

N° d'ordre:

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité: Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs.

Par

Olivier Maresca

ETUDE THEORIQUE D'UN CATALYSEUR D'HYDROTRAITEMENT: ETUDE DU SUPPORT ALUMINE γ ET ADSORPTION DU SULFURE DE MOLYBDENE.

Soutenue le 20 octobre 2000 devant le jury composé de

D. BOUGEARD
G. PACCHIONI (rapporteur)
F. HUTSCHKA
X. ASSFELD
M. RAJZMANN
J.F. PAUL
A. ALLOUCHE
E. PAYEN
J. L. RIVAIL (rapporteur)

RESUME

Ce mémoire porte sur l'étude théorique de la surface d'alumine γ et de l'adsorption du sulfure de molybdène.

L'approche agrégat est utilisée, au niveau Hartree-Fock et de la théorie de la fonctionnelle de la densité, pour étudier l'adsorption de l'eau, du sulfure d'hydrogène et du monoxyde de carbone sur les sites aluminium et oxygène des plans (100), (110C) et (110D) de l'alumine. L'eau et le sulfure d'hydrogène se dissocient sur l'alumine alors que le monoxyde de carbone s'adsorbe moléculairement. L'étude est étendue à l'adsorption d'un système MoS_2 choisi comme motif initial de la croissance d'un feuillet de sulfure de molybdène.

L'interaction entre le motif MoS_2 et l'alumine, de type S-Al et Mo-O, est favorisée sur les atomes d'aluminium tricoordinés et oxygène bicoordinés. Le motif MoS_2 n'étant pas assez étendu pour appréhender l'effet du support sur le mode d'adsorption du feuillet de sulfure de molybdène, deux voies ont été alors envisagées: tout d'abord en augmentant la taille des agrégats d'alumine et de sulfure de molybdène puis en utilisant une méthode couplée MQ/MM.

Sur les agrégats étendus d'alumine, le sulfure de molybdène modélisé par un agrégat $\text{Mo}_2\text{S}_6\text{H}_4$ s'adsorbe préférentiellement sur les plans 100 et 110D. Cette situation correspond à une orientation perpendiculaire du feuillet. Le support éloigne les feuillets entre eux par rapport à la structure massique.

La méthode couplée LSCF développée à Nancy est utilisée pour inclure les effets de la surface d'alumine. Cette méthode a été validée en utilisant comme références les résultats purement quantiques sur les agrégats puis a été appliquée à l'adsorption d'un motif MoS_2 sur les plans de l'alumine. L'inclusion de la surface d'alumine ne modifie pas la chimie de l'adsorption mais diminue les énergies d'adsorption par rapport aux résultats sur les agrégats quantiques.

TABLE DES MATIERES

1 Introduction

2 Les systèmes étudiés

2.1 Préparation de la phase active du catalyseur d'hydrodésulfuration

2.2 L'alumine γ

2.3 Le sulfure de molybdène MoS_2

3 Méthodes de calcul

3.1 Hartree-Fock

3.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

3.3 Les méthodes couplées mécanique quantique/mécanique moléculaire

3.3.1 Les méthodes ONIOM/IMOMM/IMOMO

3.3.2 La méthode LSCF

3.3.3 Localisation des orbitales gelées

3.4 Méthode des pseudopotentiels

3.5 Modèle quantique de la surface d'alumine γ

3.5.1 Agrégats représentant les sites d'adsorption de la surface de l'alumine γ

3.6 Procédures du calcul quantique

4 Adsorption de H_2O , H_2S et CO sur les sites de surface de l'alumine γ

4.1 Adsorption de la molécule d'eau sur les sites aluminium de la surface

4.1.1 Adsorption sur l'agrégat O5

4.1.2 Adsorption de la molécule d'eau sur les agrégats O4 et T3

4.2 Adsorption de la molécule de sulfure d'hydrogène

4.3 Adsorption du monoxyde de carbone

4.4 Etude des sites oxygène

4.4.1 Déprotonation des sites oxygène de la surface de l'alumine γ et adsorption des molécules de H₂O, H₂S et CO

4.5 Conclusion

5 Adsorption du sulfure de molybdène sur l'alumine γ

5.1 Adsorption d'un motif de MoS₂ sur les agrégats T3, O4 et O5

5.2 Commensurabilité entre les distances interatomiques d'un feuillet de sulfure de molybdène et les plans de l'alumine γ

5.3 Adsorption d'un agrégat de sulfure de molybdène sur l'alumine γ

6 Etude de la réactivité de l'alumine γ par la méthode LSCF

6.1 Modification et validation du champ de force

6.2 Relaxation des plans de la surface de l'alumine

6.3 Détermination des orbitales gelées pour le calcul LSCF

6.4 Calcul des charges atomiques du système

6.5 Validation de la méthode LSCF

6.5.1 Choix de la base d'orbitales atomiques pour le calcul LSCF

6.5.2 Effet de la taille de la partie quantique et de la méthode de localisation sur la densité électronique

6.5.3 Adsorption de CO et de H₂O sur les plans 110D et 100

6.6 Adsorption d'un motif de MoS₂ sur l'alumine: Etude LSCF

7 Conclusion

8 Bibliographie

INTRODUCTION

Un des enjeux primordial pour notre époque est de diminuer les rejets dans l'atmosphère des gaz toxiques (NO_x , SO_x) qui sont en partie responsables de la destruction de la couche d'ozone et des pluies acides. En particulier, les oxydes de soufre (SO_x) proviennent de la combustion des composés soufrés contenus dans les gazoles. Généralement, ces composés sont éliminés pendant le raffinage par hydrodésulfuration. Cette réaction consiste à transformer les produits soufrés contenus dans les produits pétroliers en hydrocarbures et sulfure d'hydrogène (H_2S) sous l'action de l'hydrogène et en présence d'un catalyseur à base de sulfure de molybdène (MoS_2) supporté par de l'alumine γ de grande aire spécifique (entre 150 et 300 m^2/g).

Cependant, il existe des produits soufrés tels que certains dérivés diméthylés du dibenzothiophène qui sont réfractaires aux procédés standards d'hydrodésulfuration. Or, comme la Communauté Européenne impose des normes antipollution de plus en plus sévères (teneur en soufre de 350 ppm actuellement et 50 ppm en 2005) les procédés actuels ne peuvent atteindre de tels taux qu'à des coûts prohibitifs. Il est donc nécessaire d'améliorer les procédés, ceci passe par une meilleure compréhension des mécanismes catalytiques qui régissent la réaction d'hydrodésulfuration.

Face aux difficultés expérimentales pour caractériser les mécanismes réactionnels de telles réactions, la chimie quantique apporte des outils de choix. En effet, elle permet d'approcher les phénomènes macroscopiques à une échelle moléculaire. Dans le cadre d'un travail proposé par le groupe TOTALFINA, l'étude théorique de la réaction d'hydrodésulfuration a été menée selon deux axes de recherche. D'une part en s'intéressant aux mécanismes réactionnels de la désulfuration des produits soufrés réfractaires sur le catalyseur de sulfure de molybdène (S. Cristol, 2000) et d'autre part en étudiant la chimie de l'adsorption du catalyseur sur son support. Ce dernier point fait l'objet de ce travail.

Le présent mémoire est organisé de la façon suivante: le chapitre 2 est consacré à la présentation de la préparation du catalyseur d'hydrodésulfuration et aux propriétés physiques et chimiques de l'alumine γ et du sulfure de molybdène. Le chapitre 3 sera consacré aux différents types d'approches théoriques utilisées au cours de ce travail. Les résultats obtenus avec les méthodes décrites dans le chapitre 3 seront présentés dans les chapitres 4, 5 et 6.

BIBLIOGRAPHIE

A

- L. J. Alvarez, J. F. Sanz, M. J. Capitan, J. A. Odiozola, Chem. Phys. Lett. 192 (1992) 463.
L. J. Alvarez, L. E. Leon, J. F. Sanz, M. J. Capitan, J. A. Odiozola, J. Phys. Chem. 99 (1995) 17872.
P. Arnoldy, J. A. M. Van Heijkant, G. D. de Bok, J. A. Moulijn, J. Catal. 92 (1985) 35.
X. Assfeld, J. L. Rivail, Chem. Phys. Lett. 263 (1996) 100.

B

- A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.
M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik 84 (1927) 457.
S. F. Boys, F. Bernardi, Mol. Phys. 19 (1970) 553.
J. Q. Broughton, P. S. Bagus, Phys. Rev. B 30 (1984) 4761; Ibid. 36 (1987) 2813.
T. M. Brunier, M. G. B. Drew, P. C. H. Mitchell, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88 (1992) 3225.
L. S. Byskov, J. K. Norskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, J. Catal. 187 (1999) 109.

C

- M. Cabrejas, M. Anchado, J. M. Guil, A. Perez Masia, A. Ruiz Paniego, J. M. Trejo Menayo, Langmuir 10 (1994) 685.
B. S. Clausen, H. Topsøe, R. Candia, J. Villadsen, B. Lengeler, J. Als-Nielsen, F. Christensen, J. Phys. Chem. 85 (1981) 3868.
W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, Jr., D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 5179.
S. Cristol, Thèse de l'Université de Provence (2000).

D

- E. Diemann, Th. Weber, A. Müller, J. Catal. 148 (1994) 288.
T. H. Dunning Jr., P. J. Hay, "Modern Theoretical Chemistry", Ed. H. F. Schaefer III, (Plenum, New York 1996), vol 3, 1.

E

- E. Emsley "The Elements", 2, Clarendon Press, Oxford, 1991.

F

- A. Fahmi, C. Minot, J. Organomet. Chem. 478 (1994) 67.
A. Fahmi, J. Ahdjoudj, C. Minot, Surf. Sci. 352-354 (1996) 539.
F. Faye, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (1997).
F. Faye, E. Payen, D. Bougeard, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92 (1996) 2437.
F. Faye, E. Payen, D. Bougeard, Stud. Surf. Sci. Catal. 106 (1997) 281.
F. Faye, E. Payen, D. Bougeard, J. Catal. 179 (1998) 560.
Y. Ferro, A. Allouche, F. Corà, C. Pisani, C. Girardet, Surf. Sci. 325 (1995) 139.
P. D. Fleischauer, J. R. Lince, P. A. Bertrand, R. Bauer, Langmuir 5 (1989) 1009.
M. B. Fleicher, L. O. Golender, M. V. Shimanskaya, React. Kinet. Catal. Lett. 24 (1984) 25.
V. Fock, Z. Physik 61 (1930) 126.
M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFree, J.A. Pople, J. Chem. Phys. 77 (1982) 3654.

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian 98, Rev. A7 (Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998).

H

P.C. Hariharan, J.A. Pople, *Theoret. Chimica Acta*. 28 (1973) 213.
D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 61 (1928) 126.
K.C. Hass, W.F. Schneider, A. Curioni, *Science* 282 (1998).
P. J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270; W.R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 284; P. J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299.
T. F. Hayden, J. A. Dumesic, *J. Catal.* 103 (1987) 366.
T. F. Hayden, J. A. Dumesic, R. D. Sherwood, R. T. K. Baker, *J. Catal.* 105 (1987) 299.
W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, J. A. Pople, "Ab initio Molecular Orbital Theory", John Wiley and Sons, Inc., 1986.
B. A. Hendriksen, D. R. Pearce, R. Rudham, *J. Catal.* 24 (1972) 82.
P. Hirva, T. A. Pakannen, *Surf. Sci.* 277 (1992) 389.
P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
S. Humbel, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 1959.
S. Huzinaga, "Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations", *Physical Science Data* 16, Elsevier, Amsterdam, 1984.

I

A. R. Ionescu, rapport de stage de DEA Physico-Chimie, Analyse et Spectrométries Moléculaires, Université de Provence (2000).

J

J. Joffre, P. Geneste, D. A. Lerner, *J. Catal.* 97 (1986) 543.
A. H. Jubert, R. Pis-Diez, G. L. Estiu, F. Ruetten, *THEOCHEM* 465 (1999) 111.

K

H. Kawakami, S. Yoshida, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 81 (1985) 1117.
H. Kawakami, S. Yoshida, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 81 (1985) 1129.
H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 17 (1978) 31.
W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
G. Kresse, J. Furthmuller, *Comput. Mat. Sci.* 6 (1996) 15.
G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558.
G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14251.

L

M. V. Landau, D. Berger, M. Herskowitz, *J. Catal.* 158 (1996) 236.
R.G. Leliveld, A. J. Van Dillen, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* 165 (1997) 184.
R.G. Leliveld, A. J. Van Dillen, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* 171 (1997) 115.
R.G. Leliveld, A. J. Van Dillen, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* 175 (1998) 108.

D. R. Lide, "CRC HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS" 78th Edition, 1997-1998.
M. Lindblad, T. A. Pakkannen, Surf. Sci. 286 (1993) 333.
N. Lopez, G. Pacchioni, F. Maseras, F. Illas, Chem. Phys. Lett. 294 (1998) 611.

M

F. Maseras, K. Morokuma, J. Comp. Chem. vol. 116 (1996) 1170.
F. E. Massoth, G. Muralidhar, J. Shabtai, J. Catal. 85 (1984) 53.
S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard III, J. Phys. Chem. 94 (1990) 8897.
V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, J. Catal. 170 (1997) 29.
V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, Appl. Catal. A: Gen. 187 (1999) 179.
C. Meyer, J. Bastick, Bull. Soc. Chim. 11/12 (1979) 463.
P. C. H. Mitchell, C. Plant, Bull. Soc. Chim. Belg. vol 104 (1995) 293.
C. Møller, M. S. Plesset, Phys. Rev. 46 (1934) 618.
G. Muralidhar, F. E. Massoth, J. Shabtai, J. Catal. 85 (1984) 44.

N

M. Nagai, T. Kabe, J. Catal. 81 (1983) 440.
K. M. Neyman, V. A. Nasluzov, G. M. Zhidomirov, Catal. Lett. 40 (1996) 183.
P. Nortier, Thèse de l'Université Paris VI (1997).
P Nortier, A.P. Borosy, M. Allavena, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 1347.

P

G. Pacchioni, G. Cogliandro, P. S. Bagus, Int. J. Quantum Chem. 42 (1992) 1115.
G. Pacchioni, Heterogenous Chem. Rev. 2 (1995) 213.
J. Pipek, P. G. Mezey, J. Chem. Phys. 90 (1989) 4916.
C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, "Hartree-Fock Ab-initio Treatment of Crystalline Systems", Springer, Berlin, 1988.
R. Poisson, J.P. Brunelle, P. Nortier, "Alumina, Catalysts Supports and Catalysts", A.B. Stiles (Ed.), Butterworths, Boston, 1987, p 11.
M. Pöhlchen, V. Staemmler, J. Chem. Phys. 97 (1982) 2583.
K. C. Pratt, J. V. Sanders, V. Christov, J. Catal. 124 (1990) 416.

R

A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10024.
A. K. Rappé, W. A. Goddard III, J. Phys. Chem. 95 (1991) 3358.
P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, H. Toulhoat, Surf. Sci. 407 (1998) 237.
C. Rong, X. Qin, J. Mol. Catal. 64 (1991) 321.
C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23 (1951) 69.

S

Y. Sakashita, T. Yoneda, J. Catal. 185 (1999) 487.
J. F. Sanz, H. Rabaa, F. M. Poveda, Int. J. Quantum Chem. 70 (1998) 359.
H. Shimada, N. Matsubayashi, T. Sato, T. Yoshimura, M. Imamura, T. Kameoka, A. Nishijima, Catal. Lett. 20 (1993) 81.
R. M. Stockmann, H.W. Zandbergen, A. D. van Langeveld, J. A. Moulijn, J. Mol. Catal. A (Chemical) 102 (1995) 147.
M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, S. Sieber, T. Matsubara, K. Morokuma, J. Phys. Chem. 100 (1996) 19357.

A. Szabo, N. S. Ostlung, "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory", 2, McGraw-Hill, New York, 1989.

T

K. Teraishi, *J. Mol. Catal. A (Chemical)* 126 (1997) 73.

V

P. T. Vasudevan, J. L. G. Fierro, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 161.

E. J. W. Vervey, *Z. Kristallogr.* 91 (1937) 317.

W

H. Weinstein, R. Pauncz, M. Cohen, *Adv. Atomic Molec. Phys.* 7 (1971) 97.

D. D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.* 42 (1998) 345.

R.W.G. Wyckoff, "Crystal Structures", Vol 2; Interscience, New York, 1968.

Z

A. Zecchina, E. Escalona Platero, C. Otero Arean, *J. Catal.* 107 (1987) 244.

A. Zecchina, D. Scarano, S. Bordiga, G. Ricchiardi, G. Spoto, F. Geobaldo, *Catal. Today* 27 (1996) 403.

M. C. Zonnevylle, R. Hoffmann, S. Harris, *Surf. Sci.* 199 (1988) 320.