé pour les tests diènes à pression atmosphérique. Pour $T_R > 400^\circ\text{C}$, il y a inversion entre Mo et MoNa Na=1% mais MoCs Cs=5% reste bien inférieur. Il est d'ailleurs aussi intéressant de noter que 2% de DMDS rajouté dans la charge en plus des 10% de pyridine et des 90% de n-heptane ne modifie pas l'ordre de réactivité des différents catalyseurs: Mo > MoNa (Na=1%) > MoCs (Cs=5%). Ce résultat montre clairement que la présence de H₂S dans la charge ne modifie pas sensiblement la théorie lacunaire développée; il se produit sans doute au niveau du solide un équilibre dynamique entre les espèces réductrices génératrices de lacunes (hydrogène) et les espèces sulfurantes détruisant les lacunes (H₂S), ce qui permet pendant un temps t très court la création des lacunes dont nous postulons l'existence et le rôle prépondérant sur l'activité et la sélectivité du site

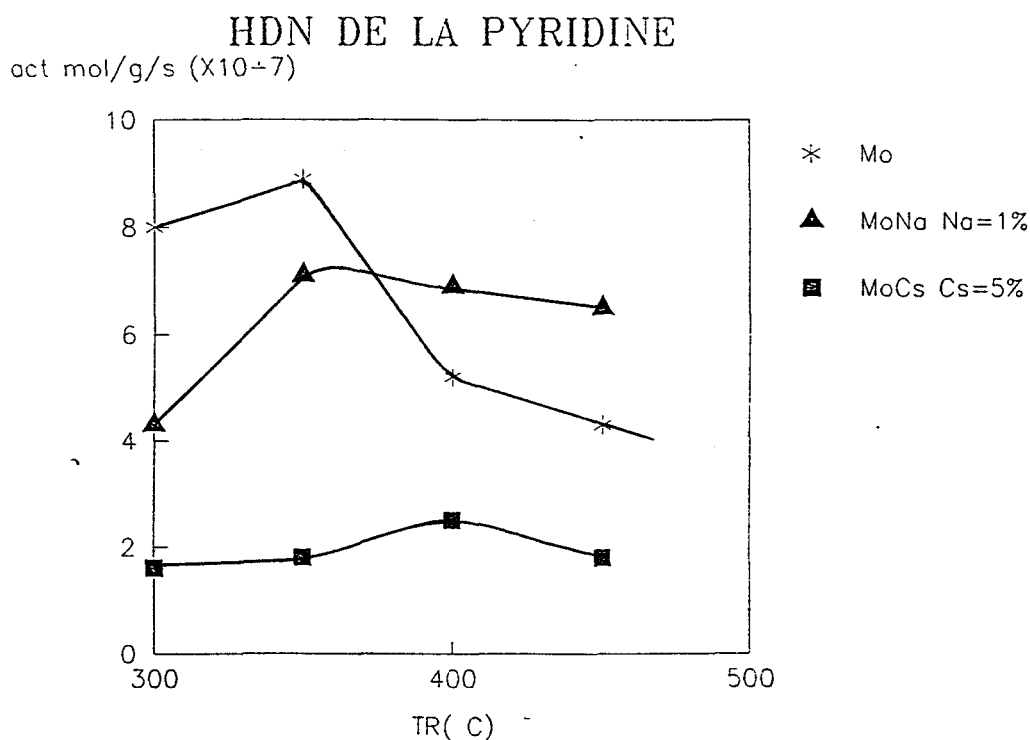


Fig 18: Activité globale d'hydrodésazotation de la pyridine en fonction de la température de traitement sous hydrogène pour les catalyseurs Mo/Al₂O₃, MoNa/Al₂O₃ (Na=1%) et MoCs/Al₂O₃ (Cs=5%).

Si, comme dans le cas du toluène, nous comparons la courbe 19 qui représente l'activité globale en HDN pour le catalyseur de référence Mo/Al₂O₃ en fonction de la stoechiométrie S/Mo du feuillet de MoS₂ et la courbe de probabilité de formation des

sites lacunaires (figure 18 II-3-3, de la partie bibliographique), nous pouvons voir une analogie entre la courbe HDN globale et la courbe de formation des sites, paire de molybdène, les plus fortement lacunaires: sites $3M-3M$ ou sites $3M-2M$. Il semble toutefois hâtif d'affirmer que les sites $3M-3M$ ou $3M-2M$ soient les seuls sites impliqués dans la réaction d'HDN. En effet, avec cette réaction, le schéma réactionnel se complique puisqu'il existe plusieurs possibilités de formation pour le pentane, comme il a été présenté dans le paragraphe précédent. De plus, le pentane est un produit secondaire, ce qui rend difficile l'analogie de raisonnement que nous avons faite, quant à l'attribution du type de sites actifs pour l'HDN, avec les réactions d'hydrogénation des diènes d'une part et du toluène d'autre part où tous les produits étaient des produits primaires.

HDN Activity

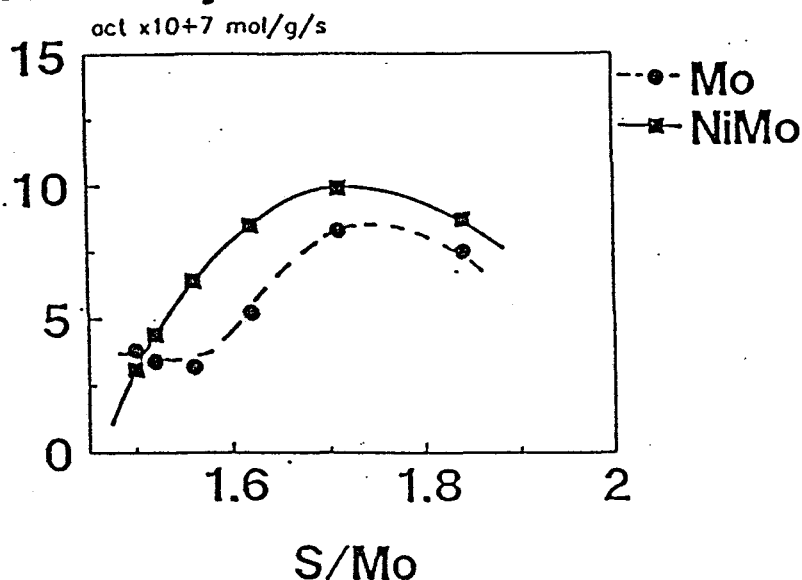


Fig 19: Activité globale d'hydrodésazotation de la pyridine en fonction de la stoechiométrie S/Mo des feuillettes de MoS₂ calculé pour un pavé comprenant 61 atomes de molybdène.

De plus, nous avons postulé pour les tests d'hydrogénation des diènes à pression atmosphérique et pour la réaction d'hydrogénation du toluène qu'aucun produit de réaction ne restait adsorbé de façon irréversible, ce qui peut ne pas être vrai pour les composés azotés (pipéridine, ammoniac..) qui sont présents dans les tests d'hydrodésazotation de la pyridine et qui sont connus pour s'adsorber assez fortement sur les lacunes anioniques générées sur le catalyseur.

En négligeant, en première approximation, l'adsorption de l'ammoniac et d'autres produits azotés sur les lacunes, il est possible d'affirmer que la réaction d'HDN nécessite des sites, paire de molybdène, présentant un plus fort déficit en soufre que les sites responsables de l'hydrogénation du toluène.

III-2-3. Etude de l'activité d'hydrodésazotation en fonction de la teneur en alcalins.

Les tests effectués sous pression et présentés dans ce paragraphe ont été réalisés d'après la technique expérimentale présentée au paragraphe III-2-1, mais une seule température de traitement après sulfuration a été étudiée: nous avons choisi une température de 350°C. La courbe 20 montre que l'activité diminue de façon régulière lorsque la teneur en alcalin augmente. Il faut observer que les catalyseurs au césium sont plus "actifs" que les catalyseurs au sodium, ce qui est l'inverse des résultats globaux que nous avons obtenus sur les tests d'hydrogénation des diènes à pression atmosphérique (voir courbe 8 paragraphe I-3-2).

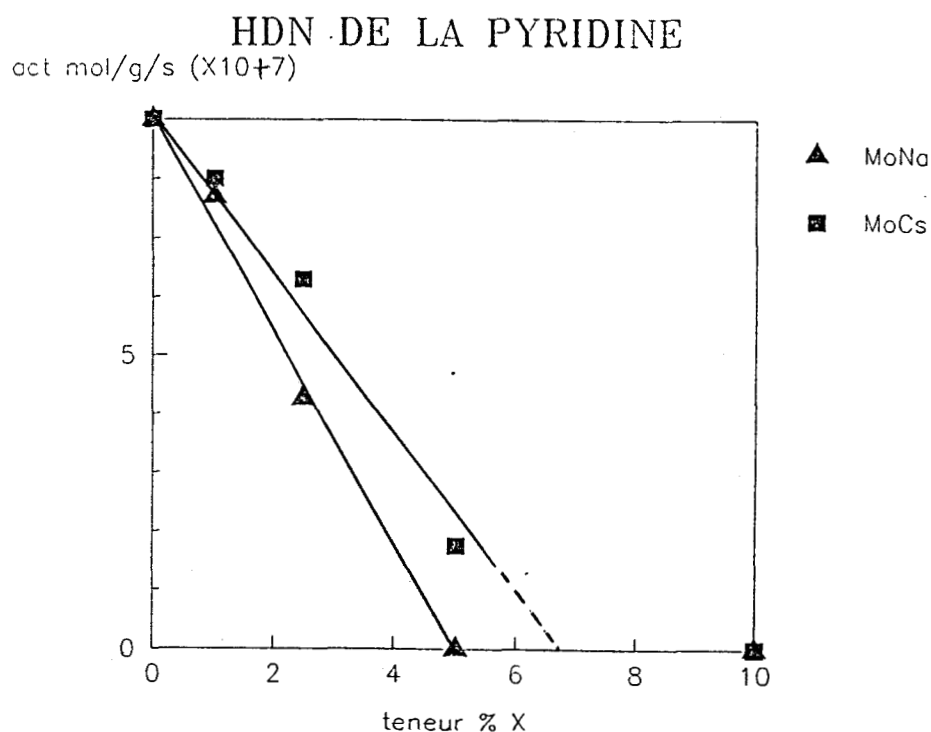


Fig 20: Activité globale d'hydrodésazotation de la pyridine en fonction de la teneur en alcalin imprégné sur le support.

III-2-4. Etude de la distribution de produits pour la réaction d'hydrodésazotation.

L'étude de la distribution de produits peut se faire en examinant les courbes d'activité en pentane et en pipéridine, courbes tracées en fonction de la température de traitement (figure 21 et 22).

Les deux cas extrêmes sont intéressants à commenter. Ainsi, le catalyseur Mo/Al₂O₃ ne présente aucune formation de pipéridine: le produit primaire pipéridine s'est transformé entièrement en pentane. Par contre, le catalyseur MoCs (Cs=5%) supporté sur alumine γ ne montre plus aucune formation de pentane, la réaction d'hydrogénolyse se trouve "bloquée". Le cas du catalyseur sodium se trouve en position intermédiaire: il montre une activité en hydrogénation inférieure à celle de son homologue Mo et par contre une plus forte activité en hydrogénolyse. Le rôle médian du catalyseur MoNa/Al₂O₃ (Na=1%) par rapport à Mo/Al₂O₃ et MoCs/Al₂O₃ (Cs=5%) avait déjà été mis en lumière lors des tests d'hydrogénation de diènes.

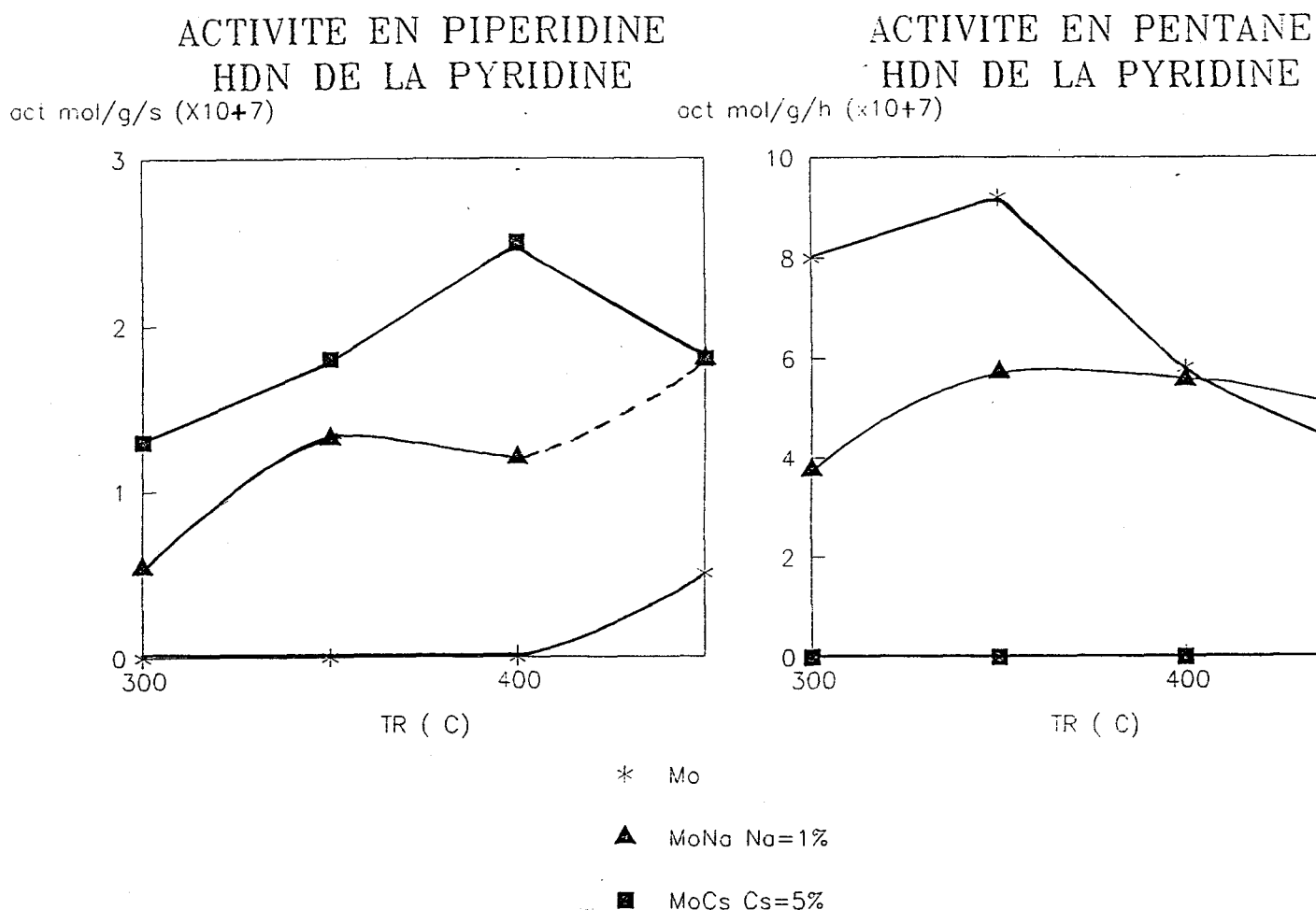


Fig 21: Activité en pipéridine en fonction de la température de traitement sous hydrogène pour les catalyseurs Mo/Al₂O₃, MoNa/Al₂O₃ Na=1% et MoCs/Al₂O₃ Cs=5%.

Fig 22: Activité en pentane en fonction de la température de traitement sous hydrogène pour les catalyseurs Mo/Al₂O₃, MoNa/Al₂O₃ Na=1% et MoCs/Al₂O₃ Cs=5%.

III-2-5. Etude de la distribution de produits en fonction de la teneur en alcalin imprégné.

Les activités en pentane et en pipéridine sont représentées dans les figures 23 et 24, pour les deux séries à teneur variable en sodium et en césium. Nous pouvons remarquer que le comportement des deux "familles" est rigoureusement identique, les catalyseurs au césium montrant une activité légèrement supérieure que ce soit pour l'activité pentane ou pour l'activité pipéridine. Aux fortes teneurs (pour 5% de césium ou de sodium imprégné par exemple), nous avons déjà remarqué que le catalyseur au césium montrait une meilleure activité lors des tests d'hydrogénation des diènes (voir figure paragraphe I-2-2); il nous faut, ici, rappeler que 5% poids de césium imprégné correspond à un nombre d'atomes d'alcalins par nm^2 égal à 1, alors que 5% poids de sodium imprégné correspond à un nombre d'atomes imprégnés de 5 environ. L'effet d'"empoisonnement" est probablement dû à deux paramètres différents: nombre d'atomes d'ajout par nm^2 et taille de cet ajout.

ACTIVITE EN PIPERIDINE HDN DE LA PYRIDINE

act mol/g/s ($\times 10^{+7}$)

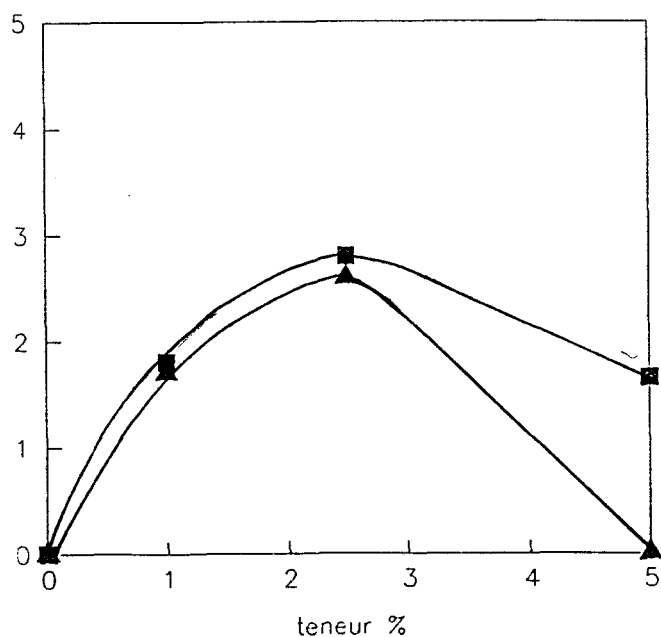


Fig 23: Activité en pipéridine en fonction de la teneur en alcalin imprégné sur le support.

ACTIVITE EN PENTANE HDN DE LA PYRIDINE

act mol/g/s ($\times 10^{+7}$)

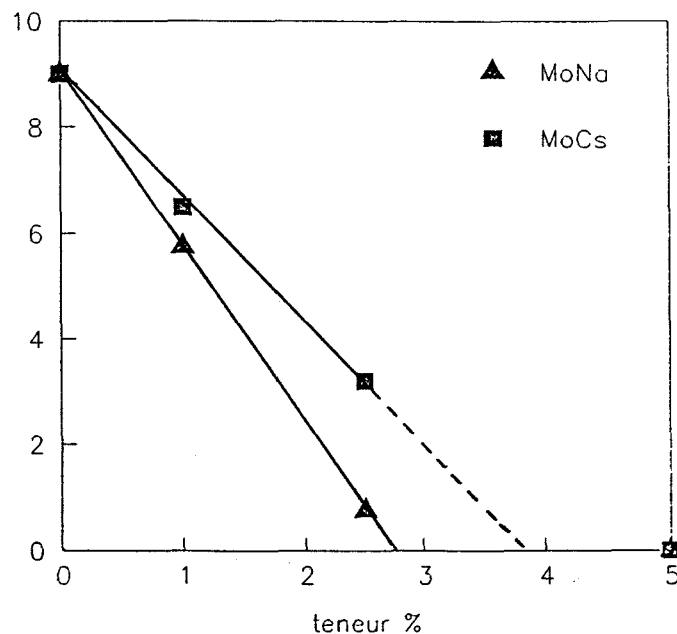


Fig 24: Activité en pentane en fonction de la teneur en alcalin imprégné sur le support.

L'activité en pentane décroît de façon régulière lorsque la teneur en alcalin augmente.

L'activité en pipéridine montre un profil en cloche avec un maximum vers 2,5% poids d'alcalin imprégné. Ce type de courbe peut donc se diviser en deux parties distinctes:

-l'augmentation de l'activité en pipéridine aux faibles teneurs d'imprégnation (jusque vers 2,5%) prouve bien que le pentane est un produit secondaire; c'est parce que sa formation est empêchée que l'activité en pipéridine augmente.

-la diminution d'activité aux teneurs plus fortes prouve que les sites responsables de la phase d'hydrogénation de la réaction d'HDN (formation de la pipéridine) sont à leur tour touchés par la présence des alcalins.

Pour étayer ce raisonnement, des tests à isoconversion ont été réalisés sur une série de catalyseurs à teneur variable en césium, les résultats sont exposés figure 25.

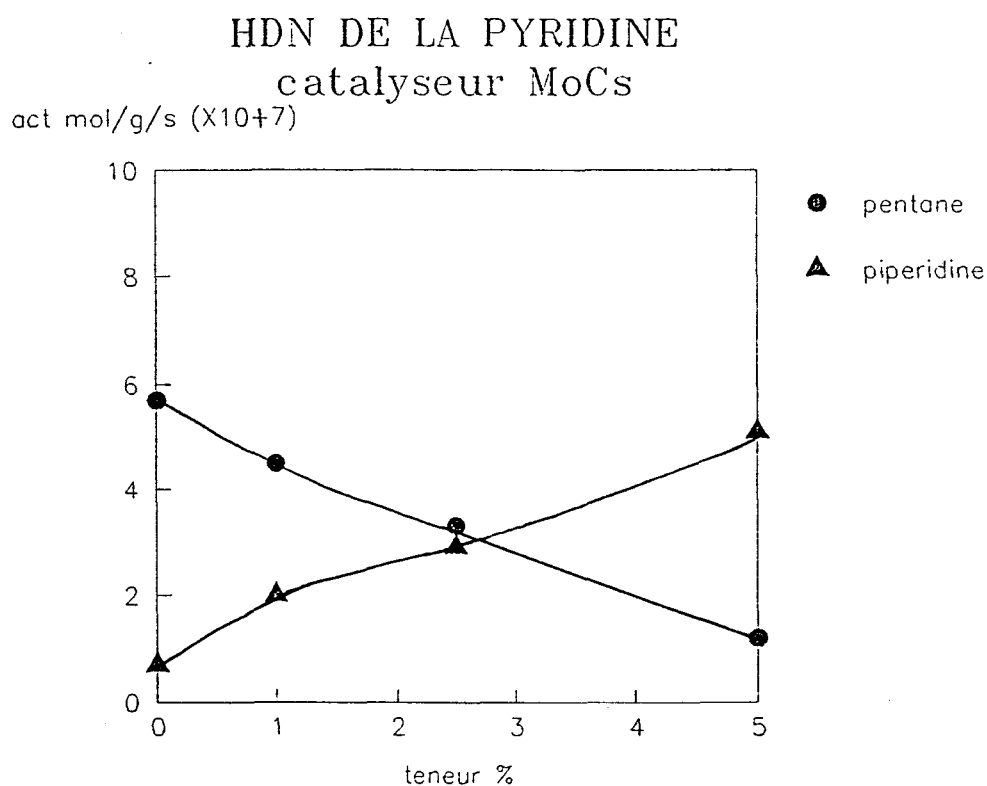


Fig 25: Activité globale d'hydrodésazotation de la pyridine en fonction de la teneur en alcalin imprégné. Ces tests ont été effectués à isoconversion.

Cette figure montre clairement que les sites d'hydrogénation (pipéridine) sont différents des sites d'hydrogénolyse (pentane), leur comportement face à la présence d'ajout est totalement différent: la réaction d'hydrogénolyse est considérablement bloquée par la présence d'ajout, elle doit donc nécessiter des sites fortement lacunaires en soufre. La réaction d'hydrogénation n'est pas affectée, elle doit nécessiter des sites plus faiblement lacunaires en soufre pour pouvoir se dérouler.

D DISCUSSION.

Dans la bibliographie existante, le rôle des ajouts alcalins dans les catalyseurs d'hydrotraitement est souvent associé à une interaction avec le support alumine, par substitution de l'atome d'hydrogène du groupe OH de l'alumine par l'alcalin considéré comme le proposent d'ailleurs Kelly et coll (2) (Figure 26). L'effet du sodium (ou du césium) en interaction avec le support serait soit de nature essentiellement électronique, il modifierait le centre actif qui est supposé être une lacune anionique présente sur le molybdène, soit plutôt de nature morphologique, la dispersion de la phase active donc le nombre de sites actifs serait affectée comme il a été décrit dans le chapitre bibliographique général (première partie paragraphe III-2-3). Dans les deux cas de figure envisagés, l'alcalin aurait un effet indirect sur la phase active via le support alumine.

L'interaction ajout alcalin-support a été aussi mise en évidence au cours de ce travail, d'abord par le test d'isomérisation du transpenta-1,3-diène. En effet, si nous admettons que les sites responsables de l'isomérisation sur le support alumine sont les sites acides forts de Lewis (5) créés par le départ des groupes hydroxyles, la diminution de l'activité d'isomérisation (d'un facteur 2 environ voir chapitre II) tendrait à prouver que le nombre de groupes hydroxyles de l'alumine a été diminué et qu'une partie des ajouts alcalin est en interaction avec le support.

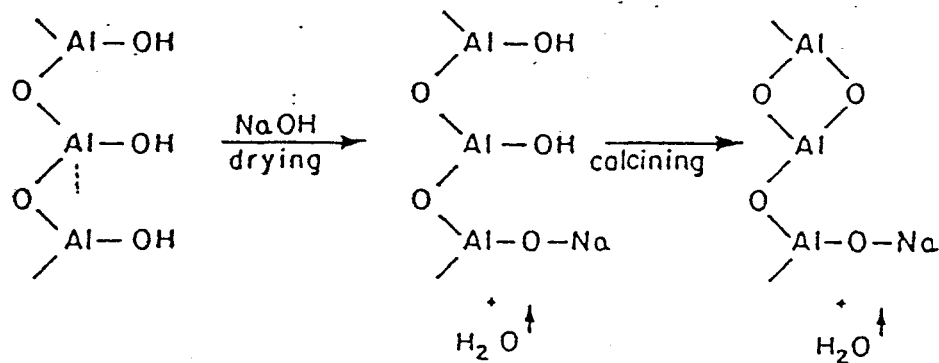


Fig 26: Interaction support alumine- phase active MoS₂.

Parallèlement, Hayden et coll (7) montrent que la liaison support-feuillet de MoS₂ se fait par le truchement de liaison Mo-O-Al, les points d'ancrage privilégiés étant les groupes hydroxyles de l'alumine. Des observations par microscopie électronique des pavés de MoS₂ formés sur des plans modèles d'alumine obtenue par oxydation de films d'aluminium indiquent la présence de pavés de forme hexagonale et confirment qu'ils ont un

bord lié à la surface de l'alumine, ce qui indique qu'il reste des liaisons chimiques (ponts de type S-Mo-O-Al) avec le substrat. Si les ajouts sont en interaction avec le support, le nombre de "points d'ancrage" (ce que nous avons appelé ponts S-Mo-O-Al) feuillet-support c'est à dire le nombre de liaisons résiduelles existant après la phase de sulfuration entre les feuillets de MoS₂ et l'alumine sera diminué, ce qui peut expliquer l'empilement des feuillets pour les catalyseurs modifié avec les alcalins, que nous avons observé sur les clichés de microscopie électronique (voir partie BI-2-2). D'ailleurs, l'augmentation de cet effet d'empilement lorsque la teneur en alcalin imprégnée sur le support alumine croît, confirme encore davantage l'interaction support-ajout. L'empilement des cristallites peut provoquer un chevauchement de ceux-ci, bloquant l'accès aux sites actifs ou affecter la réactivité intrinsèque d'un feuillet. En effet, cette réactivité peut être différente suivant que le feuillet se trouve seul ou dans un cristallite avec empilement. En diminuant le nombre de points d'ancrage, les alcalins peuvent aussi modifier l'orientation des cristallites par rapport au support (7): suivant le nombre de ses liaisons avec le support alumine le plan de base du feuillet de MoS₂ pourrait être parallèle ou plus ou moins perpendiculaire par rapport au support, ce qui pourrait provoquer une certaine gêne stérique et bloquer également l'accès aux sites actifs pour certains composés organiques. Rappelons enfin que le degré d'interaction entre le support et le feuillet de MoS₂ peut avoir une action non négligeable sur l'activité catalytique, une trop forte interaction pouvant diminuer l'activité catalytique. Or, il est possible que le sodium ou le césium en contact avec l'alumine modifie la force des liaisons Mo-O-Al par effet inductif.

Cette interaction support-ajout alcalin peut provoquer également des bouleversements dans la dispersion de la phase active sur le support. En effet, nous avons observé une modification de l'empilement des cristallites, alors que la taille de ceux-ci restait constante pour une même quantité de molybdène imprégnée sur le support Al₂O₃. La dispersion des cristallites sur le support est donc diminuée. Cette dispersion amoindrie peut provoquer une baisse du nombre des sites catalytiquement actifs, toutefois aucune mesure de chimisorption de O₂, NO ou CO n'ayant été effectuée que ce soit avec la série de catalyseurs sodium ou césium, il ne nous est pas permis de discuter plus avant ce problème.

Expliquer la diminution d'activité que nous observons sur tous les tests catalytiques mis en oeuvre (tests d'hydrogénation de diènes, d'hydrodésazotation de la pyridine) par un ajout d'alcalin confirmant ainsi leur rôle négatif (1) par un effet de support seul n'est pas satisfaisant. En effet, l'examen des distributions de produits obtenus après hydrogénation de l'isoprène (faite au paragraphe I-3-1 et I-3-2 partie C) et qui montrent que toutes les quantités de produits hydrogénés formés ne sont pas diminuées de la même façon en présence des alcalins, ne peut s'interpréter uniquement par un effet de support qui induirait en fait un blocage de l'accès aux sites actifs. Dans ce cas, les différentes quantités de

produits auraient été diminuées d'un même facteur. Or, nous avons constaté que le site ${}^3\text{M}-{}^3\text{M}$, responsable de la double hydrogénation de l'isoprène semble bloqué de façon préférentielle par rapport aux sites ${}^3\text{M}-{}^2\text{M}$ et ${}^3\text{M}-{}^1\text{M}$. Par contre, le blocage préférentiel des sites "paire de molybdène" fortement lacunaires en soufre (${}^3\text{M}-{}^3\text{M}$ et ${}^3\text{M}-{}^2\text{M}$) par rapport aux sites moins lacunaires (${}^3\text{M}-{}^1\text{M}$) peut parfaitement s'expliquer, si l'on postule une interaction directe entre l'ajout alcalin et le feuillet de MoS_2 . Il est en effet possible qu'il existe une liaison directe entre le soufre périphérique du pavé et un atome de sodium ou de césium, liaison de type Mo-S-X (avec $X = \text{Na}$ ou Cs). D'après cette hypothèse, nous comprenons mieux pourquoi la formation de "paire de molybdène" fortement lacunaire en soufre est empêchée, puisque l'atome d'alcalin bloque le soufre. La figure 18 présentée dans la partie de bibliographie générale montre pour chacun des différents types de site la probabilité de formation. Si q est la probabilité d'enlever un soufre, la probabilité de former un site ${}^3\text{M}-{}^3\text{M}$ est de $4q^4(1-q)^2 + q^5(1-q)$, celle de former un site ${}^3\text{M}-{}^1\text{M}$ est de $2q^3(1-q)^3$, lorsque la valeur de q diminue (puisque les soufres ne peuvent plus s'enlever) il est bien normal que la formation des sites ${}^3\text{M}-{}^3\text{M}$ soit plus affectée que celle des sites ${}^3\text{M}-{}^1\text{M}$.

L'étude de la distribution des produits d'hydrogénation de l'isoprène montre bien qu'il y a un phénomène d'interaction entre les atomes d'alcalins et le feuillet de MoS_2 , probablement par liaison Mo-S-X . Toutefois, la présence de l'alcalin dans le voisinage immédiat du soufre et du molybdène devrait modifier la polarité de la liaison Mo-S , or aucune variation d'énergie de liaison du molybdène ou du soufre n'a été détectée par spectroscopie XPS. Le phénomène doit donc être très discret.

L'étude de l'activité d'hydrogénation de l'isoprène en fonction de la stoechiométrie S/Mo confirme notre hypothèse (existence de liaison Mo-S-X) puisque nous avons vu (partie C paragraphe I-2-3) que les rapports S/Mo étaient plus élevés pour un catalyseur modifié par les alcalins que pour son homologue $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$. De plus, les rapports S/Mo augmentent en fonction de la teneur en alcalin imprégnée (voir tableau stoechiométrie chapitre B II). Ceci traduit bien le phénomène de rétention de soufre qui existe au niveau du feuillet de MoS_2 ; il faut toutefois rappeler ici qu'aucune variation de taille n'a été observée entre les feuillets du catalyseur Mo de référence et ses homologues contenant du sodium ou du césium, l'augmentation du rapport S/Mo ne peut en aucun cas être imputée à un changement morphologique du feuillet.

Evoquons aussi, à ce stade, les études XPS sur la série $\text{MoCs/Al}_2\text{O}_3$ à teneur variable en césium qui ont montré l'existence aux fortes teneurs en césium imprégné de deux types de soufre: l'un caractéristique de la phase MoS_2 , l'autre appartenant à une forme sulfure de césium. Le rapport S/Mo élevé que nous avons calculé pour MoCs ($\text{Cs}=5\%$) par fluorescence X et absorption atomique s'explique aussi par le fait qu'il prend en compte les deux types de soufre observés en XPS.

Nous pouvons donc élaborer un modèle quant à la localisation des atomes alcalins sur un catalyseur classique d'hydrotraitement. En effet, nous avons déjà postulé l'existence de liaison Mo-S-X ($X = \text{Na}$ ou Cs), ces liaisons pourraient rendre inactives non seulement les atomes de molybdène concernés mais également leurs plus proches voisins, créant de ce fait des zones catalytiquement inactives et expliquant ainsi l'effet néfaste de l'introduction des alcalins en catalyse d'hydrotraitement. Mais la présence de sulfure d'alcalin nous amène à nous poser une question fondamentale quant à sa localisation. Est-il à côté des cristallites de MoS_2 ? ou alors y a-t-il "greffage" d'un alcalin sur les soufres du pavé (liaison Mo-S-X), puis germination et croissance du sulfure alcalin? Dans le cas de la seconde hypothèse si le sulfure d'alcalin est indépendant des feuilletts, sa présence provoque seulement une gêne stérique et empêche certaines molécules d'arriver aux sites actifs; dans ce cas, la distribution des produits d'hydrogénation de l'isoprène devrait rester inchangée. Or nous avons remarqué que certains produits étaient plus affectés que d'autres, ce qui nous fait pencher pour un greffage direct des sulfures d'alcalins sur le feuillet. Néanmoins, une ségrégation des sulfures d'alcalin à côté des cristallites de MoS_2 est possible pour des teneurs importantes d'alcalins imprégnées. Le schéma 27 propose un modèle de localisation pour les alcalins sur le catalyseur.

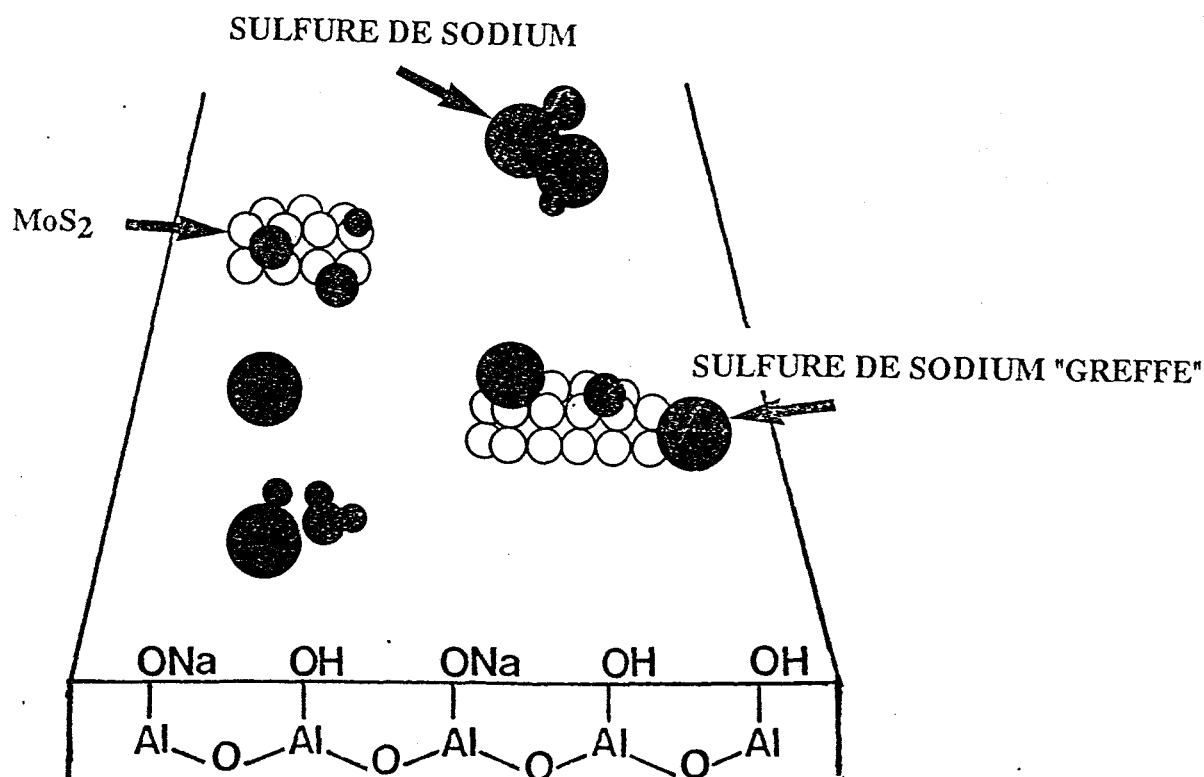


Fig 27: Modèle d'interaction entre les atomes alcalins (sodium ou césium) et le catalyseur d'hydrotraitement (support et phase active).

Nous envisageons maintenant de voir si le modèle élaboré pour tenter d'expliquer le rôle des alcalins dans les catalyseurs d'hydrotraitement nous permet de mieux comprendre les mécanismes qui gouvernent la réaction d'hydrodésazotation et d'essayer de décrire les sites actifs responsables de cette réaction. Pour ce faire, nous posons quelques hypothèses simplificatrices:

-nous négligeons tous les phénomènes d'empoisonnement liés aux composés azotés présents pendant la réaction d'HDN: NH_3 , pipéridine... Nous supposons que chacun de ces composés s'adsorbe de façon réversible.

-nous supposons possible le parallèle entre les tests d'hydrogénation des diènes à pression atmosphérique et les tests HDN sous pression moyenne quant aux sites actifs (paires de molybdène) (voir également chapitre I-3-1 partie C).

La comparaison des distributions de produits d'hydrodésazotation entre le catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et le catalyseur $\text{MoCs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Cs}=5\%$) montre que la voie de formation du pentane (réaction d'hydrogénolyse) est bloquée pour le catalyseur contenant du césium. Nous avons vu que le césium qui "réagit" directement avec le feuillet de MoS_2 par liaison Mo-S-Cs puis après en créant peut être par germination et croissance des sulfures de césium, bloque certains soufres du feuillet de MoS_2 et empêche la formation de molybdène fortement lacunaire. Nous pouvons donc, en première approximation, attribuer aux sites molybdène présentant un fort déficit en soufre la responsabilité de la réaction d'hydrogénolyse. Les différences de comportement entre les courbes d'activité pentane et les courbes d'activité pipéridine pour des réactions qui s'effectuent à isoconversion (figure 25) montrent clairement, bien que le pentane soit un produit d'hydrogénation secondaire, que les sites responsables de la réaction d'hydrogénolyse sont différents des sites responsables de l'hydrogénation (obtention de pipéridine); les seconds semblent nécessiter des sites actifs moins insaturés en soufre que les premiers, il pourrait s'agir des mêmes sites que nous avons suggérés pour l'hydrogénation du toluène ($^3\text{M}-^1\text{M}$, $^2\text{M}-^1\text{M}$). C'est pour cela que le catalyseur MoCs ($\text{Cs}=5\%$) bloque beaucoup plus la réaction d'hydrogénolyse que la réaction d'hydrogénation. Les résultats obtenus avec les séries à teneurs variables en alcalins peuvent également s'expliquer de la façon suivante: en augmentant la teneur en ajouts imprégnée, l'activité d'hydrogénolyse baisse continuellement, il est en effet de plus en plus difficile de créer des sites fortement lacunaires en soufre puisque les interactions feuillet-ajout sont de plus en plus nombreuses (création de liaisons Mo-S-X). L'activité en hydrogénation croît jusqu'à une certaine teneur (environ 2,5% poids imprégné) puis décroît ensuite. Il y a en fait une compétition entre deux réactions opposées: d'une part, la réaction d'hydrogénation qui crée la pipéridine sur des sites faiblement lacunaires en soufre (sites $^3\text{M}-^1\text{M}$ par exemple), sites, nous l'avons vu, dont la probabilité de formation est faiblement touchés par la présence d'ajouts lorsque ceux ci sont imprégnés en faible ou moyenne quantité et d'autre part, la réaction d'hydrogénolyse qui consomme

de la pipéridine pour donner du pentane. Pour cette dernière réaction, des sites fortement lacunaires sont requis (tels les sites $3M-3M$, $3M-2M$) et la probabilité de formation de ceux-ci est très vite affectée par la présence d'alcalins même en faible quantité. Passé 2,5% en poids d'ajout alcalin imprégné, même les sites faiblement lacunaires ne peuvent plus se former ce qui justifie la décroissance d'activité observée en hydrogénation (pipéridine).

Le modèle développé pour les alcalins et présenté figure 27 permet de préciser certains points quant au mécanisme d'HDN:

- les sites actifs responsables de l'hydrogénation ou de l'hydrogénolyse sont différents.
- pour les sites d'hydrogénolyse, les molybdènes présentent un plus grand nombre de lacunes que pour les sites d'hydrogénation.

BIBLIOGRAPHIE.

- 1) Muralidhar G., Massoth F.E., Shabtai J. *J.Catal.*, **85**, 44 (1984)
- 2) Kelly J.F., Ternan M., *J.Chem.Eng.*, **57**, 726 (1979).
- 3) Vordonis L., Koutsoukos P.G., Lycourghiotis A., *J.Catal.*, **101**, 186 (1986).
- 4) Kordulis Ch., Lycourghiotis A., Voliotis S., Pomonis P., *Appl.Catal.*, **15**, 301 (1985).
- 5) Kiviat F.E., Petrakis L., *J.Phys.Chem.*, **77**, 1232 (1973).
- 6) Kherbeche A. *These de 3^{eme} cycle, Lille*, 1990.
- 7) Hayden F., Dumesic J.A., *J.Catal.*, **103**, 366 (1987).

LE PHOSPHORE.

A. INTRODUCTION.

Le phosphore est décrit comme un promoteur pour les réactions d'hydrodésazotation et d'hydrogénation des aromatiques.

Ramirez de Agudelo et coll (1) observent une forte augmentation de l'activité catalytique pour la réaction d'HDN avec les catalyseurs NiMoP (Figure 1).

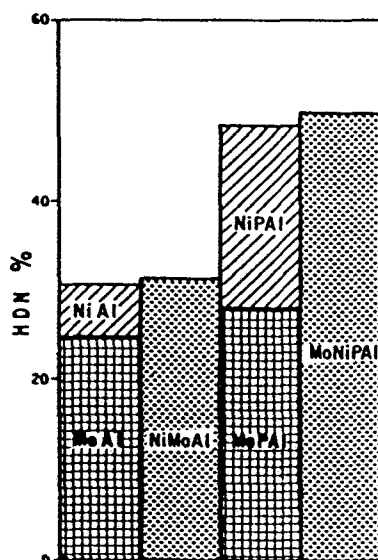
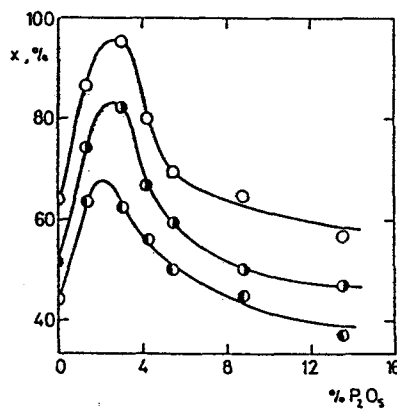


Fig 1: Activité en hydrodésazotation d'une charge réelle pour différents catalyseurs. (tiré de la référence 1)

Atanasova (2) qui a étudié, lui aussi, l'action du phosphore dans les réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrodésazotation trouve un effet promoteur sur l'HDS plus important que sur l'HDN.(figure 2)



Dependence of hydrodesulfurization activity on phosphorus content (in wt.%). Conversion of thiophene in mol%. Space velocity of thiophene \circ 15.6, \bullet 31.3 and \circ 62.5 mol h⁻¹ kg⁻¹.

Fig 2: Activité en hydrodésulfuration en fonction de la teneur en phosphore présente sur le support alumine. Conversion su thiophène en pourcentage molaire (mol%). (tiré de la référence 2)

Néanmoins, les quantités de phosphore imprégnées sous forme de H_3PO_4 (cf fabrication des catalyseurs partie A des techniques expérimentales) influencent nettement le comportement catalytique. Ainsi une imprégnation à 6,5% poids de P_2O_5 est très bénéfique pour la réaction d'HDN, alors qu'une imprégnation supérieure à 12% provoque un empoisonnement du catalyseur. La variation de la quantité de phosphore imprégnée peut constituer un facteur de sélectivité pour les catalyseurs d'hydrotraitement. Une faible quantité d' H_3PO_4 imprégnée (2-3% poids de P_2O_5) favoriserait plutôt la réaction d'HDS, alors qu'une quantité plus forte (5-7% de P_2O_5) améliorerait le rendement de la réaction d'HDN (3).

Toulhoat et coll (4) observent également un effet promoteur du phosphore sur l'HDN; pour une série de catalyseurs contenant différents teneurs en phosphore imprégné (de 2 à 8% de P_2O_5) cet effet s'accompagne d'une légère perte d'activité en HDS dans le cas du couple CoMo, mais pas dans celui du couple NiMo. Le catalyseur NiMoP/ Al_2O_3 a un rôle particulier sur l'HDN de l'azote basique du fait d'un effet spécifique de l'ajout de phosphore sur l'hydrogénolyse des alkyl-anilines intermédiaires.

Comme dans le cas des alcalins étudiés dans la partie précédente, la méthode de préparation du catalyseur contenant du phosphore semble très importante. Ainsi, lorsque l'addition de phosphore suit celle de la phase active et du promoteur Co ou Ni, l'effet de promotion sur la réaction HDN est moins prononcé que dans le cas d'une coimprégnation (c'est la méthode d'imprégnation que nous avons utilisée, le phosphore et le molybdène sont imprégnés de la même façon et en même temps) ou lorsque le phosphore est ajouté en premier sur le support alumine (5,6).

Le but de notre travail est d'essayer de comprendre le rôle du phosphore dans les catalyseurs d'hydrotraitement classiques en mettant en évidence les modifications qu'il induit tant d'un point de vue morphologique que d'un point de vue réactivité de la phase active.

B. CARACTERISATION.

I ETUDE MORPHOLOGIQUE.

De la série de catalyseurs MoP/Al₂O₃ préparés pour ce travail de recherche, seul le catalyseur MoP/Al₂O₃ contenant 6,5% poids de P₂O₅ a fait l'objet d'études plus poussées.

Cet échantillon phosphoré doit être, bien sûr, comparé à une référence: le catalyseur Mo/Al₂O₃ préparé avec la même alumine et fabriqué de la même façon.

I-1. Exploitation statistique.

I-1-1. Etude de la taille.

Les histogrammes présentés figure 3 montrent une légère tendance à la diminution de la taille pour le catalyseur phosphoré. En effet, 82% des cristallites ont une "longueur" inférieure à 40 Å pour MoP/Al₂O₃. Seulement 70% des cristallites présentent cette particularité pour le catalyseur de référence Mo/Al₂O₃. De même, alors que Mo/Al₂O₃ possède environ 10% de cristallites qui ont une longueur supérieure à 60 Å, ce nombre est ramené à 3% environ pour MoP/Al₂O₃. Kemp et coll (7) qui étudient également les catalyseurs modifiés par le phosphore en microscopie électronique à transmission observent un effet de diminution de la taille par rapport aux catalyseurs à base de molybdène uniquement.

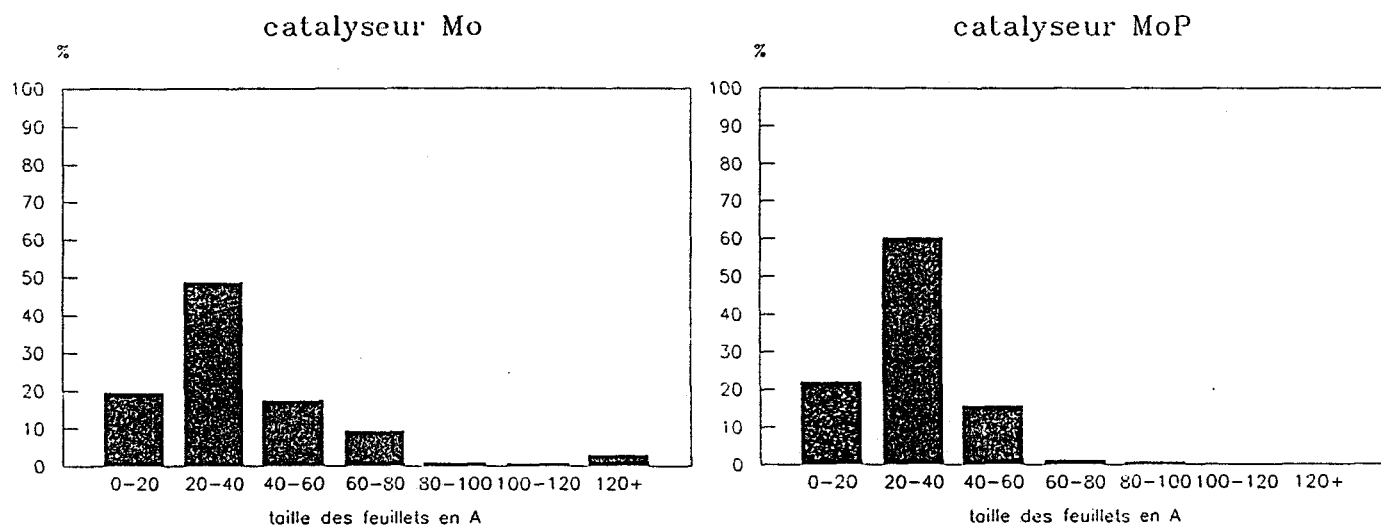


Fig 3: Statistique de répartition en taille des cristallites de MoS₂ pour les catalyseurs Mo/Al₂O₃ et MoP/Al₂O₃.

Le modèle géométrique que nous avons présenté dans le chapitre de bibliographie

générale (paragraphe II-1-4) et qui postule que chaque cristallite de MoS_2 possède en moyenne 61 atomes de molybdène par feuillet -(ce chiffre est relié, rappelons le, à la quantité de molybdène que nous avons imprégnée sur le support)- peut néanmoins être étendu au cas du catalyseur MoP que nous étudions, car les variations de taille observées restent minimales. Dans la suite de cette étude, nous garderons donc le modèle à 61 atomes pour appuyer notre analyse.

I-1-2. Etude de l'empilement.

L'étude statistique de l'empilement révèle de grandes différences entre le catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ où 70% des cristallites possèdent un seul feuillet et le catalyseur $\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ où 40% des cristallites possèdent deux feuillets de MoS_2 (figure 4). La moyenne d'empilement pour chaque cristallite s'élève à 2,5 pour $\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ contre 1,3 pour $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

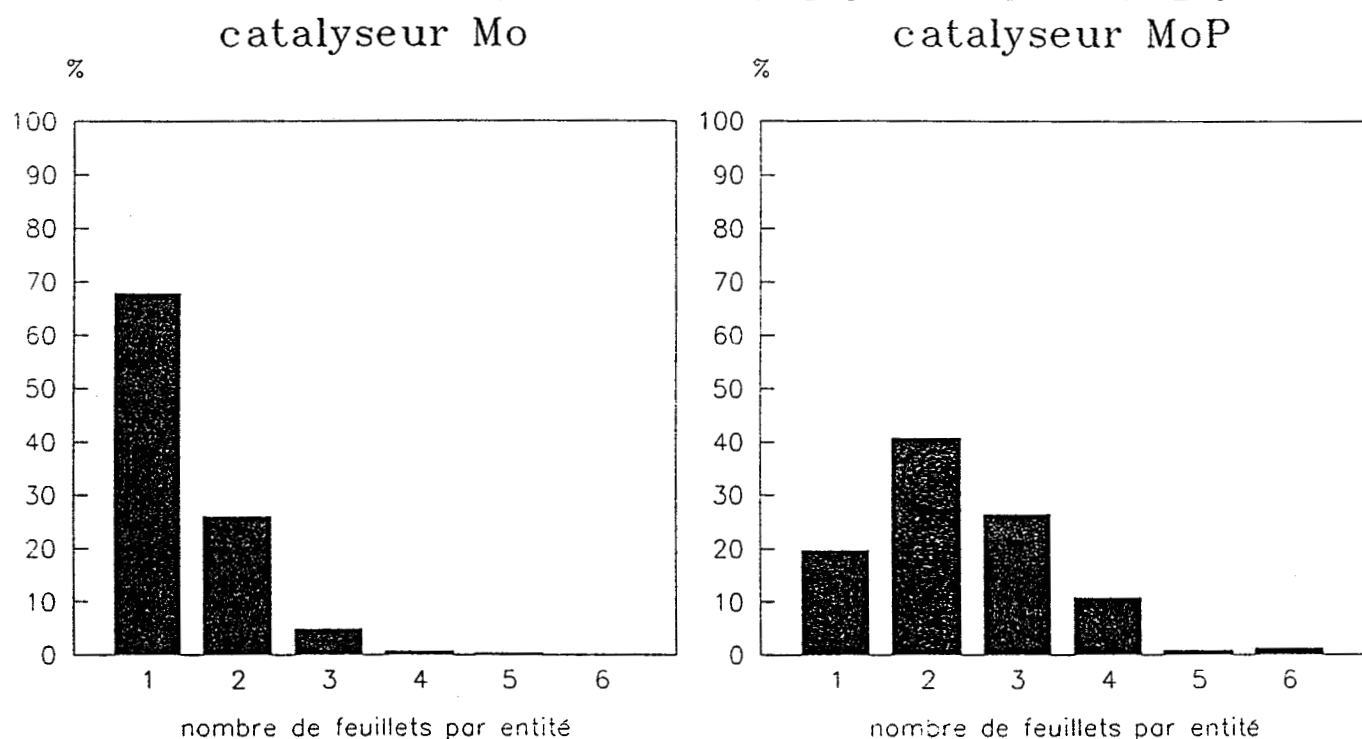


Fig 4: Statistique de répartition en empilement des feuillets de MoS_2 pour les catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Cet effet d'empilement traduit une modification de l'interaction support-phase active sulfurée.

Kemp et coll (7) ainsi que Topsoe (8) observent aussi que la présence de phosphore induit un phénomène d'empilement.

II ETUDE DES STOECHIOMETRIES S/Mo.

Le rapport S/Mo est obtenu par fluorescence X et absorption atomique après sulfuration classique à 350°C et après sulfuration suivie d'un traitement sous hydrogène à 700°C pendant douze heures. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

| CATALYSEUR | S/Mo APRES SULFURATION A 350°C ET SANS TRAITEMENT SOUS H ₂ | S/Mo APRES SULFURATION A 350°C SUIVIE D'UN TRAITEMENT REDUCTEUR A 700°C |
|------------|---|---|
| Mo | 2,30 | 1,20 |
| MoP | 1,55 | 0,80 |

Nous pouvons constater que le phosphore modifie considérablement le rapport S/Mo. Puisque nous avons admis, grâce aux résultats de microscopie électronique, que le modèle à 61 atomes de molybdène s'appliquait aussi au catalyseur MoP/Al₂O₃, la baisse du rapport S/Mo est imputable à une disparition des soufres du pavé, si toutefois tous les soufres comptabilisés correspondent uniquement à l'espèce soufre du pavé de MoS₂. Dans le modèle géométrique et pour un catalyseur contenant 14% poids de MoO₃ le rapport S/Mo théorique est de 2,5; en fait, expérimentalement, nous trouvons un rapport S/Mo compris entre 2,3 et 2,4, car il y a toujours une faible partie du molybdène qui reste sous forme oxyde (liaison Mo-O-Al par exemple). Le rapport S/Mo de 1,55 obtenu avec le catalyseur MoP/Al₂O₃ pourrait dans une première hypothèse signifier que le molybdène en présence de phosphore se sulfure mal. D'ailleurs, d'autres auteurs dont Topsoe et coll (8) avaient déjà fait cette remarque, ce qui nous a poussé à étudier d'un peu plus près le précurseur oxyde du catalyseur MoP/Al₂O₃, c'est à dire en fait la solution d'imprégnation (il s'agit dans le cas du catalyseur MoP d'une coimprégnation) et le précurseur après calcination (voir dans la partie Techniques Expérimentales, le schéma de fabrication d'un catalyseur); l'étude sera présentée dans la suite de ce chapitre.

La figure 5 qui représente les quantités de soufre arrachées aux catalyseurs Mo et MoP en fonction du traitement sous hydrogène à différentes températures montrent un comportement assez voisin pour les deux masses catalytiques. Les quantités de soufre piégées sont inférieures dans le cas du catalyseur MoP/Al₂O₃ ce qui est cohérent avec les résultats obtenus précédemment puisque nous avons noté une diminution de la teneur

en soufre sur le catalyseur phosphoré par rapport à la référence Mo/Al₂O₃ (analyse en fluorescence X et absorption atomique).

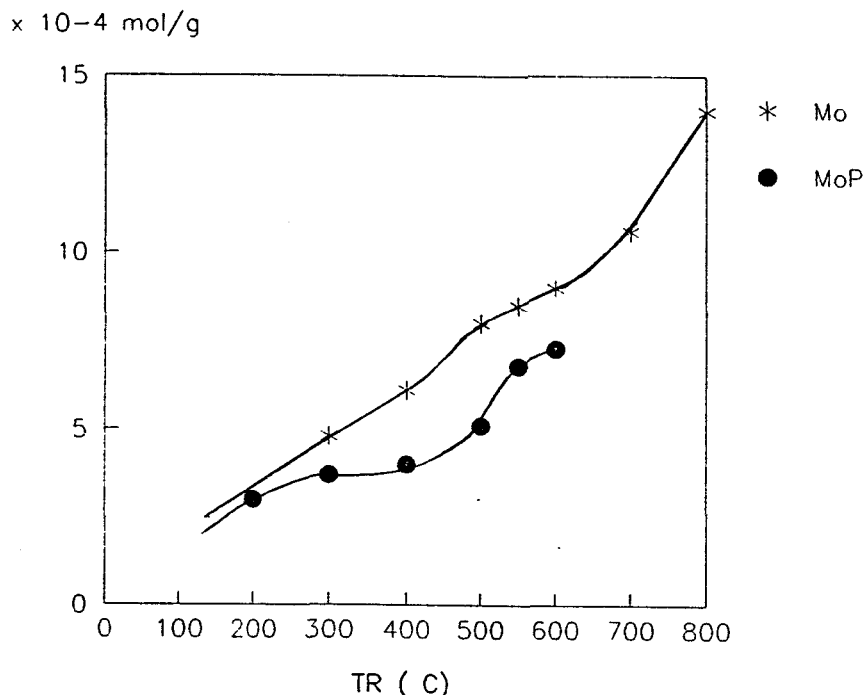


Fig 5: Evolution de la quantité cumulée de H₂S dégagée en fonction de la température de réduction pour l'échantillon Mo/Al₂O₃ et MoP/Al₂O₃.

Si nous supposons que l'ajout de phosphore ne modifie pas ou modifie peu la force des liaisons Mo-S, nous pouvons observer que les différences entre les deux courbes présentées figure 5 sont nettes dans la gamme de température allant de 300 à 600°C, ce sont donc surtout les soufres de type SeII que la présence de phosphore semble affecter de façon prioritaire (voir partie bibliographique II-3-3): il semble que leur nombre soit considérablement diminué puisque les quantités piégées sont faibles. Rappelons que ces soufres sont localisés dans le plan de bord (-1010) des feuillets de MoS₂.

III XPS.

III-1. Spectres du molybdène.

Les spectres du molybdène à l'état réduit et sulfuré présentent trois pics qui ont été analysés dans la troisième partie intitulée "Les Alcalins" (voir chapitre Caractérisations B, paragraphe III-1).

La forme et la position du doublet Mo3d indiquent la présence de Mo 4+ attribué à MoS₂; il semble toutefois que la présence du phosphore dans le catalyseur perturbe la répartition des états du molybdène. L'épaulement vers les hautes énergies de liaison correspondant au molybdène 6+ est en effet quasiment inexistant pour le catalyseur Mo/Al₂O₃ ce qui signifie que l'espèce molybdène oxyde n'existe plus que de façon résiduelle, le catalyseur est bien sulfuré (figure 6). Par contre pour le catalyseur phosphoré, un pic correspondant à l'espèce molybdène oxyde Mo 6+ apparaît de façon plus nette pour une énergie de liaison de 235,5 eV. Ceci montre que le catalyseur phosphoré se sulfure moins bien que le catalyseur de référence Mo; nous pouvons estimer pour MoP, la quantité de molybdène oxyde résiduel à environ 20% de la quantité de molybdène totale présente à la surface de l'alumine. Nous pouvons peut être ici faire un parallèle entre cette moins bonne sulfuration et la faiblesse du rapport S/Mo que nous avons observée par Fluorescence X et Absorption atomique.

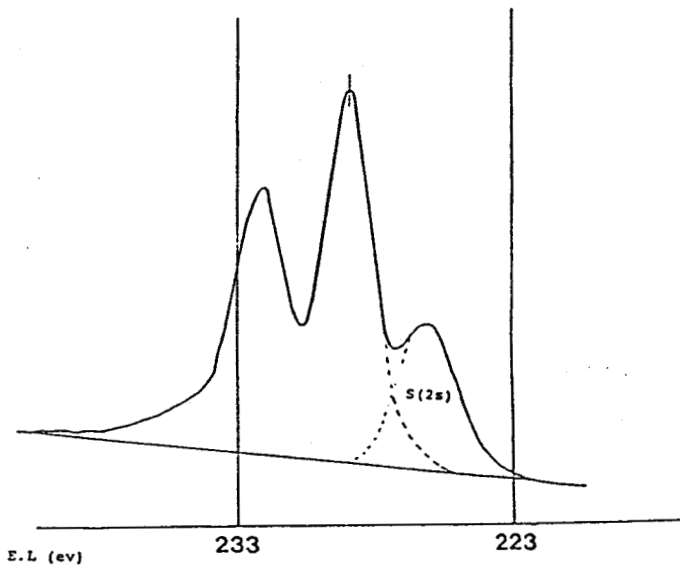
III-2. Spectres du soufre.

Les spectres du soufre (niveau S 2p) se présentent sous forme d'un pic ayant une énergie de liaison de 162 eV, ce type de soufre correspond à l'espèce S⁻ contenue dans la phase active MoS₂. Aucune autre espèce de soufre n'est décelée et il semble que pour le catalyseur phosphoré le soufre comptabilisé par la méthode d'absorption atomique ou de fluorescence X n'appartient qu'au feuillet de MoS₂.

III-3. Spectres du phosphore.

Le niveau électronique étudié en XPS pour le phosphore est le niveau P 2p dont l'énergie de liaison s'élève à 134,7 eV. Aucune modification des énergies de liaison n'est observée pour ce pic en présence de molybdène. Il faut aussi noter que l'énergie de liaison du phosphore n'est pas affectée par la sulfuration du catalyseur: aucune différence n'est apparue entre l'oxyde et le sulfure.

1



2

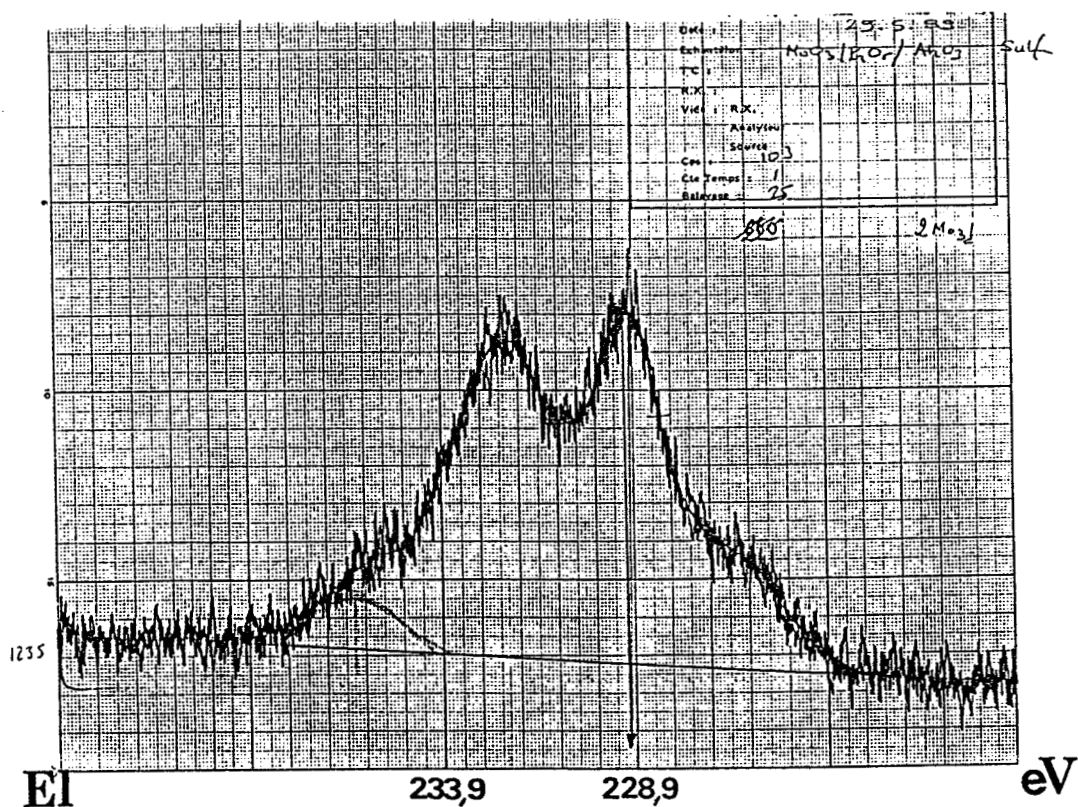


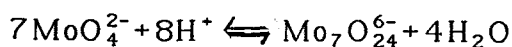
Fig 6: Spectres XPS du molybdène Mo 3d pour un catalyseur: a Mo/Al₂O₃; b MoP/Al₂O₃.

IV ETUDE DU PRECURSEUR OXYDE.

Nous avons vu (Techniques expérimentales partie A) que le molybdène était imprégné sous forme de solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium. Dans cette solution coexistent en fonction de la concentration de la solution et de son pH, différentes espèces molybdène notamment MoO_4^{2-} (espèce monomère), $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$ (espèces polymères). Le tableau 2 résume d'ailleurs les effets de la température, du pH et de la concentration sur les différentes espèces en solution. Lorsque pour un catalyseur MoP nous faisons une coimprégnation, nous pouvons supposer que l'acide orthophosphorique dont la concentration est fixée par la teneur désirée en phosphore sur le support, abaisse le pH de la solution d'imprégnation, c'est à dire en se reportant au tableau 2, que les espèces condensées sont favorisées.

| | | | | |
|---------------|------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| Anions | MoO_4^{2-} | $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ | $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$ | MoO_2^{2-} |
| pH | ← 7 6 1 → | | | |
| T° | ← → | | | |
| Concentration | ← 10 ⁻⁴ M → | | | |

Dans les conditions classiques d'imprégnation du molybdène, c'est à dire pour un catalyseur contenant 14% poids de MoO_3 , le pH de la solution s'élève à environ 5, les entités majoritaires sont l'ion molybdate et surtout l'heptamolybdate dont les abondances respectives sont régies par l'équilibre (9):



D'autres espèces plus condensées ont été détectées pour des pH acides, mais en faible quantité. Il est maintenant reconnu que l'architecture de la phase supportée à l'état

de précurseur oxyde peut dépendre de la nature de l'anion présent dans la solution d'imprégnation et donc du pH à l'intérieur des pores du support. Les spectres LRS (Laser Raman Spectroscopy) de ces différentes espèces sont parfaitement identifiés. L'étude des catalyseurs Mo/Al₂O₃ humides avant séchage permet de caractériser les espèces en solution dans le pore de l'alumine, elles ont déjà permis de caractériser les deux entités MoO₄²⁻ et Mo₇O₂₄⁶⁻. La même étude menée sur des catalyseurs humides dopés au phosphore simultanément à l'imprégnation du molybdène permet de montrer que la nature de la solution d'imprégnation est différente (figure 7). Deux raies observées à 896 et 936 cm⁻¹ sont attribuées à MoO₄²⁻ et P₂Mo₅O₂₃⁶⁻; l'équilibre correspondant est:

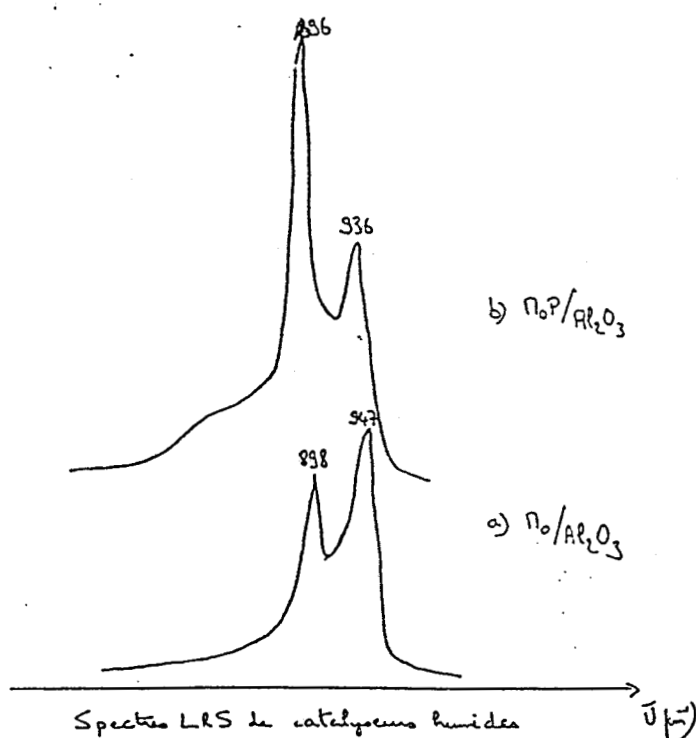
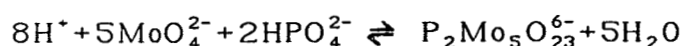


Fig 7: Spectres LRS de catalyseurs humides: a Mo/Al₂O₃; b MoP/Al₂O₃.

L'existence d'espèces hétéropolyanioniques phosphore-molybdène autres que celles que nous venons de citer peuvent également exister sur le "catalyseur humide", mais n'ont pas été décelées par LRS. L'étude LRS concerne les catalyseurs humides; le comporte-

ment de ces espèces après calcination est plus difficile à appréhender, il se peut en effet que les espèces phosphomolybdates après adsorption sur l'alumine γ , dont l'effet tampon est bien connu, se disloquent et que les espèces molybdates apparaissent de nouveau. Sur le solide calciné, une raie Raman est observée à 980 cm^{-1} ce qui correspond au mode d'élongation d'une liaison $\text{Mo}=\text{O}$ d'une entité ne comportant qu'un seul groupement $\text{Mo}=\text{O}$ terminal par molybdène. Deux hypothèses sont alors possibles:

-existence d'un isopolyanion adsorbé: dans ce cas seul $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ présente cette particularité et le mode $\nu\text{Mo}=\text{O}(t)$ est effectivement observé à 980 cm^{-1} .

-formation d'un phosphomolybdate non identifié adsorbé sur le support. Cette raie a été identifiée lors de l'étude de l'adsorption de $\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ sur silice.

En conclusion, nous pouvons affirmer, et nous ne chercherons pas dans le cadre de ce travail à développer plus en détail cet aspect, que la présence d'espèces phosphomolybdiques est assurée au niveau du "catalyseur" humide. La persistance de ces espèces au niveau du "catalyseur" calciné et a fortiori au niveau du catalyseur d'hydrotraitement sulfuré n'est pas prouvée de façon définitive. Ainsi, de nombreuses analyses par spectroscopie IR n'ont montré aucun composé de type Mo-P-S.

C. REACTIVITE.

I TESTS D'HYDROGENATION DES DIENES A PRESSION ATMOSPHERIQUE.

I-1. Résultat des tests d'hydrogénation.

I-1-1. Comparaison des activités en hydrogénation des catalyseurs Mo et MoP.

Les fondements théoriques sur lesquels s'appuient nos expériences ont été exposés dans la partie de bibliographie générale (II-3-3); Les modalités techniques l'ont été dans la partie Techniques Expérimentales B. Elles consistent à contrôler la stoechiométrie S/Mo de la phase active et donc la concentration en espèce soufre de la surface réactive de MoS_2 par traitement sous hydrogène à différentes températures et à sonder chaque état de la phase active à l'aide d'une molécule modèle (isoprène, transpenta-1,3-diène; cispenta-1,3-diène; cyclohexa-1,3-diène; penta-1,4-diène) en l'absence de toute trace de soufre (H_2S) ou d'oxygène dans le milieu. Nous nous limiterons dans cette partie à présenter les résultats des tests obtenus avec l'isoprène, mais les conclusions obtenues avec cette molécule modèle sont valables également pour toutes les autres molécules sondes

choisies; les résultats sont par ailleurs exposés dans l'annexe 2.

Les résultats de la figure 8, qui comparent l'activité d'hydrogénation de l'isoprène obtenue sur catalyseurs Mo/Al₂O₃ et MoP/Al₂O₃ montrent un effet d'"empoisonnement" assez net du au phosphore. En effet, l'activité passe d'un maximum de 22 mol h⁻¹g⁻¹ pour Mo/Al₂O₃ à un maximum de 15 mol h⁻¹g⁻¹ pour MoP/Al₂O₃, le rapport des activités est ainsi égal à 1,45.

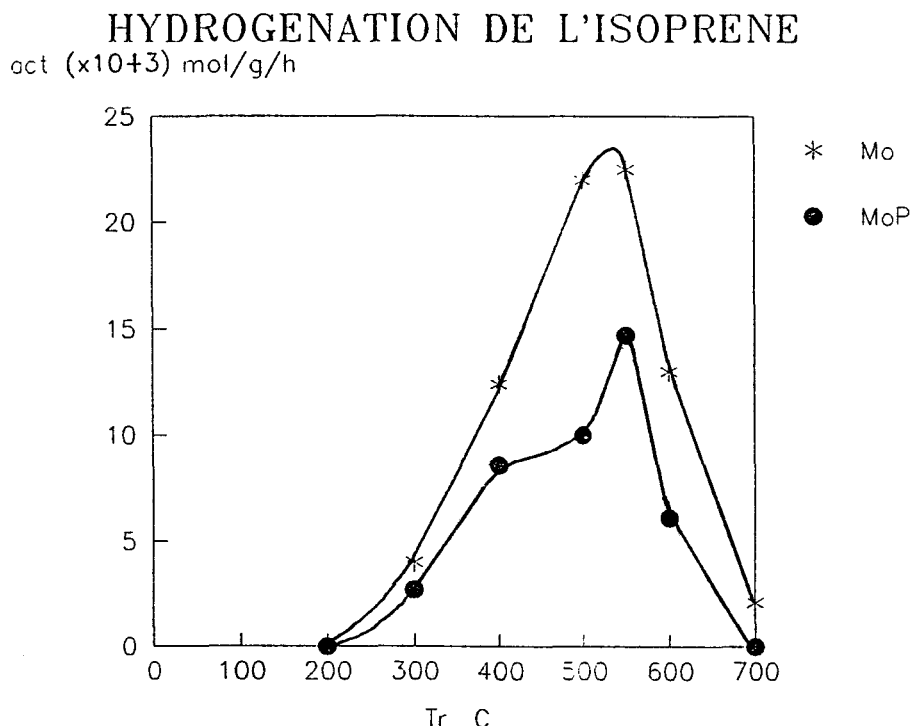


Fig 8: Activité globale d'hydrogénation de l'isoprène en fonction de la température de traitement sous hydrogène pour un catalyseur Mo/Al₂O₃ et pour son homologue MoP/Al₂O₃.

Le maximum d'activité est atteint pour les deux catalyseurs Mo et MoP pour une température de traitement après sulfuration égale à 500-550°C, la forme globale de la courbe d'activité d'hydrogénation pour le catalyseur phosphoré est sensiblement la même que celle obtenue avec un catalyseur Mo. Les sites actifs responsables de l'hydrogénation des diènes pour le catalyseur phosphoré semblent être de même nature que ceux du catalyseur Mo de référence. Il s'agirait donc des molybdènes présentant trois insaturations de coordination. Le nombre de sites est néanmoins moins important dans le cas de MoP/Al₂O₃.

I-1-2. Etude de l'activité en hydrogénation en fonction du rapport S/Mo.

Nous avons déjà mis en évidence grâce aux mesures de fluorescence X et d'absorption atomique la variation du rapport S/Mo entre les catalyseurs Mo et MoP, le

phosphore ayant un effet négatif sur le nombre d'ions soufre du feuillet.

La figure 9 (activité = $f(S/Mo)$) montre que le maximum d'activité en hydrogénation de l'isoprène est obtenu pour un rapport $S/Mo = 1,5-1,6$ dans le cas du catalyseur Mo et pour un rapport $S/Mo = 1,1$ pour MoP.

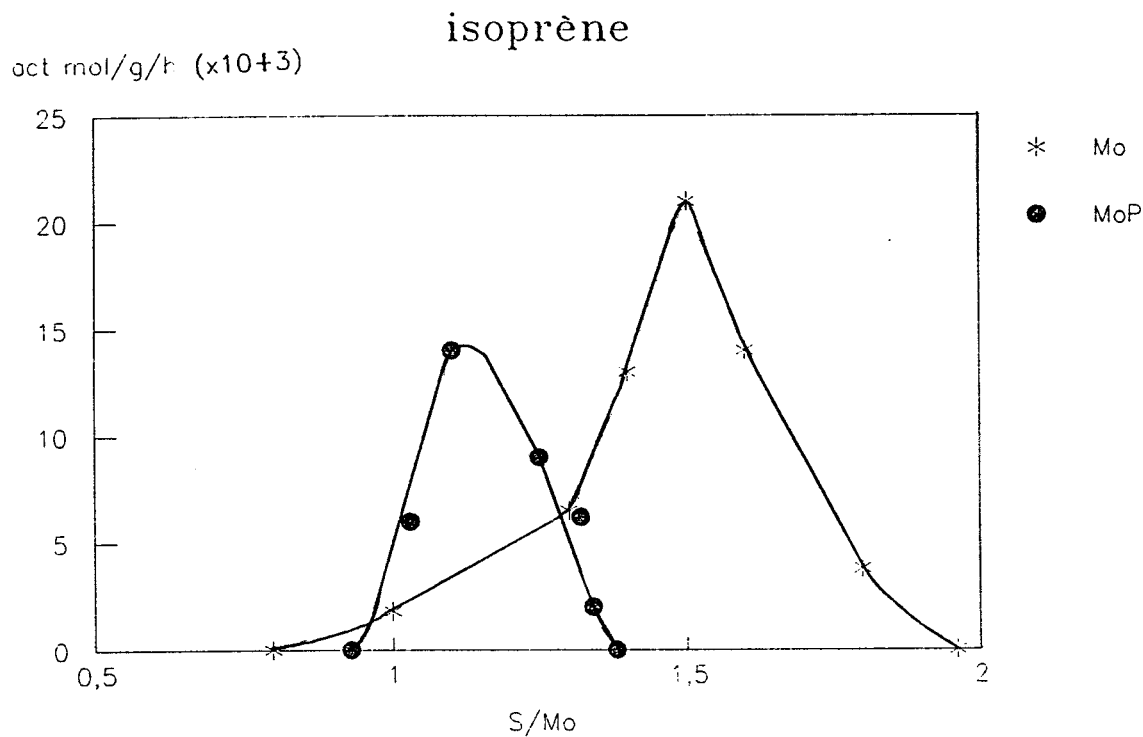


Fig 9: Activité globale d'hydrogénation de l'isoprène en fonction du rapport stoechiométrique S/Mo calculé pour un feuillet de MoS_2 contenant 61 atomes de molybdène (catalyseur Mo et MoP).

I-2. Etude des distributions de produits.

Une étude de la variation de la distribution des produits en fonction du temps de contact a été entreprise, elle montre que tous les produits d'hydrogénation obtenus sur un catalyseur MoP sont des produits primaires. Le même résultat avait été obtenu pour un catalyseur Mo. Il semble donc que la nature des sites actifs responsables de l'hydrogénation soit de même nature sur les deux catalyseurs; il s'agit de molybdène ou plutôt de paires de molybdène présentant en fonction du produit hydrogéné obtenu des insaturations plus ou moins nombreuses en soufre. La figure 18 paragraphe II-3-3 de la partie bibliographie générale précise la nature des différents sites actifs. La figure 10 (paragraphe I-3-1 partie Les Alcalins) montre un schéma simplifié de la réaction d'hydrogénation de l'isoprène et attribue à chaque produit d'hydrogénation obtenu un type de site actif bien défini. La validité du modèle proposé repose, bien entendu, sur le fait que tous les produits d'hydrogénation sont des produits primaires et que l'on suppose qu'aucun des réactifs ne

s'adsorbe de façon définitive sur l'un des sites.

L'observation de la figure 10 qui compare les distributions de produits pour le catalyseur Mo et pour son homologue MoP montre, comme d'ailleurs nous l'avons remarqué avec les catalyseurs modifiés par les alcalins, que le site responsable de la dihydrogénation (site $^3M-^3M$) est fortement affecté par la présence de phosphore. Ainsi pour une température de traitement comprise entre 500 et 550°C, la part de l'alcane passe de 28% du total dans la distribution de produits pour Mo/ Al_2O_3 à 6% pour le catalyseur phosphoré.

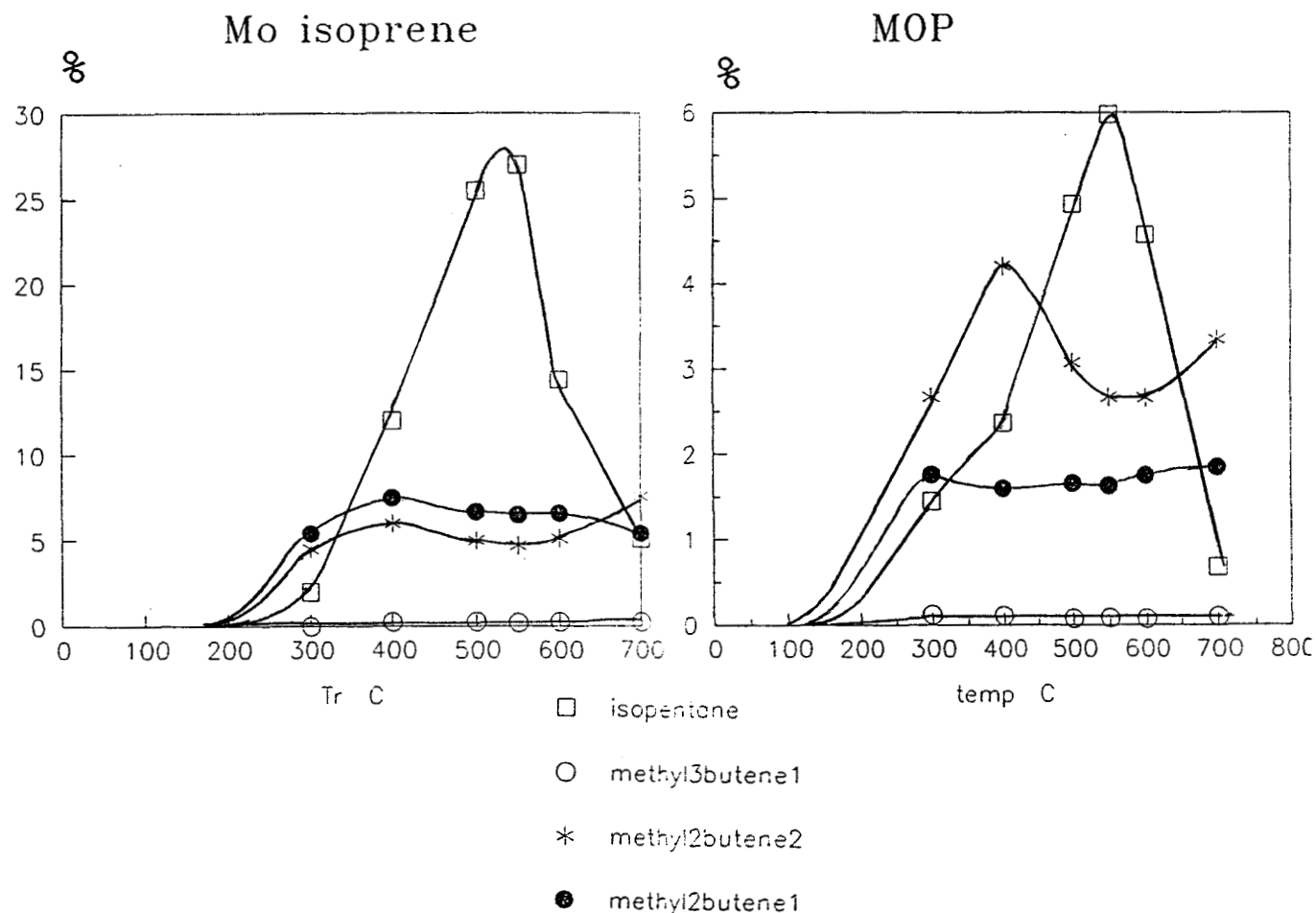


Fig 10: Distribution des produits d'hydrogénation en fonction de la température de traitement sous hydrogène.

Le 2-méthylbut-2-ène qui est un produit d'hydrogénation-isomérisation, donc qui nécessite pour se former une paire de molybdène de type $^3M-^2M$, voit sa part passer de 7% pour Mo/ Al_2O_3 à 4,5% pour MoP/ Al_2O_3 ; nous pouvons donc constater que la formation du site $^3M-^2M$ est moins inhibée par le phosphore que celle du site $^3M-^3M$. Le 2-méthyl-1-ène, produit de monohydrogénation, nécessite un site de type $^3M-^1M$ pour pouvoir se former, la présence du phosphore "bloque" la formation de ce site, mais dans une moindre mesure que pour le site de dihydrogénation, "bloqué" de façon préférentielle.

II TESTS D'ISOMERISATION DES DIENES A PRESSION ATMOSPHERIQUE.

Le test est basé sur l'étude de l'activité en isomérisation du trans-penta-1,3-diène en cis-penta-1,3-diène (plus de détails sur cette réaction sont donnés dans le chapitre C.II de la partie Les Alcalins). L'alumine γ qui a servi à la fabrication de tous nos catalyseurs a été imprégnée par 6,5% de P_2O_5 (voir tableau 1 partie Techniques Expérimentales A-II) et son activité d'isomérisation est comparée à celle de l'alumine γ vierge.

Les conditions de tests et de prétraitement (sulfuration et traitement sous hydrogène) sont rigoureusement les mêmes que celles déjà exposées lors des tests d'hydrogénation des diènes.

La figure 11 nous montre les activités d'isomérisation comparées pour les supports γAl_2O_3 et $P/\gamma Al_2O_3$. Nous pouvons observer que la forme des courbes est globalement la même pour les deux supports catalytiques, ce qui indique que les sites responsables de l'isomérisation sont identiques pour le support alumine pure et pour le support modifié avec 6,5% de P_2O_5 ; il s'agirait des sites acides forts de Lewis créés par le départ des groupes hydroxyles de l'alumine que nous évoquions déjà dans la partie "Alcalins". Toutefois, le palier supérieur d'activité obtenu aux températures de traitement élevées correspond à une activité de $2,5 \text{ mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ pour γAl_2O_3 , alors que pour $P/\gamma Al_2O_3$ ce même palier a une valeur de $1,5 \text{ mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$. De même, la variation d'activité entre le palier inférieur et le palier supérieur est plus importante pour γAl_2O_3 (amplitude de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$) que pour $P/\gamma Al_2O_3$ (amplitude $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$). Le départ de groupements hydroxyles pendant le traitement sous hydrogène est plus important pour l'alumine pure que pour l'alumine phosphorée

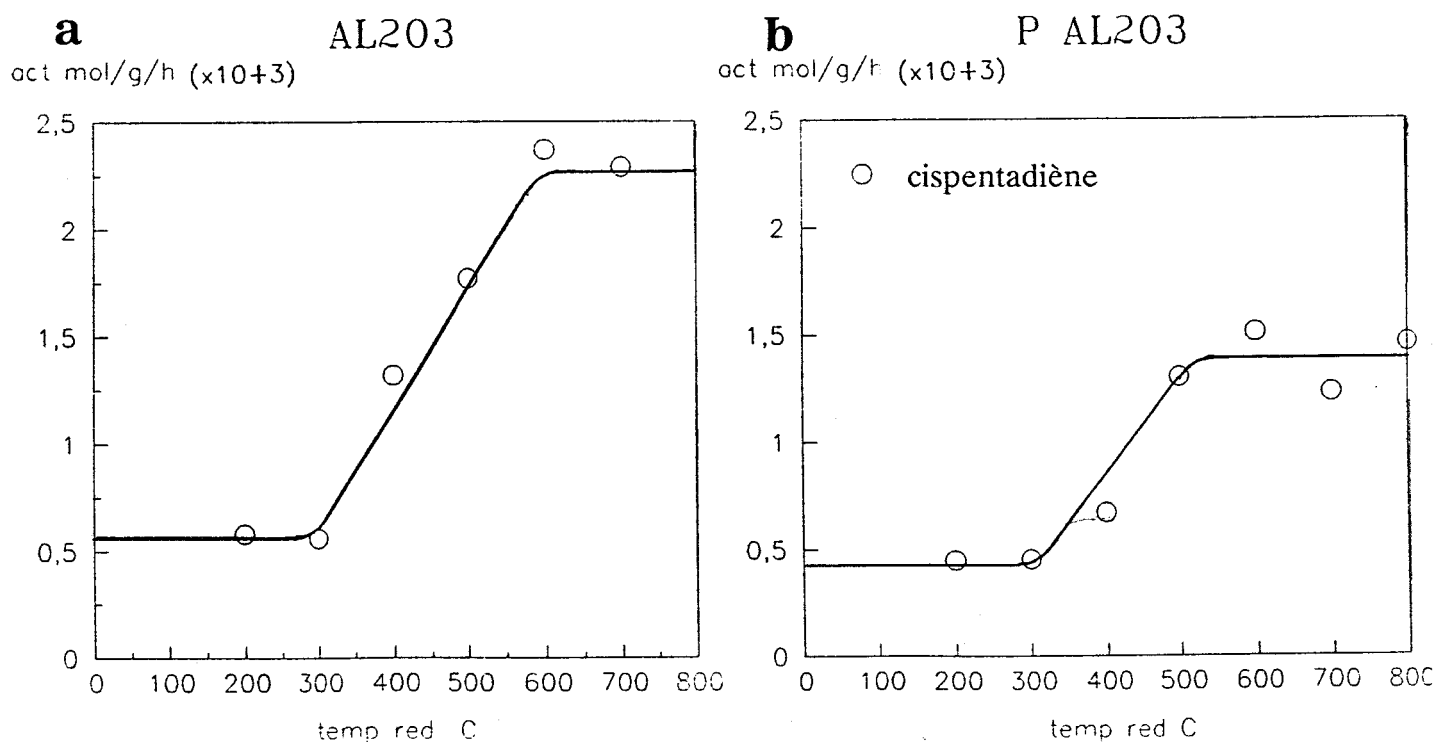


Fig 11: Activité d'isomérisation du trans-1,3-pentadiène en fonction de la température de traitement sous hydrogène pour: a le support alumine vierge et b le support alumine modifié par 2% de phosphore.

III TESTS HAUTE PRESSION.

La procédure expérimentale est la même que celle que nous avons mise en oeuvre et présentée dans la partie précédente.

III-1. Tests d'hydrogénation du toluène.

L'activité en hydrogénation est étudiée en fonction de la température du traitement sous hydrogène après sulfuration, la plage de température s'étend de 300 à 500°C. Le seul produit d'hydrogénation que nous avons observé au cours de l'étude est le méthylcyclohexane. Nous supposons d'ailleurs que le méthylcyclohexane, après avoir réagi, désorbe de la surface du catalyseur.

Les résultats présentés figure 12 mettent en évidence l'effet bénéfique que le phosphore peut avoir sur la réaction d'hydrogénation du toluène. Le maximum de l'activité d'hydrogénation pour MoP se situe vers la température de traitement de 300-350°C et a pour valeur $1,75 \cdot 10^{-7} \text{ mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$, alors que le catalyseur Mo possède son maximum vers une température de traitement de 300°C, sa valeur étant d'environ $0,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$.

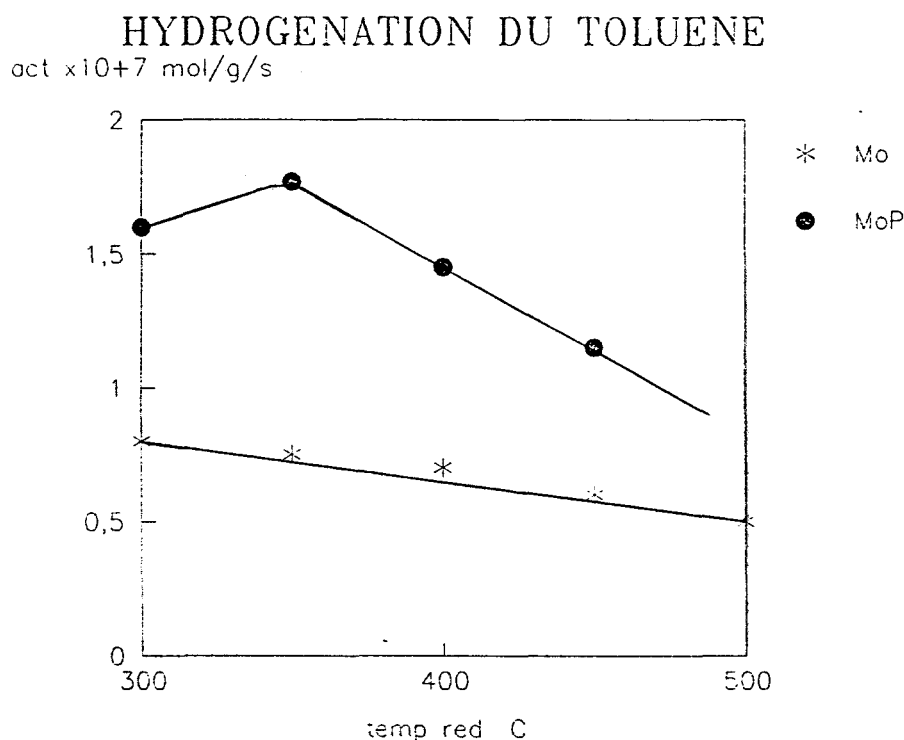


Fig 12: Activité d'hydrogénation du toluène en fonction de la température de traitement sous hydrogène pour les catalyseurs Mo/Al₂O₃ et MoP/Al₂O₃.

Lors de l'étude des catalyseurs modifiés par les alcalins, nous avons (voir partie Les

Alcalins paragraphe III-1) relié activité d'hydrogénation du toluène et site actif présentant un faible déficit en soufre (les sites paire de molybdène $^3M-^1M$). Si nous considérons ce modèle valable pour le catalyseur phosphoré, cela revient à dire que l'ajout de phosphore augmente le nombre de sites actifs $^3M-^1M$; or, nous avons vu que les premières conclusions sur les tests d'hydrogénation de diènes à pression atmosphérique n'allaient pas dans ce sens. L'amélioration de l'activité en hydrogénation du toluène n'est donc pas comprise pour l'instant. Il faut peut être chercher à expliquer l'effet bénéfique que peut avoir le phosphore sur l'hydrogénation du toluène par des effets électroniques qui modifieraient la qualité intrinsèque du site actif ou par l'existence et la création d'un nouveau type de site actif différents des sites classiques "paire de molybdène" présentant des insaturations de coordination.

III-2. Tests d'hydrodésazotation de la pyridine.

Une plus ample étude des différents paramètres de la réaction d'HDN est donnée dans le chapitre de bibliographie générale (paragraphe IV-4) ainsi que dans le chapitre C.III.2.5 de la partie Alcalins, puisque l'étude de ces ajouts nous a permis de mieux comprendre les mécanismes de cette réaction d'hydrotraitement.

III-2-1. Comparaison des catalyseurs Mo/Al₂O₃ et MoP/Al₂O₃.

Les résultats des tests d'hydrodésazotation de la pyridine sont présentés figure 13; ils montrent que l'activité en hydrodésazotation est diminuée pour le catalyseur phosphoré par rapport à la référence Mo pour T_R inférieure à 350°C. Toutefois pour les hautes températures de traitement (températures supérieures à 400°C) le comportement du catalyseur phosphoré tend à se rapprocher de celui de la référence Mo.

L'activité globale en HDN qui s'élève au maximum à 9.10^{-7} mol g⁻¹s⁻¹ pour Mo/Al₂O₃ (pour une température de traitement de 350°C) est diminuée d'un facteur 0,7 pour le catalyseur MoP/Al₂O₃ (valeur de l'activité à 350°C égale à 6.10^{-7} mol g⁻¹s⁻¹).

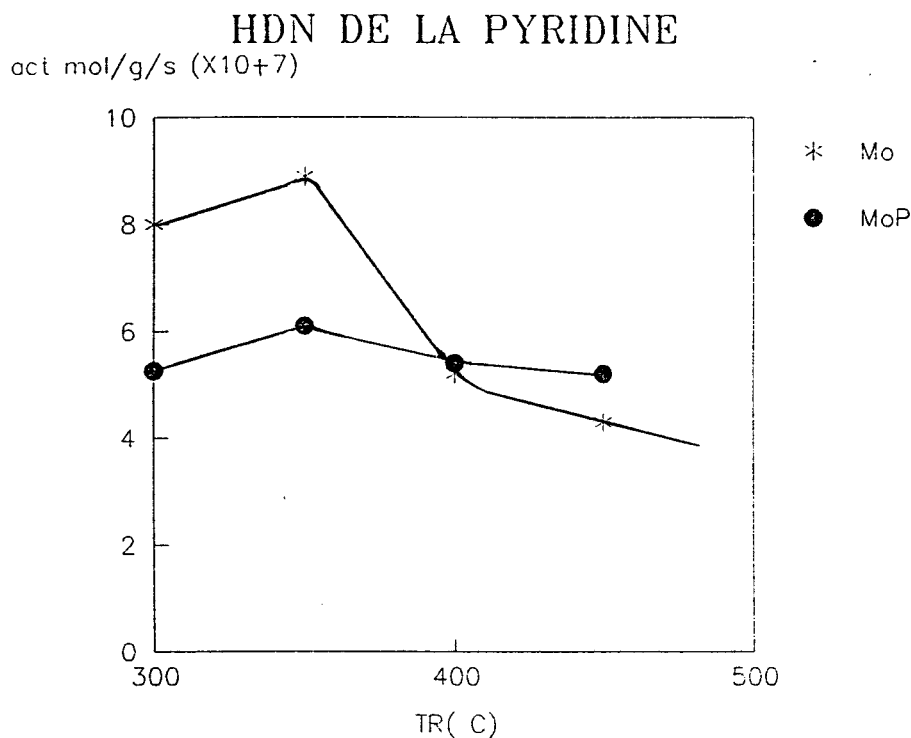


Fig 13: Activité globale d'hydrodésazotation de la pyridine en fonction de la température de traitement sous hydrogène pour les catalyseurs Mo/Al₂O₃ et MoP/Al₂O₃.

III-2-2. Etude de la distribution de produits pour la réaction d'hydrodésazotation.

Les deux principaux produits d'hydrodésazotation sont la pipéridine, produit d'hydrogénation primaire et le pentane, produit d'hydrogénolyse secondaire. Nous avons montré dans le chapitre C.III-2-5 (Alcalins) que les sites actifs responsables de la réaction d'hydrogénolyse étaient différents des sites d'hydrogénation. Nous avons aussi postulé que les sites d'hydrogénation étaient des sites, peut être des paires de molybdène, faiblement lacunaires. Les sites responsables de l'hydrogénolyse sont aussi des sites molybdènes présentant une configuration plus lacunaire en soufre (sites ³M-³M par exemple). Voyons si ce modèle est compatible avec le catalyseur phosphoré.

Les figures 14 et 15 comparent les activités pour respectivement la pipéridine et le pentane entre le catalyseur Mo/Al₂O₃ et le catalyseur MoP/Al₂O₃. Nous voyons que pour le catalyseur au molybdène les quantités de pipéridine résiduelles sont inexistantes, nous n'obtenons que du pentane. Le phosphore diminue les quantités de pentane obtenues par rapport au catalyseur Mo/Al₂O₃ mais augmente parallèlement les quantités de

pipéridine observées, ce qui est normal puisque le pentane provient de la pipéridine. Le phosphore semble donc "bloquer" de façon sélective la réaction d'hydrogénolyse.

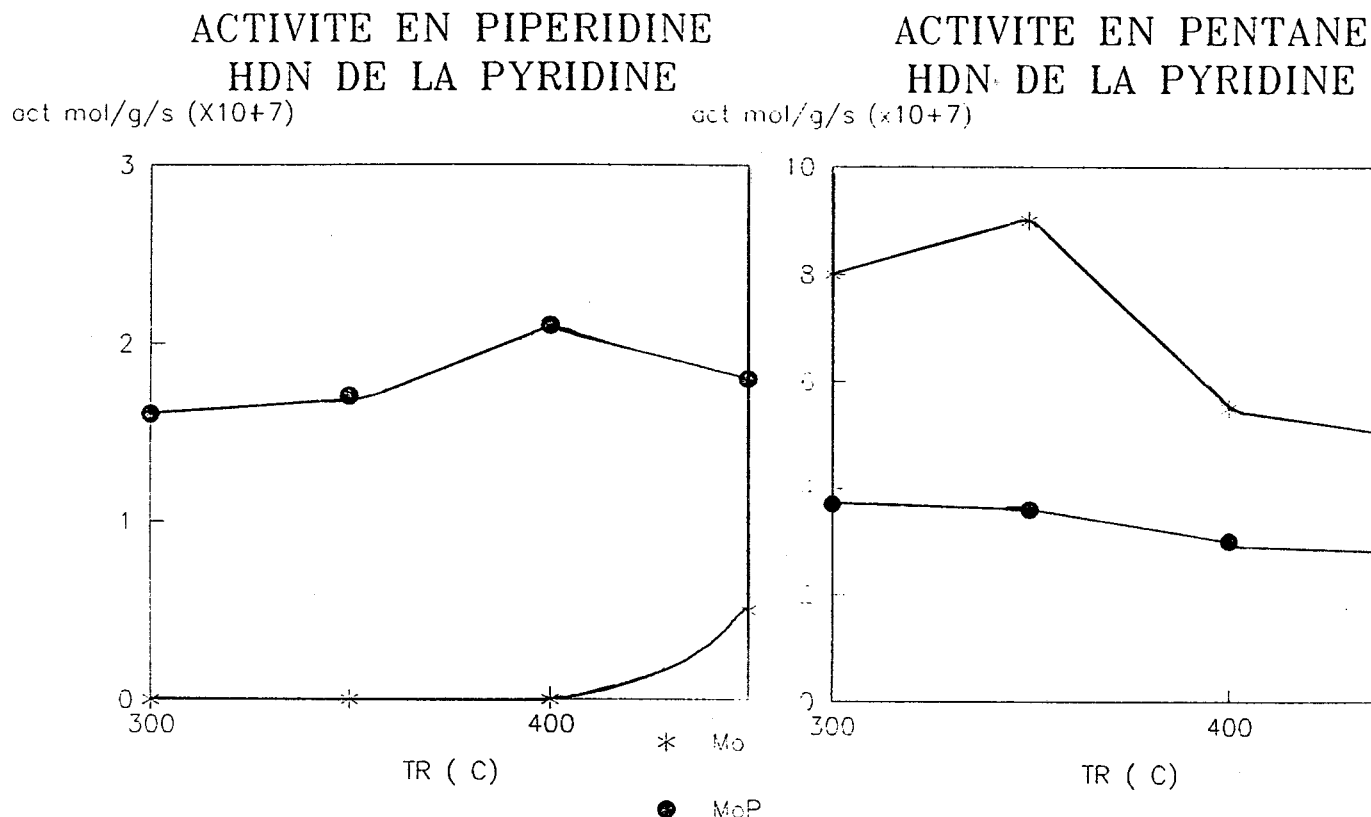


Fig 14: Activité en pipéridine en fonction de la température de traitement sous hydrogène pour les catalyseurs Mo/Al₂O₃ et MoP/Al₂O₃.

Fig 15: Activité en pentane en fonction de la température de traitement sous hydrogène pour les catalyseurs Mo/Al₂O₃ et MoP/Al₂O₃.

D. DISCUSSION.

En examinant la bibliographie existante sur les catalyseurs phosphorés, nous pouvons observer que la plupart des auteurs proposent que le phosphore est en interaction avec le support alumine. De nombreux auteurs (3, 4, 10) ont en effet constaté que sur les catalyseurs contenant du phosphore, la couche de dépôt de coke présente sur tous les supports après utilisation est beaucoup moins importante qu'avec les catalyseurs au molybdène. De plus, l'analyse de ce coke révèle un rapport H/C en moyenne égal à 2,1-2,3 pour un catalyseur sans phosphore, le rapport est égal à 1,2-1,4 pour un catalyseur avec phosphore.

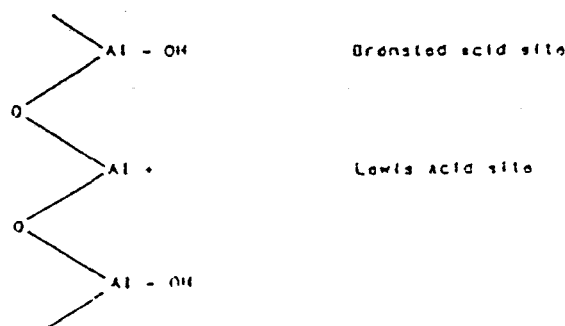
Le taux de coke d'un catalyseur est lié à l'acidité (de Bronsted) de sa surface, puisqu'il est admis que le coke se forme par un mécanisme impliquant la formation d'un carbocation. Plus le support est acide, plus la production de coke doit être importante. L'addition de phosphore semble en première approximation diminuer l'acidité du support (3).

Bien que la modification de l'acidité du support soit une des manifestations les plus importantes de la présence de phosphore, les auteurs sont divisés sur son évolution (3, 11, 12). Ainsi, Chadwick et coll (12) qui utilisent des molécules de pyridine pour mesurer l'acidité de la surface du catalyseur pensent que le phosphore augmente légèrement celle-ci. Fitz et coll (3) qui étudient la formation du coke aboutissent aux conclusions inverses.

Il semble, outre le fait que la mesure de l'acidité de la surface d'un solide soit difficile à mettre en oeuvre, que le mécanisme influençant l'acidité soit plus subtil: l'acidité (de Bronsted) du support alumine essentiellement due à la présence d'espèces hydrogène appartenant aux groupes hydroxyles présents à la surface de l'alumine diminuerait lorsque le phosphore commence à être ajouté, passerait par un minimum, puis croîtrait de façon parallèle à la quantité de phosphore mise en oeuvre (3). La surface de l'alumine révèle en effet une juxtaposition de sites acides de Lewis (les atomes d'aluminium exposés) et de sites de Bronsted (les groupes hydroxyles attachés aux atomes placés en position tétraédrique). Entre l'acide phosphorique et le support alumine il peut se créer plusieurs types de liaisons. La formation d'une multiple liaison entre l'acide phosphorique et le support alumine diminue la disponibilité des groupes hydroxyles de surface et le nombre d'atomes d'aluminium exposés; l'acidité de même que la force des sites acides décroît. Quand l'acide phosphorique est ajouté en faible quantité, il se forme de façon préférentielle des liaisons multiples entre H_3PO_4 et l'alumine, parce que la concentration des groupes hydroxyles de surface est élevée. Il est aussi possible que les sites acides forts du support soient affectés par l'interaction avec H_3PO_4 . L'acidité décroît donc lorsque P est ajouté en faible quantité.

Quand l'acide orthophosphorique est ajouté en grande quantité, le nombre de groupes OH disponibles sur Al_2O_3 diminue et il ne peut plus se créer 3 liaisons entre chaque molécule de H_3PO_4 et le support. Petit à petit, il ne se forme plus qu'une seule liaison, ce qui augmente l'acidité de surface de l'alumine puisqu'un hydrogène du groupe hydroxyle est remplacé par deux hydrogènes acides de l'acide phosphorique. La figure 16 résume les deux modes d'interaction support-phosphore. Nous pouvons ainsi conclure que le phosphore diminue la concentration des sites acides forts, mais augmente celle des acides faibles (acidité de Bronsted). Ghisti et coll (13) remarquent que les sites acides forts sont responsables du craquage, donc de la formation de coke. Il est donc bien normal que le dépôt de coke sur des catalyseurs modifiés au phosphore soit diminué. Nous retrouvons les conclusions données par Chadwick et coll au début de cette discussion.

a



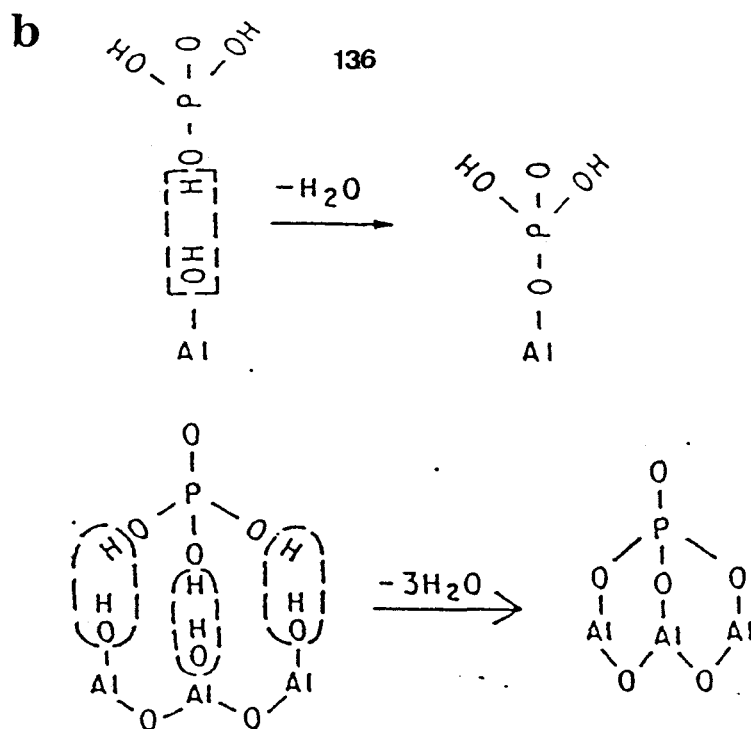


Fig 16: a Surface de l'alumine; b Interactions phosphore-support alumine.

Comme les précédents auteurs cités, nous pouvons affirmer que le phosphore imprégné interagit avec le support alumine. En effet, si nous admettons que les sites responsables de l'isomérisation sur le support alumine sont les sites acides forts de Lewis créés par le départ des groupes hydroxyles, la diminution de l'activité d'isomérisation que nous avons constatée avec un catalyseur MoP par rapport à son homologue Mo tend à prouver que la formation de ces sites est "bloquée" par la présence de phosphore en surface. Nous pouvons ici rejoindre les conclusions faites par Ghisti et coll (13) et admettre les modèles d'interaction proposés par Fitz et coll (3) et schématisés figure 16.

Morales et coll (10) illustrent l'interaction support-ajout d'une autre manière. Ils étudient les variations d'aire spécifique que le phosphore induit. Ils constatent une variation de cette aire spécifique et du volume des pores de l'alumine jusqu'à une teneur en P₂O₅ correspondant à 2% poids. La différence entre l'aire spécifique maximale et l'aire spécifique minimale est égale à 14%, alors que la variation ne s'élève qu'à 7% pour le volume moyen des pores. Puisque la diminution du volume poreux est inférieure à celle de l'aire spécifique, le phosphore devrait avoir deux effets lorsqu'il est adsorbé sur l'alumine. Il agirait comme un agent corrosif détruisant les micropores du support et augmentant par conséquent la macroporosité. En fait, le diamètre moyen des pores du support originel (alumine γ) sans phosphore est de 95 Å. Pour un support contenant 8,3% poids de P₂O₅, le diamètre moyen des pores est de 112 Å. Le phosphore bloque donc les micropores du support par interaction avec les groupes hydroxyles de l'alumine.

La force d'écrasement grain à grain du catalyseur (test qui permet de mesurer la

solidité d'un catalyseur) est aussi considérablement augmentée lorsque le phosphore est ajouté.

pour une alumine γ , la force est égale à 7 kgf/cm^2

pour une alumine $\gamma + 8,3\%$ de P_2O_5 , la force est égale à 14 kgf/cm^2 (10).

Les différences "morphologiques" que nous avons mises en évidence par microscopie électronique en ce qui concerne l'empilement des cristallites pour le catalyseur phosphoré, plaident encore pour une interaction directe entre le phosphore et le support. En effet, si nous supposons que les feuillets de MoS_2 sont reliés au support par des liaisons résiduelles (pont Mo-O-Al), le nombre de ces "points d'ancrage" doit être directement relié aux nombres de groupes hydroxyles disponibles sur l'alumine. Si un certain nombre de ces groupes est impliqué dans des liaisons avec le phosphore, cela diminue le nombre de "points d'ancrage" potentiels. L'empilement observé pour le catalyseur $\text{MoP/Al}_2\text{O}_3$ peut être la conséquence directe de cet état de fait.

Les différences et la diminution d'activité que nous avons observées pour les tests d'hydrogénation de diènes et pour la réaction d'hydrodésazotation de la pyridine peuvent être expliquées par les changements morphologiques mis en évidence. En effet, l'empilement des cristallites de MoS_2 peut provoquer un chevauchement de ceux-ci et diminuer ainsi le nombre de sites actifs effectivement accessibles pour les molécules. De même, l'activité intrinsèque d'un feuillet peut varier et être diminuée suivant l'empilement des cristallites. L'interaction support-feuillet peut aussi faire varier l'orientation des cristallites par rapport au support. En effet, suivant le nombre de points d'ancrage, le plan de base du feuillet de MoS_2 pourrait être parallèle ou perpendiculaire au support ou même avoir une orientation différente par rapport au support en fonction de la teneur en ajout imprégnée, modifiant ainsi éventuellement l'accessibilité à certains sites actifs.

Cette interaction support-ajout modifie la dispersion des oxydes sur le support. Ainsi Fierro et coll (14) ont étudié une série de catalyseurs $\text{MoP/Al}_2\text{O}_3$ contenant différentes teneurs en phosphore imprégné (de façon simultanée). Des études par spectroscopie de photoélectrons X et par chimisorption de NO sur les différents catalyseurs sulfurés montrent que d'une part, le rapport des intensités $I_{\text{Mo}}/I_{\text{Al}}$ reste constant quand la teneur en phosphore imprégnée augmente alors que d'autre part, la quantité de NO chimisorbée, donc le nombre de sites accessibles, diminue lorsque la teneur en phosphore imprégnée augmente. D'après ces auteurs, ceci est caractéristique d'un phénomène d'empilement. Nous n'avons pas réalisé de telles mesures de chimisorption sur nos catalyseurs, mais nous avons observé un phénomène d'empilement par microscopie électronique; or puisque les quantités de molybdène imprégnées sont les mêmes pour les catalyseurs $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ et $\text{MoP/Al}_2\text{O}_3$, il faut donc bien que la dispersion soit diminuée.

Toutefois, l'interaction support-ajout ne permet pas d'expliquer les bouleversements observés au niveau même du feuillet. En effet, nous avons vu que la taille donc la "longueur"

des feuillettes était peu modifiée par la présence de phosphore. Par contre, le rapport S/Mo, lui, est considérablement diminué.

Reprenons maintenant le modèle de feuillet de MoS₂ contenant 61 atomes de molybdène et théoriquement 150 soufres s'il est complètement saturé en S. Le choix du modèle à 61 ions molybdène n'est pas fortuit, il correspond à un taux d'imprégnation en MoO₃ de 14%, ce qui est le cas pour nos catalyseurs. De plus, nous étendons au catalyseur MoP le modèle développé sur le catalyseur Mo parce que la microscopie électronique nous indique qu'aucun changement de taille important n'est notable. En observant les figures 8(C I-1-1) et 9(C I-1-2), nous pouvons voir que le catalyseur phosphoré présente son maximum d'activité hydrogénante pour l'isoprène à une température de traitement égale à 500-550°C et pour un rapport stoechiométrique S/Mo égal à 1,1. La référence Mo présente son maximum pour un rapport égal à 1,55, mais toujours pour la même température de traitement 500-550°C. Nous avons postulé dans la bibliographie générale que le maximum d'activité en hydrogénation correspondait à la probabilité maximale d'avoir des molybdènes présentant trois insaturations de coordination. La probabilité maximale d'avoir des molybdènes présentant le même état d'insaturation (à savoir trois insaturations de coordination) est obtenue pour deux rapports stoechiométriques différents (S/Mo = 1,1 avec MoP/Al₂O₃ et S/Mo = 1,55 pour Mo/Al₂O₃), tous les autres paramètres (fabrication des deux catalyseurs, taille des feuillettes de MoS₂...) étant égaux par ailleurs, ceci a priori est impossible et ne peut s'expliquer que par une modification de la phase active, c'est à dire une présence du phosphore dans les pavés. Le phosphore (sous une forme chimique non déterminée pour l'instant) permettrait donc de palier le manque de soufre et de limiter à trois insaturations de coordination les sites molybdène comblant les lacunes excédentaires; ainsi les sites molybdène pourraient quand même présenter trois insaturations de coordination.

En détaillant le modèle, on peut voir qu'un pavé comprenant 61 atomes de molybdène contient théoriquement 150 atomes de soufre (après sulfuration et sans traitement sous hydrogène) dont 30 soufres de type terminal SeI et 24 soufres de type ponté SeII). En faisant les calculs pour le catalyseur phosphoré et en supposant que la diminution de la population en ions soufre affecte pareillement les trois espèces existantes sur le pavé (SeI, SeII, SeIII), nous trouvons un feuillet contenant 95 atomes de soufre (rapport S/Mo après sulfuration égal à 1,55) ce qui correspond à 21 atomes de soufre SeI et de 17 atomes SeII. Le déficit global en ions soufre par rapport à un catalyseur Mo/Al₂O₃ s'élève à 150-95 = 55, et en supposant comme nous l'avons déjà affirmé que les différents types de soufre sont affectés de la même manière, il manquerait 24-17 = 7 soufres de type SeII, les seules espèces génératrices de centres actifs pour l'hydrogénation des diènes. Les 7 ions soufre SeII "manquant" pourraient être "remplacés" par des atomes de phosphore. D'ailleurs, et c'est encore un résultat qui abonde dans le sens d'une participation du phosphore à l'architecture

du feuillet, le rapport ions soufre total du catalyseur Mo sur ions soufre global du catalyseur MoP est égal au rapport des activités d'hydrogénation observées pour la réaction d'hydrogénation des diènes d'une part et pour la réaction d'hydrodésazotation de la pyridine d'autre part.

La participation à l'architecture de la phase active MoS_2 , d'une espèce phosphore non déterminée (phosphure, phosphine ...) que les résultats catalytiques appuyé à notre modèle géométrique semblent suggèrent est encore très contestée dans la littérature. Ainsi pour Fierro et coll (14, 15) aucune interaction directe n'existe entre le phosphore et le molybdène que ce soit au niveau du précurseur oxyde ou au niveau du catalyseur sulfuré. Pour ces auteurs, il y aurait déjà au niveau de la solution d'imprégnation une compétition entre les espèces molybdates (condensées ou non) et les espèces phosphates PO_4^- , aucune trace de composés phosphomolybdiques ayant été observée, le phosphore par interaction avec le support modifie uniquement la dispersion des cristallites sur le support.

Par contre, Eijbouts et coll (16) postulent que l'effet de promotion dû au phosphore ajouté dans les catalyseurs d'hydrotraitement n'est pas lié à une augmentation du nombre de sites actifs (ce qui reviendrait à dire que seule la dispersion des cristallites est changée par une interaction support-ajout), mais bien au contraire à la formation d'un nouveau type de sites HDN qui serait associé au phosphore. Dans ce deuxième cas de figure, le phosphore réagit directement avec le pavé. En effet, la stabilité des énergies de liaison du molybdène Mo 3d observées par XPS en présence ou en absence de phosphore n'exclut pas la formation de composés de type Mo-P, bien que ceux ci n'aient pu être, pour le moment, mis en évidence. Nous pensons également que le phosphore est en interaction directe avec le molybdène, bien que nous n'ayons pas pu déceler l'espèce concernée au niveau sulfure par XPS ou RMN. En effet, au stade de nos recherches, nous avons observé une espèce phosphomolydrique au niveau de la solution d'imprégnation et nous avons postulé l'éventuelle existence d'une espèce phosphomolybdique à l'état calciné donc à l'état de précurseur oxyde. Aucune liaison Mo-P ne semble exister d'après des mesures XPS au niveau sulfure, ce qui n'exclut pas néanmoins la présence de tels composés. Ces composés pourraient avoir un lien avec la forte présence, dans un catalyseur MoP ayant subi une sulfuration classique, de molybdène non sulfuré c'est à dire existant sous forme oxyde Mo 6+ : d'après nos études XPS, en effet, environ 20% des ions molybdène totaux ne se sulfurent pas et restent sous forme oxyde après traitement. Cette présence massive d'oxyde résiduel que Fierro et coll (14) et Topsoe (8) observent également dans le cas de catalyseurs MoP fabriqués en coimprégnation pourrait peut être témoigner de la présence de liaisons directes entre molybdène et phosphore et expliquer la faiblesse du rapport S/Mo que nous avons observée en fluorescence X ou en absorption atomique. Elle pourrait traduire également l'existence d'espèces phosphomolybdiques au niveau du catalyseur sulfuré, ces espèces se sulfurant moins bien que les molybdates purs.

Pour expliquer le rôle du phosphore dans les catalyseurs d'hydrotraitement, la bibliographie traditionnelle fait trois grandes hypothèses:

- 1) augmentation du nombre de sites catalytiquement actifs;
- 2) modification physique ou chimique des sites actifs.
- 3) création de nouveaux types de sites actifs incluant le phosphore.

Nous allons analyser chacune de ces hypothèses.

1) augmentation du nombre de sites actifs.

Bien que cette hypothèse qui traduit essentiellement les effets de l'interaction phosphore-support modifiant la dispersion des cristallites recueille les suffrages de nombreux auteurs, les différents tests que nous avons menés ne nous permettent pas de répondre par l'affirmative. En effet, l'activité en hydrogénation des diènes étant directement reliée aux nombres de sites présentant trois insaturations de coordination, il semble que le phosphore ait surtout un effet "bloquant" sur ces sites, en aucun cas leur nombre n'est augmenté. D'ailleurs, les résultats de microscopie électronique que nous avons obtenus, semblent montrer que la taille des cristallites n'est pas affectée par la présence de phosphore contrairement à ce qu'affirment Fierro et coll (14).

2) modification physique ou chimique des sites actifs.

Il est évident que les sites actifs que nous considérons être des paires molybdènes présentant un certain nombre d'insaturation de coordination sont affectés dans leur nature chimique par la présence de phosphore. Ainsi nous voyons qu'avec un nombre de sites actifs diminué par rapport au catalyseur Mo (d'après les résultats sur les tests diènes), nous obtenons un fort effet de promotion pour l'hydrogénation du toluène. La qualité ou plutôt l'activité intrinsèque du site est améliorée en présence de phosphore, ceci est peut être dû à la proximité des atomes de phosphore et de molybdène soupçonnée d'après le modèle géométrique. Toutefois dans ce cas, pourquoi cet effet de promotion serait-il réservé seulement à la réaction d'hydrogénation du toluène et non à la réaction d'hydrodésazotation et aux réactions d'hydrogénation de diènes?

3) création de sites d'une nouvelle nature faisant intervenir les atomes de phosphore.

C'est la théorie que développe Eijbouts (16) dans sa thèse où elle affirme qu'un nouveau type de site actif s'ajoutant aux sites classiques d'hydrotraitement est créé. Topsoe et coll (80) pensent également que le phosphore qui bouleverse la dispersion du molybdène sur le support alumine et modifie le nombre de sites actifs en le diminuant (c'est le sens de la diminution des quantités de NO chimisorbées sur le catalyseur MoP et de la diminution d'activité que l'on observe dans les tests d'hydrogénation des diènes et autres molécules insaturées) crée de nouveaux sites actifs en réagissant avec le pavé de MoS₂. Il

est vrai que l'effet de promotion que nous voyons s'exercer pour la seule réaction d'hydrogénation du toluène peut nous pousser aussi dans cette voie. En effet, le nombre de sites actifs "classiques" (c'est à dire les molybdènes ou les paires de molybdènes présentant des insaturations de coordination) est réduit alors que l'activité d'hydrogénation du toluène est augmentée. N'y-a-t-il donc pas participation d'un autre type de site actif lié cette fois au phosphore?

Néanmoins, l'essentiel de nos résultats nous dissuade d'aller plus avant sur ce terrain. En effet, un changement radical de la nature des sites actifs pourrait se traduire par une modification de la sélectivité des produits; or ni en hydrogénation des diènes, ni en hydrodésazotation de la pyridine, un tel phénomène n'a été observé. Seul un effet de blocage a été mis en évidence pour les produits d'hydrogénation de l'isoprène, mais il a concerné tous les produits. De plus, les maxima d'activité ont toujours été observés pour les réactions d'hydrogénation des diènes et des autres molécules insaturées (voir annexe 2) à une température de 500-550°C, que ce soit pour le catalyseur au molybdène ou le catalyseur MoP, ce qui nous conduit à conserver le modèle des sites actifs "paires de molybdène" que nous avons postulé. Il faut donc ne pas voir seulement un remplacement des sites "paires de molybdènes" classiques par d'autres sites dont la nature exacte nous est pour l'instant inconnue mais qui comprendraient en plus du molybdène, du phosphore. Il s'agirait plutôt d'une cohabitation des deux types de sites actifs. Il est donc très important de localiser la position exacte des "espèces phosphore" sur le pavé et de connaître le type d'interaction qui existe entre ces espèces et les atomes de molybdènes.

Le schéma 17 propose un modèle pour le catalyseur phosphoré quant à la localisation de ces espèces. Nous postulons la participation de certaines "espèces" phosphorées à la phase active, l'autre partie des atomes de phosphore réagit avec le support comme il a été proposé précédemment. La nature exacte des espèces phosphorées présentes sur le feuillet n'est pour l'instant pas connue avec précision, mais on peut raisonnablement penser qu'il s'agit d'espèces se formant au niveau oxyde (hétéropolyanions) et qui seraient conservées au cours de la sulfuration. Une autre hypothèse consiste à postuler que les atomes de phosphore prennent part aux liaisons feuillets-support; dans ce cas, les atomes de phosphore se placeraient de préférence sur les plans de bord des feuillets, ce que nous avons montré par le calcul théorique. La présence de phosphore sur le feuillet de MoS₂ modifierait et augmenterait la qualité intrinsèque du site surtout pour la réaction d'hydrogénation du toluène.

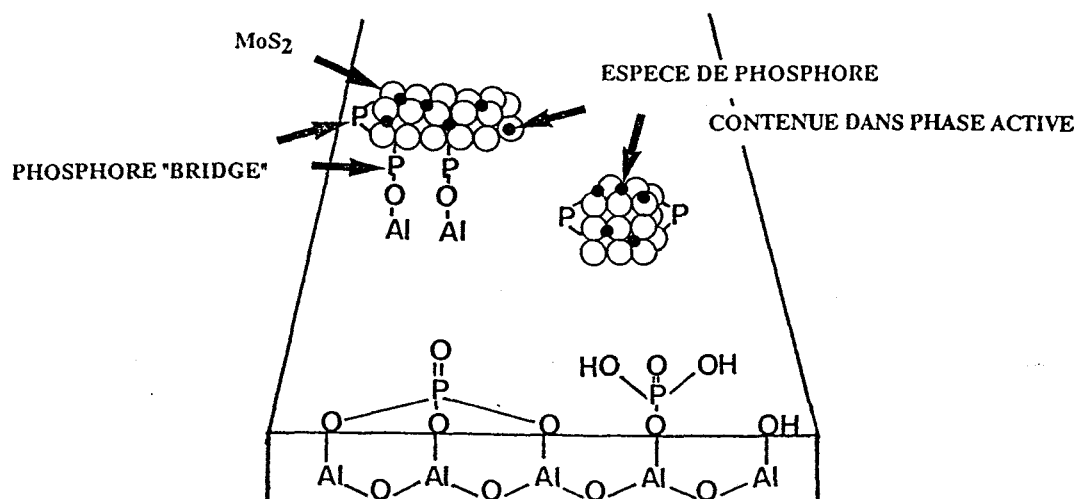


Fig 17: Modèle d'interaction entre le phosphore et le catalyseur d'hydrotraitement (support et phase active).

BIBLIOGRAPHIE.

- 1) Ramirez M.M. de Agudelo, Morales A. *Proc 9th International Congress of Catalysis, M.J. Philips and M. Ternan, Eds, The Chemical Institute of Canada, Ottawa, Vol I*, 42 (1988).
- 2) Atanasova P., Halachev T., Uchytíl J., Kraus M., *Appl. Catal.*, **38**, 235 (1988).
- 3) Fitz C.W., Rase H.F., *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.*, **22**, 40 (1983).
- 4) Toulhoat H., Poitevin J.P., Ignatadis I., *Actes du Colloque Franco-Vénézuélien IFP Rueil-Malmaison-22 au 26 Avril 1985, Partie Hydrotraitement B*.
- 5) Bouwens S.M.A.M., Vissers J.P.R., De Beer V.H.J., Prins R. *J.Catal.*, **112**, 401 (1988).
- 6) Spojakina A., Damyanova S., Petrov L., Vit Z., *Appl. Catal.*, **56**, 163 (1990).
- 7) Kemp R.A., Ryan R.C., Smegal J.A., *Proceedings 9th International Congress on Catalysis, Calgary, Vol 1*, 128 (1988).
- 8) Topsoe H., Clausen B.S., Topsoe N.Y., Zeuthen P., "Catalysts in Petroleum refining", *Studies in Surface Science and Catalysis, Trimm D.L., Akeshah S., Absi-Halabi M et Bishara A. Eds, Elsevier, Amsterdam*, **53**, (1990).
- 9) Mangnus P.J., Van Veen J.A.R., Eijsbouts S., De Beer V.H.T., Mouljin J.A., *Appl.Catal.*, **61**, 99 (1990).
- 10) Morales A., Ramirez de Agudelo M.M., Hernandez F., *Appl. Catal.*, **41**, 261 (1988).
- 11) Stanislaus A., Absi-Halabi M., Al-Dolama K., *Appl.Catal.*, **39**, 239 (1988).
- 12) Chadwick D., Aitchison D.W., Badilla R., Josefsson L., *Preperation of Catalysts III, Studies in Surface Science and Catalysis Elsevier in G. Poncelet, P. Grange et P.A. Jacobs (Eds), Vol 16*, 323 (1983).
- 13) Ghisti K., Iannibello A., Marengo S., Morelli G., Tittarelli P., *Appl.Catal.*, **12**, 381 (1984).
- 14) Fierro J.L.G., Lopez de Agudo A., Esquivel N., Lopez Cordero R., *Appl.Catal.*, **48**, 353 (1989).
- 15) Lazaro J., Fierro J.L.G., Lopez de Agudo A., Lazaro J., Fierro J.L.G., *Appl.Catal.*, **48**, 341 (1989).
- 16) Eijsbouts S., *Thesis* (1990).

LE FLUOR.

A. INTRODUCTION

Le fluor est connu dans la littérature pour avoir un effet bénéfique sur les réactions d'hydrogénation. Ternan (1) et Jiratova et coll (2) observent un effet de promotion des réactions d'HDS du thiophène et d'hydrogénation du toluène ainsi que de toutes les réactions de craking ou d'isomérisation lorsque les catalyseurs à base de molybdène contiennent du fluor. Ils notent que cet effet dépend de la quantité de fluor imprégnée sur l'alumine et de l'ordre d'imprégnation. Matralis et coll (3) étudient la réaction d'hydrodésulfuration du thiophène et notent l'effet bénéfique qu'apporte le fluor aux catalyseurs d'hydrotraitement classiques. Là encore, comme dans le cas des alcalins ou dans celui du phosphore, l'ordre d'imprégnation se révèle être fondamental; ainsi Boorman et coll (4), après avoir fabriqué deux séries de catalyseurs, l'une où F est imprégné d'abord suivi ensuite par la solution de molybdène et l'autre où c'est l'ordre d'imprégnation inverse qui prédomine, montrent que l'effet de promotion est plus important dans le deuxième cas que dans le premier.

Dans ce chapitre, on essayera de comprendre le rôle du fluor dans les catalyseurs d'hydrotraitement classiques en mettant en évidence les modifications qu'il induit tant d'un point de vue morphologique que d'un point de vue réactivité de la phase active.

B. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS SULFURES.

I ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DES PARTICULES.

Le catalyseur fluoré que nous avons étudié dans cette partie contient 14% poids de MoO_3 et 2% poids de fluor ce qui correspond à environ 2,2 atomes de fluor par nm^2 sur la surface de l'alumine. Cet échantillon a été préparé par imprégnation successive de molybdène et de fluor (voir partie expérimentale).

Cet échantillon sera comparé au catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de référence fabriqué dans les mêmes conditions.

I-1. Exploitation statistique.

I-1-1. Etude de la taille.

Les histogrammes présentés figure 1 montrent une similitude très nette en ce qui concerne la taille des cristallites. Pour l'échantillon fluoré, 60% environ des cristallites ont une "longueur" inférieure à 40 Å et 50% des cristallites ont une longueur comprise entre 20 et 40 Å. Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus sur un catalyseur Mo/Al₂O₃ où 50% des feuillets ont une taille comprise entre 20 et 40 Å.

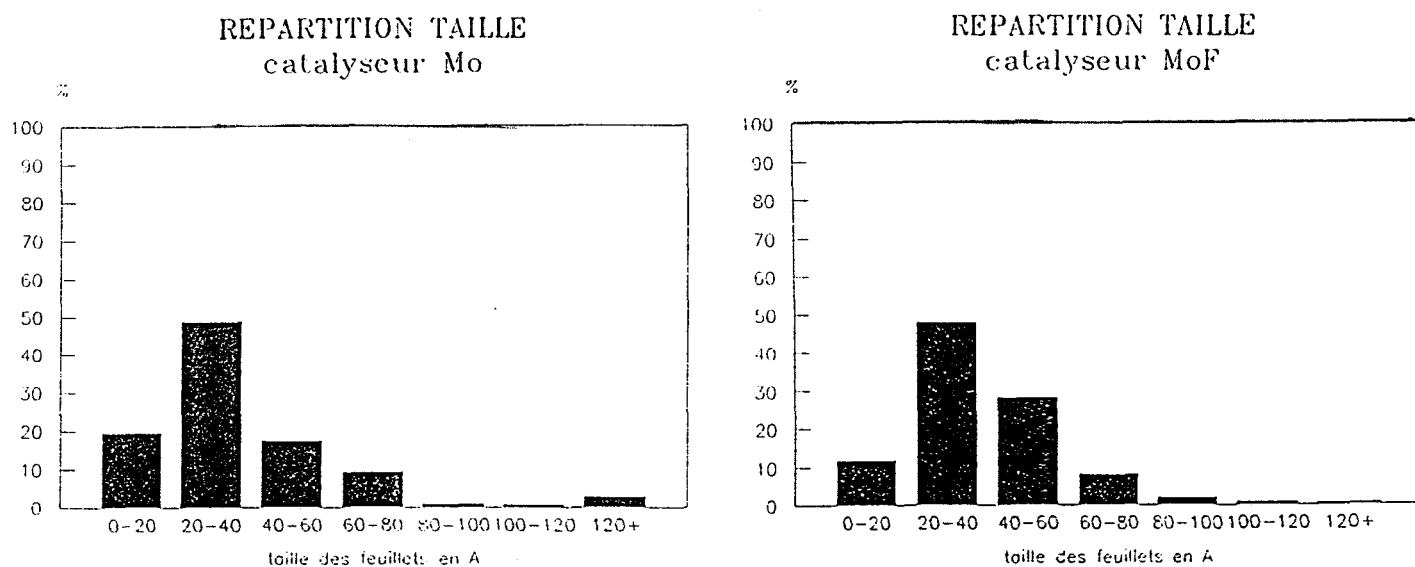


Fig 1: Statistique de répartition en taille des cristallites de MoS₂ pour les catalyseurs Mo/Al₂O₃ et MoF/Al₂O₃.

Le modèle de feuillet de MoS₂ à 61 atomes de molybdène, peut donc être utilisé pour le cas du catalyseur fluoré. Dans la suite de cette étude, c'est ce modèle que nous adopterons pour décrire le catalyseur MoF/Al₂O₃.

I-1-2. Etude de l'empilement.

L'étude statistique de l'empilement révèle par contre des grands bouleversements morphologiques. La figure 2 montre que 60% des cristallites contiennent 2 ou 3 feuillets de MoS₂. Pour mémoire, le catalyseur de référence Mo/Al₂O₃ possède 70% de pavé à un seul feuillet. La moyenne d'empilement pour chaque cristallite s'élève à 2,7 pour MoF/Al₂O₃ contre 1,3 pour Mo/Al₂O₃.

Cet effet traduit une modification des interactions support-phase sulfurée.

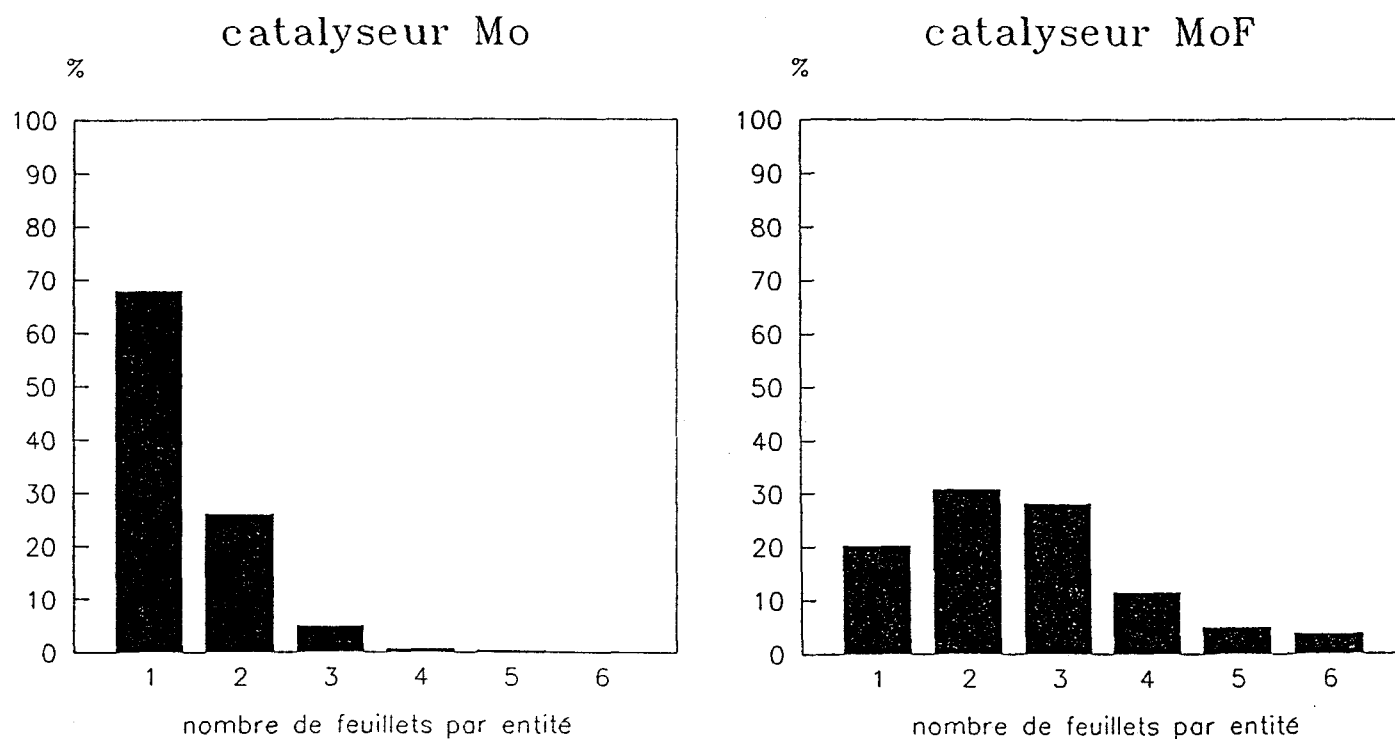


Fig 2: Statistique de répartition en empilement des feuillets de MoS₂ pour les catalyseurs Mo/Al₂O₃ et MoF/Al₂O₃.

II ETUDE DES TENEURS EN SOUFRE.

Comme pour les autres catalyseurs modifiés, les rapports S/Mo du catalyseur fluoré montrent certaines différences par rapport au catalyseur de référence. En effet, après sulfuration à 350°C, le rapport S/Mo est légèrement diminué (S/Mo=2) pour MoF (rappelons que pour le catalyseur Mo/Al₂O₃, S/Mo=2,3). Par contre, la même étude des rapports S/Mo faite par fluorescence X et absorption atomique après sulfuration à 350°C suivi d'un traitement sous hydrogène à 700°C, montre que cette fois ci les rapports S/Mo pour le catalyseur MoF/Al₂O₃ sont supérieures à ceux obtenus pour le catalyseur Mo/Al₂O₃ (MoF: S/Mo=1,5 Mo: S/Mo=1,2). Les résultats concernant la stoechiométrie sont rassemblés dans le tableau 1.

| CATALYSEUR | S/Mo APRES SULFURATION A 350°C ET SANS TRAITEMENT SOUS H ₂ | S/Mo APRES SULFURATION A 350°C SUIVIE D'UN TRAITEMENT REDUCTEUR A 700°C |
|------------|---|---|
| Mo | 2,3 | 1,2 |
| MoF | 2 | 1,5 |

Les feuillets de MoS₂, dont la "longueur" n'a pas varié par rapport à un catalyseur Mo semblent affectés par la présence de fluor.

La figure 3 qui représente les quantités de soufre enlevées aux catalyseurs Mo et MoF en fonction du traitement sous hydrogène à différentes températures montrent un comportement assez voisin pour les deux masses catalytiques. Les deux courbes montrant les quantités de soufre piégées dans l'un et l'autre cas ont en effet la même pente. Les quantités de soufre piégées sont inférieures dans le cas du catalyseur MoF/Al₂O₃, mais si nous supposons que l'ajout du fluor ne modifie pas ou modifie peu la force des liaisons Mo-S, alors la diminution des quantités de soufre piégé concerne surtout les sulfures de type SeI et SeII du feuillet de MoS₂ puisque les mesures ont été menés jusqu'à une température de traitement sous H₂ égale à 700°C. Ces sulfures sont localisés dans les plans de bord des cristallites.

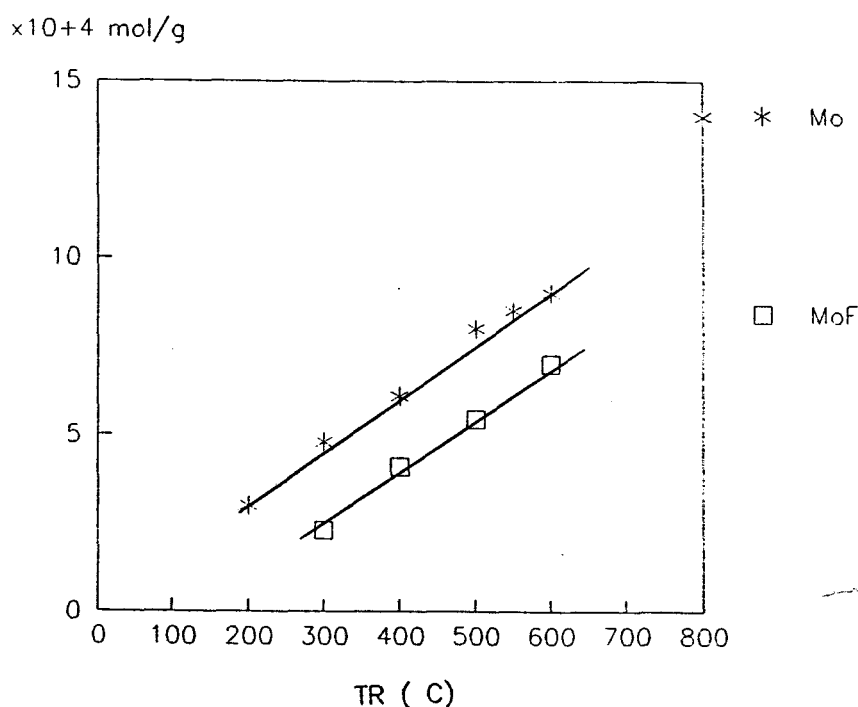


Fig 3: Evolution de la quantité cumulée de H₂S dégagée en fonction de la température de réduction pour l'échantillon Mo/Al₂O₃ et MoF/Al₂O₃.

III XPS.

III-1. Spectres du molybdène.

Le spectre XPS du molybdène après sulfuration du catalyseur (figure 4), présentent trois pics. La forme et la position du doublet Mo 3d indiquent la présence de la phase molybdène à l'état 4+. Un faible épaulement vers 235,5 eV atteste de la présence d'espèces molybdène à l'état 6+. Cela peut signifier que le catalyseur fluoré se sulfure moins bien que le catalyseur de référence Mo et expliquer ou au moins être une cause d'explication du déficit en soufre que nous avons observé précédemment (étude stoechiométrique). D'ailleurs, Papadopoulou et coll (5) observent également un effet d'inhibition de la sulfuration du molybdène induite par la présence de fluor.

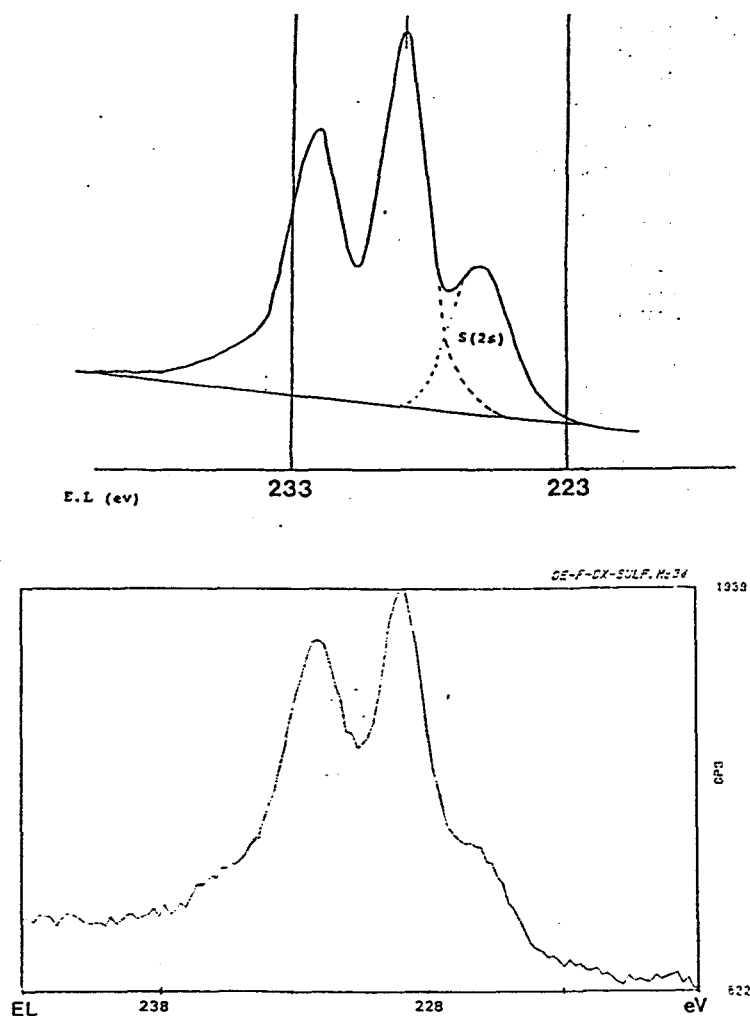


Fig 4: Spectres XPS du molybdène Mo 3d: a pour un catalyseur Mo/Al₂O₃, b pour un catalyseur MoF/Al₂O₃.

III-2. Spectres du soufre.

Le spectre du soufre se présente sous forme d'un pic ayant une énergie de liaison de 162,3 eV, ce type de soufre correspond à l'espèce contenue dans la phase active MoS₂. Aucune autre espèce soufre n'a été décelée.

III-3. Spectres du fluor.

Le niveau électronique étudié en XPS pour le fluor est le niveau F 1s dont l'énergie de liaison s'élève à 686 eV. Ce pic est identique que ce soit pour le précurseur oxyde ou pour le catalyseur sulfuré; la sulfuration ne semble donc pas avoir d'effet sur le fluor.

C. ACTIVITE.

I TESTS D'HYDROGENATION DES DIENES A PRESSION ATMOSPHERIQUE.

I-1. Résultats des tests d'hydrogénation.

I-1-1. Comparaison des activités en hydrogénation des catalyseurs Mo/MoF.

Le test d'hydrogénation de l'isoprène a été mis en oeuvre pour étudier la phase active du catalyseur MoF/Al₂O₃. Rappelons que la technique expérimentale suivie consiste à contrôler la stoechiométrie S/Mo de la phase active par traitement sous hydrogène à différentes températures et à sonder chaque état de la phase active à l'aide d'une molécule modèle (isoprène; cis-penta-1,3-diène; cyclohexa-1,3-diène; penta-1,4-diène) en l'absence de toute trace de soufre (H₂S) ou d'oxygène dans le milieu. Nous nous limitons comme dans les parties précédentes, à présenter les résultats obtenus avec l'isoprène, mais les conclusions faites avec cette molécule modèle sont valables également pour toutes les autres molécules sondes choisies; les résultats sont d'ailleurs exposés dans l'annexe 2.

La figure 5 montre une comparaison entre d'une part l'activité en hydrogénation en fonction de la température de traitement du catalyseur de référence et d'autre part celle du catalyseur MoF/Al₂O₃.

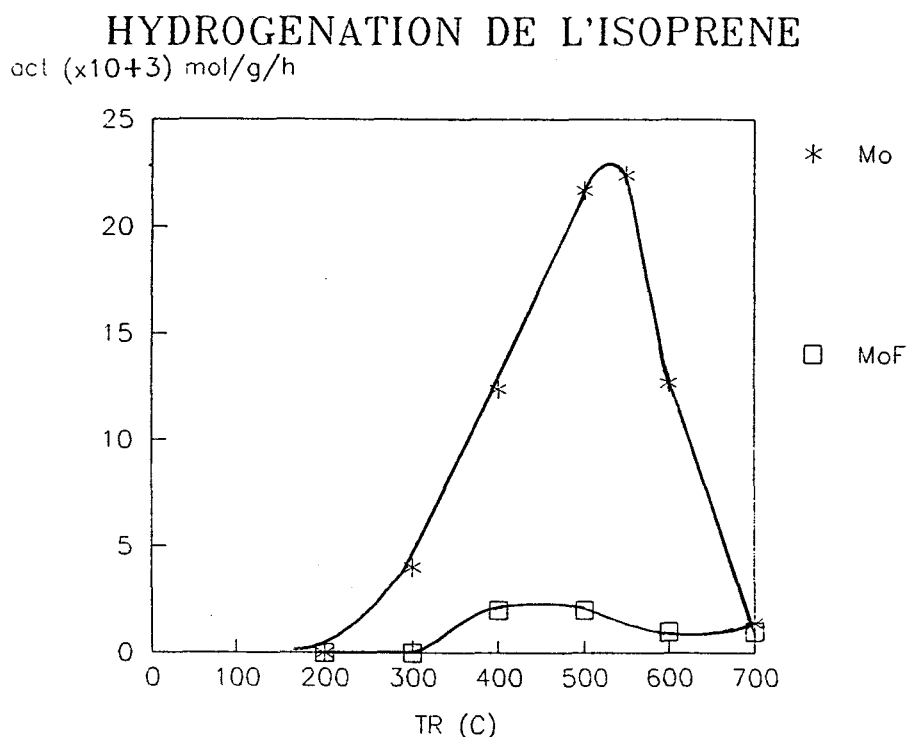


Fig 5: Activité globale d'hydrogénation de l'isoprène en fonction de la température de traitement sous hydrogène pour un catalyseur Mo/Al₂O₃ et pour son homologue MoF/Al₂O₃.

Le fluor a un effet négatif important sur l'activité en hydrogénation de l'isoprène. En effet, le maximum d'activité pour MoF, observé à 550-600°C, a pour valeur 2 mol g⁻¹h⁻¹, alors qu'il est de 23 mol g⁻¹h⁻¹ pour le catalyseur de référence. La faible activité provient d'une désactivation très rapide du catalyseur au cours de ces tests (craquage, polymérisation). Cette désactivation est très rapide et importante dans les premières minutes du test, elle se ralentit ensuite, on obtient alors un état pseudo-stationnaire; les valeurs d'activité présentées sont celles de l'état "quasi" stationnaire.

Le maximum d'activité observé vers 550-600°C prouve que malgré la désactivation (polymérisation?), le modèle que nous avons développé et qui postule la présence de molybdène à trois insaturations de coordination comme site d'hydrogénation reste valable. En effet, le maximum observé pour une température de traitement de 550-600°C correspond bien à la probabilité de formation maximale de ce type de site molybdènes.

I-1-2. Etude de l'activité en hydrogénation en fonction du rapport S/Mo.

Le maximum d'activité se trouve pour un catalyseur MoF/Al₂O₃ à un rapport S/Mo

égal à 1,65, au lieu de 1,55 pour le catalyseur de référence (figure 6).

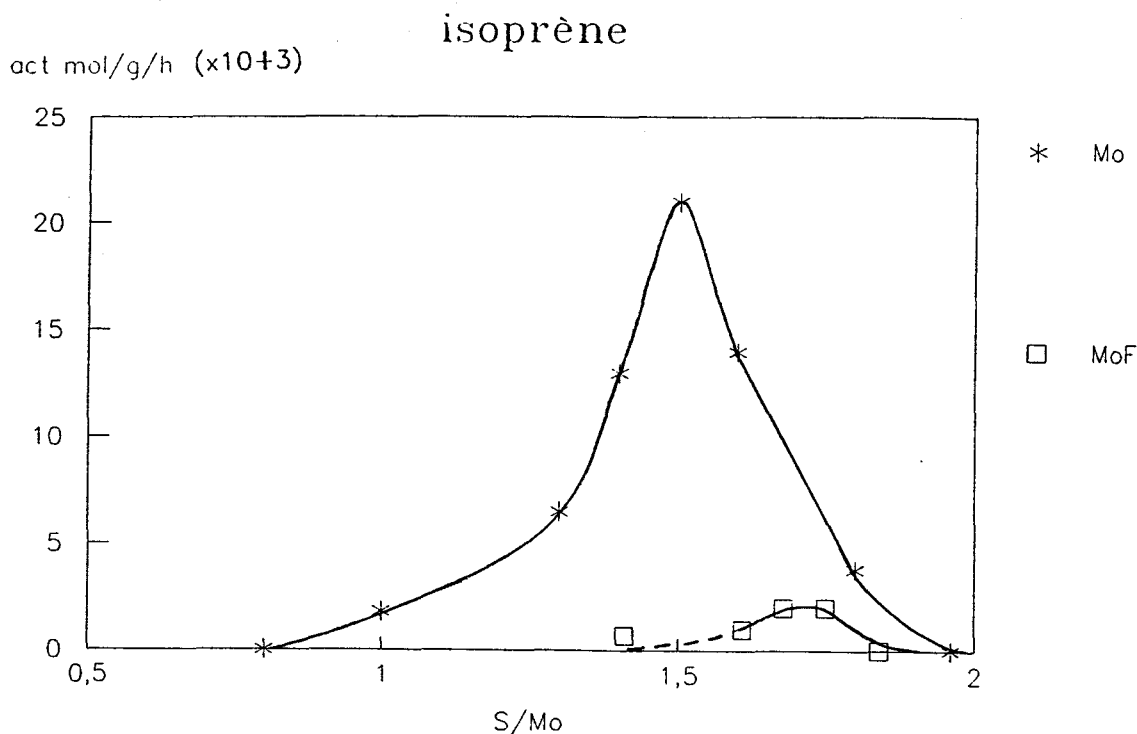


Fig 6: Activité globale d'hydrogénation de l'isoprène en fonction du rapport stoechiométrique S/Mo calculé pour un feuillet de MoS₂ contenant 61 atomes de molybdène (catalyseurs Mo et MoF).

I-2. Etude des distributions de produits.

L'examen des courbes de distribution des produits en fonction de la température de traitement de l'échantillon (figure 7) montrent que tous les produits d'hydrogénation ne sont pas affectés de la même manière par la présence de l'ajout fluor. Comme dans les cas précédemment étudiés, il semble que la formation du site ³M-³M responsable de l'obtention de l'alcane soit "bloquée" de façon prioritaire par rapport au site d'hydrogénation-isomérisation (site ³M-²M) et au site de monohydrogénation (site ³M-¹M).

MoF isoprene

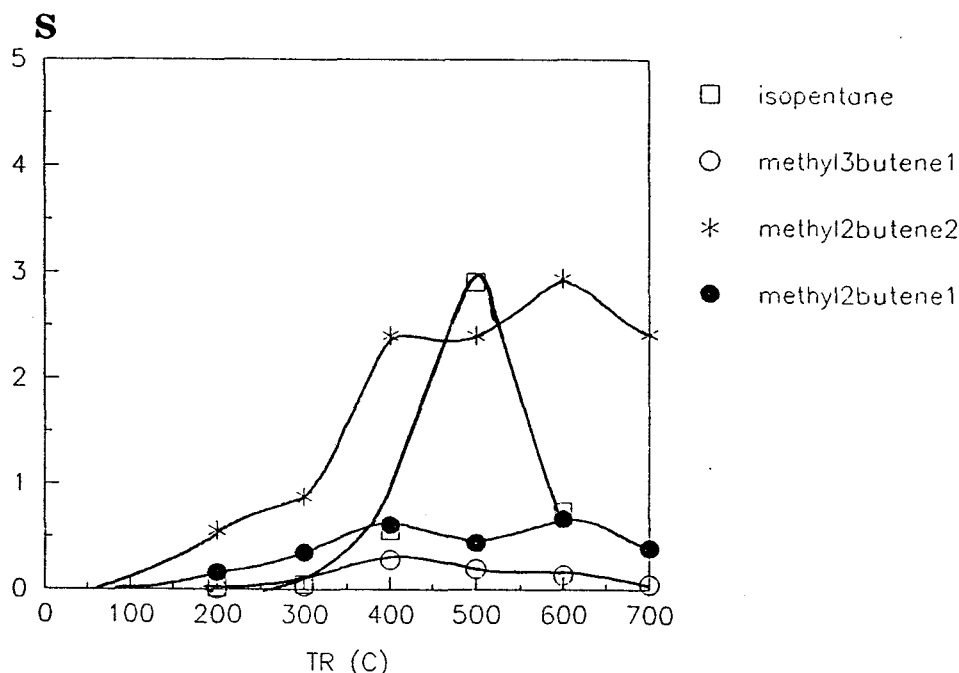


Fig 7: Distribution des produits d'hydrogénation en fonction de la température de traitement sous hydrogène.

II TEST D'ISOMERISATION DES DIENES A PRESSION ATMOSPHERIQUE.

Le test déjà présenté est basé sur l'étude de l'activité en isomérisation du transpenta-1,3-diène en cispenta-1,3-diène. L'alumine γ qui a servi à la fabrication de tous nos catalyseurs a été imprégnée par 2% poids de fluor.

La figure 8 nous montre les activités d'isomérisation comparées pour les solides $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{F}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Nous pouvons observer que la forme des courbes est globalement la même pour les deux catalyseurs, ce qui indique que les sites responsables de l'isomérisation trans \rightarrow cis sont identiques pour $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{F}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, il s'agirait comme nous l'avons déjà postulé des sites acides forts de Lewis créés par le départ des groupes hydroxyles de l'alumine. Toutefois, le palier supérieur d'activité obtenu aux températures de traitement élevées correspond à une activité de $2,5 \text{ mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ pour $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ alors que pour $\text{F}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, ce même palier a une valeur de $1 \text{ mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$. De même, la variation d'activité entre le palier inférieur et le palier supérieur est plus important pour $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (amplitude $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$) que pour $\text{F}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (amplitude $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$). Le

départ des groupements hydroxyles pendant le traitement sous hydrogène est plus important pour Al_2O_3 pure que pour l'alumine fluorée.

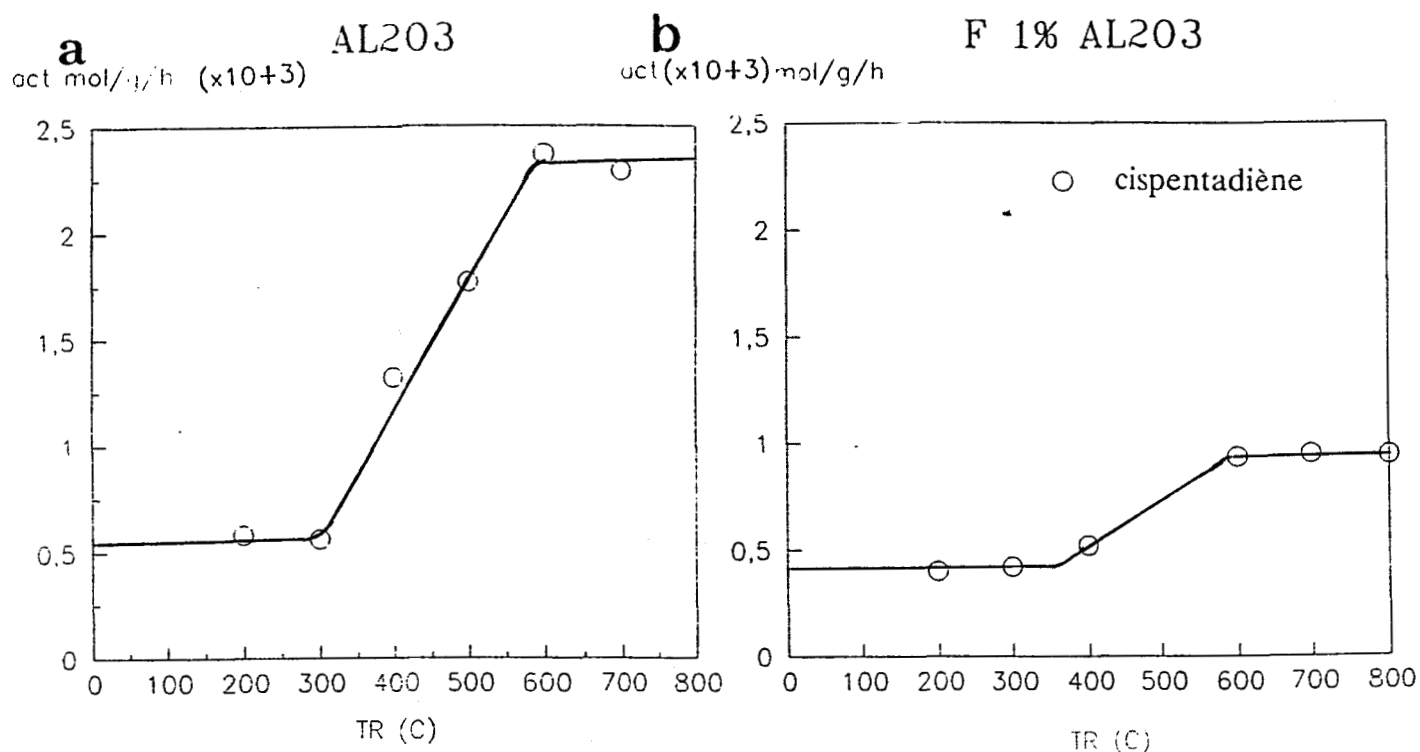


Fig 8: Activité d'isomérisation du trans-penta-1,3-diène en fonction de la température de traitement sous hydrogène pour: a le support alumine vierge et b le support alumine modifié par 2% de fluor.

III TESTS HAUTE PRESSION.

La procédure expérimentale est la même que celle que nous avons mise en oeuvre et présentée dans les deux précédentes parties Alcalins et Phosphore.

III-1. Tests d'hydrogénation du toluène.

Le principal produit d'hydrogénation est le méthylcyclohexane, parfois un peu d'éthylcyclopentane apparaît mais toujours en très faible quantité.

Les résultats présentés figure 9 montrent que le fluor a assez peu d'effet sur la réaction d'hydrogénation.

Si, comme nous l'avons précédemment affirmé, les sites faiblement lacunaires sont responsables de l'hydrogénation du toluène, nous avons émis l'hypothèse qu'il pourrait s'agir des sites paires de molybdène $3M-1M$, il est normal que l'activité en hydrogénation

du toluène soit assez peu affectée puisque nous avons vu avec les tests diènes à pression atmosphérique que ce type de site ($3M^{-1}M$) était peu "bloqué" par les atomes de fluor.

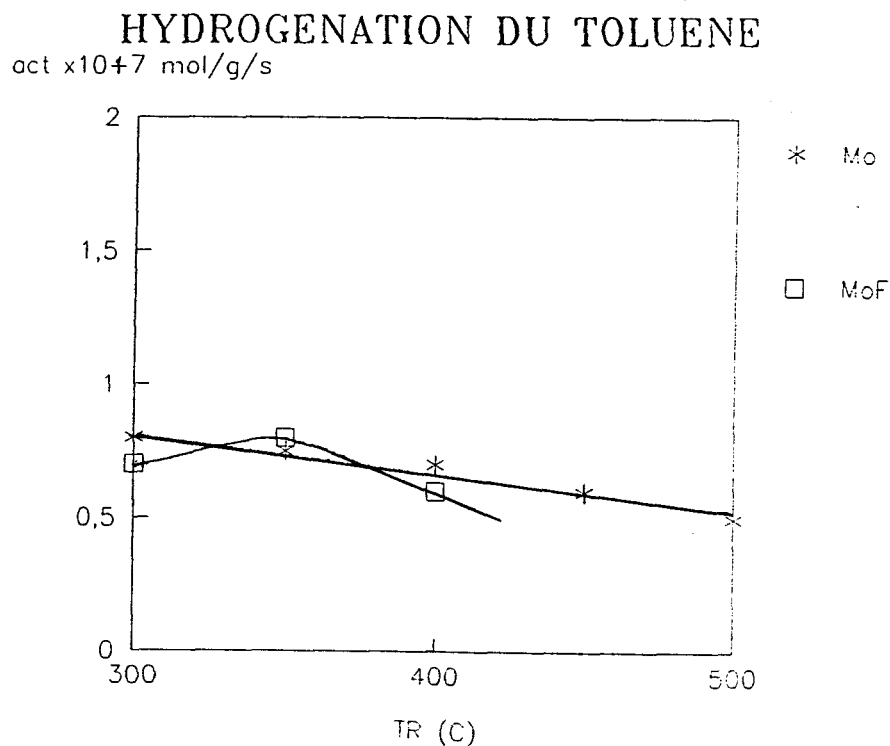


Fig 9: Activité d'hydrogénation du toluène en fonction de la température de traitement sous hydrogène pour les catalyseurs Mo/Al₂O₃ et MoF/Al₂O₃.

III-2. Tests d'hydrodésazotation de la pyridine.

III-2-1. Comparaison Mo/Al₂O₃ et MoF/Al₂O₃.

Les tests d'hydrodésazotation de la pyridine sont présentés figure 10, ils montrent que l'activité globale en hydrodésazotation est diminuée pour le catalyseur fluoré. Il semble toutefois que pour les hautes températures de réduction, l'effet du fluor s'amenuise et que les comportements catalytiques de Mo et MoF tendent vers les mêmes limites. Les deux catalyseurs montrent également un maximum pour une température de traitement de 350°C.

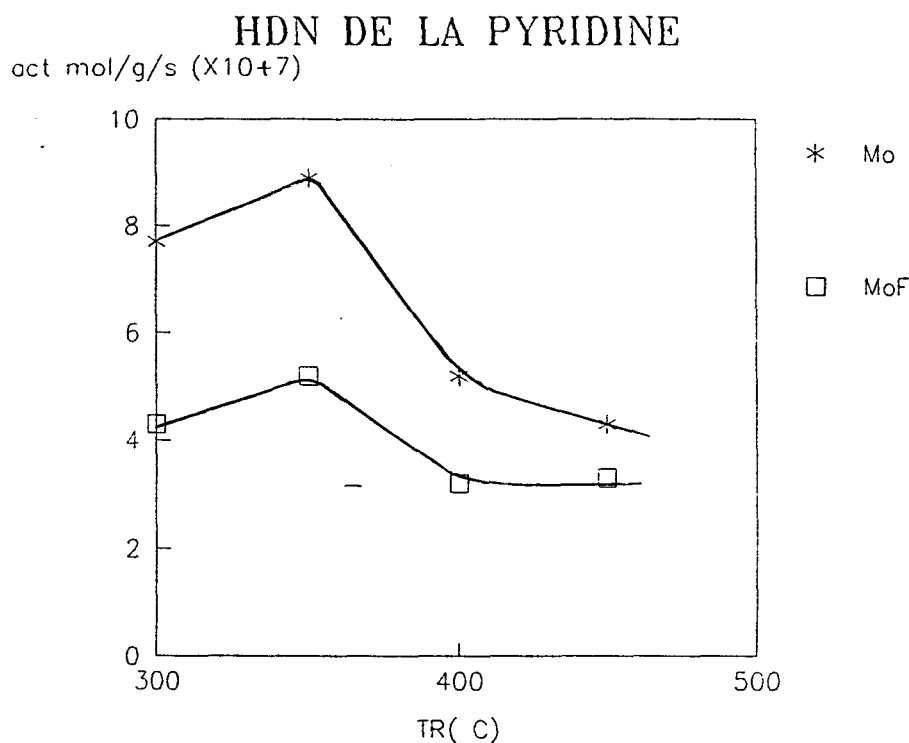


Fig 10: Activité globale d'hydrodésazotation de la pyridine en fonction de la température de traitement sous hydrogène pour les catalyseurs Mo/Al₂O₃ et MoF/Al₂O₃.

III-2-2. Etude de la distribution de produits pour la réaction d'hydrodésazotation.

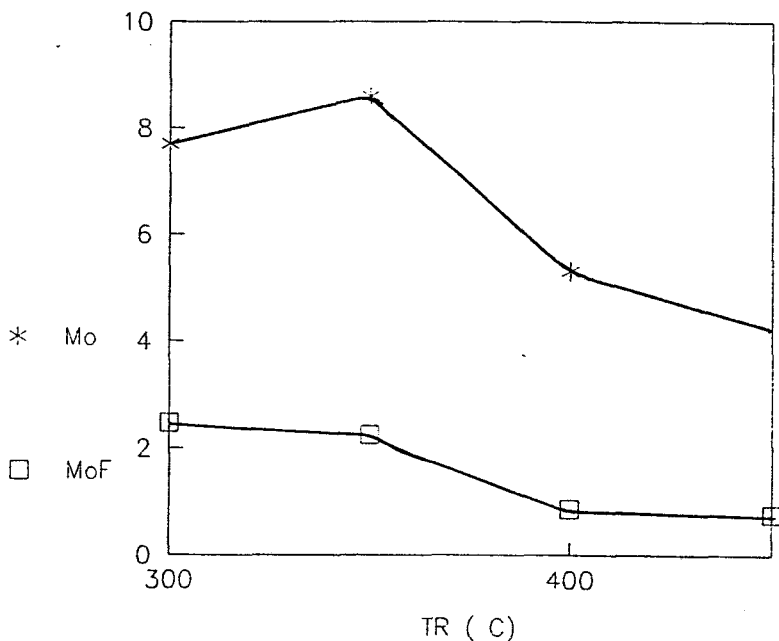
Les deux produits d'hydrodésazotation sont la pipéridine, produit d'hydrogénation primaire et le pentane produit d'hydrogénolyse secondaire. Les résultats de nos différentes expériences, effectuées avec les alcalins ou le phosphore, semblent nous indiquer que l'hydrogénolyse nécessite un site actif plus lacunaire en soufre que l'hydrogénation. Nous avons suggéré que ces sites pourraient être les sites paires de molybdène $^3M-^2M$ ou $^3M-^3M$, après avoir fait une hypothèse simplificatrice: nous avons supposé que les produits d'hydrodésazotation (pipéridine, NH_3) ne s'adsorbaient pas de façon irréversible sur le catalyseur, donc nous supposons que l'état lacunaire des molybdènes que nous contrôlons par la température de traitement sous hydrogène après sulfuration n'est guère modifié par le milieu de la réaction. Suivant le même mode de raisonnement que celui suivi pour qualifier les sites d'hydrogénolyse, nous avons postulé que les sites d'hydrogénation pourraient être des sites plus saturés en soufre que les précédents cités: il pourrait s'agir des sites de type "paires de molybdène" $^3M-^1M$.

La comparaison des courbes d'activité en pipéridine et en pentane pour les catalyseurs Mo/Al₂O₃ et MoF/Al₂O₃ (figures 11 et 12) montrent effectivement que l'activité

en pentane est diminuée pour le catalyseur fluoré, ce qui est cohérent avec l'interprétation développée précédemment, l'activité en pipéridine est augmentée considérablement par rapport à la référence molybdène, ce qui peut se comprendre puisque une partie de la pipéridine n'est pas susceptible de se transformer en pentane.

ACTIVITE EN PENTANE HDN DE LA PYRIDINE

act mol/g/h ($\times 10+7$)



ACTIVITE EN PIPERIDINE HDN DE LA PYRIDINE

act mol/g/s ($\times 10+7$)

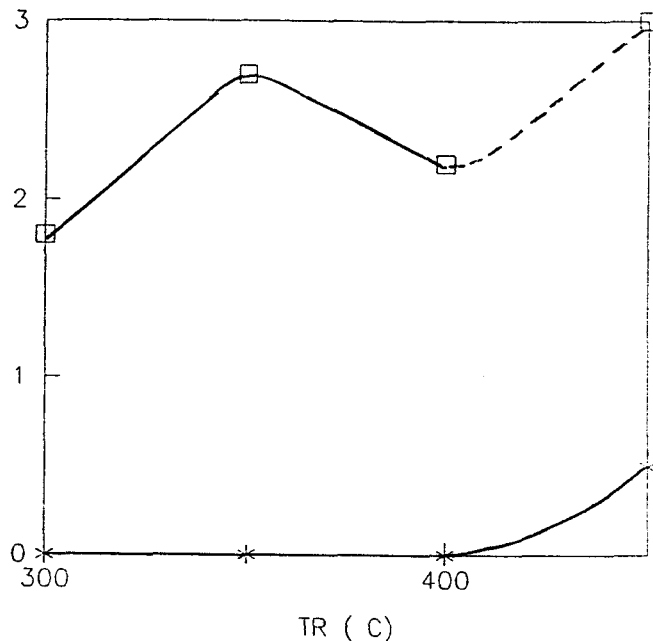


Fig 11: Activité en pipéridine en fonction de la température de traitement sous hydrogène pour les catalyseurs Mo/Al₂O₃ et MoF/Al₂O₃.

Fig 12: Activité en pentane en fonction de la température de traitement sous hydrogène pour les catalyseurs Mo/Al₂O₃ et MoF/Al₂O₃.

D. DISCUSSION.

Comme dans le cas des autres ajouts que nous avons étudiés dans les parties précédentes, trois explications peuvent être avancées quant aux modifications des propriétés catalytiques qu'apportent ces éléments:

-l'ajout interagit avec le support et, en modifiant les interactions support-phase active, change la dispersion de la phase active. Dans ce cas, l'effet de promotion ou d'inhibition est lié à l'augmentation ou à la diminution du nombre de sites actifs.

-l'ajout modifie les propriétés chimiques du site actif, cela peut se faire par des transferts électroniques. L'effet de promotion ou de diminution d'activité est lié alors à l'amélioration ou à la dégradation de l'activité intrinsèque du site et non plus à son nombre.

-l'ajout peut intervenir directement dans l'architecture du site actif et transformer radicalement sa nature, les sites actifs ne seraient plus seulement les molybdènes présentant des insaturations de coordination mais d'autres entités à définir.

La bibliographie classique sur le rôle du fluor dans les catalyseurs d'hydrotraitement met surtout l'accent sur la première hypothèse: le fluor réagit surtout avec le support alumine. Toutefois dans l'interaction qui s'établit entre le fluor et le support alumine, il ne se crée pas AlF_3 (6) même lorsque le fluor est imprégné sur le support en grande quantité. L'acidité du support est modifiée par contre puisque le taux de cokage observé sur les catalyseurs fluorés après usage est considérablement augmenté par rapport à un catalyseur molybdène seul. Toutes les fonctions de craquage sont facilitées en présence de fluor. Ainsi Corma et coll (7), lors d'une étude comparative alumine fluorée et alumine vierge, ont constaté, en utilisant l'adsorption de la pyridine et de la 2,6-diméthylpyridine que le nombre total de sites acides de Lewis diminue lorsque la quantité de fluor imprégnée sur le support croît. Par contre, par fluoration, la force des sites acides de Bronsted est en forte augmentation. Le fluor crée un changement dans la force acide des sites, ce qui a poussé Péri (8) à proposer un modèle d'interaction Fluor-Support alumine qui postule la substitution d'un certains nombres de groupes hydroxyles de l'alumine par des ions fluorures et la fixation de quelques ions F^- sur les cations aluminium. L'effet principal de la liaison F-Al étant alors l'augmentation de la force des sites acides de Bronsted; les atomes d'hydrogène des groupements hydroxyles restants étant rendus bien plus acides et labiles par la présence du fluor (4,9).(figure 13)

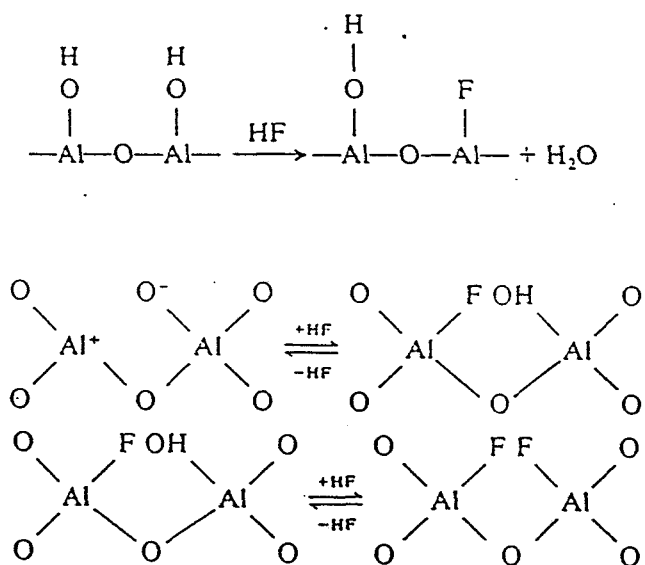


Fig 13: Interactions support alumine-phase active.

Ce modèle est entièrement compatible avec les résultats que nous avons obtenus sur

la réaction d'isomérisation du transpentadiène. Là aussi, nous observons une diminution du nombre de centres acides de Lewis (les sites d'isomérisation). La substitution des groupes hydroxyles par des ions fluorures pourrait expliquer la faiblesse de l'activité observée puisque nous avons postulé que les sites d'isomérisation sur l'alumine sont des sites acides de Lewis formés par le départ des groupes hydroxyles sous l'action d'un traitement à hautes températures sous hydrogène.

D'autres paramètres attestent de l'interaction support-ajout. Ainsi, le fluor modifie la texture de l'alumine en diminuant son aire spécifique, c'est à dire en brisant les "fines cloisons" intérieures qui existent entre les pores. Seuls les pores qui ont un diamètre inférieur à 15 Å sont touchés et se transforment en pores plus gros (15-50 Å) (5).

Si l'interaction support-ajout est admise par la plupart des auteurs, il semble que les conséquences sur la dispersion de la phase active qu'induit cette interaction soient moins évidentes. En effet, pour certains auteurs, le fluor lié à l'alumine augmenterait la dispersion de la phase active donc le nombre de centres actifs, ce qui expliquerait l'effet bénéfique que possède le fluor sur la plupart des réactions d'hydrotraitement (3,5). Cette meilleure dispersion serait mise en évidence par chimisorption d'oxygène. Au niveau oxyde, l'espèce MoO_4^{2-} serait adsorbée de manière préférentielle sur le support alumine d'après ces auteurs. En effet, l'adsorption de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ sur le support qui nécessite un nombre élevé de groupe OH présents sur le support alumine, est rendue plus difficile puisque nous avons vu que le nombre de groupes hydroxyles est diminué sur une alumine fluorée car F^- a tendance à se substituer à OH^- (3,5,8). Cette interprétation est peut-être un peu trop simpliste car il faut également considérer l'équilibre monomère-heptamère qui peut être modifié par le caractère tampon du support. D'autre part, la consommation de OH par adsorption de MoO_4^{2-} ou $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ peut être très voisine. Au niveau sulfure MoS_2 , Ramirez et coll (10) observent des tailles de particules beaucoup plus petites

D'autres auteurs qui postulent également une interaction support-ajout, estiment que le fluor diminue au contraire la dispersion des cristallites (11). Ainsi, pour Miciukiewicz et coll (11) le fluor imprégné dans les catalyseurs d'hydrotraitement augmente la taille des cristallites de sulfure de MoS_2 . Okamoto et coll (12) étudient et comparent les intensités de spectres XPS $I_{\text{Mo}3d}/I_{\text{Al}2p}$ entre un catalyseur molybdène et son homologue fluoré; ils observent une diminution de ce rapport en fonction d'une teneur croissante en fluor imprégnée. Ceci s'expliquerait en considérant le point isoélectrique de l'alumine et l'équilibre régissant les solutions d'imprégnation de molybdène (ces équilibres ont été discutés dans la partie Phosphore paragraphe IV). Pour l'alumine non dopée, le point isoélectrique (pI) est égal à 8 à 9, pour l'alumine dopée au fluor, sa valeur tombe à 5,6. La solution d'imprégnation qui est constituée d'heptamolybdate d'ammonium a un pH qui s'élève à 6,5. Puisque $\text{pH} > \text{pI}$, l'alumine fluorée se comporte comme un acide. Dans ces conditions, l'espèce polymère $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ est plus aisément adsorbée sur le support que

l'espèce monomère MoO_4^{2-} . Okamoto (12) note également la présence de gros clusters et peut être la présence d'oxyfluorures au niveau oxyde. Ces différences au niveau oxyde expliquent peut être la diminution de la dispersion des cristallites au niveau du catalyseur sulfuré.

Notre étude met également en lumière l'interaction support-ajout d'une part, grâce aux tests d'isomérisation du transpenta-1,3-diène (voir paragraphe C II) et d'autre part grâce à l'étude morphologique que nous avons faite par microscopie à balayage TEM. Contrairement à Ramirez (10), nous n'observons aucune modification de la taille des cristallites, seul un effet d'empilement a été noté. Ce phénomène peut traduire une modification de la surface de l'alumine, si nous postulons en effet un rôle important des groupes OH superficiels comme "point d'ancrage" pour les cristallites de MoS_2 , il pourrait s'agir de pont S-Mo-O-Al. Si un certain nombre de ces groupes sont substitués comme nous le pensons par des ions fluorures, le nombre de points d'ancrage étant diminué, il est bien normal que nous observions un phénomène d'empilement.

Dans cette théorie purement morphologique, où le fluor n'interagit qu'avec le support alumine, l'effet de promotion s'explique uniquement par une augmentation du nombre de sites actifs. Pour d'autres auteurs comme Boorman (13) qui postulent également une interaction fluor-support, l'action du fluor serait indirecte et se manifesterait par la présence des hydrogènes acides des groupes hydroxyles vicinaux du fluor. Ces hydrogènes acides favorisent les réactions de craquage et de cassures des liaisons C-C puisque ces réactions passent par la formation d'un carbocation pour pouvoir se réaliser. Ainsi, l'hétéroatome (N, S, O, Ni, V) contenu dans les molécules à hydrotraiter peut être plus accessible à la surface du catalyseur et les réactions d'HDS, HDN ... favorisées. Or, seuls les sites acides de Bronsted (augmentés dans leur force par le fluor, effet inductif du fluor) ont la capacité de céder un proton. Dans cette théorie, le fluor aurait un effet bénéfique mais indirect sur les réactions d'hydrotraitement. Mardilovich (14) qui étudie la modification de la surface de l'alumine Al_2O_3 par les ions chlorures observent les mêmes effets que ceux observés pour le fluor.

Ternan et coll (1) expliquent le rôle du fluor dans les catalyseurs d'hydrotraitement uniquement par une interaction support-ajout. En effet, le fluor, très électronégatif, agirait comme un piège à électrons. Il appauvrirait en électrons le support alumine mais aussi, par effet indirect, la phase sulfure MoS_2 créant ainsi des lacunes anioniques plus fortes. L'ajout modifie dans ce cas les propriétés chimiques du centre actif sans en changer la nature.

Les interactions support-ajout, peuvent effectivement rendre compte d'une partie des modifications du comportement catalytique des catalyseurs fluorés. Il est vrai que la modification de l'acidité de Bronsted sur l'alumine fluorée, de la dispersion et de l'empilement des cristallites ainsi que la forte électronégativité du fluor peuvent changer les

performances catalytiques, mais, expliquer l'effet du fluor dans les catalyseurs d'hydrotraitement par le fait qu'il favorise l'adsorption des molécules à hydrotraiter en les craquant préalablement (13) est insuffisant. Certes, si nos expériences en tests d'hydrogénation des diènes ont été perturbées sans doute par la présence d'un phénomène de polymérisation se déroulant à la surface du catalyseur rendue plus acide par l'addition de fluor, le phénomène d'empoisonnement sélectif des différents sites actifs sur la surface ne peut se comprendre que par une interaction directe fluor-phase active MoS_2 . En effet, il semble que les sites $^3\text{M}-^3\text{M}$ dont la probabilité de formation est de $4q^4(1-q)^2 + q^5(1-q)$ (avec q la probabilité d'enlever un soufre) sont "bloqués" de façon préférentielle par rapport aux sites $^3\text{M}-^2\text{M}$ et aux sites $^3\text{M}-^1\text{M}$ (probabilité de formation $2q^3(1-q)^3$). Lorsque la valeur de q diminue, il est bien normal que la formation des sites $^3\text{M}-^3\text{M}$ soit plus affectée que celle des sites $^3\text{M}-^1\text{M}$.

L'interaction directe fluor-molybdène est en général écartée car aucun effet n'est à noter sur les spectres XPS du molybdène Mo 3d en présence de fluor, ainsi que sur les spectres du soufre S 2p ou du fluor F 1s lui même (10). Il est vrai que nous ne pouvons que confirmer les résultats obtenus par Ramirez puisque nous n'observons aucun changement dans les énergies de liaison des différents éléments précités. Mais les résultats que nous obtenons en étudiant les stoechiométries S/Mo, nous font pencher vers une participation du fluor à l'architecture du feuillet. En effet, la faiblesse du rapport S/Mo après sulfuration par rapport à un catalyseur Mo, pourrait s'expliquer par une substitution de certains soufres du feuillet par des ions fluorures. Les rayons ioniques du soufre et du fluor sont respectivement de 1,04 Å et 0,74 Å. Si il y a substitution des soufres par les fluorures, nous pouvons raisonnablement penser que seuls les soufres périphériques c'est à dire ceux que nous appelons soufre SeI ou SeII dans le modèle présenté en partie bibliographique sont touchés par cette substitution (voir figure 5). Comme nous n'avons observé aucune différence notable de taille entre les cristallites du catalyseur Mo et du catalyseur MoF, le modèle des cristallites à 61 atomes de molybdène peut être étendu au catalyseur fluoré.

En détaillant le modèle (voir partie bibliographie générale chapitre II-1-4), on peut voir qu'un pavé comprenant 61 atomes de molybdène contient théoriquement 150 atomes de soufre au maximum (après sulfuration sans traitement sous hydrogène) dont 30 soufres de type SeI (soufres terminaux) et 24 soufres de type SeII (soufres pontés). En refaisant les calculs pour un catalyseur fluoré et en supposant que la diminution de la population en soufre affecte essentiellement les soufres les moins liés au pavé c'est à dire les soufres SeI ou SeII (qui sont arrachés rappelons le pour des températures de traitement sous hydrogène inférieures à 700°C, les soufres basaux ne sont arrachés que pour des températures de traitement supérieures), nous obtenons les résultats suivant:

-pour le catalyseur Mo, le rapport S/Mo est de 2,25 après sulfuration ce qui

correspond à un nombre total de soufre de 138, la somme des sulfures SeI et SeII est égal à 54.

-pour le catalyseur MoF, le rapport est de 1,96 après sulfuration ce qui correspond à un nombre de sulfures total de 120. Si l'on retranche les sulfures manquants aux espèces SeI et SeII, il ne reste plus que 36 sulfures périphériques au lieu de 54 pour le catalyseur molybdène classique, ce qui fait que 33% des espèces sulfures périphériques c'est à dire participant à l'architecture des sites actifs seraient remplacés par des ions fluorures. Contrairement au cas du phosphore, il est impossible de corréliser ces hypothèses par des résultats expérimentaux. En effet, les tests d'hydrogénation des diènes ne sont pas exploitables directement pour calculer le nombre de sites actifs puisque le catalyseur est coké. Rappelons que dans le cas du fluor, pour le test d'hydrogénation de l'isoprène, il est impossible d'atteindre un état stationnaire même après un temps d'expérience supérieur à 45 minutes.

Le calcul des stoechiométries S/Mo après traitement sous hydrogène à 700°C montre pour le catalyseur fluoré un rapport S/Mo supérieur (1,5) à celui obtenu pour le molybdène (1,2). Il est intéressant d'étudier à ce niveau les différences entre les rapports S/Mo à 350°C après sulfuration et à 700°C après traitement sous hydrogène, appelons cette valeur $\Delta S/Mo$. Nous pouvons observer que $\Delta S/Mo$ est plus important pour le catalyseur au molybdène que pour son homologue fluoré. Sachant que les sulfures enlevés entre la température de sulfuration (350°C) et la température de traitement (700°C) sont essentiellement de type SeI ou SeII c'est à dire qu'ils sont dans les plans de bord du feuillet de MoS₂, nous confirmons l'hypothèse déjà formulée que le nombre d'ions soufre des plans de bord du feuillet de MoS₂ est diminué en présence de fluor, sans doute par substitution d'ions fluorures.

Nous pensons donc que le fluor imprégné après le molybdène comme dans le catalyseur que nous avons étudié, modifie non seulement la qualité intrinsèque des sites comme le propose Boorman (13), mais intervient dans l'architecture même de la phase active. Les tests d'hydrogénation de l'isoprène ou d'autres molécules diéniques montrent une diminution des sites actifs. La réaction d'hydrogénation du toluène, en absence d'H₂S dans la charge, montre peu de différence mais également une légère diminution de l'activité par rapport à un catalyseur molybdène sans fluor (ce que nous pouvons comprendre si les sites d'hydrogénation du toluène sont les sites ³M-¹M faiblement affectés par la présence du fluor). Les tests d'hydrodésazotation de la pyridine confirment cette hypothèse, en effet, nous avons vu que le catalyseur fluoré avait une activité d'hydrogénolyse diminuée par rapport à un catalyseur molybdène seul, ce qui peut se comprendre si nous envisageons pour site d'hydrogénolyse des sites fortement lacunaires en soufre (sites ³M-³M ou

$3M-2M$).

Le schéma 14 récapitule toutes les hypothèses quant à la localisation du fluor sur les catalyseurs d'hydrotraitement.

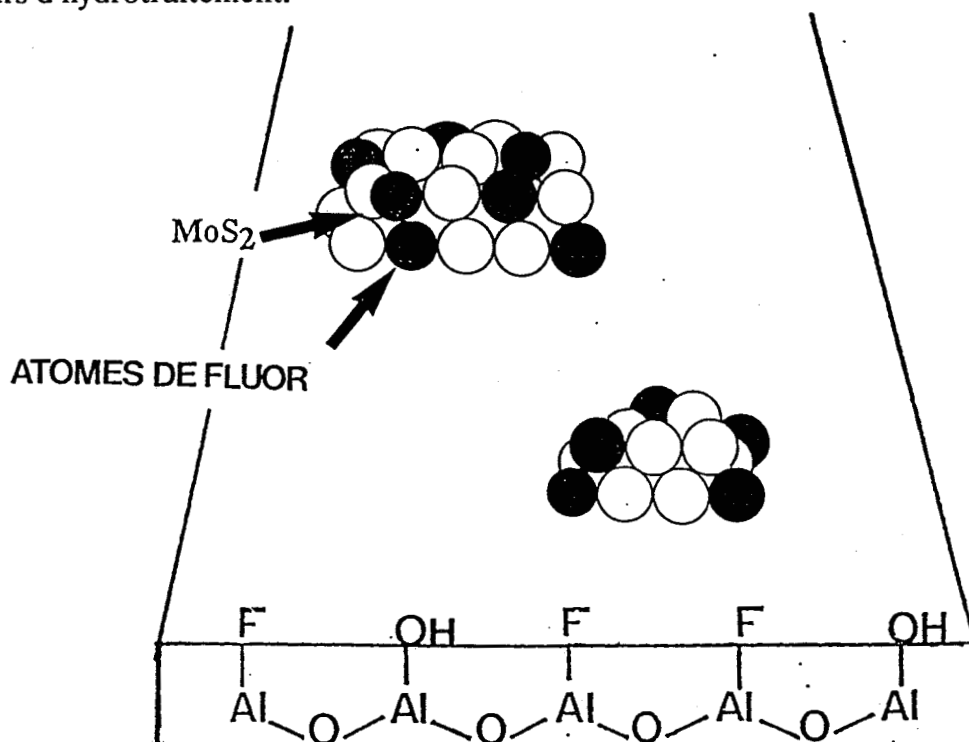


Fig 14: Modèle d'interaction entre le fluor et le catalyseur d'hydrotraitement (support et phase active).

BIBLIOGRAPHIE.

- 1) Ternan M., *Can.J.Chem.Eng.*, **61**, 133 (1983).
- 2) Jiratova K., Kraus M., *Appl.Catal.*, **27**, 21 (1986).
- 3) Matralis H.K., Lycourghiotis A., *Appl.Catal.*, **38**, 273 (1988).
- 4) Boorman P.M., Kriz J.F., Brown J.R., Ternan M., in H.F. Barry and P.C.H. Mitchell Eds, *Proceedings of the Climax Fourth International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*, Climax Molybdenum Company Ann Arbor, Michigan 1982, p192.
- 5) Papadopoulou Ch., Lycourghiotis A., Grange P., Delmon P., *Appl.Catal.*, **38**, 255 (1988).
- 6) Papadopoulou Ch., Kordulis Ch., Lycourghiotis A., *React.Kinet.Catal.Lett.*, **Vol 33 N°2**, 259 (1987).
- 7) Corma A., Fornès V., Ortega E., *J.Catal.*, **92**, 284 (1985).
- 8) Péri J.R., *J.Phys.Chem*, **69**, 211 (1965).
- 9) Vordonis L., Koutsoukos P.G., *Appl.Catal.*, **101**, 186 (1986).
- 10) Ramirez J., Cuevas R., Lopez Agudo A., Mendioroz S., Fierro J.L.G., *Appl.Catal.*, **57**, 223 (1990).
- 11) Miciukiewicz J., Qader Q., Massoth F.E., *Appl.Catal.*, **49**, 247 (1989).
- 12) Okamoto Y., Maezawa A., Kitamura M., Imanaka T., *Appl.Catal.*, **55**, 215 (1989).
- 13) Boorman P.M., Kriz J.F., Brown J.R., Ternan M., *8th International Congress of Catalysis West Berlin*, **VII**, 281 (1984).
- 14) Mardilovich P.P., Lysenko G.N., Kupchenko G.C., Kurman P.V., Titova L.I., Trokhimets A.I., *React.Kinet.Catal.Lett.*, **36 (2)**, 357 (1988).

CONCLUSION GENERALE.

Ce travail consiste à étudier des catalyseurs d'hydrotraitement modifiés par différents ajouts (alcalins, phosphore, fluor).

Les trois ajouts ont des actions différentes même si des analogies de comportement peuvent apparaître.

Les alcalins semblent avoir une interaction avec le support et un effet d'empoisonnement par interaction directe avec le feuillet.

Quant au phosphore, il semble avoir une double action:

* morphologique : fort effet d'empilement des cristallites qui peut être la conséquence d'interactions phosphore-alumine.

* phase active : le phosphore pourrait en effet être intégré au feuillet de MoS_2 . Un nouveau type de site actif pourrait être formé notamment vis à vis de la réaction d'hydrogénation du toluène (liaison S-Mo--O-Al?).

Le fluor a été l'ajout le moins étudié. Il semblerait qu'il y ait aussi dans son cas une interaction avec le support et une autre avec le feuillet de MoS_2 (substitution des soufres du feuillet par des ions fluorures).

Des tests de physicochimie (RMN, RPE) pourraient peut être nous aider à mieux localiser et à mieux identifier les espèces phosphore ou fluor en interaction avec le feuillet.

Une étude des catalyseurs d'hydrotraitement "vrai", c'est à dire du système catalytique Ni + Mo / Al_2O_3 devrait aussi être entamée pour voir si nous pouvons étendre les conclusions faites sur système Mo / Al_2O_3 .

Cette étude a permis également de distinguer nettement les sites d'hydrogénation des sites d'hydrogénolyse pour la réaction d'HDN.

Nous pouvons en effet postuler que les sites responsables de l'hydrogénolyse sont les sites molybdène présentant une forte insaturation de coordination; les sites d'hydrogénation étant des sites molybdène plus saturés.

Il nous semble aussi que les sites d'hydrogénation du toluène sont des sites molybdène présentant un faible état lacunaire.

ANNEXES 1

LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS.

I. PRINCIPE.

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) consiste à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis par un matériau irradié par un faisceau de rayons X monoénergétiques. Le principe de conservation de l'énergie permet d'établir en première approximation, la relation entre l'énergie cinétique du photoélectron (E_c) et l'énergie de liaison du niveau dont il provient (E_l). Cette relation s'inscrit:

$$E_{c_i} = h\nu - E_{l_i} \quad (1)$$

E_{c_i} énergie cinétique des électrons provenant du niveau i d'un élément donné.

$h\nu$ énergie d'un photon X incident.

E_{l_i} énergie de liaison du niveau électronique i de l'élément considéré.

II. ANALYSE XPS.

II-1. Analyse qualitative.

La relation (1) montre qu'il est possible d'exciter tous les électrons dont l'énergie de liaison est inférieure à $h\nu$ (seuil photo-électrique). En utilisant des photons X d'énergie suffisante ($K\alpha = 1486,6$ eV), on peut atteindre, outre les électrons de valence, les niveaux électroniques de coeur dont les valeurs sont caractéristiques d'un élément donné. La spectroscopie XPS permet donc l'analyse de tous les éléments (sauf H et He).

Certaines raies observées sur un spectre photoélectrique peuvent avoir une origine différente (processus Auger).

On observe des pics principaux correspondant à des électrons issus des niveaux énergétiques de tous les éléments constituant l'échantillon. Ces pics peuvent être des singulets "vrais" ou multiplets non résolus (O_{1s} , C_{1s}) ou des doublets parfois accompagnés de pics satellites situés vers les hautes énergies de liaison par rapport au pic principal.

Il existe également des pics issus du processus Auger ayant une énergie cinétique

indépendante de l'énergie excitatrice. Enfin, chaque pic intense est accompagné d'un bruit de fond continu croissant représentant les électrons ayant perdu une partie de leur énergie cinétique dans des chocs inélastiques lors de la traversée du solide.

II-2. Déplacement chimique.

La spectroscopie XPS permet de préciser le degré d'oxydation et dans une certaine mesure, l'environnement chimique immédiat des éléments, par l'influence de ces paramètres sur les énergies de liaison des niveaux électroniques des atomes. En effet, il en résulte des déplacements de quelques électrons volts pour la mesure des énergies de liaison. Il est donc possible de distinguer, par exemple, le métal de son oxyde ou de son sulfure. L'identification se fait en comparant les énergies de liaison de l'électron d'un niveau d'un élément avec celles du même niveau du même élément contenu dans un matériau de référence.

II-3. Détermination de l'énergie de liaison.

La relation (1), reliant l'énergie cinétique et l'énergie de liaison, doit être complétée par la fonction d'extraction du spectromètre Φ_{sp} :

$$E_c = h\nu - E_i - \Phi_{sp}$$

Cette fonction Φ_{sp} peut être déterminée, à priori, avec un étalon convenable. Cependant, le phénomène d'effet de charge peu reproductible rend difficile cette détermination pour les matériaux isolants ou semi-conducteurs. En effet, le processus de photo-éjection des électrons crée des charges positives à la surface du matériau; dans le cas d'un échantillon conducteur, celles-ci sont neutralisées par contact électrique entre masse et échantillon, mais si ce dernier est mauvais conducteur, les charges électriques superficielles créent un potentiel positif qui ralentit les photoélectrons et par conséquent déplacent les pics vers les plus faibles énergies cinétiques.

Cette difficulté est résolue en utilisant un élément de référence, interne à l'échantillon, subissant le même effet de charge. Dans notre cas de catalyseurs supportés sur alumine, le pic Al_{2p} de l'aluminium est choisi à 74,8 eV.

Nous pouvons ainsi calculer l'énergie de liaison d'un élément A du solide: $E_l(A)$ à partir des énergies cinétiques mesurées pour le niveau considéré de A: $E_c(A)$ et pour le niveau Al_{2p}: $E_c(Al_{2p})$ par exemple; nous obtenons la relation suivante:

$$E_{1(A)} = E_{(A12p)} + 74,8 - E_{c(A)}$$

II-4. Intensité-Analyse semi-quantitative.

L'intensité d'un signal XPS dépend non seulement de la concentration d'un élément déterminé, mais aussi d'un certain nombre de paramètres expérimentaux et instrumentaux. Elle s'écrit:

$$I = F \cdot N \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot T \cdot (1 - e^{\frac{-Z}{\lambda \sin \theta}})$$

avec:

- F flux de photons incidents.
- N nombre d'atomes par unité de volume de l'élément.
- σ section de capture ou probabilité d'émission d'un photoélectron.
- λ libre parcours moyen ou profondeur d'échappement du photoélectron.
- T facteur de transmission du spectromètre.
- Z profondeur analysée.
- θ angle d'émission de photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon

Pour un matériau d'épaisseur infinie, la relation devient:

$$I_{\infty} = F \cdot \sigma \cdot N \cdot T \cdot \lambda (2)$$

Elle permet de déterminer la concentration d'un élément à partir de l'intensité du pic de l'un de ses niveaux électroniques. Cependant, il est difficile d'évaluer les facteurs T et F dans l'absolu, néanmoins, F est supposé constant dans toute la matière. On se sert donc de rapports d'intensité entre les réponses des deux niveaux de deux éléments A et B du matériau qui permettront d'évaluer des migrations d'espèces ou des modifications de structure à la surface des échantillons.

D'après la formule (2), le rapport d'intensité pour le niveau i de l'élément A et j de l'élément B s'écrit:

$$\frac{I_{A i}}{I_{B j}} = \frac{n_A}{n_B} \cdot \frac{\sigma_{A i}}{\sigma_{B j}} \cdot \frac{T_{A i}}{T_{B j}} \cdot \frac{\lambda_{A i}}{\lambda_{B j}} \cdot \frac{F}{F} \quad (3)$$

Dans les conditions courantes de fonctionnement du spectromètre, T est proportionnel à l'énergie cinétique ($T \sim a E_c$) et λ dépend de E_c selon une relation empirique

$$\lambda = b E_c^\alpha$$

avec $0,5 < \alpha < 0,8$

La relation (3) devient alors:

$$\frac{I_{A_i}}{I_{B_j}} = \frac{n_A}{n_B} \cdot \frac{\sigma_{A_i}}{\sigma_{B_j}} \cdot \left(\frac{E_{cA}}{E_{cB}} \right)^{1+\alpha}$$

Pour les valeurs des sections efficaces dépendant de l'énergie d'extraction et du niveau électronique, on utilise généralement les calculs théoriques de Scofield.

III. APPAREILLAGE.

Les échantillons devant subir un traitement thermique ont été étudiés avec un spectromètre de type KRATOS AEI ES 200 B, pour cet appareil, les principales composantes sont: (figure 1)

III-1. La source.

Les sources de rayons X excitatrices utilisées peuvent être de deux types: la raie $K \alpha_{1,2}$ de l'aluminium d'énergie égale à 1486,6 eV ou de la raie $K \alpha_{1,2}$ du magnésium d'énergie égale à 1253,6 eV.

L'appareil ne disposant pas de monochromateur, la largeur à mi-hauteur de la raie excitatrice est de 0,8 eV. La puissance fournie au canon de rayons X est de 300 watts environ et l'angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon est de 45° pour le KRATOS.

III-2. L'analyseur.

L'analyseur est de type dispersif électrostatique hémisphérique. Il est constitué de deux sphères concentriques entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel V. Seuls les électrons possédant une énergie cinétique correspondant à cette tension seront focalisés sur la fente de sortie du spectromètre.

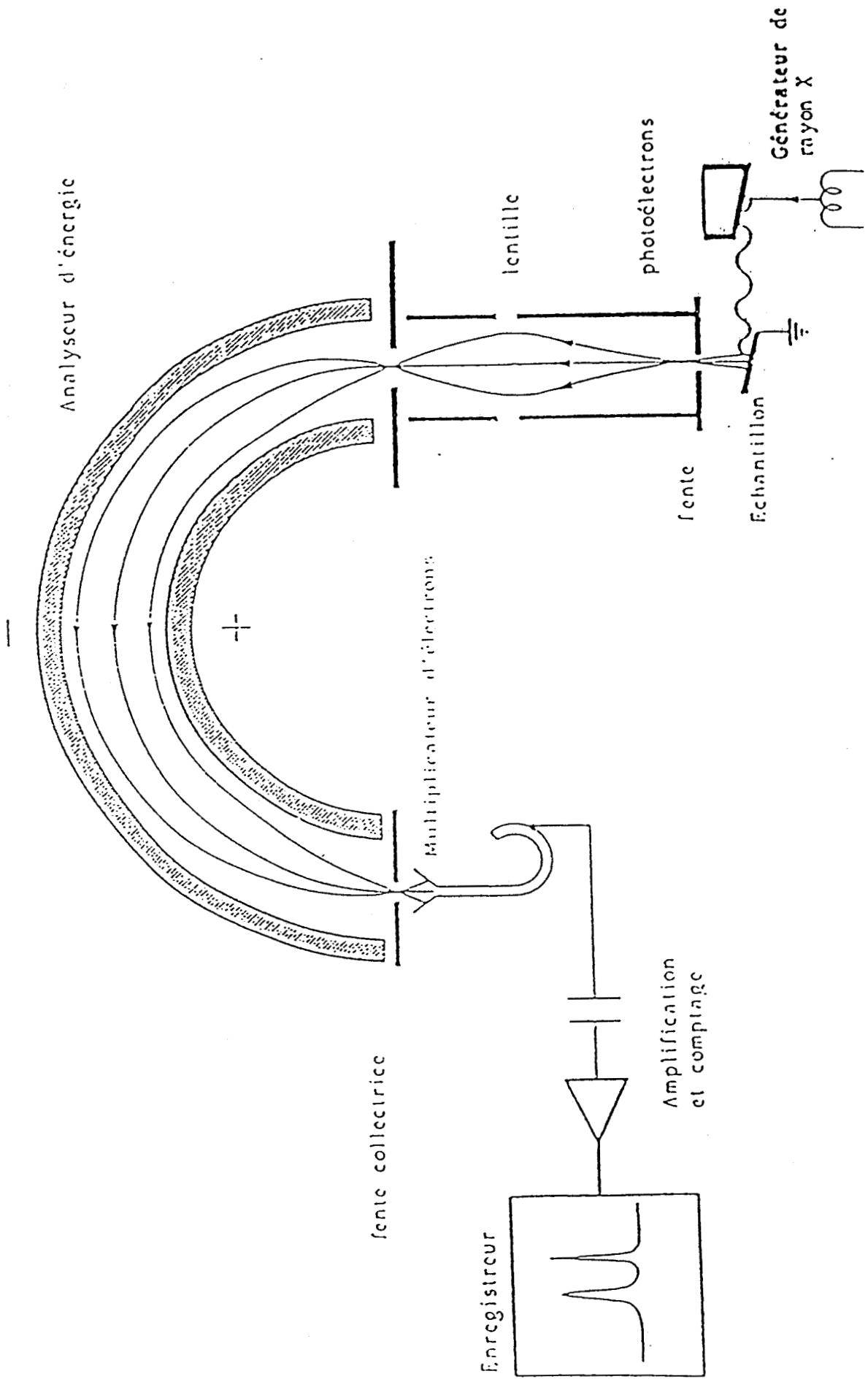


Figure 1 : Schéma d'un spectromètre de photoélectrons.

III-3. La détection et l'acquisition.

La détection de signal se fait par un multiplicateur d'électrons situé à la sortie de l'analyseur. Les signaux sont ensuite amplifiés puis enregistrés. Nous disposons de deux modes d'enregistrement:

-mode analogique: enregistrement sur une table traçante X-Y. Nous utiliserons ce mode lorsqu'il s'agit d'espèces d'intensités relativement bonnes et de spectres bien résolus, et aussi pour visualiser rapidement la composition chimique d'un matériau.

-mode numérique: enregistrement avec microprocesseur. Nous utilisons ce second mode quand les signaux doivent être traités numériquement (accumulation, lissage, décomposition....). Chaque zone d'énergie, caractéristique du matériau, est balayée l'une après l'autre et stockée en mémoire et est ensuite reproduite sur une table traçante en fin d'acquisition.

III-4. Le vide.

Un vide poussé est nécessaire pour éviter la perte d'énergie des photoélectrons par choc et leur capture par le milieu gazeux ambiant. Celui-ci est de l'ordre de 10^{-8} torr dans la chambre d'analyse de l'appareil.

III-5. Traitement des échantillons.

Le spectromètre KRATOS n'est pas équipé d'une chambre de préparation qui permet de réaliser des traitements thermiques in situ, sous flux d'hydrogène pour les réductions par exemples. Les différents traitements que subissent nos catalyseurs (sulfuration réduction) seront donc faits sur des montages indépendants puis le catalyseur sera transféré sous boîte à gants où toute trace d'oxygène sera éliminée.

III-6. Mise en oeuvre de l'échantillon.

Les échantillons sulfurés ou sulfurés-réduits se présentent sous forme de poudre, la méthode utilisée pour les disposer sur le porte-échantillon consiste à presser la poudre sur un support en cuivre recouvert d'un métal mou tel que l'indium.

ANNEXES 2

A. INTRODUCTION

Les tests d'hydrogénation à pression atmosphérique ont été présentés pour les molécules modèles isoprène et transpenta-1,3-diène. Le protocole opératoire a été décrit dans la partie "Techniques Expérimentales", il consiste à sulfurer le catalyseur sous flux H_2/H_2S (90/10) pendant quatre heures à $350^\circ C$, puis à le traiter sous hydrogène à différentes températures. En fonction de la température de traitement utilisée, un nombre plus ou moins grand d'atomes de soufres sera arraché et le rapport stoechiométrique S/Mo de la phase active MoS_2 sera connu dans chacun des cas. Pour chaque température de traitement, une mesure de l'activité d'hydrogénation de l'isoprène et du transpenta-1,3-diène est effectuée. Les molécules diéniques isoprène et transpenta-1,3-diène s'hydrogènent à basse température ($50^\circ C$), ce protocole ne perturbe donc pas le rapport S/Mo imposé par la température de réduction sous hydrogène. La molécule transpenta-1,3-diène permet, en outre, l'étude de la réaction d'isomérisation; l'isoprène, quant à lui, se prête bien, grâce à son carbone branché, à des études R.M.N ^{13}C ce qui permet d'observer les modes d'adsorption préférentiels qui existent à la surface du catalyseur. Ainsi, les différentes corrélations que nous avons faites entre les courbes expérimentales d'activité ou de distribution de produits d'une part, et les courbes des différentes probabilités de présence des sites en fonction des rapports S/Mo (voir partie Bibliographie générale) pour un modèle de cristallites à 61 atomes de molybdène par feuillet d'autre part, ont eu comme support, des travaux réalisés avec les molécules isoprène et transpenta-1,3-diène. De même, les sites d'hydrogénation pour ces deux molécules sont les molybdènes présentant trois insaturations de coordination, les sites d'isomérisation sont les molybdènes présentant deux ou quatre insaturations (voir partie Bibliographie Générale). Les sites "paires de molybdène" responsables de l'obtention de chacun des produits d'hydrogénation ont été rassemblés figure 10 (partie Alcalins) pour l'isoprène et pour le transpenta-1,3-diène. Il semble donc intéressant pour confirmer la théorie développée d'étudier d'autres molécules qui ne soient plus des diènes conjuguées et linéaires. Nous avons choisi: le penta-1,4-diène une molécule non conjuguée, le cyclohexa-1,3-diène une molécule cyclique et enfin, le 2-méthylbut-2-ène une monooléfine.

B. TESTS CATALYTIQUES.

I. PROTOCOLE EXPERIMENTAL.

Le montage expérimental utilisé pour mener à bien ces expériences est en tout point semblable à celui présenté dans la partie "Techniques Expérimentales" figure 2. La procédure expérimentale qui a été adoptée pour l'étude des autres molécules sélectionnées est identique à celle suivie pour l'isoprène et le transpenta-1,3-diène: le catalyseur est sulfuré puis traité 12 heures sous hydrogène à différentes températures. Seules les températures de réaction ont été modifiées: pour le penta-1,4-diène et le cyclohexa-1,3-diène, une température de 80°C a été choisie (l'activité est en effet trop faible si l'on garde une température de réaction d'hydrogénation de 50°C), pour la monooléfine (2-méthylbut-2-ène) la réaction d'hydrogénation est faite à une température de 150°C. Il est raisonnable de penser que ces deux températures de réaction ne bouleversent pas non plus la stoechiométrie S/Mo du catalyseur puisqu'elles restent tout de même faibles face aux températures de traitement sous hydrogène (la plage s'étend de 200 à 800°C) que subit le catalyseur après sulfuration.

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

II-1. Hydrogénation du penta-1,4-diène.

II-1-1. Activité.

Le penta-1,4-diène est un diène non conjugué contrairement au transpenta-1,3-diène et au cis-penta-1,3-diène. Néanmoins, en observant les résultats présentés figure 1 et qui représentent l'activité d'hydrogénation globale en fonction de la température de traitement sous hydrogène, nous pouvons observer que la forme des courbes est inchangée par rapport à celles obtenues pour l'isoprène ou le transpenta-1,3-diène. Il s'agit toujours de courbes en cloche présentant un maximum vers une température de traitement de 500-550°C, c'est à dire selon le modèle théorique que nous avons développé là où les molybdènes ont la probabilité maximale de présenter trois insaturations de coordination.

Les activités d'hydrogénation obtenues sont plus faibles que celles observées avec le penta-1,3-diène ou l'isoprène, alors que la température de réaction est augmentée par rapport à celle des diènes conjugués (80°C contre 50°C). Ceci tend plutôt à rapprocher le comportement du penta-1,4-diène de celui d'une monooléfine quant à la réactivité.

La figure 1 montre aussi que le comportement des catalyseurs modifiés par les ajouts (Na, Cs, P, F) est identique à celui déjà observé avec les molécules isoprène et transpenta-1,3-diène, l'effet de blocage apparaît donc de la même manière et peut aussi s'expliquer comme nous l'avons fait par l'interaction directe entre les ajouts et le feuillet de MoS₂; l'ordre de réactivité est le même: Mo/Al₂O₃ > MoNa/Al₂O₃ > MoP/Al₂O₃

> MoF/Al₂O₃. Cela peut confirmer les différents résultats déjà acquis et présentés quant au rôle des ajouts.

HYDROGENATION DU PENTADIENE 1-4

oct mol/g/h (x10+3)

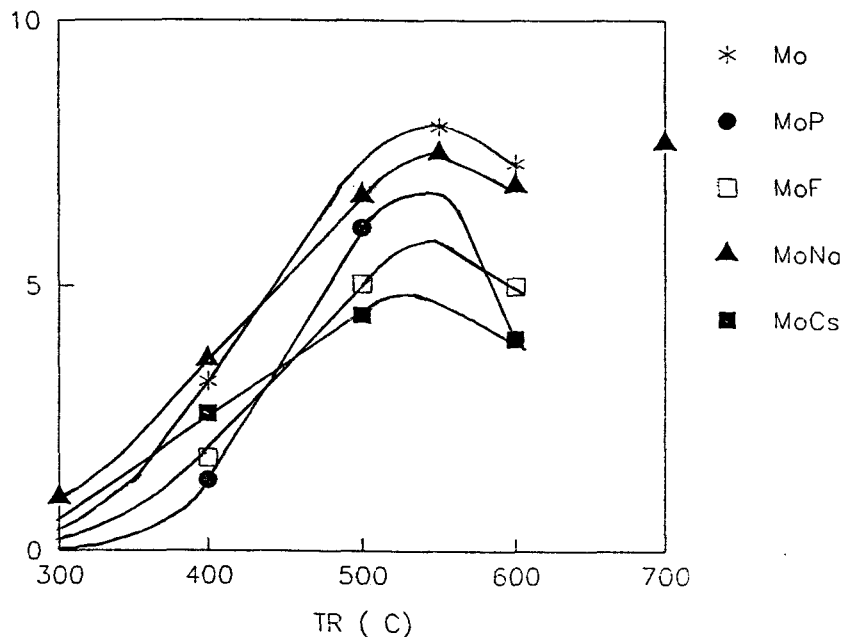


Fig 1: Activité globale d'hydrogénation du penta-1,4-diène en fonction de la température de traitement sous hydrogène.

II-1-2. Distribution de produits.

Seule la distribution des produits obtenue avec le catalyseur de référence Mo/Al₂O₃ sera ici discutée. Le schéma réactionnel d'hydrogénation du penta-1,4-diène s'explique bien à partir des différents schémas proposés par Burwell pour l'isomérisation et l'hydrogénation de l'hexène1 (1). Les principaux produits d'hydrogénation du penta-1,4-diène sont respectivement:

- le pentane produit de dihydrogénation qui dans notre théorie lacunaire développée dans la partie intitulée "Bibliographie Générale" nécessite un site constitué de deux molybdènes vicinaux ayant chacun un degré d'insaturation égal à trois (sites ³M-³M).

- le pent-1-ène produit de monohydrogénation dont la formation implique un site paire de molybdène moins lacunaire en soufre (site ³M-¹M).

- et enfin les pent-2-ène trans et cis, produits de monohydrogénation suivis d'une isomérisation qui se forment sur des sites molybdènes ³M-²M. Ces produits sont présents

en faible quantité avec le penta-1,4-diène pour des raisons thermodynamiques.

Nous pouvons observer sur la figure 2 que pour une température de traitement de 500°C, le produit de dihydrogénation (pentane) est largement prépondérant ce qui était également le cas avec les molécules isoprène et transpenta-1,3-diène. L'emploi d'une molécule diénique non conjuguée n'apporte aucune modification notable sur les ratios produits monohydrogénés/produits dihydrogénés et confirment que les diènes conjugués en un pas, se comportent plus comme des diènes conjugués que comme des monoènes. En effet, pendant l'hydrogénation du penta-1,4-diène, il n'y a pas d'apparition des diènes 1-3 (transpenta-1,3-diène ou cispenta-1,3-diène).

DISTRIBUTION DE PRODUITS CATALYSEUR Mo HYDROGENATION DU PENTADIENE 1-4

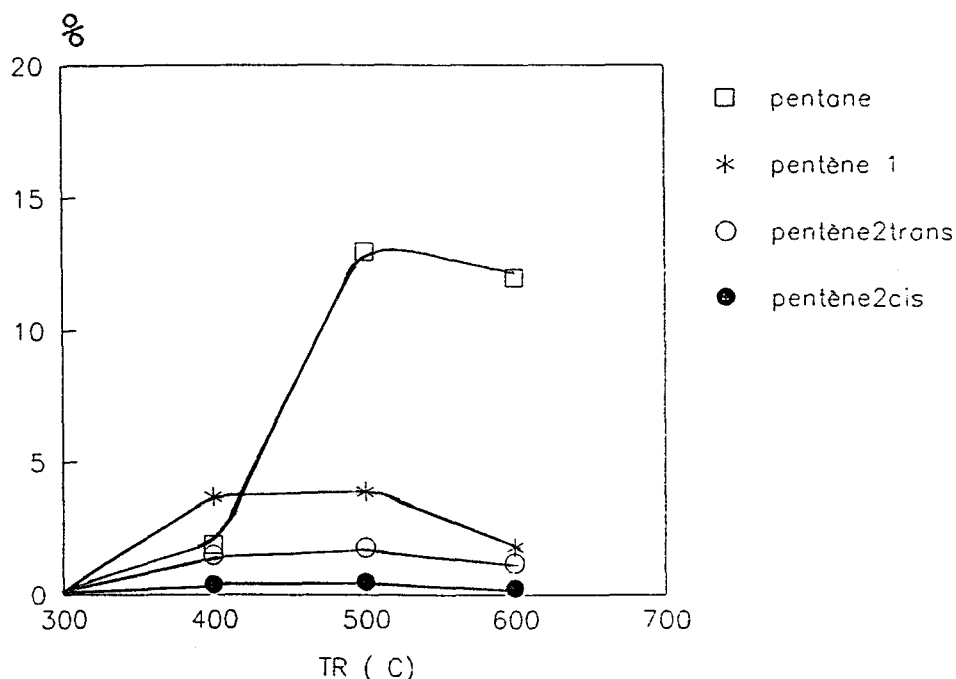


Fig2: Distribution des produits d'hydrogénation (catalyseur Mo/Al₂O₃) en fonction de la température de traitement sous hydrogène.

II-2. Hydrogénation du cyclohexa-1,3-diène.

II-2-1. Activité.

Le cyclohexa-1,3-diène est une molécule cyclique, diénique et conjuguée. Comme dans le cas précédemment évoqué, la figure 3 qui montre l'activité d'hydrogénation du cyclohexa-1,3-diène à une température de réaction de 80°C pour le catalyseur Mo/Al₂O₃

en fonction de la température de traitement sous hydrogène a une forme "classique"; c'est une courbe en cloche possédant un maximum vers 500-550°C. Les sites molybdènes présentant trois insaturations de coordination sont aussi les sites actifs pour cette réaction d'hydrogénation du cyclohexa-1,3-diène. Des expériences d'hydrogénation analogues menées avec les différents catalyseurs modifiés que nous avons étudiés tout au long de ce travail ne montrent pas de modifications sensibles par rapport aux résultats acquis sur les différents ajouts et n'apportent rien de neuf; elles ne seront donc pas mentionnées.

HYDROGENATION DU CYCLOHEXADIENE 1-3

oct mol/g/h ($\times 10^3$)

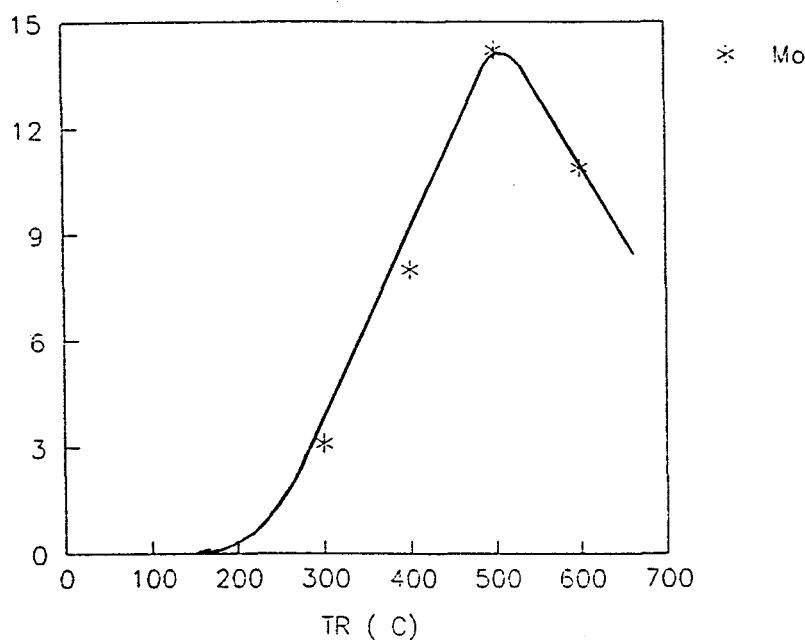


Fig 3: Activité globale d'hydrogénation (catalyseur Mo/Al₂O₃) du cyclohexa-1,3-diène en fonction de la température de traitement sous hydrogène.

II-2-2. Distribution de produits.

Deux produits d'hydrogénation ont été observés lors de la réaction d'hydrogénation du cyclohexa-1,3-diène: le cyclohexane dont la formation nécessite des sites molybdènes de type ³M-³M et le cyclohexène qui est créé à partir des sites ³M-¹M. La figure 4 qui montre cette distribution en fonction de la température de réduction est de facture classique. En effet, la monooléfine cyclique présente un maximum de formation vers une température de traitement de 400°C ce qui correspond bien, d'après la figure 18 de la partie de Bibliographie Générale, à la probabilité de formation maximale des sites ³M-¹M.

Pour les molécules modèles isoprène et transpenta-1,3-diène, l'apparition des monooléfines se faisait également pour cette température de traitement du catalyseur (400°C), ce qui confirme bien le comportement voisin qu'ont ces différentes molécules au niveau de la catalyse: ce sont les mêmes types de sites actifs qui sont impliqués pour toutes les molécules. De même le cyclohexane, produit de dihydrogénation, se forme majoritairement pour une température de traitement de 500°C, ce qui correspond bien à la probabilité maximale de trouver des sites $^3M-^3M$ sur le catalyseur.

DISTRIBUTION DE PRODUITS CATALYSEUR M_o HYDROGENATION DU CYCLOHEXADIENE 1-3

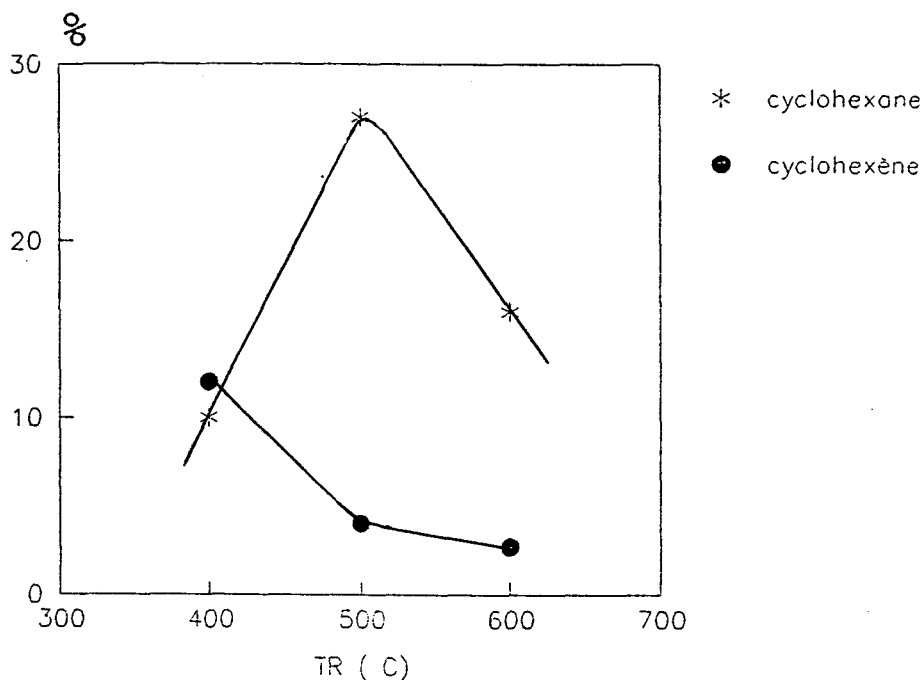


Fig 4: Distribution des produits d'hydrogénation (catalyseur Mo/Al_2O_3) en fonction de la température de traitement sous hydrogène.

II-3. Hydrogénation du 2-méthylbut-2-ène.

II-3-1. Activité.

Contrairement à toutes les autres molécules précédemment observées, le 2-méthylbut-2-ène ne possède qu'une seule insaturation. Néanmoins, le maximum d'activité d'hydrogénation est obtenu comme pour les molécules diéniques, pour une température de traitement sous hydrogène égale à 500°C (figure 5). Il semble donc que les monooléfines nécessitent également des molybdènes présentant trois insaturations de

coordination pour pouvoir s'hydrogéner. Les catalyseurs modifiés par les différents agent minéraux (Na, Cs, P,F) ont été, eux aussi, étudiés: aucune différence dans l'ordre des réactivités n'a été observée par rapport aux tests effectués sur molécules diéniques isoprène et transpenta-1,3-diène ($\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MoNa}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ Na}=1\% > \text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MoCs}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ Cs}=5\% > \text{MoF}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

HYDROGENATION DU METHYL2BUTENE2

act mol/g/h ($\times 10^3$)

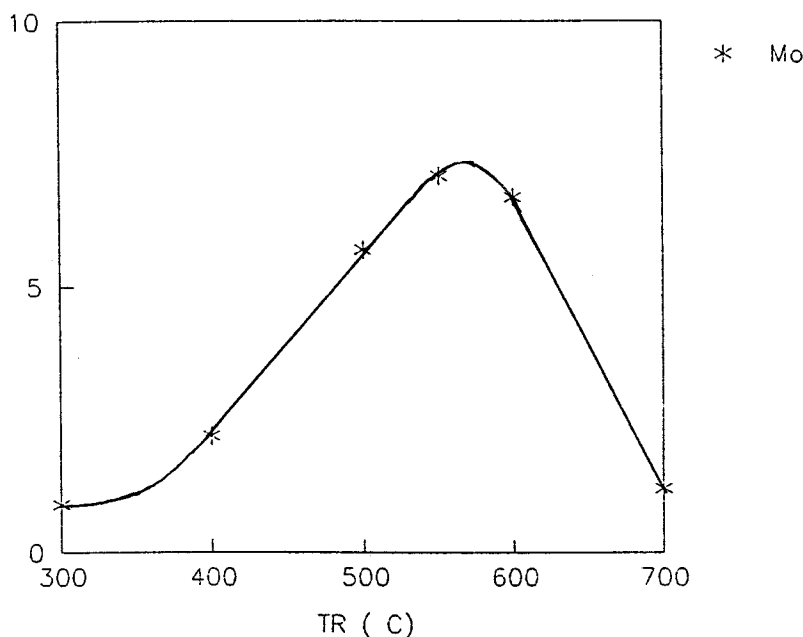


Fig5: Activité globale d'hydrogénation (catalyseur Mo/ Al_2O_3) du 2-méthylbut-2-ène en fonction de la température de traitement sous hydrogène.

C. CONCLUSION.

Nous pouvons observer que pour toutes les molécules étudiées le maximum d'activité hydrogénante se situe à une température de traitement sous hydrogène comprise entre 500 et 550°C, ce qui signifie que les monooléfines, les diènes conjugués, les diènes non conjugués et les diènes cycliques nécessitent des sites molybdènes présentant trois insaturations de coordination pour pouvoir s'hydrogéner. La structure de ces composés (effet stérique, molécule ramifiée ou branchée...) semble ne pas avoir de grande influence sur l'hydrogénation; ainsi, l'isoprène et le transpenta-1,3-diène indépendamment de la configuration géométrique, ont des activités d'hydrogénation voisines, ce qui semble

indiquer que pour ces deux composés l'étape d'adsorption est rapide. La configuration électronique des molécules choisies semble également peu importante dans le processus d'adsorption; c'est l'état lacunaire du molybdène, site actif, qui est prédominant pour le déroulement de la réaction.

Ces résultats confortent également le modèle de sites actifs lacunaires en soufre élaboré précédemment au laboratoire de catalyse de Lille et qui était basé sur des travaux réalisés uniquement avec le transpenta-1,3-diène et l'isoprène. En effet, les résultats d'hydrogénation du 2-méthylbut-2-ène et la faiblesse des activités globales obtenues comparativement à celles observées avec les diènes conjugués montrent que les coefficients d'adsorption des diènes sont très supérieurs à ceux des monoènes, ainsi pour les réactions d'hydrogénation du transpenta-1,3-diène ou de l'isoprène qui se déroulent à une température de 50°C, un monoène, vu sa faible réactivité, ne peut pas entrer en compétition d'adsorption avec un diène. Cela conforte notre théorie qui pour chaque produit hydrogéné obtenu associe une paire de molybdène plus ou moins lacunaire en soufre comme site actif. Si au cours de la réaction d'hydrogénation de l'isoprène par exemple une monooléfine désorbe elle ne se réadsorbera pas et n'entrera pas en compétition avec un diène surtout pour une température de réaction de 50°C. Si au contraire, elle ne désorbe pas, alors elle réagira pour s'hydrogéner ou s'isomériser si elle est en contact avec respectivement un site $3M-3M$ ou $3M-2M$.

BIBLIOGRAPHIE.

- 1) Burwell R.L., *J.Chem.Soc.*, 608 (1962).

